

УДК 536.413: 536.42: 538.911

## **Плотность и тепловое расширение самария в широком интервале температур\***

**Ю.М. Козловский, С.В. Станкус**

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

E-mail: kozlovskii.yurii@gmail.com

Представлены результаты дилатометрического исследования термического коэффициента линейного расширения поликристаллического самария в интервале температур 110–1050 К. Получены температурные зависимости и рассчитаны справочные таблицы рекомендуемых значений термических свойств для интервала 110–1900 К его твердого и жидкого состояний. Установлен характер изменения термического коэффициента линейного расширения в областях фазовых превращений первого и второго родов. Определены критические индексы термического коэффициента линейного расширения в точке Нееля.

**Ключевые слова:** термический коэффициент линейного расширения, плотность, самарий, высокие и низкие температуры, непрерывный фазовый переход, полиморфное превращение, критический индекс, точка Нееля.

### **Введение**

Самарий, входящий в группу легких редкоземельных металлов, в твердом состоянии претерпевает ряд структурных и магнитных превращений [1–6]. Однако число работ, посвященных исследованию теплового расширения самария, достаточно мало. Численные данные по плотности ( $\rho$ ) и термическому коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) в широком интервале температур были получены только в работах [7, 8], где измерения выполнялись гамма-методом. Несмотря на то, что этот метод позволяет получать точные данные по изменению плотности как в твердом, так и в жидком состояниях, его чувствительность недостаточна для установления незначительных изменений в коэффициентах теплового расширения [9]. В справочных изданиях [5, 10] приведены значения ТКЛР только при комнатной температуре, а в [1, 11] результаты измерений в области точки Нееля представлены в виде графиков небольшого размера. Также в графическом виде приведены результаты измерений параметров решетки самария в диапазонах температур 70–950 К [6] и 293–710 К [12], из которых рассчитать термический коэффициент линейного расширения не представляется возможным.

Цель настоящей работы — устранение существующего пробела в численных данных по ТКЛР самария в широком интервале температур, включая области магнитного и структурного фазовых превращений.

---

\* Исследования выполнены в рамках государственного задания ИТ СО РАН (АААА-А17-117022850029-9).

### Методика и экспериментальная техника

Тепловое расширение самария исследовалось dilatометрическим методом на установке DIL-402C (NETZSCH). Удлинение регистрировалось индуктивным датчиком перемещения (LVDT) с разрешением до 0,125 нм, а температура — термопарой (тип S или E в зависимости от температурного интервала измерений). Скорость нагрева–охлаждения печи составляла 0,5 или 2 К/мин. Регистрация температуры и удлинения проводилась каждые две секунды, что позволяло получать данные с шагом около 0,017 или 0,07 К. Измерения выполнялись в атмосфере гелия (99,995 об. %). Методика проведения экспериментов и обработки результатов детально описывалась в работе [13]. Апробация установки выполнялась в идентичных условиях с образцом высокочистого алюминия (99,99 мас. %). Результаты показали, что отличие полученных и справочных данных [14] не превышает 3 %.

### Результаты измерений и их обсуждение

Эксперименты выполнялись на двух образцах поликристаллического самария, изготовленных из одного слитка, полученного дистилляцией металла чистотой 99,94 мас. %. Образцы предварительно торцевались с соблюдением плоскопараллельности относительно друг друга на установке SGM-402/15 (NETZSCH).

Измерения проводились в два этапа. На первом этапе было проведено шесть циклов нагрева–охлаждения образца № 1 с кварцевым держателем в интервале температур 93–593 К. Образец № 2 исследовался при температурах от 293 до 1073 К с использованием держателя из спеченного корунда. Типичные результаты измерений приведены на рис. 1. Из-за сложного характера изменения ТКЛР самария при обработке первичных данных весь температурный интервал разбивался на достаточно большое число областей. Температуры границ областей определялись из условия равенства ТКЛР для смежных интервалов.

Первичные данные аппроксимировались методом наименьших квадратов полиномами:

$$\alpha(T) \cdot 10^6 = \sum_{i=0}^k A_i T^i, \quad (1)$$

где  $\alpha(T) = \frac{1}{L_{293}} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p$ ,  $\varepsilon(T) = (L(T) - L_{293}) / L_{293}$ ,  $L_{293}$  и  $L(T)$  — длина образца

при 293,15 К и  $T$  соответственно,  $\varepsilon$  — относительное удлинение образца,  $p$  — давление. Коэффициенты уравнения (1) приведены в табл. 1. Границы случайной погрешности аппроксимации (с доверительной вероятностью 95 %) для 1, 4–9 областей лежали в пре-

делах от  $5 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-1}$  в середине температурного интервала до  $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  на его краях.

В области магнитного фазового перехода обработка проводилась также с использованием скейлинговских зависимостей [15, 16]:

$$\alpha_{\text{mag}} = A |\tau|^a + B, \quad (2)$$

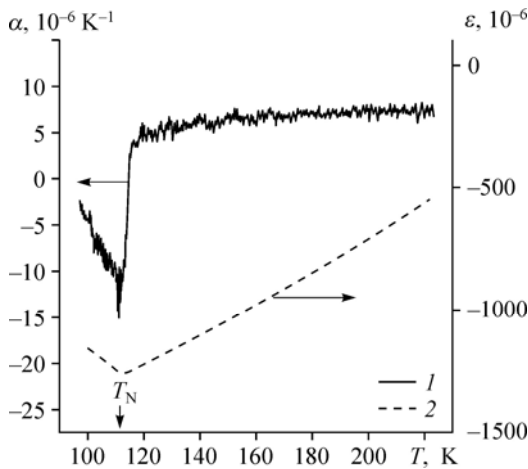


Рис. 1. Первичные данные по ТКЛР и относительному удлинению самария в области низких температур. 1 — ТКЛР, 2 — относительное удлинение.

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (1)						
№ обл.	Интервал, К	$A_0, K^{-1}$	$A_1, K^{-2}$	$A_2, K^{-3}$	$A_3, K^{-4}$	$A_4, K^{-5}$
1	98–109,427	33,17	–0,3994	–	–	–
2	109,427–109,7	832,41	–7,7033	–	–	–
3	109,7–112,084	–704,16	6,3037	–	–	–
4	112,084–118,45	–591,98	9,9379	$-4,1353 \cdot 10^{-2}$	–	–
5	118,45–291	–14,03	$31,7641 \cdot 10^{-2}$	$-1,826 \cdot 10^{-3}$	$4,7495 \cdot 10^{-6}$	$-4,588 \cdot 10^{-9}$
6	291–514	0,56	$5,9036 \cdot 10^{-2}$	$-1,7013 \cdot 10^{-4}$	$1,8578 \cdot 10^{-7}$	–
7	514–572	1864,29	–10,9413	$2,14814 \cdot 10^{-2}$	$1,40252 \cdot 10^{-5}$	–
8	572–950	9,998	$1,149 \cdot 10^{-2}$	$1,8023 \cdot 10^{-5}$	–	–
9	950–1050	–7,615	$2,35 \cdot 10^{-2}$	–	–	–
9*	950–1220	16,860	$1,326 \cdot 10^{-3}$	–	–	–
10*	1220–1360	22,86	$2,748 \cdot 10^{-3}$	–	–	–

\* коэффициенты получены с привлечением результатов работы [8]

где  $A, B$  — константы,  $a$  — критический индекс ТКЛР,  $\tau = (T - T_N)/T_N$ ,  $T_N$  — температура Нееля. Магнитная составляющая определялась как разница ТКЛР:

$$\alpha_{\text{mag}}(T) = \alpha(T) - \alpha_{\text{para}}(T), \quad (3)$$

а парамагнитный вклад  $\alpha_{\text{para}}(T)$  находился аппроксимацией экспериментальных данных парамагнитного состояния самария в интервале температур 200–402 К. Очевидно, что  $B = \alpha_{\text{mag}}(T_N)$ . Тогда, введя новую переменную  $Y_{\text{mag}} = \alpha_{\text{mag}} - \alpha_{\text{mag}}(T_N)$ , получим из (2):

$$\ln(Y_{\text{mag}}) = \ln(A) + a \ln(|\tau|). \quad (4)$$

Линейная аппроксимация данных в форме (4) позволяет определить значения критической амплитуды  $A$  и критического индекса  $a$ . Детальное описание подобной обработки представлено в работе [17]. Результаты показали (табл. 2), что значения критических индексов и амплитуд до и после точки Нееля совпадают в пределах суммарной погрешности расчетов. Никаких изломов на линейной аппроксимации данных зависимостью (4) не наблюдается (рис. 2).

На рис. 3 представлены сглаженные кривые ТКЛР и относительного удлинения. На графике явно выделяются три аномалии. Резкий минимум на температурной зависимости  $\alpha(T)$  связан с переходом антиферромагнитного самария в парамагнитное состояние.

Таблица 2

Критические индексы и амплитуды ТКЛР  
поликристаллического самария в области точки Нееля

Режим	Ниже точки Нееля		Выше точки Нееля	
	$\ln(A)$	$a$	$\ln(A)$	$a$
Нагрев 1	$7,47 \pm 0,64$	$1,19 \pm 0,11$	$8,01 \pm 1,50$	$1,22 \pm 0,23$
Охлаждение 1	$9,83 \pm 0,50$	$1,36 \pm 0,07$	$6,24 \pm 0,13$	$0,99 \pm 0,023$
Нагрев 2	$5,74 \pm 0,55$	$0,92 \pm 0,10$	$5,71 \pm 0,52$	$0,87 \pm 0,09$
Среднее	7,68	1,16	6,65	1,03

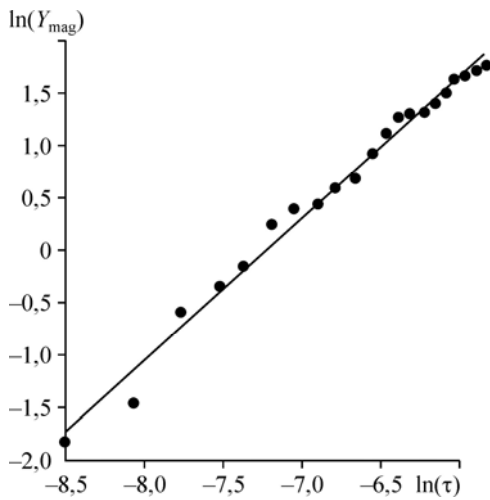


Рис. 2. Пример аппроксимации данных по ТКЛР скейлинговой зависимостью (4) в окрестности точки Нееля.

Примечательно, что переход хорошо заметен не только на кривой коэффициента расширения, но и на зависимости относительного удлинения (рис. 3), как и у некоторых других редкоземельных металлов. Например, гадолиний [17] и диспрозий [18] имеют похожие аномалии в областях магнитных фазовых переходов. Температура минимума ТКЛР, которая определялась по скейлинговым зависимостям и принималась за точку Нееля, составила

$$T_N = 109,7 \pm 1,5 \text{ К},$$

а среднее значение ТКЛР при этой температуре, определенное по сглаженным результатам, —

$$\alpha(T_N) = -(12,6 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}.$$

Полученное значение  $T_N$  выше, чем в работах [3, 5] и в работе [6], где  $T_N$  было равно 105 и 106 К соответственно. По всей видимости, это связано с различной чистотой образцов, так как известно, что технологические примеси понижают температуру магнитного упорядочивания [19].

В области средних температур самарий претерпевает непрерывное фазовое превращение ромбоэдрической (РЭ) кристаллической структуры РЭ1 ↔ РЭ2 [1]. Средние значения температур и амплитуд пиков, определенные по нагревам, составили

$$T_{\text{РЭ1-РЭ2}} = 536 \pm 4 \text{ К}; \alpha(T_{\text{РЭ1-РЭ2}}) = (11,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}.$$

Данное превращение протекало с заметным гистерезисом (33 К). Не исключено, что это связано с разной степенью завершения РЭ ↔ ГПУ (гексагональная плотноупакованная кристаллическая решетка) структурного перехода, а также возможным загрязнением образца в ходе эксперимента [20].

Переход самария из РЭ-структуры в ГПУ протекал в конечном интервале температур (около 9 К) с гистерезисом в 17 К. По этой причине в качестве температуры перехода была выбрана температура середины интервала скачкообразного изменения относительного удлинения при нагревах

$$T_{\text{РЭ2-ГПУ}} = 950 \pm 4 \text{ К}.$$

Приведенное к этой температуре изменение относительного удлинения составило  $\delta\varepsilon_t = (970 \pm 122) \cdot 10^{-6}$  или  $\delta\nu_t = (0,29 \pm 0,04) \%$  для скачка удельного

Рис. 3. Сглаженные значения ТКЛР и относительного удлинения самария. 1 — ТКЛР, 2 — относительное удлинение.

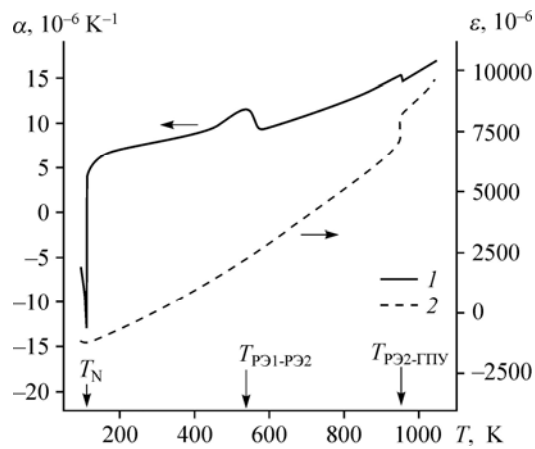


Рис. 4. Сопоставление данных по ТКЛР поликристаллического самария.

Данные работ: [5] (1), [10] (2), [7] (3), [8] (4);  
5 — результаты настоящей работы.

объема. Это значение очень хорошо согласуется с данными дилатометрического эксперимента [17], где  $\delta v_l = 0,24\%$ .

На рис. 4 приведено сопоставление полученных данных по термическому коэффициенту линейного расширения самария. Видно, что результаты настоящей работы в пределах

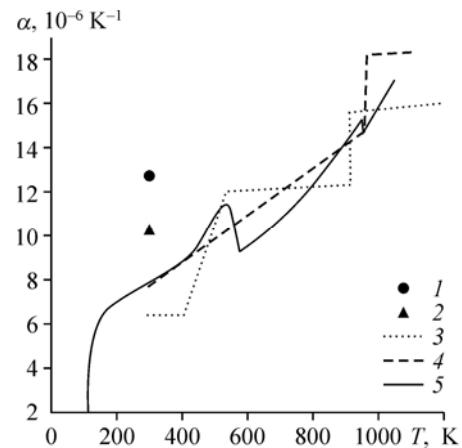


Таблица 3

Рекомендуемые значения термических коэффициентов линейного и объемного расширения, относительного удлинения и плотности самария

Фаза	$T, K$	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	$\beta, 10^{-5} K^{-1}$	$\varepsilon, 10^{-6}$	$\rho, \text{кг/м}^3$
РЭ1	100	-6,8	-2	-1145	7546
	107	-9,6	-2,9	-1202	7547
	109	-10,4	-3,1	-1222	7548
	109,7	-12,6	-3,8	-1230	7548
	110	-10,8	-3,2	-1233	7548
	112	1,9	0,6	-1242	7548
	114	3,5	1,1	-1236	7548
	116	4,4	1,3	-1228	7548
	120	5	1,5	-1209	7547
	150	6,2	1,9	-1038	7543
	200	7,1	2,1	-700	7536
	273,15	7,8	2,3	-157	7524
	293,15	7,9	2,4	0	7520
	300	8	2,4	54	7519
400	8,9	2,7	891	7500	
500	10,8	3,2	1858	7478	
536	11,5	3,5	2263	7469	
РЭ2	536	11,5	3,5	2263	7469
	600	9,6	2,9	2919	7455
	700	10,8	3,2	3935	7432
	800	12,3	3,7	5088	7406
	900	14,3	4,3	6415	7377
	950	15,4	4,6	7154	7361
ГПУ	950*	18,1	5,4	8124	7340
	1000*	18,2	5,4	9033	7320
	1100*	18,3	5,4	10860	7280
	1200*	18,5	5,5	12700	7241
	1220*	18,5	5,5	13070	7233
ОЦК	1220*	26,2	7,8	12827	7238
	1300*	26,4	7,8	14935	7193
	1360*	26,6	7,9	16527	7159
Расплав	1360*	—	11,5	—	7038
	1400*	—	12,1	—	7005
	1500*	—	13,4	—	6917
	1600*	—	14,7	—	6820
	1700*	—	16,2	—	6716
	1800*	—	17,7	—	6603
	1900*	—	19,2	—	6482

\* данные получены с привлечением результатов работы [8]

суммарных погрешностей совпадают с данными работы [8], которые были получены на образцах с чистотой, аналогичной чистоте рассматриваемых здесь образцов. Исключение составляет интервал, прилегающий к температуре РЭ1↔РЭ2 превращения. Однако это не является критичным расхождением, потому что, как указывалось выше, гамма-метод не позволяет фиксировать нелинейные изменения ТКЛР в узких температурных интервалах. Относительные изменения плотности в интервале температур от 293 до 1050 К в работе [8] и настоящем исследовании отличаются на 0,3 %. Эта величина равна погрешности определения плотности в [8].

Из-за высокой пластичности редкоземельных металлов в ОЦК-фазе (объемноцентрированная кубическая кристаллическая решетка) и вблизи нее [21] провести дилатометрические измерения при температурах выше 1050 К авторам не удалось. Однако хорошее согласование результатов по плотности и ТКЛР с данными работы [8] дает возможность построить полимеры теплофизических свойств в более широком интервале. С этой целью данные работы [8] выше 950 К были пересчитаны с использованием привязки к более точным дилатометрическим результатам на нижней границе ГПУ-фазы. Температуры фазовых превращений ( $T_{\text{ГПУ-ОЦК}} = 1220 \pm 5$  К, температура плавления  $T_{\text{пл}} = 1360 \pm 3$  К), изменения плотности при них ( $\delta\rho_{\text{ГПУ-ОЦК}} = -0,072 \pm 0,10$  %),  $\delta\rho_{\text{пл}} = 1,69 \pm 0,15$  %), а также коэффициенты объемного расширения были взяты из [8]. В результате были получены коэффициенты уравнения (1) для 9-ой и 10-ой областей (см. табл. 1), а также уточненное уравнение для плотности расплава для интервала температур 1360–1900 К:

$$\rho(T) = 7038 - 0,812(T - 1360) - 4,023 \cdot 10^{-4}(T - 1360)^2.$$

В табл. 3 приведены рекомендуемые значения плотности, относительного удлинения и термических коэффициентов расширения поликристаллического самария в интервале температур 100–1900 К.

### Заключение

Представленные в работе новые экспериментальные данные по термическому коэффициенту линейного расширения поликристаллического самария являются наиболее подробными и достоверными. В низкотемпературной области результаты получены впервые. Установлено, что чистота исходного материала влияет на температуры фазовых переходов. С высокой точностью исследованы области аномального изменения термического коэффициента линейного расширения и рассчитаны критические показатели ТКЛР для точки Нееля. Отмечено, что полученные значения  $a$  выше и ниже  $T_N$  являются положительными и совпадают между собой в пределах погрешности.

### Список литературы

1. Финкель В.А. Структура редкоземельных металлов. М.: Металлургия, 1978. 128 с.
2. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочное изд. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
3. Cracknell A.P., Wong K.C. The Fermi Surface. Oxford: Clarendon Press, 1973. 565 p.
4. Ивлиев А.Д., Зиновьев В.Е. Высокотемпературный фазовый переход в неодиме и празеодиме // Физика твердого тела. 1981. Т. 23, № 4. С. 1190–1192.
5. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 1. Metals / ed. by K.A. Gschneidner, R. Eyring. Amsterdam, N.Y., Oxford: North Holland Publishing Company, 1978. 229 p.
6. Смирнов Ю.Н., Прохоров И.А. Термическое расширение и кристаллическая структура празеодима, неодима и самария в интервале температур 87–1073 К // Журнал экспериментальной и технической физики. 1975. Т. 67, № 3(9). С. 1017–1022.

7. Станкус С.В., Басин А.С. Аномалии плотности и теплового расширения поликристаллического самария в интервале 293–1350 К // Физика металлов и металловедение. 1982. Т. 54, № 3. С. 624.
8. Станкус С.В., Тягельский П.В. Электронный фазовый переход в жидком самарии // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40, № 5. С. 714–719.
9. Abdullaev R.N., Kozlovskii Yu.M., Khairulin R.A., Stankus S.V. Density and thermal expansion of high purity nickel over the temperature range from 150 to 2030 K // Int. J. Thermophys. 2015. Vol. 36, No. 4. P. 603–619.
10. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
11. Булатов А.С., Финкель В.А. Фазовый переход в самарии // Журнал экспериментальной и технической физики. 1972. Т. 63, № 1. С. 213–216.
12. Mardon P.G., Koch C.C. Structural changes in samarium metal at elevated temperatures // Scripta Metallurgica. 1970. Vol. 4. P. 477–484.
13. Козловский Ю.М., Станкус С.В. Тепловое расширение окиси бериллия в интервале температур 20–1550 °С // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52, № 4. С. 563–567.
14. Kroeger F.R., Swenson C.A. Absolute linear thermal expansion measurements on copper and aluminium from 5 to 320 K // J. Appl. Phys. 1977. Vol. 48, No. 3. P. 853–864.
15. Dolejsi D.A., Swenson C.A. Experimental thermal expansivities for single-crystal gadolinium metal near the curie temperature // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 24, No. 11. P. 6326–6335.
16. Lanchester P.C., Robinson K., Baker D.P., Williams I.S., Street R., Gopal E. The critical specific heat of gadolinium // J. Magn. Magn. Mater. 1980. Vol. 15–18. P. 461–463.
17. Козловский Ю.М., Станкус С.В. Тепловое расширение гадолиния в областях магнитных фазовых переходов // Теплофизика высоких температур. 2015. Т. 53, № 6. 865–871.
18. Козловский Ю.М., Станкус С.В. Плотность и тепловое расширение диспрозия в интервале температур 110–1950 К // Теплофизика и аэромеханика. 2015. Т. 22, № 4. С. 521–528.
19. Cadieu F.J., Douglass D.H. Effects of impurities on higher order phase transitions // Phys. Rev. Lett. 1968. Vol. 21, No. 10. P. 680–682.
20. Beaudry B.J., Spedding F.H. The Solubility of  $RH_{2-x}$  in Gd, Er, Tm, Lu and Y from Ambient to 850 °C // Met. Trans. 1975. Vol. 6B, No. 3. P. 419–427.
21. Spedding F.H., Daane A.H. The Rare Earths. N.Y., London: John Wiley & Sons, Inc., 1961. 641 p.

*Статья поступила в редакцию 3 апреля 2019 г.,  
после доработки — 22 апреля 2019 г.,  
принята к публикации 26 апреля 2019 г.*