

γ 射线吸收法测量液态金属 In 的密度*

王连文 洗爱平

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

邵涵如

(中国科学院高能物理研究所核分析实验室, 北京 100039)

摘要 采用 γ 射线吸收法测定了固态及液态条件下纯金属 In 的密度, 以及密度随温度的变化. 实验结果表明, γ 射线吸收法所得的数据比较稳定, 加热和冷却过程结果重复性好. 最高测量温度为 800 °C. 对液态 In 的密度数据进行了拟合, 并与文献值做了比较. 在温区 $T_m \leq T \leq 800$ °C, 液态 In 密度与温度的关系为: $\rho_{\text{In}}(T) = 7.215 - 10.7 \times 10^{-4}T + 2.94 \times 10^{-7}T^2$; 在熔点处, 纯 In 熔体的密度为 $\rho_m = 7.055 \text{ g/cm}^3$.

关键词 γ 射线吸收法, 液态 In, 密度, 热膨胀

中图法分类号 TG113.22

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)06-0643-04

DENSITY MEASUREMENT OF LIQUID INDIUM USING γ -RAY ATTENUATION METHOD

WANG Lianwen, XIAN Aiping

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

SHAO Hanru

Nuclear Analysis Technique Laboratory, Institute of High-Energy Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039

Correspondent: XIAN Aiping, professor, Tel: (024)23971701, Fax: (024)23971701,

E-mail: ap.xian@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.59981005)

Manuscript received 2003-05-26, in revised form 2003-08-13

ABSTRACT By means of γ -ray attenuation method, the density of pure In and its relationship with temperature were measured in both solid and liquid states. The results show that the density data of pure In obtained by this method have a good repeatability within heating run and cooling run each other. The temperature dependence of the density of liquid In is $\rho_{\text{In}}(T) = 7.215 - 10.7 \times 10^{-4}T + 2.94 \times 10^{-7}T^2$, $T_m \leq T \leq 800$ °C. At melting point the density of In melt is $\rho_m = 7.055 \text{ g/cm}^3$.

KEY WORDS γ -ray attenuation method, liquid indium, density, thermal expansion

液态金属是现代金属材料加工和凝聚态物理广泛涉及的研究领域, 如铸造, 冶金, 晶体生长, 玻璃转变等. 液态金属的物理性质及结构随化学成分、温度和压力的变化规律是被关注的问题, 其中密度是液态金属的一个最基本的物理性质. 精确测量液态金属的密度无论是对金属材料的热加工工艺(铸造, 冶炼等)控制, 还是对液态金属本身物理性质研究及液态金属结构因子的计算都具有重要的意义. 随着科学技术的发展, 对这方面的数据的需求

日益迫切^[1].

与其它液体密度测量技术不同, 液态金属的熔点较高, 密度测量一般要求高温下进行, 由此引起一系列技术问题, 如金属样品的氧化、挥发、反应等, 使得对于液态金属的密度研究相对比较困难, 与固态金属相比, 液态金属密度方面工作文献报道较少, 且文献报道的数据点比较分散, 不同实验室以及不同研究人员报道的结果相互之间差别较大. 比如对液态纯 Fe 在熔点处的密度值, 不同文献的数据之间的差别最大约有 4%. 并且这些数据也大多是在 1970 年以前报道的, 最近 20 年来这方面的工作并不多见^[1-6].

测量液态金属密度的方法有浮力法, 密度计法, 膨胀计法, 最大气泡压力法, 压力计法, 座滴法和 γ 射线吸收

* 国家自然科学基金资助项目 59981005

收到初稿日期: 2003-05-26, 收到修改稿日期: 2003-08-13

作者简介: 王连文, 男, 1977 年生, 博士生

法等^[1]. 与其他方法相比, γ 射线吸收法测量液态金属密度具有一些独特的优点, 最主要的是可以有效避免高温表面氧化, 表面张力和界面反应等的干扰, 而且可以进行密度随时间和温度变化的连续测量, 因此受到研究者的重视^[7-13]. 本工作尝试采用 γ 射线吸收法在一个比较宽的温度范围之内(从In的熔点到800℃)测定了液态In的密度.

1 实验原理及密度的标定

实验原理如图1所示. 当一束 γ 射线与物质相遇时, γ 射线与物质中的电子产生相互作用而被部分吸收, 这种相互作用主要有光电效应, Compton散射和电子对效应等. γ 射线透过物质后, 它的强度因物质吸收而减弱, 并遵从以下关系^[14]

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu_m \rho l) \quad (1)$$

其中, I 为样品后方探测到的 γ 射线的强度; I_0 为未放样品时探测到的 γ 射线的强度; μ_m 为吸收体的质量吸收系数; ρ 为吸收体的密度; l 为吸收体的厚度. 当放射源一定时, I_0 为一常数. 实验时将石英坩埚预先放入, 测量的 I_0 值包括了石英坩埚的吸收, 但忽略石英坩埚的厚度随温度变化的影响. 由式(1), 吸收体的密度可表示为

$$\rho = -\frac{1}{\mu_m l} \ln \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

考虑温度变化引起坩埚尺寸的变化后, 式中 l 与温度有关. $l(T) = l_0[1 + \alpha(T - T_0)]$, 其中 α 为坩埚材料的平均线膨胀系数, 式(2)改写为

$$\rho(T) = -\frac{1}{\mu_m l_0 [1 + \alpha(T - T_0)]} \ln \frac{I(T)}{I_0} \quad (3)$$

在 T_1, T_2 温度的密度比为

$$\frac{\rho(T_1)}{\rho(T_2)} = \frac{l(T_2) \ln[I(T_1)/I_0]}{l(T_1) \ln[I(T_2)/I_0]} \quad (4)$$

取 $T_1 = T_S$ (降温测量过程中得到的熔体凝固后的第一个测量温度点)作为参考态, 样品在 T_S 时的密度 ρ_S 由文献^[15]报道的样品室温密度和线性膨胀系数计算得出

$$\rho_S = \frac{\rho_0}{1 + \beta(T_S - T_0)} \quad (5)$$

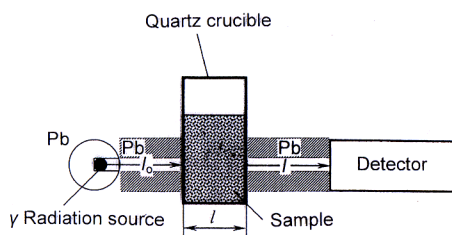


图1 实验原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of experiment principle

其中 β 为被测样品的体积膨胀系数, T_0 和 ρ_0 分别为室温和室温时的密度.

将 ρ_S 和 T_S 代入(4)式, 即可求得样品在 T_2 温度时的密度 $\rho(T_2)$ 为

$$\rho(T_2) = \frac{\rho(T_S)}{[1 + \alpha(T_2 - T_S)]} \frac{\ln[I(T_2)/I_0]}{\ln[I(T_S)/I_0]} \quad (6)$$

2 实验装置及实验过程

实验所用装置如图2, 3所示. 用 $44.4 \times 10^7 \text{ Bq}$ 的 ^{137}Cs 放射源产生直径10 mm的准直 γ 射线束, 经过一个铅准直器(内径约6 mm)准直后, 穿过水冷套和保温材料上预留的小孔(直径15 mm)照射到样品上. 纯In样品密封于厚约10 mm的方形石英坩埚内. γ 射线经样品吸收后, 穿过另一侧保温材料和水冷套上预留的小孔, 然后再经一个铅准直器(内径约7 mm)准直后, 被NaI(Tl)闪烁探测器探测. 探测器的输出信号经主放大器放大后输入多道脉冲幅度分析器, 最后在计算机屏幕上显示, 并进行数据处理, 得到样品在该温度下的吸收强度(计数率), 用于计算样品的密度数据. 在整个测量过程中, 计数率保持在 $10^4/\text{s}$ 数量级计数左右, 测量系统的死时间校正约为百分之几秒以内. 由于死时间的影响较小, 采用多道脉冲幅度分析器的“活时间”计时, 可自动准确校正死时间的影响.

实验从In的熔点到800℃进行了升温、降温 and 再升温三次测量. 先将In丝(纯度>99.9%)密封于厚约10 mm的方形石英坩埚内, 实验前将石英坩埚中的In丝

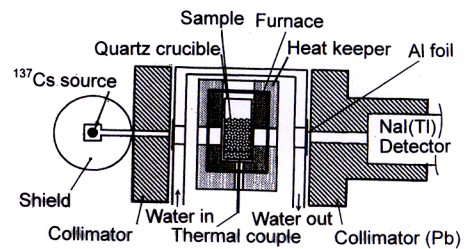


图2 实验设备示意图

Fig.2 Schematic diagram of the experimental apparatus

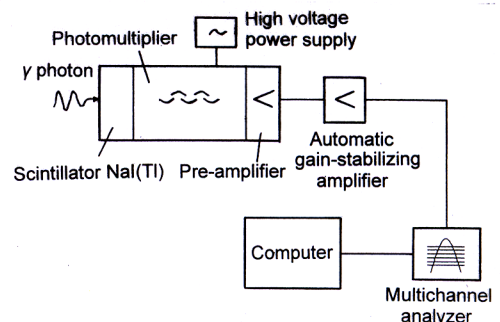


图3 探测及数据采集系统框图

Fig.3 Block diagram of γ -ray detection electronic system

熔化并缓慢冷却至室温, 以保证样品在厚度方向上充满整个坩埚. 装样品前将 I_0 测出, 然后装上样品升温测量. 约每隔 50 $^{\circ}\text{C}$ 测量一个数据点. 每到一个设定的温度点, 保温约 10 min 以使样品中的温度均匀, 然后进行计数. 为保证实验精度, 使放射性测量的标准统计偏差小于千分之一. 每次计数的活时间为 10 min, 每次测量的总计数约为 1.5×10^6 . 测量由计算机定时, 精度为 0.02 s. 在该温度计数完毕后, 升温到下一设定温度 (实验过程中升温、降温的速率均约为 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 保温然后进行下一个数据点的测量. 如此测量一直到 800 $^{\circ}\text{C}$ 后, 开始降温测量. 降温测量与升温测量类似, 在一个温度测完后, 降温到下一设定温度, 保温使样品中温度均匀然后进行测量. 降温测量到样品凝固, 又进行了一次升温测量. 据文献 [15] 取石英的平均线膨胀系数为 $\alpha = 5.5 \times 10^{-7}$, 取室温时纯金属 In 的密度为 7.310 g/cm^3 , 线膨胀系数为 32.1×10^{-6} , 根据 (5) 式求得样品在参考温度 $T_S = 150$ $^{\circ}\text{C}$ 时的密度为 $\rho_S = 7.222$ g/cm^3 , 最后根据 (6) 式计算得出纯金属 In 在不同温度的密度.

3 实验结果及讨论

图 4 给出了所测金属 In 在固态和液态时的密度及文献 [16—21] 报道值. 可以看出, 升温 and 降温以及两次升温测量的数据都在实验误差范围内很好地符合, 说明系统相当稳定. 在密度 - 温度曲线上能看到一个明显的密度突变点, 对应着样品的熔化, 该点对应的温度与样品的熔点对应很好, 说明系统的温度测量准确. 测得纯金属 In 在熔点 ($T_m = 156.6$ $^{\circ}\text{C}$) 处的密度为 $\rho_m = 7.055$ g/cm^3 , 与文献值符合较好. 在熔点处纯金属 In 熔化前的密度为 7.217 g/cm^3 , 熔化前后密度的减小为 $\Delta\rho(T_m) = 0.162$ g/cm^3 , 约为熔点时固体密度的 2.2%. 随着温度升高密度逐渐减小.

Williams 等 [16] 和 Schneider 等 [17] 分别对纯 In 固态和液态的密度进行了测量. 前者采用较为精确的膨胀计法 [1], 并在固态密度测量时使用邻苯二甲酸 (丁酯) (*n*-butyl phthalate) 做介质. 后者测量液态密度时使用了最大泡压法. 二人都给出了数据点, 如图 4 示. 二者的固态密度数据符合很好, 但液态密度值符合不好. 文献 [18, 19] 用直接 Archimedean 法测量了纯 In 液态的密度, 前者测量范围从熔点到 In 的沸点, 而后者只测到了 530 $^{\circ}\text{C}$. 二人都未给出数据点, 只给出了一个线性的公式, 如图 4 中的直线所示. 其结果在 400 $^{\circ}\text{C}$ 以下与本工作比略低, 而在 400—800 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内文献 [18] 的数据比本工作偏高. 这可能是由于直接 Archimedean 法测量高温熔体密度时, 对浮子本身热膨胀的修正不够而引起了在高温段获得的密度数据偏高. Crawley [20] 使用了铸造法测量纯

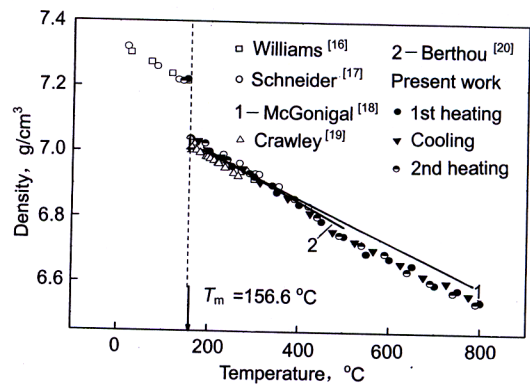


图 4 金属 In 固态及液态时的密度以及相关文献值

Fig.4 Densities of pure In in its solid and liquid states obtained by present work and other works

In 的密度, 虽然该方法的精度相对比较高 [1], 但他的数据却比所有的文献结果略低. McClelland 等 [21] 使用座滴法对纯 In 的密度进行了测量 (未超过 600 $^{\circ}\text{C}$), 但其测量精度较低, 只有 2% 左右, 故本文未在图中标出. 表 1 对以上纯 In 密度测量的文献及本工作进行了总结. 由图 4 和表 1 给出的结果对比来看, 本工作用 γ 射线吸收法测定的液态金属密度及其温度系数与文献报导的其它实验技术测定的结果一致性较好, 而且测量的温度范围也比较宽. 由于这种技术对液态金属的表面氧化, 润湿和界面反应等因素相对不太敏感, 因此更适合作为高温密度测量.

对本工作测量的数据点进行最小二乘法拟合后得到纯金属 In 液态时的密度为

$$\rho_{\text{In}}(T) = 7.215 - 10.7 \times 10^{-4}T + 2.94 \times 10^{-7}T^2$$

$$T_m \leq T \leq 800^{\circ}\text{C} \quad (7)$$

可知, 在所测量的温度范围内, 纯金属 In 液态的密度随温度的变化与线性经验公式略有偏离, 而是符合如式 (7) 所示的二次关系. 这种密度随温度的变化略偏离经验的线性关系, 与作者用 Archimedean 方法测得的纯金属 Sn, Pb, Bi 和 Sb 熔体密度随温度的变化相似 [22].

另外, 据文献 [1] 报道 “对于 Al, Ga 和 Sb 已有足够的证据表明, 它们在整个液相温区的膨胀系数也不是一个常数”. 这与通常人们认为的液态金属的密度随温度升高而线性的降低不一致. 那么, 围绕液态金属这种偏离线性的密度 - 温度关系, 有两个方面的问题: 其一, 它的普适性应当受到检验. 即是否所有液态金属的密度 - 温度关系都是这种非线性的关系. 其二, 这种非线性关系内在的原因是什么. 即是什么导致了液态金属这种非线性的热膨胀. 而这两点正是作者下一步的工作.

表 1 不同文献的纯金属 In 熔点处密度 ρ_m 、熔体密度的温度系数 A 及其采用的方法
 Table 1 The melting point density ρ_m , the temperature coefficient of melt density A , for pure In and measured method used in different references

| Reference | Method | Purity % | ρ_m g·cm ⁻³ | A g·cm ⁻³ ·°C ⁻¹ | Temp. Range °C | Note |
|-----------|---------------------------|-------------|--------------------------------|---------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| [16] | Dilatometer | 99.98 | 7.03 | 8.13 | 25—300 | Quartz dilatometer; Mercury calibrated, <i>n</i> -butyl phthalate was used for solid density measurement |
| [17] | Max bub press | — | 7.05 | 8.01 | 18—421 | Article in Germany |
| [18] | Archimedean | 99.97 | 7.02 | 6.80 | T_m —2013 | Mercury filled glass sinker Mo wire at low temperatures; Graphite sinker with a thin stem at high temperatures; Surface tension corrected. |
| [19] | Pycnometer | 99.999 | 7.016 | 8.36 | T_m —270 | Graphite pycnometer |
| [20] | Archimedean | 99.999 | 7.03 | 7.59 | T_m —532 | W sinker ~6.68 cm ³ , Sample volume ~45 cm ³ |
| [21] | Sessile drop | 99.99 | 7.05 | 7.76 | T_m —500 | Ta/Y ₂ O ₃ crucible; Vacuum; |
| [22] | γ -ray attenuation | 99.97 | 7.10 | Nonlinear | 25—800 | Quartz crucible; Sample sealed |

4 结论

(1) 建立了一套 γ 射线高温熔体密度仪. 系统性能稳定, 测温准确, 最高工作温度 800 °C.

(2) 在熔点到 800 °C 范围内用该实验装置测量了纯 In 液态的密度, 其与温度的关系为 $\rho_{In}(T) = 7.215 - 10.7 \times 10^{-4}T + 2.94 \times 10^{-7}T^2$, $T_m \leq T \leq 800$ °C, 偏离经验的线性公式. 在熔点处, 纯 In 熔体的密度为 $\rho_m = 7.055$ g/cm³. 在熔点处固态 In 的密度为 7.217 g/cm³, 熔化后 In 的密度降低 2.2%. 与已有文献报道的数据比较表明, 本工作温度测量范围宽, 获得的数据在低温 (<400 °C) 下与文献值较为一致, 高温下 (400—800 °C) 密度略低. 由于本方法实验中影响因素相对较少, 数据更为可信.

感谢中国科学院高能物理研究所核分析室魏龙研究员、杨巨华研究员、屈力博士以及中国科学院物理研究所陆坤权研究员对本工作的大力支持.

参考文献

- [1] Iida T, Guthrie R I L. *The Physical Properties of Liquid Metals*. New York: Clarendon Press, 1988: 47
- [2] Bian S M, Ma L M, Wang J T. *Acta Metall Sin*, 1986; 22(2): B90
(边茂恕, 马禄铭, 王景唐. 金属学报, 1986; 22(2): B90)
- [3] Zhou G Z, Cai W J, Hu J H. *J Univ Sci Technol Beijing*, 1991; 13(4.1): 380
(周国治, 蔡文娟, 胡建虹. 北京科技大学学报, 1991; 13(4.1): 380)
- [4] Chen X M, Wang Q, Lu K Q. *J Phys: Cond Matt*, 1999; 11: 10335
- [5] Han X J, Wang N, Wei B. *Philos Mag Lett*, 2002; 82(8): 451
- [6] Wang W M, Bian X F, Wang H R, Wang Z, Zhang L, Liu Z G. *J Mater Res*, 2001; 16: 3592
- [7] Doge G. *Z Naturforschg*, 1966; 21a: 266
- [8] Dillon I G, Levert F E, Loretan P A, Menon G U, Siddiqui F M, Tarng H J. *Nucl Technol*, 1973; 12: 307
- [9] Basin A S, Kolotov Y L, Stankus S V. *High Temp High Press*, 1979; 11: 465
- [10] Peggs I A. *Thermal Expansion 6*. New York: Plenum Press, 1978: 83
- [11] Drotning W D. *High Temp High Press*, 1981; 13: 441
- [12] Nasch P M, Steinemann S G. *Phys Chem Liq*, 1995; 29: 43
- [13] Smith P M, Elmer J W, Gallegos G F. *Scr Mater*, 1999; 40(8): 937
- [14] Fudan University, Tsinghua University, Peking University ed. *Experimental Technique in Nuclear Physics (2nd ed)*. Beijing: Nuclear Energy Press, 1985: 81
(复旦大学, 清华大学, 北京大学合编. 原子核物理实验方法 (第二版). 北京: 原子能出版社, 1985: 81)
- [15] Lide D R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics (78th ed)*. Chemical Rubber Company Press, 1998
- [16] Williams D D, Miller R R. *J Am Chem Soc*, 1950; 72: 3821
- [17] Schneider A, Heymer G. *Z Anorg Allg Chem*, 1956; 286: 97
- [18] McGonigal P J, Cahill J A, Kirshenbaum A D. *J Inorg Nucl Chem*, 1962; 24: 1012
- [19] Berthou P E, Tougas R. *Metall Trans*, 1970; 1: 2978
- [20] Crawley A F. *Trans AIME*, 1968; 242: 2237
- [21] McClelland M A, Sze J S. *Surf Sci*, 1995; 330(3): 313
- [22] Wang L W, Wang Q, Xian A P, Lu K Q. *J Phys Cond Matt*, 2003; 15: 777