

О СВЯЗЯХ ЭНТАЛЬПИЙ ПЛАВЛЕНИЯ И ИСПАРЕНИЯ У МЕТАЛЛОВ IV–VI ГРУПП

А.Д. Осипов

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина, тел. +38(057)335-62-93*

Показано, что использование функций эффективных параметров, включающих энергии ионизации атомов, числа электронов связей, позволяют оценить энтальпии плавления и испарения у металлов IV–VI групп.

При получении материалов высокой чистоты, изучении влияния различных примесей на их свойства, в частности у изделий ядерной энергетики, необходимо учитывать вклады многих факторов, их особенностей, а именно, энтальпий образования различных соединений, вакансий, фазовых превращений, растворимости примесей и др. [1, 2].

Для многих отмеченных характеристик материалов известны значительно отличающиеся данные, что затрудняет расчёты реакций при получении материалов, изучение влияния термических и радиационных воздействий и др. [3, 4].

Известны различные выражения для определения энтальпий и температур фазовых превращений, которые включают много величин, подгоночные параметры [2-6].

В работе [5] получено выражение для определения теплоты испарения λ_{T1} материалов:

$$\lambda_{T1} = RT \ln(1 + \Delta V / V_L) + P \Delta V + \sigma V_a / \alpha r, \quad (1)$$

где V_L – объём, занимаемый жидкостью; ΔV – скачок объёма; P – давление; σ – коэффициент поверхностного натяжения; V_a – объём, занимаемый атомами; α – коэффициент упаковки; r – радиус атома, молекулы, иона.

Аналогичные величины используются также для определения теплоты плавления [6].

В ряде случаев при использовании известных выражений трудно получить достаточно хорошие приближения к экспериментальным данным, определить наиболее важные факторы.

Представляет интерес определение связей энтальпий фазовых превращений с функциями потенциалов межатомных взаимодействий, учёт наноструктурных факторов.

Во многих формулах содержатся характеристики, которые можно выразить через более фундаментальные величины. В работе [7] при изучении температурных особенностей, связанных с хрупкопластичным переходом у тугоплавких металлов, их силицидов применяли эффективные параметры, содержащие функции ряда атомных величин. Аналогичные эффективные параметры их функций можно использовать также для определения других характеристик материалов.

Цель данной работы – определение связей между функциями эффективных параметров, содержащих энергии ионизации атомов, другие величины, и эн-

тальпиями плавления и испарения у металлов IV–VI групп.

При использовании функций параметров, аналогичных применяемым в работе [7], расчётные энтальпии испарения $\Delta H_{исп}^{th}$ у многих элементов можно определить из выражения:

$$\Delta H_{исп}^{th} = H_{1C} (C_{V1} E_{V1} / E_{VO}) F_D(d_i) P_Z(z) F_X(x_i) - H_{HZ} P_{HZ}, \quad (2)$$

где H_{1C} – постоянная, кДж/моль;

$C_{V1} E_{V1} \approx C_{V1} E_i + E_{V2}$; E_i – i -я энергия ионизации атомов, эВ [8]. $E_{VO} = 1$ эВ; $F_D(d_i) = d_{01} + d_0/d_i$, d_i – кратчайшее межатомное расстояние, нм; $d_0 = 0,1$ нм. $P_Z(z) = F_{zb}(Z_b) F_Z(Z_a)$, $F_{zb}(Z_b) = Z_{b1} + Z_b$; $F_Z(Z_a) = Z_{01} + Z_{02} / Z + Z^\alpha / Z_b$; $\alpha \approx 0,7$; Z_b, Z_a – числа электронов связей и зарядовые числа атомов.

В табл. 1 приведены энтальпии испарения, вычисленные по формуле (2), и их известные значения для металлов IV–VI групп.

При вычислениях $\Delta H_{исп}^{th}$ у рассматриваемых элементов принимаются следующие значения величин в (2): $H_{1C} = H_{CH} = 770$ Дж/моль, $F_X(x_i) = Z_{01} = 1$, Z_{02}/Z_a , Z_{b1} , d_{01} ; $C_{V2} E_{V2}$, $H_{HZ} P_{HZ}$ – малые величины; $C_{V1} E_{V1} = C_{V1} E_7$, $C_{V1} = 0,5$ для Cr, для других элементов $C_{V1} = 1$.

Таблица 1
Расчитанные по формуле (2) и известные [8]
энтальпии испарения элементов

Элемент	- $\Delta H_{исп}$, кДж/моль		
	(2)	[8]	$\delta, \%$
Ti	430	471	-10
Zr	440	600	-36
Hf	550	621	-14
V	560	515	9
Nb	570	722	-27
Ta	650	780	-2-
Cr	360	397	-10
Mo	670	663	1
W	760	852	-12

Величины Z_b соответствуют номеру группы элементов. Расчётные энтальпии плавления $\Delta H_{пл}^{th}$ определяются выражением, аналогичным (2). При этом $N_{IC} = 35$ Дж/моль. Другие величины имеют такие же значения, как и при вычислениях $\Delta H_{исп}^{th}$.

В табл. 2 приведены расчётные энтальпии плавления $-\Delta H_{пл}^{th}$ и их известные значения [6].

Таблица 2

Расчитанные по формуле (2) и известные [6] энтальпии плавления элементов

Элемент	$-\Delta H_{пл}$, кДж/моль		
	(2)	[6]	$\delta, \%$
Ti	20	20,9	-5
Zr	20	23	-15
Hf	25	25,5	-2
V	25	23,1	8
Nb	25	27,2	-8
Ta	30	31,4	-5
Cr	16	21	-31
Mo	30	27,6	9
W	35	35,2	1

Как видно из табл. 1 и 2, имеются соответствия расчётных и экспериментальных данных. Можно отметить, что использование выражений, аналогичных (2), позволяет определить также некоторые другие свойства материалов.

Таким образом, показано, что имеются определенные связи с комплектами функций эффективных параметров энтальпий испарения и плавления у ряда металлов IV-VI групп. Наблюдаемые корреляции могут свидетельствовать о том, что используемые параметры, содержащие энергии ионизации атомов и другие величины, в значительной мере определяют рассмотренные характеристики у исследованных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Т.П. Черняева. *Радиационные дефекты и распухание металлов*. Киев: «Наукова думка», 1988, 294 с.
2. Н. Марч, В. Кон, П. Вашишта и др. *Теория неоднородного электронного газа* / Под ред. С. Лундквиста и Н. Марча / Пер. с англ. М.: «Мир», 1987, 400 с.
3. Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. *Силициды*. М.: «Металлургия», 1979, 272 с.
4. В.Е. Иванов, Е.П. Нечипоренко, В.М. Криворучко, В.В. Сагалович. *Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы*. М.: «Атомиздат», 1974, 264 с.
5. А.А. Собко. Вычисление малярной теплоты испарения // *ДАН*. 2006, т. 407, № 3, с. 325-328.
6. А.А. Собко. Вычисление малярной теплоты плавления // *ДАН*. 2007, т. 412, № 3, с. 328-333.
7. А.Д. Осипов. Хрупкопластичный переход у силицидов тугоплавких металлов // *Порошковая металлургия*. 1992, № 9, с. 88-91.
8. *Свойства элементов*. В двух частях. Ч.1. *Физические свойства*: Справочник. М.: «Металлургия», 1976, 600 с.

Статья поступила в редакцию 23.10.2009 г.

ПРО ЗВ'ЯЗКИ ЕНТАЛЬПІЙ ПЛАВЛЕННЯ І ВИПАРОВУВАННЯ У МЕТАЛІВ ІV-VІ ГРУП

А.Д. Осипов

Показано, що використання функцій ефективних параметрів, що включають енергії іонізації атомів, числа електронів зв'язку, дозволяє оцінити ентальпії плавлення і випаровування у металів ІV-VІ груп.

ABOUT ENTHALPIES OF MELTING AND EVAPORATION IN METALS OF IV-VI GROUPS

A.D. Osipov

It is shown, that the use functions of effective parameters, including energies of ionization atoms, the numbers of electrons connections allow estimating enthalpies of melting and evaporation in metals of IV-VI groups.