АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XI 1965 Вып. 4

УДК 534.22:546.3

СКОРОСТЬ ЗВУКА И СЖИМАЕМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

М. Б. Гитис, И. Г. Михайлов

Измерена скорость звука в жидких металлах: серебре, меди, свинце, олове, висмуте и сурьме в широком диапазоне температур. В жидких серебре и меди, вплоть до температур 1400°, скорость звука линейно зависит от температуры. В свинце, олове, висмуте и сурьме температурная зависимость скорости звука и сжимаемости является более сложной. В свинце, например, начиная от температур 900° и выше температурный коэффициент плавно увеличивается. В сурьме же скорость звука имеет отчетливый максимум при температуре 850°.

Наблюдается корреляция между характером температурной зависимости скорости звука и электропроводности исследованных металлов.

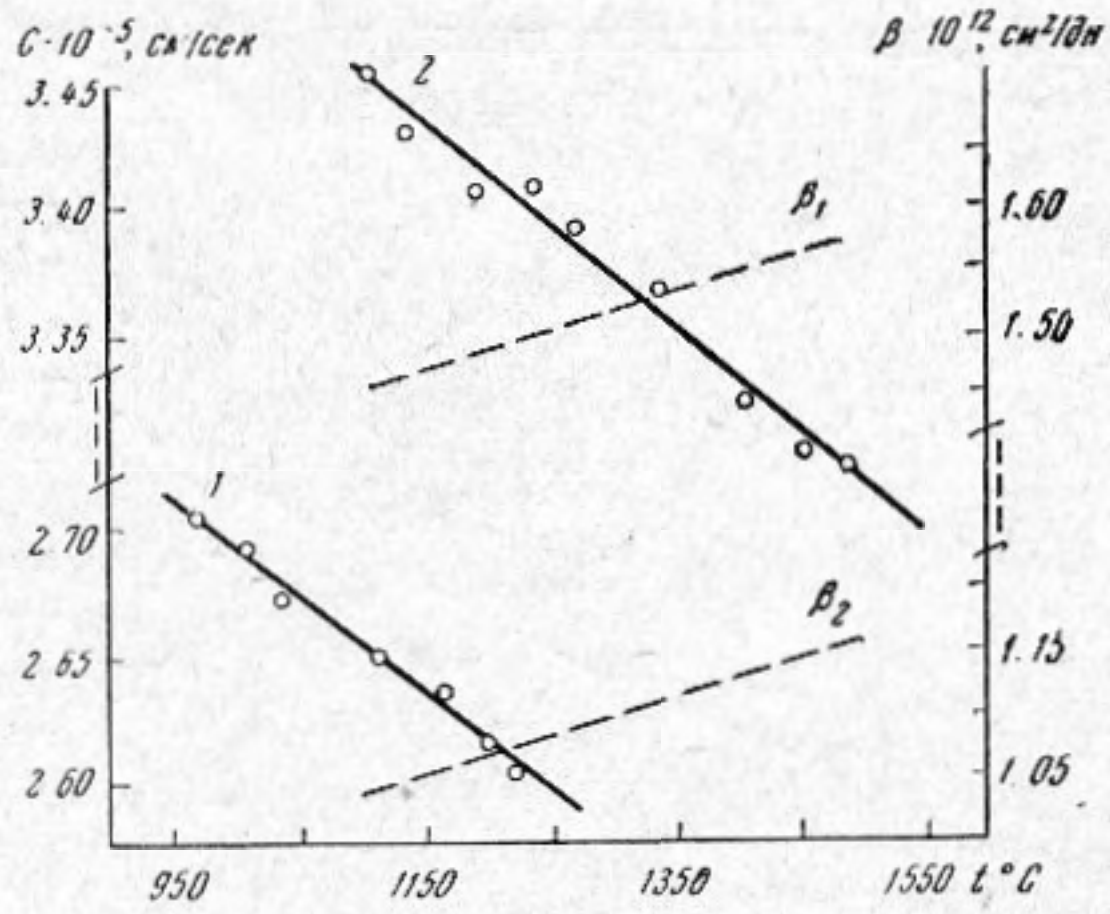
Все основные теории жидкого состояния, как модельные, так и строгие, построены для идеальных жидкостей со сферически симметричными, неполярными частицами. Из общего числа реальных жидкостей наиболее близко этим условиям удовлетворяют сжиженные инертные газы и жидкие металлы. Поэтому исследование их физических свойств и сопоставление полученных экспериментальных результатов с существующими теориями представляет большой научный интерес. Очень большое число работ посвящено изучению вязкости, теплопроводности и электропроводности жидких металлов, а также изучению их структуры рентгеновскими методами. Немаловажное значение при исследовании структуры жидких металлов имеет и такая величина, как сжимаемость, и зависящая от нее скорость звука.

Для сопоставления с существующими теориями особую важность имеет исследование скорости звука и сжимаемости в возможно более широком диапазоне температур. К сожалению, подобных работ пока опубликовано еще немного. Объясняется это главным образом очень большими экспериментальными трудностями, возникающими при решении этой задачи. Точность измерения скорости звука в опубликованных до сих пор работах не превышала 1—2%. Так как при изменении температуры в жидких металлах нельзя ожидать радикальной перестройки структуры, а следовательно, и значительного изменения скорости звука, то такая точность не является достаточной. Поэтому при опытах могли остаться незамеченными некоторые важные детали исследуемых явлений.

Нами была разработана установка [1], позволяющая измерить скорость звука в жидких металлах до температур ~1000° и выше с относительной погрешностью порядка 0,1%. Так как точное измерение абсолютных значений температуры представляет большие трудности, то абсолютная погрешность измерений скорости звука была не лучше 0,5%. Измерения проводились методом импульсного интерферометра на частоте 5 *мггц* с применением стержневых линий задержки, изготовленных из железа, нержавеющей стали или плавленого кварца. Исследуемый металл помещался в тигель из того же материала, что и стержни задержки. Тигель соединялся с нижним стержнем коническим шлифом. Материал для тигля и стерж-

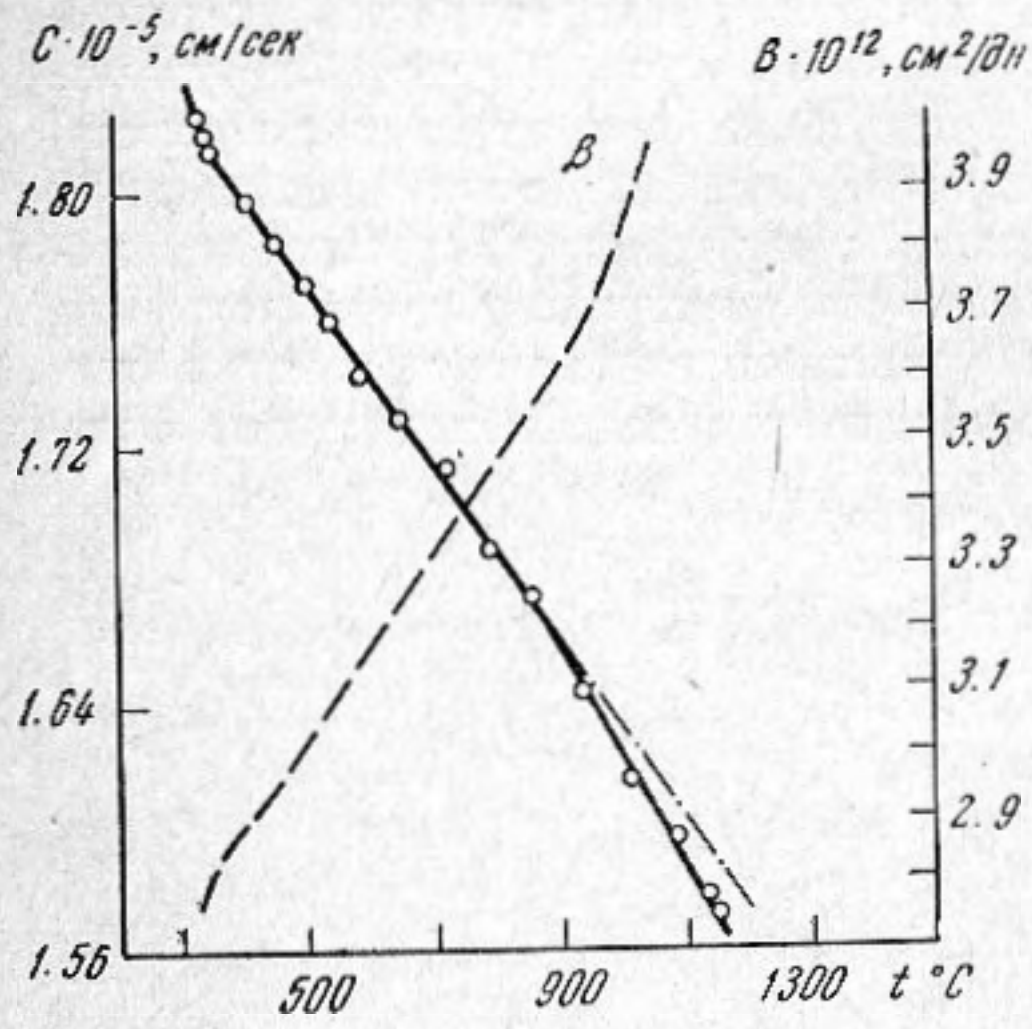
ней выбирался из соображений отсутствия взаимодействия с расплавом. Все измерения проводились в атмосфере аргона или гелия. Была измерена скорость звука Ag, Cu, Pb, Sn, Bi, Sb *; металлы проверялись на чистоту спектральными методами. В пределах 0,001% примесей обнаружено не было.

На фиг. 1 графически представлены результаты для серебра *1* и меди *2*. Из графиков видно, что при увеличении температуры скорость звука в этих жидких металлах линейно уменьшается, а сжимаемость растет **. Температурный коэффициент скорости для серебра оказался равным 0,41 *м/сек град*, для меди 0,46 *м/сек град*.



Фиг. 1

Значение температурного коэффициента скорости для серебра хорошо совпадает с его значением, полученным в работе [3], однако для меди температурный коэффициент оказался, согласно этой работе, в два раза больше найденного нами. По-видимому, причиной такого расхождения является сравнительно низкая относительная точность измерения в цитированной работе и, следовательно, большой разброс значений скорости звука. На фиг. 2 приведена температурная зависимость скорости звука в свинце. Из фигуры видно, что от температуры плавления и до 900° скорость звука уменьшается линейно с коэффициентом 0,31 *м/сек град*. Начиная же с температуры порядка 900°, температурный коэффициент плавно увеличивается. Известно, что в этой области температур наблюдается подобный же температурный ход электропроводности [4]. Более быстрый спад электропроводности и скорости звука указывает на то, что при этих температурах происходит заметное разрушение ближнего порядка. Температурные коэффициенты скорости и сжимаемости связаны соотношением:



Фиг. 2

$$\frac{1}{\beta}\frac{d\beta}{dt} = -\left(\frac{2}{c}\frac{dc}{dt} + \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dc}\right),$$

где β — сжимаемость, c — скорость звука и ρ — плотность. Отсюда следует, что сжимаемость жидкого свинца при температурах выше 900° начинает расти более быстро.

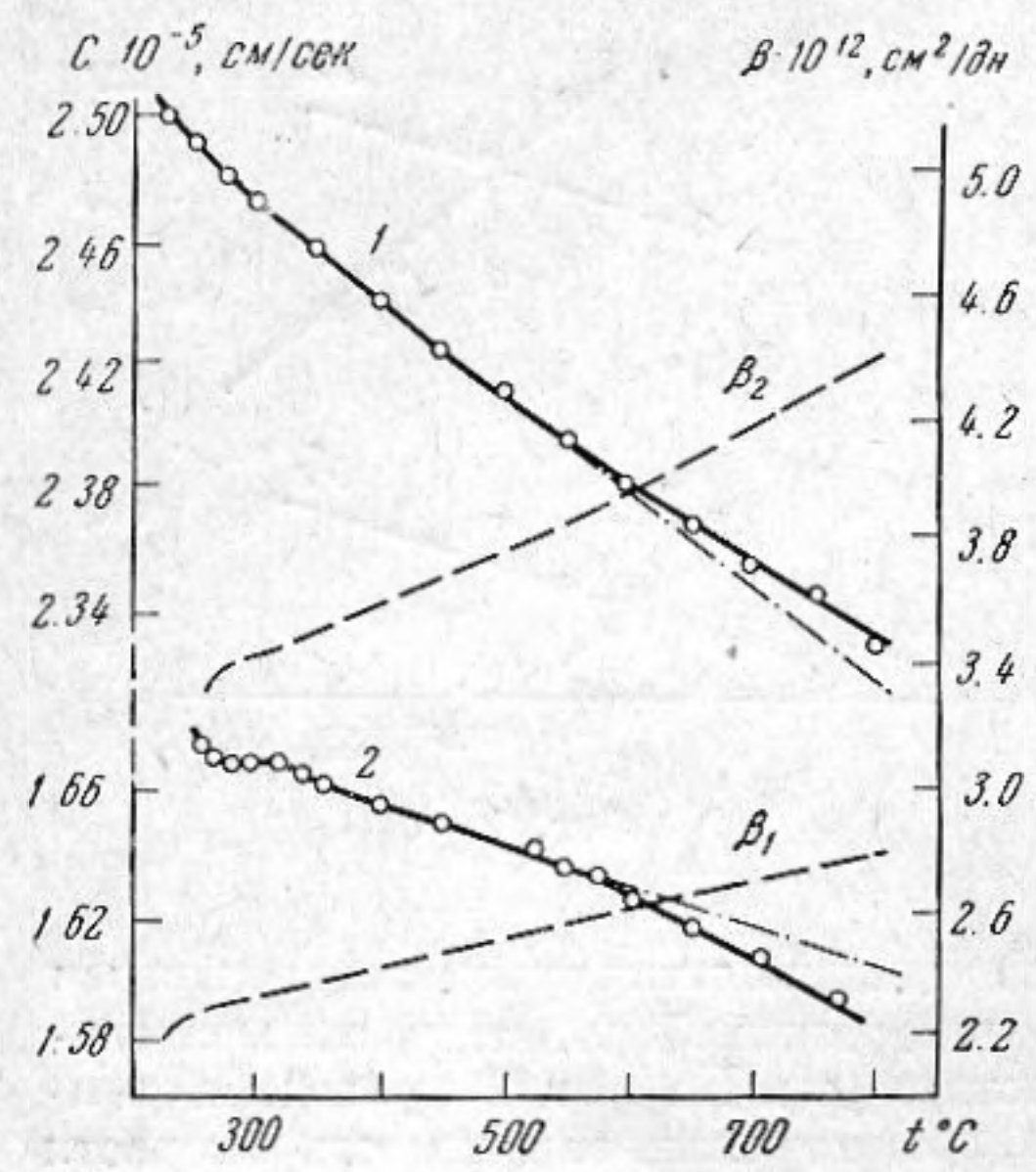
---

* Измерения в Ag, Cu и Pb при температурах выше 900° проводились в высокотемпературной печи Научно-исследовательского института черных металлов им. И. П. Бардина.

** Сжимаемость указанных металлов вычислялась с использованием значений плотностей, приведенных в работе [2].

С другой стороны, известно, что в жидких меди и серебре никаких особенностей в поведении электропроводности при высоких температурах обнаружено не было.

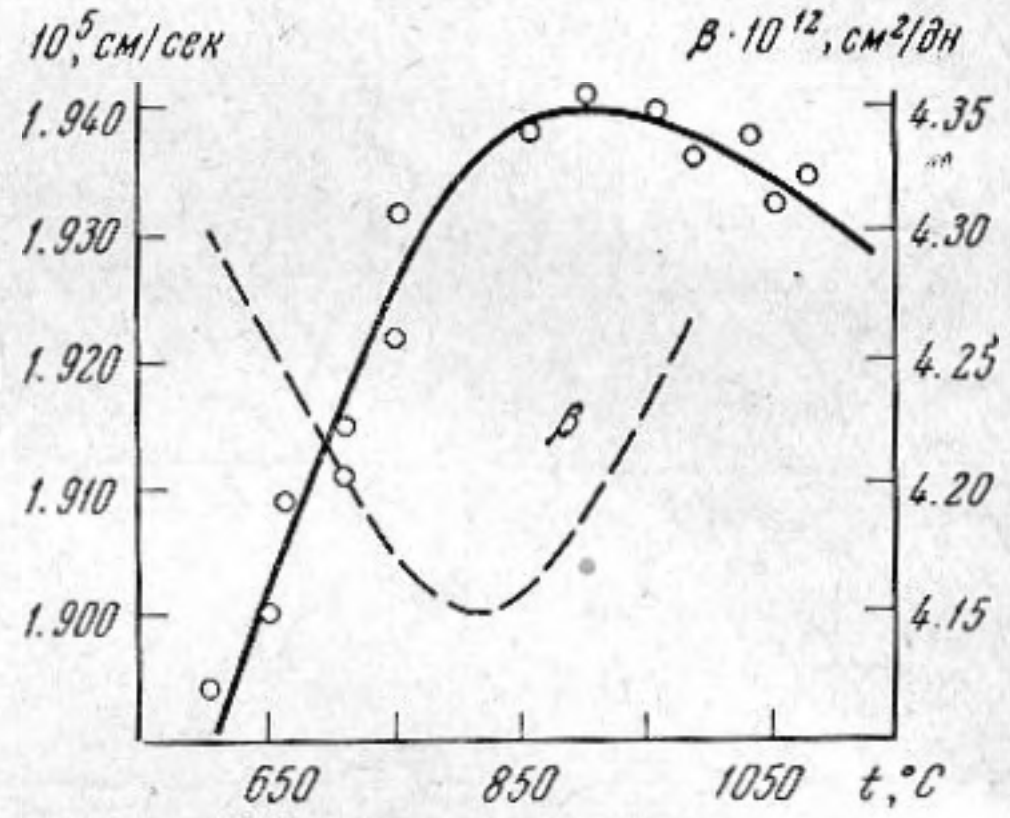
На фиг. 3 приведены результаты измерений в олове *1* и висмуте *2*. В олове в районе 560° имеет место некоторое изменение температурного коэффициента скорости звука. От точки плавления до 560° он равен 0,30 *м/сек град*, а выше — 0,285 *м/сек град*. В этой точке должен также измениться и температурный коэффициент плотности в этом интервале температур, во всяком случае не увеличивается [5].



Фиг. 3

Измерения электропроводности σ в жидком олове [6] показали, что при этих же температурах наблюдается заметное изменение ее температурного коэффициента. $\left(\frac{1}{\sigma}\frac{d\sigma}{dt}\right.$ при температуре $< 560°$ больше, чем при более высоких температурах.) Можно предполагать, что в жидком олове при температуре около 560° наступает некоторое изменение структуры. К сожалению, рентгеноструктурных данных для жидкого олова при этих температурах не имеется.

В висмуте была обнаружена еще более сложная зависимость скорости звука от температуры. Как видно из фиг. 3, *2*, весь исследованный температурный интервал можно разбить на три участка. В интервале температур от плавления до 320° скорость звука практически не меняется с температурой; более тщательные измерения показали, что скорость звука даже несколько увеличивается, но это увеличение лежит на пределе ошибок опыта. Такое постоянство скорости было замечено также и рядом других авторов [7, 8].



Фиг. 4

В интервале температур от 320 до 580° температурный коэффициент скорости оказывается постоянным и равным 0,18 *м/сек град*, а при температуре $> 580°$ резко увеличивается до значения 0,22 *м/сек град*. О таком же изменении температурного хода электропроводности в жидком висмуте сообщается в работе [6]. Это указывает на то, что перестройка структуры в висмуте не заканчивается даже при температуре 320°.

Особый интерес представляют результаты измерения скорости звука в жидкой сурьме. Известно, что при плавлении этот материал, так же как и висмут, изменяет свою структуру в сторону более плотной упаковки. Исследования электрических свойств сурьмы [4] показали, что перестройка структуры происходит в гораздо более широком интервале температур, чем в висмуте, и более радикально.

Поэтому следовало ожидать, что особенности в температурном ходе скорости звука, обнаруженные в висмуте, в сурьме проявятся более резко. Результаты измерений для сурьмы показаны на фиг. 4. Из фигуры видно, что при температуре 850° скорость звука имеет отчетливый максимум, а сжимаемость — минимум, несколько смещенный в сторону более низких температур. Данные о плотности были нами взяты из работы [9].

Известно, что до сих пор температурный максимум скорости звука наблюдался только в воде легкой и тяжелой. Существование этого максимума и минимума сжимаемости в воде хорошо объясняется теорией Холла [10], использующей двухструктурную модель воды (см. также [11]). Мы считаем, что эта теория может быть применена также и для жидких висмута и сурьмы.

Согласно модели Холла, структуру этих металлов можно представить как смесь двух структур с разными значениями координационных чисел, соответствующих упаковке в твердом состоянии и плотноупакованной структуре. При повышении температуры доля плотноупакованной структуры увеличивается, что приводит к уменьшению сжимаемости. С другой стороны, вследствие разрыхляющего действия теплового движения сжимаемость увеличивается. Эти две противоположные тенденции и приводят к существованию минимума сжимаемости и максимума скорости звука.

В висмуте характер перестройки структуры таков, что указанные две тенденции только компенсируют друг друга в некоторой небольшой области температур, чем и объясняется существование нулевого температурного коэффициента скорости вблизи температуры плавления.

В заключение необходимо отметить, что в ряде металлов (Pb, Sn, Bi) непосредственно перед кристаллизацией скорость звука резко возрастает, хотя металл находится еще в жидком состоянии *. Это явление, вероятно, связано с образованием зародышей кристаллизации и увеличением взаимодействия между ними. Зависимость скорости звука от температуры вблизи кристаллизации очень сходна с кривыми, выражающими обратную величину кинематической вязкости расплавленного металла как функцию плотности [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Байдов, М. Б. Гитис, В. В. Дымов, Л. Л. Кунин, И. Г. Михайлов. Установка для измерения скорости звука в жидких металлах, Ультразвук. техника, 1965, 2, 17—21.
2. K. Lucas, L. Louis-Didier. Densité de l'argent du cuivre, du palladium et du platine a l'état liquide. Compt. rend. Acad. Sci., 1961, **253**, 22, 2526—2528.
3. Л. Л. Пронин, С. И. Филиппов. Характеристики состояния жидких металлов. Изв. вузов ЧМ, 1963, 11, 11—17.
4. А. Р. Регель. Исследование электронной проводимости металлов, сплавов и интерметаллических соединений. Сб. «Структура и свойства жидких металлов», 1959, 3—51.
5. J. Matujama. On the density of molten metals and alloys. The Sc. lep. of the Tôhoku Imper. Univ., 1929, **18**, 1, 13, 49.
6. Г. И. Горяга. Электропроводность олова и висмута в расплавленном состоянии. Вестн. МГУ, 1956, 1, 79—85.
7. Л. Л. Пронин, С. И. Филиппов. Состояние жидких металлов на основе акустических данных. Изв. вузов ЧМ, 1963, 5, 10—19.
8. З. Л. Ходов. Сб. «Примен. ультразвук. колеб. для исслед. свойств, контроля качества и обработки метал. и сплавов», АН УССР, 1960.
9. R. N. Lyon. Liquid metals handbook. Atomic energy commision. 1950.
10. L. Hall. Origin of ultrasonic absorption in water. Phys. Rev., 1947, **71**, 318.
11. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., Изд-во «Наука», 1964.
12. Е. Г. Швидковский. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М., ГИТТЛ, 1955.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию 30 марта 1965 г.

* Измерение скорости звука в предкристаллизационной области производилось при постепенном понижении температуры. Измерения при переходе в обратном направлении, т. е. от температур плавления и выше, методически значительно сложнее из-за нестабильности акустического контакта между расплавом и линиями задержки.