

## К Р А Т К И Е С О О Б Щ Е Н И Я

УДК 541.66,669-172

© 1994

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ  
ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

К. А. Турсунметов

Ряд процессов — получение, исследование и обработка тугоплавких металлов и их сплавов — связан с их теплотой и температурой плавления. Эти параметры также характеризуют энергию связи атомов в кристаллической решетке. Поэтому исследование зависимости теплоты плавления  $\lambda$  от температуры плавления  $T$  представляет определенный интерес.

В [1-4] исследованы зависимости  $T$  тугоплавких металлов и редкоземельных металлов от порядкового номера в периодической системе элементов, орбитальных атомных и ионных радиусов, энергии кристаллической решетки и  $\lambda$ . Только для группы лития обнаружена прямолинейная зависимость  $T$  от  $\lambda$  [5,6].

В этих работах отмечены значительные разбросы от линейности зависимости  $\lambda$  от  $T$  для разных металлов, обусловленные разными степенями чистоты самих металлов, а также точностью измерения  $T$ .

В связи с уточнением температуры и теплоты плавления металлов, а также развитием теории металлической связи, основанной на концепции множественного перекрывания валентных оболочек атомов [6], нами проанализирована зависимость  $\lambda$  от  $T$  для тугоплавких металлов.

Характеристики металлических и ковалентных связей (числа ближайших соседей, перекрывание сферических  $s$ -оболочек, дополнительные перекрывания не расщепленных и расщепленных  $p$ - и  $d$ -орбиталей) приводят к образованию типичных кристаллических структур металлов [6]. Закономерности этих характеристик для каждого определенного типа кристаллической структуры почти идентичны [6]. Это означает, что энергия связи атомов металла в кристаллической решетке, теплота и температура плавления металла зависят не только от межатомных расстояний и природы самого элемента, но и от типа кристаллической структуры. Поэтому нами исследована зависимость  $\lambda$  от  $T$  с учетом типа кристаллической решетки.

В табл. 1 приведены  $T$  и  $\lambda$  для металлов с ОЦК решеткой, в табл. 2 — для ГЦК решетки, в табл. 3 — для ГПУ решетки по результатам анализа работ [1-11]. В этих таблицах приведены характеристики не только тугоплавких металлов, но и металлов с относитель-

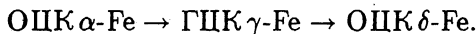
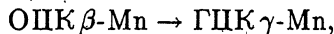
Таблица 1

Температура и теплота плавления металлов с ОЦК решеткой

Металл	$T$ , К	$\lambda$ , ккал/моль	$\frac{\lambda}{T}$ , ккал/моль·К	$\left(\frac{\lambda}{T}\right) \pm \Delta \left(\frac{\lambda}{T}\right)$ , ккал/моль·К
V	2183	5.0 (4.5)	2.29 (2,100)	2.27 ± 0.04
Nb	2743	6.30	2.30	
Ta	3269	7.50	2.29	
Cr	2760	4.60	2.13	
Mo	2894	6.65	2.30	
W	3695	8.42	2.28	
(Mn <sub>γ</sub> )	1617	3.32	(2.05)	
(Fe <sub>δ</sub> )	1809	3.86	(2.04)	

но более низкой температурой плавления, так как все они являются *d*-переходными металлами.

Как видно из табл. 1, для многих металлов с ОЦК решеткой отношения  $\lambda$  к  $T$  близки, т.е. зависимость  $\lambda$  от  $T$  почти линейна. Но из этой закономерности выпадают Mn и Fe, так как эти металлы всегда богаты примесями, которые значительно влияют на  $\lambda$  и  $T$ . С другой стороны, эти металлы в процессе прогрева до плавления совершают фазовые переходы



В связи с этим, если исключить из расчета эти металлы, то для остальных металлов  $\lambda/T = 2.27 \pm 0.04$  ккал/моль·К, т.е. для тугоплавких металлов с ОЦК решеткой это отношение выполняется хорошо. Зависимость  $\lambda$  от  $T$  можно описать эмпирической формулой с коэффициентом корреляции 0.999 —  $\lambda = -0.365 + 2.4 \cdot 10^{-3} T$ .

Таблица 2

Температура и теплота плавления металлов с ГЦК решеткой

Металл	$T$ , К	$\lambda$ , ккал/моль	$\frac{\lambda}{T}$ , ккал/моль·К	$\left(\frac{\lambda}{T}\right) \pm \Delta \left(\frac{\lambda}{T}\right)$ , ккал/моль·К
Ni	1728	4.17	2.41	2.32 ± 0.03
Cu	1356	3.14	2.31	
Rh	2236	5.20	2.32	
Ir	2720	6.30 (6.60)	2.31 (2.42)	
Pt	2046	4.71 (5.20)	2.30 (2.54)	
Pd	1827	4.12	2.26	
Ag	1234	2.85 (2.69)	2.31 (2.19)	
Au	1337	3.05	2.37	

Температура и теплота плавления металлов с ГПУ решеткой

Металл	$T$ , К	$\lambda$ , ккал/моль	$\frac{\lambda}{T}$ , кал/моль·К	Тип структуры перед плавлением
Ti	1941	3.70	1.9	ОЦК
Zr	2128	4.0	1.88	ОЦК
Hf	2495	5.35	2,14	ОЦК
Co	1758	3.87	2.20	ГЦК
Re	3459	8.0	2.31	ГПУ
Ru	2607	6.10	2.34	ГПУ
Os	3300	6.40	1.94	ГПУ
Sc	1814	4.20	2.32	ОЦК
Y	1825	4.20	2.30	ОЦК

Следует отметить, что кобальт заметно отклоняется от этой закономерности (на 6%), что связано, по-видимому, с чистотой самого металла и точностью определения  $T$  и  $\lambda$ .

Как следует из табл. 2, отношение  $\lambda$  и  $T$  для всех тугоплавких металлов с ГЦК решеткой составляет  $2.32 \pm 0.03$  кал/моль·К, т.е. при определении из этого отношения  $\lambda$  или  $T$  допускается ошибка менее 1.5%. Отклонение  $\lambda/T$  от среднего значения для никеля, иридия, платины и серебра, по-видимому, связано с чистотой самих металлов, и поэтому в скобках приведены также часто встречающиеся в литературе значения. Несмотря на это, для металлов с ГЦК решеткой можно утверждать, что отношение теплоты плавления к температуре плавления постоянно и равно  $2.32 \pm 0.03$  кал/моль·К. Зависимость  $\lambda$  от  $T$  можно описать эмпирической формулой  $\lambda = -0.015 + 2.32 \cdot 10^{-3} T$  с коэффициентом корреляции 0.999.

Наиболее сложная картина наблюдается для металлов с ГПУ решеткой. Как видно из табл. 3, тип структур этих металлов перед плавлением отличается от типа низкотемпературных, т.е. в процессе прогрева они претерпевают полиморфные переходы и теплота полиморфного перехода увеличивается с увеличением температуры перехода [6,7].

С другой стороны, металлы с ГПУ решеткой очень трудно очистить от кислорода, так как эти металлы активны к кислороду и образуют термоустойчивые окислы [12], присутствие которых, возможно, сильно влияет на значения  $\lambda$  и  $T$ .

#### Список литературы

- [1] Казрагис А.П. // Монокристаллы тугоплавких и редких металлов. М.: Наука, 1971. С. 50.
- [2] Gopal R., Husain M. // J. Indian. Chem. Soc. 1962. V. 39. N 12. P. 827.
- [3] Tamman G. // Z. Phys. Chem. 1973. V. 85. P. 273.
- [4] Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия и металлургия. М.: ИЛ, 1954.
- [5] Turkdogan E.T., Pearson J. // J. Appl. Chem. 1953. V. 3. P. 495.
- [6] Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1988. С. 293.

- [7] Самсонов Г.В. Физико-химические свойства элементов. Киев: Наукова думка, 1965.
- [8] Справочник химика. Т. I, II. М.: Химия, 1966.
- [9] Дешман С. Научные основы вакуумной техники. М.: ИЛ, 1950. С. 597.
- [10] Эспе В. Технология электровакуумных приборов. Т. I. М., Л.: Наука, 1962. С. 361.
- [11] Таблица-справочник системы элементов Д.И.Менделеева. М.: Высшая школа, 1985.
- [12] Корнилов Н.Н., Глазова В.В. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. М.: Наука, 1967. С. 253.

Ташкентский  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
3 декабря 1993 г.

УДК 536.413.2

© Физика твердого тела, том 36, № 1, 1994  
Solid State Physics, vol. 36, N 1, 1994

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕСОИЗМЕРИМОЙ ФАЗЫ В КРИСТАЛЛАХ $\beta$ - $TlInS_2$

*А.У.Шелег, О.Б.Плюц, В.А.Алиев*

Кристаллы  $TlInS_2$  относятся к большой группе тройных таллиевых халькогенидов типа  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$  с ярко выраженной слоистой структурой. Исследования тепловых [1-3], упругих [4,5] и диэлектрических [6,7] свойств  $TlInS_2$  указали на существование в этих кристаллах последовательности фазовых переходов. В [1] при исследовании теплоемкости  $TlInS_2$  в зависимости от температуры в интервале температур 60-300 К обнаружено более 10 аномалий, которые объясняются сосуществованием в монокристаллах  $TlInS_2$  одновременно двух моноклинных модификаций и ступенчатым переходом одного политапа в другой с изменением температуры. Несмотря на достаточно большое число работ, посвященных исследованию фазовых переходов в  $TlInS_2$ , нет четкой ясности о количестве фазовых переходов, температурах, при которых они происходят, а тем более о природе и механизме превращений, наблюдаемых в этих кристаллах. Появление аномалий в температурных зависимостях различных физических свойств ряд авторов связывает с наличием в  $TlInS_2$  длиннопериодических соизмеримых и несоизмеримых сверхструктур и их преобразованием с изменением температуры. Однако следует отметить, что имеется только одна работа [8], где прямым методом — методом дифракции нейтронов — показано существование модулированных структур в  $TlInS_2$  и определены их параметры. Установлено, что в области температур 214-200 К существует несоизмеримая фаза с вектором модуляции  $q; (\delta; \delta; 0, 25)$ , а при  $T \approx 200$  К происходит переход в соизмеримую сегнетоэлектрическую фазу с учетверением элементарной ячейки вдоль оси  $c$ . С целью уточнения границ существования несоизмеримой фазы и изучения динамики изменения ее параметров с изменением температуры в данной работе проведены прецизионные рентгенографические исследования кристаллов  $TlInS_2$  в области низких температур.