АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XIII 1967 Вып. 4

УДК 534.22:669.017

К РАСЧЕТУ СКОРОСТИ ЗВУКА В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ

М. В. Гитис, И. Г. Михайлов

Обсуждаются некоторые возможные способы расчета скорости звука в металлических расплавах. Предлагается простая формула для расчета скорости звука в жидких металлах.

Теоретическому расчету скорости звука в жидкостях посвящено большое количество работ (подробную библиографию см. в работе [1]). Однако перенесение полученных соотношений на случай жидких металлов не приводит к хорошему согласию с экспериментальными данными [2, 3]. Это, по-видимому, связано со специфичностью металлического взаимодействия.

В принципе, для теоретического определения скорости звука в расплавах могла бы быть использована дырочная теория. Согласно Френкелю [4], сжимаемость жидкости равна

$$\beta_{\text{из}} = \frac{\Delta v}{kT} \cdot \frac{V - V_0}{V}, \tag{1}$$

где Δv — объем дырки, $V - V_0$ — суммарный объем дырок, V — объем жидкости.

Однако практическое применение формулы (1) наталкивается на большие трудности. Во-первых, отсутствуют достаточно обоснованные оценки для объема дырки и его зависимости от температуры. Во-вторых, не вполне ясен смысл величины V_0. Некоторые авторы [5, 6] используют формулу (1) и выражение для коэффициента объемного расширения α из работы [4] для расчета V_0, придавая ему смысл «несжимаемого объема», хотя, по нашему мнению, разумнее под $V - V_0$ понимать изменение объема при плавлении [1].

Мы здесь не будем обсуждать эти вопросы, а лишь отметим, что детальное описание движения атомов в жидких металлах с помощью дырочной теории затруднительно, т. к. очень трудно представить активированное движение ионов в металлическом расплаве, вследствие их очень больших размеров. Согласно расчетам, выполненным методом Хартри — Фока [7], размеры металлических ионов, примерно, в 1,5 раза превышают средние межатомные расстояния, что приводит к сильному перекрытию электронных оболочек соседних ионов. Кроме того, при описании свойств электронов в расплавленных металлах не ясен характер взаимодействия и взаимного влияния электронного газа и дырок. Эти вопросы, насколько нам известно, еще никем не рассматривались.

Другой возможный подход к расчету сжимаемости расплавленных металлов состоит в использовании сходства в тепловом движении ионов в твердых и жидких металлах. Согласно данным по дифракции медленных нейтронов фононные спектры металлов в твердом и жидком состояниях вблизи точек плавления отличаются мало, что, по-видимому, говорит о том,

что главным видом движения в расплаве является колебательное. В этом приближении можно считать, что эти колебания образуют такую же систему упругих волн, как в кристалле. В приближении упругого континуума, не учитывающем анизотропию, такое рассмотрение жидкого металла даже более обоснованно, чем в случае кристалла.

Однако прямое перенесение расчетных формул, справедливых для твердого тела на расплав, не приводит к хорошим результатам. Действительно, если, следуя Мотту [8], положить, что в точке плавления статистические суммы твердого металла $Z_{тв}$ и жидкости $Z_ж$ равны, то в приближении Эйнштейна, применимом для высоких температур, мы имеем

$$1 = \frac{Z_ж}{Z_{тв}} = e^{-\Delta E/k}\, T_{пл} \cdot \frac{1 - e^{-\hbar\nu_{тв}/kT_{пл}}}{1 - e^{-\hbar\nu_ж/kT_{пл}}}, \tag{2}$$

где $\nu_{тв} = k\theta_{тв}/\hbar$ и $\nu_ж = k\theta_ж/\hbar$ — частоты колебаний в жидкости и твердом теле, соответственно (θ — характеристическая температура Дебая), $T_{пл}$ — температура плавления, ΔE — разность энергий для атомов, находящихся в покое, в твердом и жидком металле.

В приближении Эйнштейна истинное распределение частот не принимается во внимание и считается, что все атомы в соответствующем агрегатном состоянии колеблются с одной частотой $\nu_{тв}$.

Можно показать [8], что величина ΔE связана со скрытой теплотой плавления L следующим соотношением:

$$\Delta E = L + \frac{3\hbar\nu_{тв}}{e^{\hbar\nu_{тв}/kT_{пл}} - 1} - \frac{3\hbar\nu_ж}{e^{\hbar\nu_ж/kT_{пл}} - 1}. \tag{3}$$

Если температура плавления сильно превышает характеристическую температуру, что часто выполняется, то

$$\left(\frac{\theta_{тв}}{\theta_ж}\right)^2 = \left(\frac{\nu_{тв}}{\nu_ж}\right)^2 = e^{2L/3kT_{пл}}. \tag{4}$$

Учитывая, что при высоких температурах приближение Эйнштейна мало отличается от приближения Дебая, из формулы (4) получаем

$$\frac{c_{тв} \cdot V_ж^{1/3}}{c_ж \cdot V_{тв}^{1/3}} = e^{L/3kT_{пл}}. \tag{5}$$

В табл. 1 приведены отношения скоростей звука c в твердых и жидких металлах вблизи температуры плавления, полученные экспериментально и рассчитанные из формулы (5). Для $c_{тв}$ использовались данные из работы [9], для $c_ж$ — из [10, 11], а для L — из [12].

Таблица 1

Металл	Cu	Ag	Zn	Cd	Tl	Sn	Pb	Sb	Bi
$\left(\frac{c_{тв}}{c_ж}\right)_{теор}$	1,42	1,43	1,55	1,54	1,53	1,75	1,39	2,35	2,2
$\left(\frac{c_{тв}}{c_ж}\right)_{эксп}$	1,07	1,06	1,12	1,10	1,00	1,20	—	1,38	1,17

Сравнение экспериментальных и теоретических значений скачка скорости звука при плавлении показывает, что изменение скорости при переходе из твердого состояния в жидкое неудовлетворительно описывается формулой (5) даже для металлов, не изменяющих при плавлении структуры ближнего порядка. Учет того факта, что, вероятно, не все атомы жидкого металла в каждый данный момент времени совершают коллек-

тивные колебательные движения, дает поправку в нужную сторону, но очень небольшую по величине.

Отметим, что формула (5) гораздо лучше согласуется с экспериментальными данными, если под $c_{тв}$ понимать скорость звука в твердом металле при комнатной температуре. При расчете скорости звука в жидких металлах с помощью постоянной Грюнайзена [13] авторы также использовали значения постоянной Грюнайзена при комнатных температурах. Однако теоретически это обосновать весьма трудно.

Таким образом, использование для расчета скорости звука в жидких металлах модельных представлений как дырочных, так и осцилляторных, в настоящее время затруднительно.

Представляется интересным оценить скорость звука в жидких металлах на основе общей статистической теории жидкостей. Точное решение задачи наталкивается на большие математические трудности; она была решена полностью лишь для системы твердых невзаимодействующих сфер [14]. Мы приведем здесь простой расчет для определения сжимаемости на основе общей статистической теории и обсудим допущения, лежащие в его основе.

Известно, что равновесная сжимаемость жидкости β_0 складывается из мгновенной β_∞ и запаздывающей β_1 сжимаемостей. Первая величина характеризует мгновенное изменение объема жидкости при приложении некоторого избыточного давления. Вторая сдвинута во времени относительно первой и вызвана изменившимися термодинамическими характеристиками системы. Иными словами:

$$\beta_0 = \beta_\infty + \beta_1. \tag{6}$$

Из теории релаксационных процессов следует (см., например, работу [1]), что объемная вязкость η'' и запаздывающая сжимаемость связаны соотношением

$$\eta'' = \frac{\beta_1}{\beta_0 \beta_\infty} \tau, \tag{7}$$

где τ — время релаксации.

Величина объемной вязкости определяется экспериментально при измерении поглощения звука. Для всех исследованных жидких металлов величина объемной вязкости равна примерно 10^{-2} пуаз [15]. Согласно данным по дифракции тепловых нейтронов $\tau \geqslant 10^{-12}$ *сек*. Из формул (6) и (7), подставляя вместо η'' и τ их значения, находим, что $\beta_1 \approx \approx (0{,}03—0{,}04)\,\beta_0$, т. е. равновесная сжимаемость металлического расплава практически равна мгновенной.

Для жидкостей с неметаллическим типом взаимодействия запаздывающая сжимаемость оказывает гораздо большее влияние на равновесную. Так, согласно работе [16], в жидком аргоне $\beta_1 \approx 0{,}6\beta_0$. Уже отсюда видна специфичность металлической связи, т. к. в структурном отношении сжиженные благородные газы мало отличаются от плотноупакованных расплавленных металлов.

Итак, в жидких металлах равновесная сжимаемость мало отличается от мгновенной; поэтому в дальнейшем мы не будем проводить между ними различия. Согласно статистической теории жидкости мгновенный модуль упругости K_∞ выражается так [16]:

$$K_\infty = \frac{1}{\beta_\infty} \approx \frac{1}{\beta_0} = \frac{kT}{v} + \frac{2\pi}{9v^2} \int_0^\infty \frac{d}{dr}\left(\frac{\Phi'(r)}{r^2}\right) g(r) r^6\, dr, \tag{8}$$

где $\Phi'(r) = \frac{\partial}{\partial r}\Phi(r)$, $\Phi(r)$ — потенциал парного взаимодействия, v — средний объем на ион.

Формулу (8) можно представить в виде

$$\frac{1}{\beta_0} \approx \frac{kT}{v} + \frac{2\pi}{9v^2} \int_0^\infty \frac{d}{dr}\left[\frac{\Phi'(r)}{r^2} g(r)\right] r^6\, dr - \frac{2\pi}{9v^2} \int_0^\infty \Phi'(r) \frac{\partial g(r)}{\partial r} r^4\, dr. \tag{9}$$

Первым членом в формуле (9), понятно, можно пренебречь. Действительно, сжимаемость расплавленных металлов порядка 10^{-12} *см²/дн*, т. е. модуль упругости имеет порядок 10^{12} *дн/см²*, а $kT / v = 10^8 - 10^9$ *дн/см²*.

Беря во втором члене формулы (9) интеграл по частям и учитывая, что согласно работе [17] потенциал парного взаимодействия в жидких металлах $\sim 1 / r^3$, получаем

$$\frac{2\pi}{9v^2} \int_0^\infty \frac{d}{dr}\left[\frac{\Phi'(r)}{r^2} g(r)\right] r^6\, dr = -\frac{4\pi}{3v^2} \int_0^\infty \Phi'(r) g(r) r^3\, dr. \tag{10}$$

Если последний интеграл в формуле (10) снова взять по частям и подставить в формулу (9), то мы найдем

$$\frac{1}{\beta_0} = \frac{4\pi}{v^2} \int_0^\infty \Phi(r) g(r) r^2\, dr + \frac{2\pi}{9v^2} \int_0^\infty [6\Phi(r) r^3 - \Phi'(r) r^4] \frac{\partial g}{\partial r}\, dr. \tag{11}$$

Можно показать [16], что

$$\frac{\partial g}{\partial r} = -\frac{3v}{r} \cdot \frac{\delta g_\infty}{\delta v},$$

где δg_∞ описывает афинное преобразование $g(r)$ вследствие одновременного изменения всех межионных расстояний.

В жидких металлах вследствие очень больших размеров ионов при малом среднем объеме на частицу радиальная функция распределения, по-видимому, не очень чувствительна к изменениям объема, во всяком случае у металлов, обладающих плотноупакованной структурой. В работе [17] были рассчитаны вязкость и коэффициент поверхностного натяжения в предположении, что $g(r) \equiv 1$; наличие же предпочтительных расстояний между ионами полностью относилось к осциллирующему характеру потенциала парного взаимодействия. Отклонения полученных значений от результатов точных расчетов, где для $g(r)$ использовались рентгеноскопические данные, не превышали 10%.

К. Фукс [18] рассчитал изменение энергии валентных электронов в меди при переходе от гранецентрированной решетки к объемоцентрированной. Она составила всего 0,001 *ev*. Таким образом, для многих расплавленных металлов, видимо, можно положить, что $\delta g_\infty / \delta v \cong 0$. Тогда для сжимаемости мы получаем простое соотношение:

$$\frac{1}{\beta_0} \approx \frac{4\pi}{v^2} \int_0^\infty \Phi(r) g(r) r^2\, dr = \frac{2U}{V}, \tag{12}$$

где U — потенциальная энергия грамматома металла, V — грамматомный объем системы. Отсюда скорость звука выражается так:

$$c = \sqrt{\frac{2U}{M}}, \tag{13}$$

где M — грамматомный вес.

Величина потенциальной энергии расплава может быть получена из данных по теплотам испарений, т. к. вклад кинетической энергии ионов в общую энергию жидкого металла весьма мал.

В табл. 2 приведены значения скорости звука в ряде жидких металлов, рассчитанные по формуле (13). Для сравнения там же представлены экс-

периментальные величины скорости из работ [10, 11]. Данные по теплотам испарений заимствованы из работы [12].

Для большинства металлов оценки по формуле (13) хорошо согласуются с экспериментальными результатами; отклонения не превышают 10%. Заметные отклонения от опытных значений наблюдаются лишь для жидких цинка и кадмия. По-видимому, это говорит о том, что для этих расплавов функция радиального распределения существенным образом зависит от удельного объема.

Таблица 2

Металл	Cu	Ag	Zn	Cd	Ga	Tl	Bi	Sb	In	Sn
$c_{расч}$, *м/сек*	3450	2550	1980	1610	3020	1400	1430	1900	2260	2430
$c_{эксп}$, *м/сек*	3450	2710	2850	2256	2872	1660	1674	1904	2315	2480

Цинк и кадмий, обладая четным числом валентных электронов, должны были бы быть изоляторами, однако вследствие, вероятно, имеющегося перекрытия их s-зоны с более высокими зонами, они обладают высокой электропроводностью. Следовательно, концентрация носителей тока и их характеристики должны быть весьма чувствительны к упаковке и соответственно к объему системы. Особенности в температурных зависимостях электропроводности и скорости звука в этих расплавах [11] подтверждают эту точку зрения. В металлах же, у которых характер взаимодействия между ионами и поведение электронов мало зависят от удельного объема, скорость звука достаточно хорошо описывается формулой (13).

Температурный коэффициент скорости звука для жидких металлов на основании формулы (13) равен

$$\frac{1}{c}\frac{dc}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{1}{U}C_p, \tag{14}$$

где C_p — грамматомная теплоемкость при постоянном давлении.

Изучение температурного хода скорости звука на основании формулы (14) затруднено из-за отсутствия данных о зависимости теплоемкости расплава от температуры. Однако оценочные расчеты показывают, что она дает несколько заниженные величины температурного коэффициента скорости звука. Так, для индия экспериментальное значение относительного температурного коэффициента скорости $1{,}16 \cdot 10^{-4}$ 1/*град*, рассчитанное по формуле (14) — $0{,}6 \cdot 10^{-4}$ 1/*град*. Аналогичные соотношения имеют место и для других металлов.

Это вполне понятно, так как изменение сжимаемости с температурой является результатом малых изменений во взаимодействии ионов, по сравнению с которым нельзя пренебрегать зависимостью корреляции в положении ионов от температуры.

В рамках формулы (13) можно формально получить скачок скорости звука ΔC при плавлении металла:

$$\Delta c = \frac{1}{2} c_ж \frac{\Delta U}{U}, \tag{15}$$

где $c_ж$ — скорость звука в жидком металле вблизи температуры плавления, ΔU — скрытая теплота плавления.

Согласно оценкам по формуле (15), величина Δc для большинства металлов составляет (1—3) % $c_ж$. По-видимому, это связано с тем, что возрастание сжимаемости при плавлении обусловлено как уменьшением энергии взаимодействия, так и появлением запаздывающей сжимаемости. Мы уже отмечали, что β_1 составляет примерно $(3 \div 4)$ % от общей сжимаемости. Оба эти фактора количественно полностью описывают экспериментально наблюдаемое уменьшение скорости звука при плавлении (табл. 1).

Недостатком изложенного подхода является тот факт, что скорость звука в расплаве выражается через интегральные макрохарактеристики жидкого металла. С помощью приведенных соотношений можно оценить скорость звука в расплавленном металле, ее температурный коэффициент, но нельзя выяснить в явном виде связь между упругими и структурными характеристиками расплава, а также влияние электронов проводимости на сжимаемость. Это, вероятно, можно выполнить в рамках статистической теории металла.

В заключение отметим, что используя выражение для потенциала парного взаимодействия в металле, данное в работе [17], можно выразить сжимаемость расплава через некоторые молекулярные характеристики:

$$\frac{1}{\beta_0} = \frac{4\pi}{v^2} \int_0^\infty A \left(\frac{r_0}{r}\right)^3 e^{-\alpha r} \cos 2k_F (r + \xi) g(r) r^2 dr. \qquad (16)$$

Здесь A — нормировочная константа, r_0 характеризует «непроницаемый» радиус иона, т. е. определяется распределением электронов внутри иона, а также силами взаимодействия; k_F — волновой вектор Ферми электронов; α и ξ — некоторые константы.

Практическое использование выражения (16) затруднительно, хотя и возможно. Расчеты, выполненные нами для жидкого свинца в предположении, что $g(r) \equiv 1$, дают правильный порядок величины для сжимаемости; значения констант, входящих в формулу (16), были заимствованы из работы [17], так же как и данные об r_0 и k_F. Понятно, что согласия с экспериментом лучшего, чем по порядку величины, от формулы (16) ожидать нельзя. Однако она позволяет качественно оценивать влияние различных структурных и электронных характеристик на скорость звука в расплавленных металлах.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. Л. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
2. O. Nomoto. Sound velocity in liquid in relation to the cell model theory. J. Phys. Soc. Jap., 1963, 18, 10, 1526—1551.
3. H. J. Seemann, F. K. Klein. Schallgeschwindigkeit und kompressibilital von Quecksilber und geschmolzenen Aluminium. Z. angew. Phys., 1965, 19, 4, 368—374.
4. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей, М., Изд-во АН СССР, 1945.
5. R. B. Gordon. Propagation of sound in liquid metals. The velocity of lead and tin. Acta Metal., 1959, 7, 1—7.
6. Л. А. Пронин, С. И. Филиппов. Состояние жидких металлов на основе акустических данных. Изв. вузов. ЧМ, 1963, 5, 10—18.
7. Д. Хартри. Расчеты атомных структур. М., ИЛ, 1960.
8. N. F. Mott. The theory of conductivity of liquid metals. Proc. Roy. Soc., 1934, ser. A, 146, 468.
9. K. H. Schramm. Daten zur Schallgeschwindigkeit in reinen Metallen. Zs. metallkunde, 1962, 53, 11, 729—736.
10. М. Б. Гитис, И. Г. Михайлов. Скорость звука и сжимаемость некоторых жидких металлов. Акуст. ж., 1965, 11, 4, 434—437.
11. М. Б. Гитис, И. Г. Михайлов. О связи скорости звука и электропроводности в жидких металлах. Акуст. ж., 1966, 12, 1, 17—22.
12. R. N. Lyon. Liquid-Metals Handbook. Washington, 1950.
13. В. В. Байдов, Л. Л. Кунин. Применение методов ультраакустики для исследования металлургических систем в жидком состоянии. Сб. «Теория металлургических процессов», М., Металлургиздат, 1965, 91—105.
14. И. З. Фишер. К молекулярной теории скорости звука в жидкостях. Акуст. ж., 1957, 3, 3, 206.
15. М. Б. Гитис, И. Г. Михайлов. Распространение звука в жидких металлах. Обзор. Акуст. ж., 1966, 12, 2, 145—159.
16. В. П. Романов, В. А. Соловьев. О равновесной и неравновесной сжимаемости жидкости. Укр. физ. ж., 1967, 12, 1, 129—133.
17. M. D. Johnson, P. Hutchinson, N. H. March. Ion-ion oscillatory in liquid metals. Proc. Roy. Soc., 1964, 282, 1389, 283—302.
18. K. Fuchs. A quantum mechanical investigation of the cohesive forces of metallic copper. Proc. Roy. Soc., 1935, 151, 874, 585—602.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию 3 июля 1966 г.