

Sb 和 Bi 熔体的密度变化

耿浩然^① 孙春静^② 王 瑞^① 亓效刚^② 张 宁^①

(① 济南大学材料科学与工程学院, 济南 250022; ② 山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061.)

E-mail: mse_genghr@ujn.edu.cn

摘要 采用改进的阿基米德方法对Sb熔体和Bi熔体的密度值进行了测定分析. 试验结果表明, Sb熔体的密度值随温度的升高呈线性降低趋势, 而Bi熔体的密度值随着温度的升高先升高, 后下降, 在高出熔点约 39°C(310°C左右)时其密度出现最大值 9.9895 g/cm³, 在高于 310°C以后的温度区域, 熔体密度与温度的关系可以用公式 $\rho = 10.3312 - 1.18 \times 10^{-3}T$ 来表示. 从熔体结构变化的角度, 对试验结果进行了分析讨论.

关键词 密度 Sb和Bi熔体 液态结构

液态作为物质存在的一种基本形态, 与固态、气态相比, 液态具有特殊的结构、性质和变化规律. 熔体是晶体和非晶体固态材料的母体, 因此对金属熔体的结构及物理性质的研究显得十分重要^[1].

密度是熔体性质的最基本参数, 反映了物质致密的程度, 是结构变化敏感物理性质之一, 从微观上看, 密度反映了平均每个原子所占有的空间体积^[2]. 研究表明, 金属熔体的密度变化直接影响熔体的对流和成分均匀化程度, 是反映液态金属及其合金性质和行为的最基本的独立变量, 是描述径向分布函数不可或缺的参数. 目前, 人们对材料液态密度的测量已经进行了一些研究^[3,4], 其中包括液态金属和合金^[5]. 但是, 由于很多金属和合金的熔体处于高温, 样品易发生氧化反应, 熔体性质对杂质的含量较敏感而受到试验设备和条件的限制, 所以, 获得系统、精确的密度值还存在较大的技术困难.

Sb 和 Bi 是重要的工程材料和添加元素, Sb 为半金属, 其物理化学性质处在金属和半导体之间. Bi 熔体具有热缩冷胀的反常现象. 目前, 对于 Bi 热缩冷胀的温度范围尚不清楚, Sb 和 Bi 熔体的密度-温度之间的关系有待确认. 本文采用改进的阿基米德方法对纯 Sb 和 Bi 熔体密度-温度的特性进行了试验研究, 并对试验结果进行了分析讨论.

1 实验条件及方法

本实验所用的仪器为改造的 HGWX-B 型高温熔体物性测量仪. 测量熔体密度采用阿基米德原理, 即

熔体的密度是通过用悬丝系挂的浸入熔体的沉锤所受的浮力计算得到的. 然而高温热对流和熔体表面张力会对实验结果造成较大的误差. 本试验采用了双球法^[6], 示意图如图 1, 可以有效地消除熔体表面张力对原始方法——单球(锤)的影响, 可获得较可靠的密度值. 小锤材料采用不与熔体Sb和Bi反应的石墨材料. 由于石墨的密度比试样的密度低得多, 为了使整个小锤能够完全浸入熔体中, 在小锤上面加了钼配重杆.

把纯度为 99.9%以上的高纯 Sb 和纯度为 99.9%以上的高纯 Bi 分别放在石墨坩埚中, 置于电阻炉升

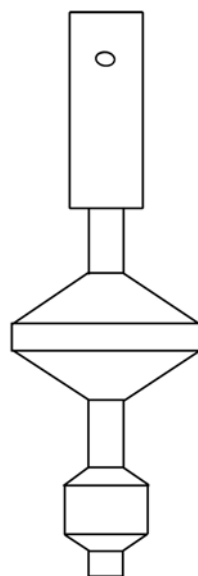


图1 双球示意图

温至熔点以上 200℃后保温半小时,待 Sb 和 Bi 全部熔化后,搅拌均匀,然后浇注至预热的金属型中,得到所需试样的毛坯.将毛坯加工制成所需大小,置于 HGWX-B 型高温熔体物性测量仪的石墨坩埚里进行密度测量.为了防止对流的发生,坩埚所放位置应该满足上面熔体比下端熔体温度稍有偏高.为了防止 Sb 和 Bi 熔体高温易挥发和氧化,实验采用 Ar 气体保护.

其实验过程如下:系统抽真空至 10^{-2} Pa 时,充 Ar 气进行气体保护,当压力表略显正压时,开始升温.温度达到所需温度时,保温 6 h,以保证熔体完全熔化且成分均匀,然后进行密度测定试验,在熔点附近,每 10℃测量一组密度值,并且每 30℃测量 1 组密度值,每个温度点保温 2 h,每组测量 3 个密度值,取其平均值作为该温度下的密度值.

2 结果及分析

熔体密度的经典经验公式^[7]为

$$\rho = \rho_m + \lambda(T - T_m), \quad (1)$$

其中 ρ_m 是熔点处的密度, λ 是与试验材料和温度有关的常数, T_m 是该材料的熔点温度.可见,密度与温度成线性关系.

图 2 为 Sb 熔体密度随温度的变化曲线.如图 2,随着温度的升高, Sb 熔体的密度从 640℃时的 6.43 g/cm³减少到 920℃时的 6.266 g/cm³,密度与温度呈近似线性变化,符合直线关系:

$$\rho = 6.79244 - 5.75487 \times 10^{-4} T, \quad (2)$$

其相关度 R 为 0.9993. 根据(1)式可得

$$\rho = 6.48 - 8.3 \times 10^{-4} (T - 903.5), \quad (3)$$

(3)式中的 λ 值与文献[7]中的结果基本吻合.由(3)式计算 Sb 熔点处的密度值为 6.48 g/cm³,与文献[7]的 6.4925 g/cm³非常接近,相对误差仅为 0.19%. 本试验与国内外文献测试的 Sb 熔体的密度对比结果见图 3.从图 3 中可以看出,所有测试的密度值都是随温度的升高而下降,但下降幅度,即斜率有所不同.不同实验者得出不同的实验结果,其原因可能是由于测量仪器、测量方法或者实验气氛不同造成的.由图 3 还可以看出,本文与文献[8]的试验结果很接近,其数据占据各文献数据的中间位置,说明本实验结果是比较可靠的.

由图 2 的 Sb 熔体的密度-温度图可以计算出,此温度区间内熔体密度的温度系数为 $-d\rho/dT = 5.75487 \times$

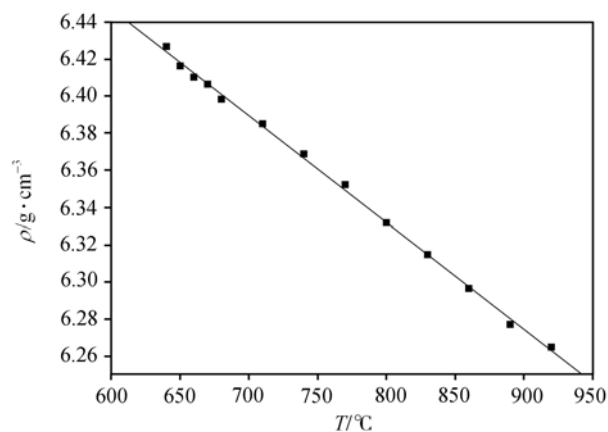


图 2 Sb 熔体的密度-温度关系

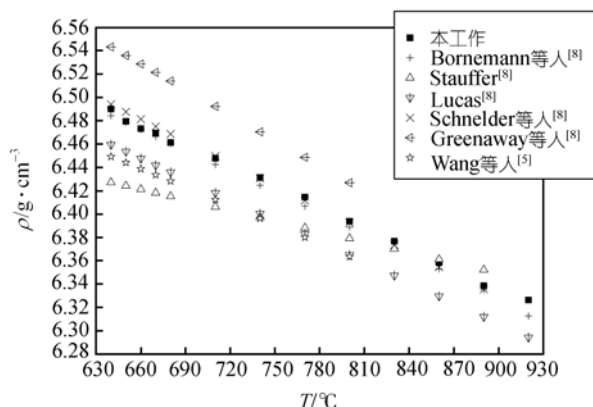


图 3 本工作与其他文献测定的 Sb 熔体密度的对比

10^{-4} . 平均体积膨胀系数^[9,10]为

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}, \quad (4)$$

Sb 熔体在实验温度区间的 β 随温度变化的关系如图 4, 可以看出, Sb 熔体的热膨胀系数随温度升高连续且线性增大.

图 5 为 Bi 熔体密度随温度的变化曲线.可以看出,其密度变化较复杂.从熔点到大约 310℃的温度区间,密度随着温度的升高而增加,在 310℃时密度出现最大值 9.9895 g/cm³,此温度区域,熔体密度与温度之间的关系可以表示为

$$\rho = 9.44903 + 1.73 \times 10^{-3} T, \quad (5)$$

温度系数为 -1.73×10^{-3} g/(cm³·K). 由此可计算出 Bi 熔体熔点处的密度为 9.918 g/cm³,与文献[7]的 10.05 g/cm³值相对误差为 1.3%. 高于 310℃的温度区域,熔体密度与温度之间的关系可以表示为

$$\rho = 10.3312 - 1.18 \times 10^{-3} T, \quad (6)$$

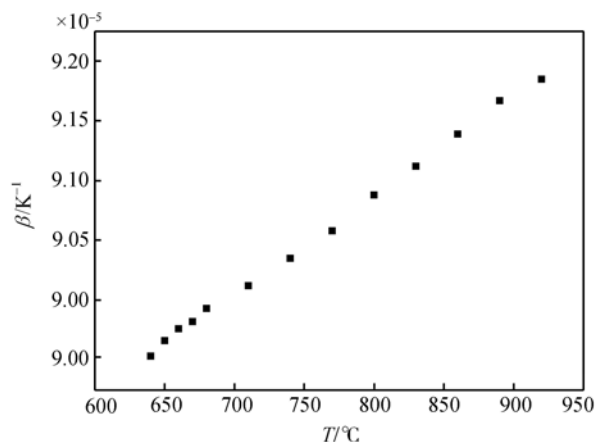


图4 Sb 熔体的热膨胀系数-温度关系

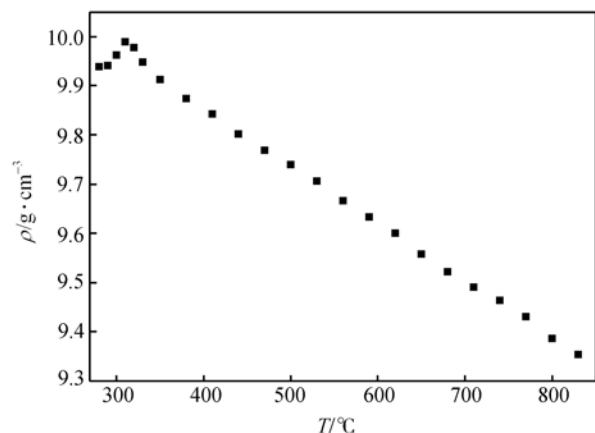


图5 Bi 熔体密度-温度关系

温度系数为 $1.18 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{K})$ 。

由 X 射线衍射对金属的径向分布密度函数的测定表明,液体中原子间的平均距离比固体中略大;液体中原子的配位数比密排结构晶体的配位数减小,通常在 8~11 的范围内。上述两点均导致熔化时体积的增加,但对非密排结构的晶体如 Sb, Bi, Ga, Ge 等,其液态时的配位数反而增大,故熔化时体积收缩。

理论模拟和实验结果证实,在接近熔点温度,液态Sb结构因子第一主峰的右侧存在一附加峰^[11~13],这意味着在接近熔点温度范围内液态Sb中存在部分有序结构,因此, Sb在开始熔化后一段温度内,结构的变化较为平缓。Sb熔体的密度随温度升高成线性变化、未出现异常现象是由于熔体升温过程中配位数变化不明显,而原子平均距离随温度升高而增大的作用占了主导地位。

Bi 熔体在熔点附近密度值随温度升高而变大,即出现了热缩冷胀的反常现象。但这种现象只存在于

熔点以上大约 39°C 范围内,其后,密度随温度的升高呈下降趋势。其机理可以解释为:固体半金属 Bi 具有复杂的晶体结构,同时具有两种键型:金属键和半金属键(共价键),共价键有明显的方向性和饱和性,不像金属那样紧密堆积,故原子不可能紧密的排列^[14]。当固体Bi转变为熔体时,随着温度升高,熔体中原子吸收的能量足以克服能量势垒时,共价键被破坏,发生半金属键向金属键的转变,熔体的原子集团大小及形态也会随之发生变化,具有短程有序结构的原子集团重新组合,出现紧密的原子排列,表现为密度值随温度的升高而增加。随着温度的继续上升,半金属键向金属键转变基本完成,而由于原子距离随温度升高而增大这一物理性质的作用,熔体密度表现为下降趋势。可以认为, Bi熔体在熔点至过热约 39°C 的温度区内,上述配位数的变化占主导作用。在不同温度阶段,可能存在熔体原子集团大小和形式的变化、不同键型之间的转化以及其原子间距的变化,但其变化大小、程度有所不同,在不同的阶段,各因素对熔体密度变化的贡献程度不同,故表现出原子密度随温度的变化有所不同,呈现出密度-温度曲线不同的走向。对Bi熔体黏度的研究结果显示,其黏度-温度的关系也出现了非连续变化^[15],从而也反映出Bi熔体结构存在着突变。

通常认为液态结构的变化表现在以下两个方面:一是液态短程有序配位参数的变化(配位数, 配位距离);二是液态结构中某些原子结合的破坏和新的结合。均匀熔体液态结构的变化只表现在第一个方面,而非均匀熔体的液态结构的变化包括以上两个方面。

3 结论

(i) 纯Bi熔体的密度随温度的升高密度值先升高后下降,在熔点以上附近温度出现异常变化。高出熔点约 39°C 即温度在 310°C 左右,密度呈现最大值为 $9.9895 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。在高于 310°C 以上温度区域,熔体密度-温度关系可以用公式 $\rho = 10.3312 - 1.18 \times 10^{-3} T$ 来表示,密度的温度系数为 $1.18 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{K})$ 。

(ii) 纯Sb熔体的密度随温度的升高单调下降。密度-温度关系符合 $\rho = 6.8590 - 5.8105 \times 10^{-4} T$ 的关系式,亦可表示为 $\rho = 6.48 - 8.3 \times 10^{-4} (T - 903.5)$,与文献的数据吻合。熔体密度的温度系数为 $5.8105 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{K})$ 。

参 考 文 献

- 1 王强,陆坤权,李言祥. 液态纯锑电阻率随温度的反常变化. 科

- 学通报, 2001, 46(12): 990—992
- 2 黄新明. 硅熔体的密度、表面张力和粘度. 物理, 1997, 26(1): 37—42
- 3 Shigeyuki K, Kazutaka T. A review of measurement of thermophysical properties of silicon melt. *J Crystal Growth*, 1997, 180: 323—333[DOI]
- 4 Huang X M, Zhao Y Q, Lu K Q, et al. Density, surface tension and viscosity of BaB_2O_4 melt. *J Crystal Growth*, 1996, 165: 413—420[DOI]
- 5 Wang L W, Wang Q, Xian A P, et al. Precise measurement of the density of liquid Bi, Sn, Pb and Sb. *J Phys Condens Matter*, 2003, 15: 777—783[DOI]
- 6 Sasaki H, Tokizaki E, Terashima K, et al. Density measurement of molten silicon by an improved Archimedian method. *J Crystal Growth*, 1994, 139: 225—230[DOI]
- 7 Iida T. *The Physical Properties of Liquid Metals*. Oxford: Clarendon Press, 1993. 70—71
- 8 Robert C W. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Florida: CRC Press, 1985. B215—B223
- 9 Sasaki H, Anzai Y, Huang X M, et al. Surface tension variation of molten silicon measured by the ring method. *Jpn J Appl Phys*, 1995, 34: 414—418[DOI]
- 10 Mario L, Taketoshi H, Minoru E, et al. Measurement of the density and the thermal expansion coefficient of molten silicon using electromagnetic levitation. *J Crystal Growth*, 1998, 186: 550—556[DOI]
- 11 Waseda Y. *The Structure of Non-Crystalline Materials-Liquid and Amorphous Solids*. New York: McGraw-Hill, 1980. 54—263
- 12 Bichara C, Pellegatti A, Gaspard J P. Properties of liquid group-V elements: A numerical tight-binding simulation. *Phys Rev B*, 1993, 47: 5002—5007[DOI]
- 13 North D M, Enderby J E, Egelstaff P A. The structure factor for liquid metals II. Results for liquid Zn, Tl, Pb, Sn and Bi. *J Phys C Solid State Phys*, 1968, 1: 1075—1087
- 14 Wang L G. *Bismuth Metallurgy*. Beijing: Metallurgy Industrial Publishing House, 1985. 3—6
- 15 耿浩然, 郭忠全, 陈广利, 等. Bi 熔体粘滞性的非连续变化现象. *济南大学学报(自然科学版)*, 2005, 19(1): 92