

УДК 54.143+537.9+537.31

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ЖИДКОГО ГАДОЛИНИЯ (С СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА 29 ат. %) ДЛЯ ТЕМПЕРАТУР 2000–4250 К

© 2020 г. А. И. Савватимский^{1,2,*}, С. В. Онуфриев², Г. Е. Вальяно²,
А. Н. Киреева², Ю. Б. Патрикеев³

¹Физический институт РАН, Москва, Россия

²Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

³Государственный институт редких металлов, Москва, Россия

*E-mail: savva@iht.mpei.ac.ru

Поступило в редакцию 21.08.2019 г.

После доработки 27.09.2019 г.

Принято к публикации 22.10.2019 г.

Представлены результаты экспериментального исследования электросопротивления жидкого гадолиния при температурах от 2000 до 4250 К при повышенном давлении. Образцы гадолиния (чистотой 93.0%) в виде пластинок толщиной 80 мкм нагревались однократным импульсом тока за время около 5–10 мкс. Пластины гадолиния размещались между двумя пластинами кварца (для сохранения исходной формы, понижения парообразования и создания некоторого давления выше атмосферного). Электросопротивление измерено с помощью скоростной осциллографии (без учета теплового расширения гадолиния).

DOI: 10.31857/S0040364420010159

ВВЕДЕНИЕ

Относящийся к лантаноидам металл гадолиний обладает особыми магнитными и ядерно-физическими свойствами. Гадолиний демонстрирует максимальный эффект поглощения тепловых нейтронов с сечением поглощения 49000 барн. Благодаря уникальным свойствам сплавы и соединения гадолиния находят применение в самых разных областях. При нормальных условиях он обладает наибольшей изобарной теплоемкостью (37.07 Дж/(моль К)) среди металлов, включая лантаноиды, для которых характерна повышенная теплоемкость, связанная с особенностями их электронного строения. Согласно справочникам, гадолиний плавится при температуре 1586 К, кипит при 3553 К (давление 1 атм). Примерно за 50 К до точки плавления в нем наблюдается полиморфный переход из фазы с гексагональной решеткой в фазу с объемно-центрированной кубической решеткой. Гадолиний и его соединения применяются в лазерной технике, медицине, для создания сверхпроводящей керамики. Соединение с гадолинием $Gd_2Zr_2O_7$ используется как защитное покрытие. Гексаборид гадолиния GdB_6 применяется при изготовлении катодов мощных электронных пушек и рентгеновских установок.

В связи с широким использованием методики быстрого нагрева током заслуживает внимания исследование температурной зависимости электросопротивления гадолиния и получение дан-

ных в возможно более широком интервале температур, до точки кипения и выше (при повышенном давлении). Энергия Ферми гадолиния равна $\epsilon_F \approx 9.264 \times 10^{-19}$ Дж [1]. Представляет интерес получение данных о состоянии жидкого металла с возможно большим отношением энергии термически возбужденных электронов к энергии Ферми (авторами получено $kT/\epsilon_F \sim 0.063$). Такие данные для гадолиния в настоящее время отсутствуют. Подробное обсуждение температурных измерений при импульсном нагреве приводится в работе [2]. Импульсный метод нагрева током, с помощью которого выполнялись измерения, подробно описан в [3].

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА МИКРОСЕКУНДНОГО НАГРЕВА ТОКОМ

Гадолиний в виде пластины толщиной 170 мкм получен в ГИРЕДМЕТ. Эта пластина холодной прокаткой на лабораторном станке доводилась до толщины 80 мкм. Из полученной пластины вырезались образцы шириной около 3 мм и длиной 18 мм. Поверхность образцов полировалась алмазной пастой (размер зерен – 1.5–2 мкм). Затем образцы зажимались между диэлектрическими пластинами (кварцевое стекло) для получения ячеек типа “сэндвич” (рис. 1). Этим обеспечивалась неизменность формы образцов при их быстром нагреве, предотвращение появления

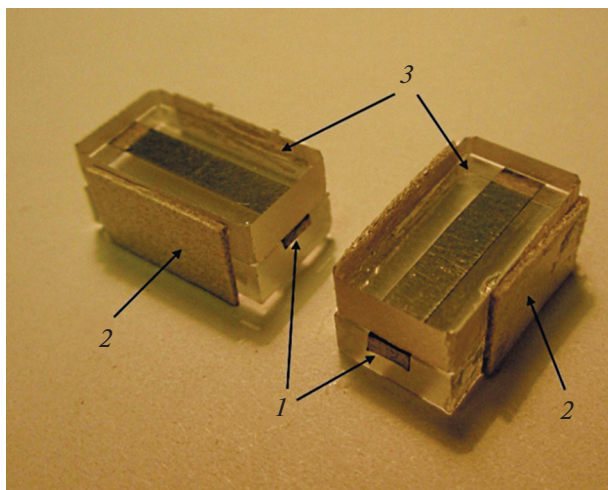


Рис. 1. Кварцевые ячейки, подготовленные для импульсного нагрева гадолиния током: 1 – кончик фольги гадолиния; 2 – наклеенные боковые тонкие пластинки для начального удержания двух пластин, между которых заключена фольга гадолиния; 3 – верхние пластины кварцевого стекла.

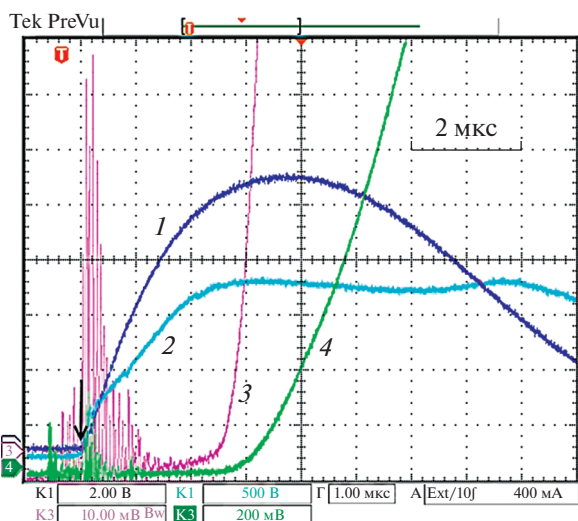


Рис. 2. Осциллограммы импульсного (микросекундного) нагрева одного из образцов гадолиния, зажатого между пластинами кварцевого стекла, полученные на экране осциллографа: стрелка – начало нагрева; 1 – форма импульса тока, 2 – напряжение на образце, 3 – сигнал пирометра (высокая чувствительность), 4 – тот же сигнал пирометра (меньшая чувствительность).

шунтирующих разрядов, возможность измерения температуры образцов, а также повышенное давление за счет инерционных свойств пластин кварцевого стекла, предотвращающее кипение гадолиния. Эксперименты выполнялись на воздухе. Проведение экспериментов в воде (с целью исключения шунтирующих разрядов) при нормальном давлении нежелательно, так как гадолиний активно с ней взаимодействует (с выделени-

ем H_2). Типичные осциллограммы нагрева образца представлены на рис. 2.

Погрешности измерений составили: для температуры – 1–2% (без учета погрешности излучательной способности гадолиния), энтальпии – 5%, электросопротивления – 5%.

Результаты анализа образцов гадолиния. Согласно стационарным исследованиям [4] плотность гадолиния при 293 К составляет $\gamma = 7.88 \text{ г/см}^3$, при плавлении ($T_{\text{пл}} = 1604 \text{ К}$) $\gamma = 7.49 \text{ г/см}^3$. При максимальной [4] температуре $T = 1850 \text{ К}$ $\gamma = 7.29 \text{ г/см}^3$.

Исходная плотность образцов (для данного импульсного нагрева) измерялась путем взвешивания прямоугольной пластины гадолиния с размерами $0.084 \times 31 \times 46 \text{ мм}^3$. Получено значение 7.61 г/см^3 , что ниже плотности металла, измеренной, например, в работе [4] при 293 К.

Состав образцов оценивался по содержанию элементов в поверхностном слое фольги после ее прокатки. Количественная оценка элементного состава материала поверхности фольги Gd проводилась на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650 с использованием системы энергодисперсионного анализа EDAX безэталонным методом. По результатам анализа пяти поверхностных зон гадолиния (площадью $400 \times 200 \text{ мкм}^2$ каждая) получено содержание элементов в исследуемом гадолинии (мас. %, среднее по 5 зонам): Gd – 93.0, С – 3.8, О – 2.8, Та < 0.5.

В образцах содержалось большое количество углерода и кислорода, однако примеси других редкоземельных металлов (РЗМ) и иных металлов, исключая тантал, обнаружены не были (в пределах погрешности анализов). Здесь следует отметить, что известная фирма GoodfellowMetals, торгующая в том числе фольгами гадолиния, приводит содержание Та до 2 мас. % во всех продаваемых фольгах (от микронных толщин вплоть до пластин толщиной несколько мм). Фирма объясняет это “условиями производства” гадолиния. Гадолиний марок ГдМ-1, ГдМ-2, ГдМ-3, выпускаемый отечественной промышленностью, содержит 99.85, 98.84 и 98.24 мас. % гадолиния соответственно, при этом примеси РЗМ составляют от 0.1 до 1.3%.

Низкая регистрируемая плотность исследованного гадолиния чистой 93.0 мас. % по сравнению с чистым гадолинием (99.85 мас. % [4]) может быть объяснена значительным содержанием углерода и кислорода, что, по-видимому, сказалось в настоящих экспериментах на величине электросопротивления.

Авторам статьи неизвестна фазовая диаграмма системы Gd–С. В [5] приводится обзор работ, в которых были получены карбидные фазы гадолиния: Gd_2C , Gd_3C , Gd_2C_3 , GdC_2 . Содержание уг-

лерода в этих фазах варьируется от 25 до 66 ат. %, что сопоставимо с оценкой содержания углерода в образцах данной работы – 29 ат. %. Исходя из этого, можно заключить, что состав указанных образцов близок к границе насыщения металлического гадолиния углеродом.

Измерение температуры гадолиния при импульсном нагреве. Измерения температуры образцов выполнялись с помощью яркостного пирометра на длине волны 856 нм. Для расчета температуры образцов использовались полученные в работе [6] данные об отражательной способности жидкого гадолиния в зависимости от энергии фотонов. Эти данные найдены для температуры гадолиния 1623 К для угла падения луча, близкого к нормальному – 82°. В рассматриваемом случае длине волны пирометра соответствует энергия фотонов 1.448 эВ, что согласно [6, 7] соответствует отражательной способности $R = 0.62$. Значение излучательной способности ε находилось с помощью соотношения $\varepsilon = 1 - R = 0.38$. Методика температурных измерений при микросекундном нагреве подробно изложена в [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлена зависимость удельной введенной энергии от температуры.

До температуры ~4000 К удельная введенная энергия близка энтальпии, поскольку давление в кварцевой ячейке еще не слишком велико. Линейная аппроксимация, выполненная для зависимости энтальпии $E(T)$ от температуры, дает следующий результат: $E(T) = 0.2002 + 4 \times 10^{-4}T$ (кДж/г) для диапазона температур 2000–4000 К.

На рис. 4 приведено электросопротивление гадолиния (отнесенное к исходным размерам) в зависимости от температуры вплоть до 4250 К. Полученные данные аппроксимированы линейной зависимостью $\rho = 286.1 - 5.85 \times 10^{-3}T$. Рассчитанные значения приведены в таблице.

Гадолиний кипит при температуре 3553 К (при 1 атм). Отсутствие влияния кипения на зависимость электросопротивления (рис. 4) означает, что давление P в кварцевой ячейке выше атмосферного (для температур от ~3550 до 4250 К). Давление в ячейке не измерялось в данной работе, но может быть оценено снизу по формуле [8], полученной на основании уравнения Клапейрона–Клаузиуса в предположении, что для насыщенных паров выполняется уравнение Клапейрона–Менделеева

$$P = P_0 \exp \left[\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

где $P_0 = 1.01325 \times 10^5$ Па, $T_0 = 3553$ К – нормальное давление и температура нормального кипения

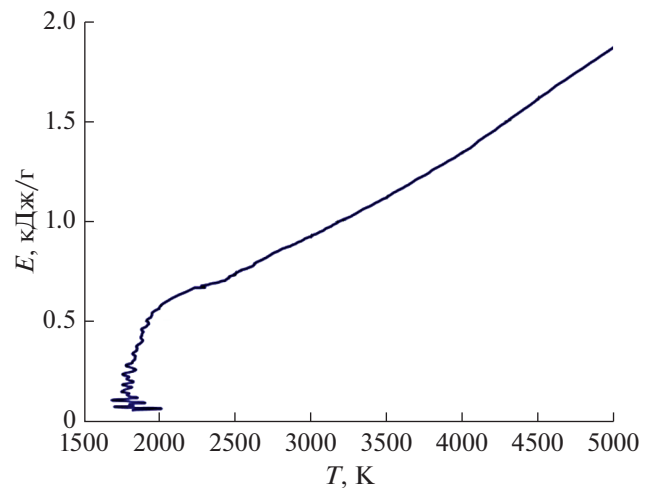


Рис. 3. Удельная введенная энергия жидкого гадолиния в зависимости от температуры.

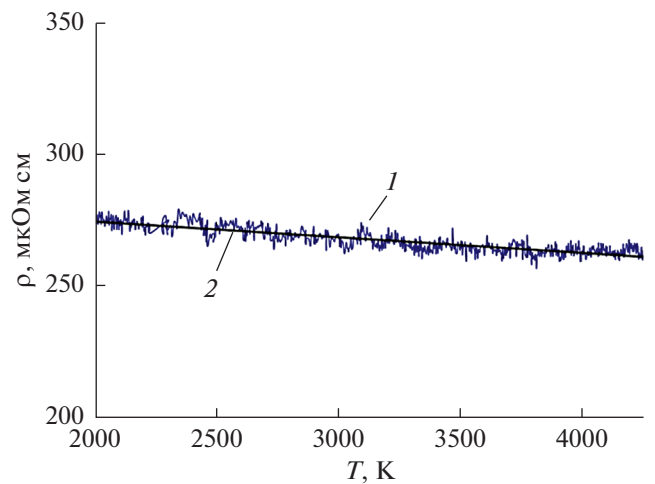


Рис. 4. Электросопротивление (отнесенное к исходным размерам образца) для гадолиния, зажато между кварцевыми пластинами: 1 – экспериментальные данные, 2 – аппроксимирующая линейная зависимость.

гадолиния [9]; $Q = 360$ кДж/моль – теплота испарения гадолиния [9]; R – универсальная газовая постоянная. Полагая, что в настоящих экспериментах гадолиний кипит при температуре выше 4250 К, получим значение $P > 7.5 \times 10^5$ Па.

Представим литературные данные для жидкого гадолиния, полученные для температур не выше 1800 К.

В работе [10] электросопротивление гадолиния в жидком состоянии равно 195 мкОм см ($\pm 3\%$). Эксперимент выполнен в вакууме в тигле из Мо и Та. Согласно [11], электросопротивление чистого гадолиния (99.76 мас. %) сразу после плавления ($T_{пл} \approx 1604$ К) составляет 200 ± 5 мкОм см (разброс приведен для двух литературных источни-

Значения электросопротивления гадолия, рассчитанные по аппроксимирующей линейной зависимости

T , К	ρ , мкОм см	T , К	ρ , мкОм см	T , К	ρ , мкОм см
2000	274.4	2800	269.7	3600	265.0
2100	273.8	2900	269.1	3700	264.5
2200	273.2	3000	268.6	3800	263.9
2300	272.6	3100	268.0	3900	263.3
2400	272.1	3200	267.4	4000	262.7
2500	271.5	3300	266.8	4100	262.1
2600	270.9	3400	266.2	4200	261.5
2700	270.3	3500	265.6	4250	261.2

ков). При более высоких температурах ρ слабо растет (до максимальной измеренной температуры 1800 К) в жидком состоянии. В [12] для жидкого гадолия получено $\rho \approx 205$ мкОм см, константа при T – примерно от 1600 до 1800 К. Исследования выполнены на образцах чистотой 99.75% в виде стержня (печь сопротивления) и полый трубки (нагрев электронным пучком) четырехзондовым методом при постоянном токе. Погрешность составляла 3% для обоих вариантов нагрева.

Сопротивление гадолия, измеренное авторами (274 мкОм см при 2000 К), выше данных, полученных в других работах на образцах более высокой чистоты. Причиной этому, очевидно, является большое содержание углерода и кислорода в образцах, поставленных ГИРЕДМЕТОМ. Тем не менее результаты, полученные ранее в [13] для тепловых свойств тех же образцов гадолия (энтальпия и теплоемкость), хорошо стыкуются с данными стационарных измерений вблизи 2000 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены экспериментальные данные для электросопротивления жидкого гадолия с большим содержанием углерода и кислорода в диапазоне температур 2000–4250 К. Измерения выполнены при быстром нагреве током (5 мкс) в кварцевой ячейке на воздухе, что позволило исключить появление шунтирующих разрядов вдоль образца, получить повышенное давление в образце и сохранить жидкую фазу гадолия при температурах, превышающих температуру нормального кипения. Максимальная температура эксперимента 4250 К соответствует введенной (джоулевой) энергии 1.5 кДж/г и электросопротивлению ~ 261 мкОм см.

Работа выполнена в ОИВТ РАН при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-79-30086, руководитель – Г.А. Месяц).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keeton S.C., Loucks T.L. Electronic Structure of Rare-Earth Metals. I. Relativistic Augmented-plane-wave Calculations // Phys. Rev. 1968. V. 168. № 3. P. 672.
2. Онуфриев С.В. Измерение температуры вещества при быстром нагреве импульсом тока // Изв. РАН. Сер. физическая. 2018. Т. 82. № 4. С. 430.
3. Савватимский А.И., Онуфриев С.В. Метод и техника исследования высокотемпературных свойств проводящих материалов в интересах ядерной энергетики // Ядерная физика и инжиниринг. 2015. Т. 6. № 11–12. С. 622.
4. Станкус С.В., Басин А.С., Ревенко М.А. Экспериментальное исследование плотности и теплового расширения гадолия в интервале температур 293–1850 К // ТВТ. 1981. Т. 19. № 2. С. 293.
5. Gschneidner K.A., Jr., Calderwood F.W. The C–Gd (Carbon–Gadolinium) System // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. № 5. P. 443.
6. Акашев Л.А., Кононенко В.И., Шуравенко Н.А. Оптические свойства жидкого гадолия // ТВТ. 1996. Т. 34. № 2. С. 234.
7. Акашев Л.А., Попов Н.А., Шевченко В.Г. Оптические свойства гадолия в конденсированном состоянии // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 55.
8. Vorobev A., Zikanov O., Mohanty P. A Co-condensation Model for In-flight Synthesis of Metal-carbide Nanoparticles in Thermal Plasma Jet // J. Therm. Spray Technol. 2008. V. 17(5–6). P. 956.
9. Физические величины. Спр. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
10. Güntherodt H.-J., Hauser E., Künzi H.U. Electrical Resistivity of Solid and Liquid Gd and Tb // Phys. Lett. 1974. V. 47A. № 3. P. 189.
11. Алуф А.А., Семяников А.А., Яценко С.П. Электросопротивление гадолия, диспрозия, гольмия при высоких температурах // ТВТ. 1983. Т. 21. № 4. С. 800.
12. Новиков И.И., Мардыкин И.П. Температуропроводность и электросопротивление иттрия и гадолия при высоких температурах // Атомная энергия. Т. 40. № 1. 1976. С. 63.
13. Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Konyukhov S.A., Seredkin N.N., Kireeva A.N., Patrikeev Yu.B. Physical Properties of Liquid Gadolinium (to a Temperature of 4000 K) at Pulse Current Heating of Thin Foil // J. Phys.: Conf. Series. 2019. V. 1281. 012068.