

05.3

Высокотемпературная фазовая диаграмма хлорида натрия

© А.П. Савинцев, Ю.О. Гавашели

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик, Россия
E-mail: pnr@kbsu.ru

Поступило в Редакцию 20 июня 2011 г.

Рассчитана критическая точка хлорида натрия. Построена высокотемпературная фазовая диаграмма хлорида натрия. Построение выполнено с учетом структурного фазового полиморфного перехода В1–В2, который имеет место в кристалле хлорида натрия.

Анализ теплофизических процессов, возникающих при облучении вещества ультракороткими лазерными импульсами, проводится с использованием высокотемпературных фазовых диаграмм. Подобным образом рассмотрено, например, воздействие фемтосекундных лазерных импульсов на алюминий и золото [1,2].

В наших опытах было изучено воздействие фемтосекундных лазерных импульсов на ионные кристаллы [3]. Для последующего анализа быстропротекающих тепловых процессов, необходимо опираться на высокотемпературные фазовые диаграммы ионных кристаллов. Поэтому в данной работе ставилась задача построить на основе собранных данных фазовую диаграмму хлорида натрия в широком интервале температур.

Физические характеристики и тепловые параметры различных фаз хлорида натрия определялись согласно данным, указанным в [4–6]. В качестве опорных точек использовались, например, плотность кристаллов при нормальном атмосферном давлении $\rho_s = 2165 \text{ kg/m}^3$ [4] и плотность жидкого хлорида натрия при температуре плавления при нормальном атмосферном давлении $\rho_l = 1516 \text{ kg/m}^3$ [6].

Для построения фазовой диаграммы необходима информация о критических параметрах исследуемого материала: T_c — критической температуре, p_c — критическом давлении, $V_{\mu c}$ — критическом молярном объеме и ρ_c — критической плотности. При этом: $\rho_c = \mu/V_{\mu c}$, где μ — молярная (атомная) масса вещества.

В литературе приводятся данные по критическим параметрам ряда металлов и некоторых соединений [4,7], однако отсутствуют сведения о критических параметрах хлорида натрия.

Для определения критических параметров исследуемой соли в данной работе в первом приближении использовался расчет по методу Лидерсена [8]. Более точно величины критических параметров в первом приближении определялись с учетом известного критерия, согласно которому для одного моля (кмоль) вещества [9]

$$\frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Для построения бинадали и спинодали [10] на фазовой диаграмме проводился анализ решений уравнения Ван-дер-Ваальса [11] (определялось, в частности, ρ_{bn} — положение бинадали) для ряда выбранных температур.

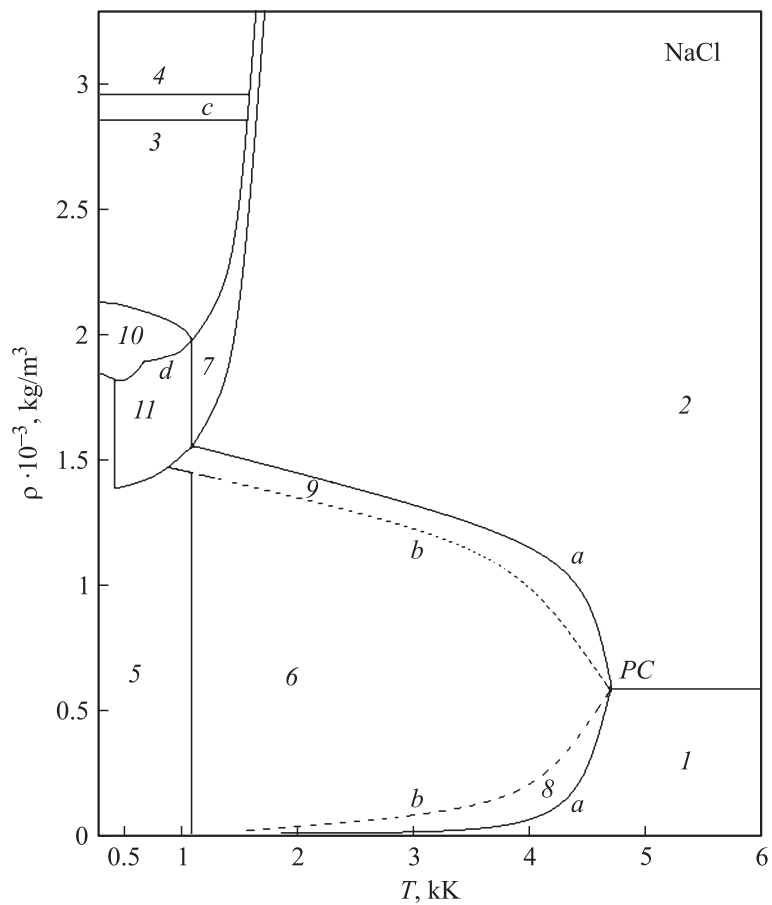
При этом в случае использования набора критических параметров первого приближения для $p = 10.1325$ кПа и $T = 1489$ К расчет дает $(\rho_{bn})_1 = 2110$ кг/м³ — выше, чем ρ_l , что не соответствует действительности.

Однако расчет по методу Лидерсена допускает наличие интервала критических параметров [8]. В соответствии с этим проводилось варьирование значений первого приближения. Выяснилось, что для исправления возникшей ситуации, когда $(\rho_{bn})_1 > \rho_l$, достаточно перейти в более высокотемпературную область (как, например, сделано в [7]) так, чтобы по-прежнему выполнялось условие (1). С учетом этого были получены следующие значения критических параметров:

$$\begin{aligned} T_c &= 4700 \text{ К}, & p_c &= 136 \text{ МПа}, \\ V_{\mu c} &= 0.108 \text{ м}^3/\text{кмоль}, & \rho_c &= 540 \text{ кг/м}^3. \end{aligned} \quad (2)$$

Расчет для $T = 1489$ К по набору критических параметров (2) дает $(\rho_{bn})_2 = 1470$ кг/м³, что значительно ближе к реальности, поскольку $(\rho_{bn})_2 < \rho_l$.

Значения критических параметров (2) находятся в той же области, что и критические параметры других материалов, приведенные, например, в [7].



Фазовая диаграмма хлорида натрия: области стабильного состояния (гомогенная система): 1 — газ, 2 — жидкость; 3 — фаза В1 кристалла, 4 — фаза В2 кристалла; области стабильного состояния (гетерогенная система): 5 — твердое тело и газ, 6 — жидкость и газ, 7 — твердое тело и жидкость; метастабильные состояния: 8 — переохлажденный газ, 9 — перегретая жидкость, 10 — твердое тело, 11 — твердое тело и жидкость; границы фаз: *a* — бинодаль, *b* — спинопаль; *c* — область перехода В1-В2; *d* — предел текучести; *PC* — критическая точка.

В соответствии с физическими характеристиками, тепловыми параметрами различных фаз и полученными данными по критической точке, бинадали и спинодали была построена высокотемпературная фазовая диаграмма хлорида натрия (см. рисунок).

Дадим два пояснения к представленной фазовой диаграмме.

1. При давлении единицы-десятки GPa в ионных кристаллах может проходить структурный фазовый полиморфный переход В1–В2 [12], который тоже должен быть отражен на фазовой диаграмме соединения [13]. Согласно проведенным нами расчетам [12], у массивных образцов хлорида натрия давления перехода В1–В2 составляет 13.8 GPa.

Высокое давление приводит к сжатию среды и увеличению плотности материала до ρ_d . Согласно [5], у ионных кристаллов относительное изменение объема $\Delta V/V_0$ определяется приложенным давлением p :

$$p = -K \frac{\Delta V}{V_0},$$

где K — модуль всестороннего сжатия. Отметим, что $\Delta V/V_0$ и K зависят от p [14].

После преобразования можно получить

$$\rho_d = \frac{\rho_s}{1 - \Delta V/V_0}.$$

Для хлорида натрия с учетом табличных данных [14] при $\rho = 13.8$ GPa на границе перехода В1–В2 $K = 56.5$ GPa, $\Delta V/V_0 = 0.244$, а $\rho_d = 2865$ kg/m³.

Когда в среде происходит переход В1–В2, меняется тип решетки и возникает скачок ρ_d . Согласно данным [14] и нашим расчетам, возникшая после структурного перехода В2 фаза хлорида натрия имеет плотность 2960 kg/m³.

С ростом температуры плотность хлорида натрия снижается, однако давление перехода В1–В2 растет [15], так что в целом плотность кристалла в области перехода В1–В2 не зависит от температуры. Поэтому на фазовой диаграмме хлорида натрия область данного полиморфного фазового перехода ограничена прямыми, параллельными оси температур, вплоть до кривой плавления (рисунок, *с*).

2. Снижение плотности твердотельных образцов возникает, например, при растяжении кристаллов вплоть до предела текучести. При этом

у хлорида натрия наблюдается [14] немонотонное снижение предела текучести с ростом температуры, что находит отражение на фазовой диаграмме (рисунок, *d*).

Таким образом, в данной работе: 1) определена критическая точка хлорида натрия, 2) построена высокотемпературная фазовая диаграмма хлорида натрия, 3) на фазовой диаграмме отражен структурный фазовый переход В1–В2, проходящий в кристалле хлорида натрия при высоких давлениях, и другие особенности данного соединения.

Список литературы

- [1] Povarnitsyn V.E., Khishchtnko K.V., Levashov P.R. // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 5120–5124.
- [2] Povarnitsyn V.E., Itina T.E., Khishchtnko K.V. et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 195002–195003.
- [3] Савинцев А.П. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 3. С. 66–69.
- [4] *Таблицы физических величин* / Под ред. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
- [5] Воробьев А.А. Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков. Кн. 1. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1960. 231 с.
- [6] Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. 280 с.
- [7] Канель Г.И., Разоренов С.А., Уткин А.В., Фортвов В.Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: Янус-К, 1996. 408 с.
- [8] Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
- [9] Гершензон Е.М., Малов Н.Н., Мансуров А.Н., Эткин В.С. Молекулярная физика. М.: Просвещение, 1982. 207 с.
- [10] Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1972. 312 с.
- [11] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Физматлит, 2002. 616 с.
- [12] Карпенко С.В., Савинцев А.П., Темроков А.И. // Доклады РАН. 2006. Т. 411. № 6. С. 762–765.
- [13] Полотняк С.Б. // Сверхтвердые материалы. 2008. № 3. С. 31–45.
- [14] Воробьев А.А. Механические и тепловые свойства щелочно-галогидных монокристаллов. М.: Высш. школа, 1968. 272 с.
- [15] Винокуровский Д.Л., Карпенко С.В., Кяров А.Х., Темроков А.И. // Доклады РАН. 2001. Т. 381. № 6. С. 756–759.