

Министерство Российской Федерации
по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям
и ликвидации последствий стихийных бедствий

Академия Государственной противопожарной службы

В. И. Цапков

Высокотемпературные теплофизические
свойства тугоплавких металлов
и некоторых их сплавов

Монография

Утверждено редакционно-издательским советом
Академии ГПС МЧС России

Москва 2016

УДК 536:669.01
ББК 22.317+34.2
Ц17

Р е ц е н з е н т ы:

Доктор технических наук, профессор
В. И. Зыков

Доктор технических наук, профессор
С. В. Пузач

Цапков В. И.
Ц17 **Высокотемпературные теплофизические свойства тугоплавких металлов и некоторых их сплавов: Монография.** — М.: Академия ГПС МЧС России, 2016. — 122 с.

Для ряда тугоплавких металлов и их сплавов приводятся экспериментальные данные зависимости электросопротивления от энтальпии в интервале температур от комнатной до температуры, превышающей точку плавления, полученные методом нагрева одиночным импульсом тока со скоростью до 10^7 К/с. На основе анализа полученных результатов и обобщения литературных данных, установлен ряд взаимосвязей между физическими свойствами металлов и сплавов, которые использованы для прогнозирования их высокотемпературных характеристик в малоизученных областях параметров состояния.

Издание предназначено для научных сотрудников АГПС МЧС России, адъюнктов и соискателей.

Издано в авторской редакции.

УДК 536:669.01
ББК 22.317+34.2
Ц17

©Академия Государственной противопожарной службы МЧС России, 2016

ВВЕДЕНИЕ

Тугоплавкие металлы и их сплавы находят широкое применение в различных областях, включая противопожарную технику. Все тугоплавкие металлы являются переходными элементами. К ним относятся химические элементы IV и VIII подгрупп периодической системы элементов. В переходных металлах внутренние оболочки атомов заполнены только частично. Различают *d*-металлы, у которых происходит постепенное заполнение *3d* (от Sc до Ni), *4d* (от Y до Pd) и *5d* (от Hf до Pt) подоболочек, и *f*-металлы, у которых заполняются *4f*-подоболочки (редкоземельные металлы, или лантаноиды, от Ce до Lu) и *5f*-подоболочки (актиноиды). Ряд актиноидов начинается с Ac. У Th и последующих элементов заполняется *5f*-оболочка. У меди, когда она двухвалентная, *3d*-оболочка не совсем заполнена. На этом основании Cu, Ag и Au (металлы IA подгруппы) условно также можно считать переходными металлами.

Для успешного решения многочисленных практических задач применения переходных металлов, а также для понимания факторов, обуславливающих их свойства, необходимы исследования ряда физических характеристик этих металлов, в том числе энтальпии, теплоемкости, электросопротивления и фазовых переходов при высоких температурах как в стационарных условиях нагрева, так и в импульсном режиме.

Данные о высокотемпературных физических свойствах ряда переходных металлов и их сплавов либо совсем отсутствуют, либо они единичны и противоречивы. Это связано с трудностями высокотемпературного эксперимента традиционными стационарными методами, которые в большинстве случаев использовались. В последнее время разработан и получает все большее применение импульсный метод исследования физических свойств металлов и сплавов, основанный на нагреве образца одиночным импульсом тока большой плотности. При этом одновременно регистрируются с помощью осциллографа ток и напряжение на образце, а также ряд других характеристик. Отметим некоторые достоинства импульсного метода: а) вследствие кратковременности опыта исследуемый образец не загрязняется при соприкосновении с окружающей средой; б) можно пренебречь всеми видами потерь энергии в процессе нагрева; в) каждый образец дает непрерывную кривую, характеризующую свойства проводника в твердой, двухфазной и жидкой областях; г) в процессе нагревания каждого образца легко осуществить измерение нескольких свойств одновременно.

В монографии изложены результаты исследований высокотемпературных характеристик переходных металлов и некоторых их сплавов. Подавляющая часть приведенных в книге экспериментальных данных получена автором на кафедре физики Московского государственного уни-

верситета прикладной биотехнологии (МГУПБ). В эксперименте на различных его этапах вместе с автором принимали участие сотрудники кафедры физики МГУПБ Анурин В. О., Римский Н. Н., Костышева У. В. Автор данной монографии был у них научным руководителем в процессе работы над кандидатскими диссертациями. Обобщение экспериментальных данных, установление взаимосвязей между отдельными характеристиками металлов и прогнозирование характеристик металлов в малоизученных высокотемпературных областях параметров состояния проводились автором в основном на кафедре физики АГПС МЧС России, на которой он с 2004 г. по 2012 г. работал по совместительству. С 2013 г. автор является штатным сотрудником этой кафедры.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕОРИИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Обширный обзор представлений об электронной теории переходных металлов дан в работе С.В. Вонсовского и Ю.А. Изюмова [1]. Согласно [1] под переходными металлами, их сплавами и соединениями следует понимать кристаллические тела, построенные с участием атомов элементов переходных групп, в электронной оболочке которых имеются недостроенные d или f -слои. Особенности электронной структуры изолированных атомов должны в какой-то мере сохраниться и в конденсированных фазах - жидкости и кристалле, что приводит к ряду особенностей и большому разнообразию физико-химических свойств этих веществ по сравнению с веществами, не содержащими атомов переходных элементов. Последнее делает переходные металлы, их сплавы и соединения интересным объектом исследования физика-теоретика и экспериментатора, изучающих строение твердых тел, природу их физических свойств и процессов, протекающих в этих веществах при различных внешних воздействиях. Проблема переходных металлов имеет первостепенное значение и в прикладном аспекте, поскольку эти вещества играют ведущую роль в современной технике. Понятно поэтому, что и теоретический и практический аспекты делают переходные металлы актуальными и интересными объектами научного исследования. С физической стороны проблема переходных металлов, их сплавов и соединений представляет собой весьма обширный и очень сложный раздел теории конденсированного состояния вещества. Теории переходных металлов посвящено много теоретических работ. Остановимся вкратце на некоторых из них.

В работе [2] подчеркивается, что электронная структура переходных металлов с частично заполненным d -слоем весьма сложна и недостаточно изучена даже в основных ее чертах. Эта сложность связана с тем, что в формировании электронно-энергетического спектра переходных d -металлов участвуют не только внешние s и p -состояния, но и более внутренние d -состояния, перекрытие волновых функций которых для соседних атомов достаточно для образования в кристалле nd -полосы (n — главное квантовое число), причем d -полоса в кристалле более узкая, чем s и p -полосы. Высокая плотность состояний в полосе проводимости переходных металлов обусловлена тем, что d -полоса значительно уже s -полосы, а число состояний, приходящихся на d -полосу, значительно больше числа s -состояний. Пользуясь терминами двухполосной модели, можно сказать, что граница Ферми для переходных металлов и сплавов проходит, как правило, через обе указанные полосы, вследствие их взаимного перекрытия [2].

В работе [3] развивается концепция металлической связи, объединяющая представления физики металлов о коллективизации электронов и теории химической связи, подчеркивается, что свободные электроны не могут связывать атомы, так как, осуществляя эту сильную металлическую связь, они должны становиться связанными. Поэтому хотя все валентные электроны в металлах коллективизированы, но только их небольшая доля, прежде всего почти свободные электроны верхней части s -зоны, может вести себя как электроны проводимости. Большая же часть коллективизированных электронов, находящихся у дна s -зоны, и особенно электроны, находящиеся у дна d -зоны, сильно взаимодействуют с атомными остовами, осуществляя металлическую связь, а потому отнюдь не являются свободными, хотя и являются общими, коллективизированными электронами. Согласно [3], для d -переходных металлов, в рядах которых заполняется d^{10} -оболочка, номер группы определяется суммой внешних d , s -электронов. Он возрастает от 1 для меди, серебра и золота (s^1) до 8 (Fe, Ru, Os), 9 (Co, Rh, Ir) и 10 (Ni, Pd, Pt), имеющих соответственно восемь, девять и десять потенциально валентных электронов. Для f -переходных металлов (лантанидов и актинидов), в рядах которых заполняются $4f^{14}$ и $5f^{14}$ -оболочки, номер группы определяется суммой валентных электронов на заполняющихся f , d , s -оболочках за вычетом стабильной f^7 -конфигурации. У лантанидов вследствие перехода одного электрона ($4f \rightarrow 5d$) коллективизированы три электрона ($5d^1 6s^2$), что предопределяет монотонное изменение свойств от лантана до лютеция. Однако у европия ($4f^7 6s^2$) и иттербия ($4f^{14} 6s^2$) коллективизировано всего два электрона, и все характеристики этих металлов резко выпадают из монотонного изменения свойств.

Согласно [4] в конденсированном металлическом состоянии внешние валентные электроны в переходных металлах делятся в основном на связующие коллективизированные s -электроны проводимости и связующие локализованные d -электроны. За электронно-решеточные свойства переходных металлов ответственны в основном связующие локализованные d -электроны, причем максимум свойств (теплоты сублимации и плавления, температура плавления) приходится на максимум неспаренных d -электронов при их d^5 -конфигурации (середина периодов элементов).

В работе [5] приведены положения конфигурационной модели о характере электронного распределения в металлах: 1) при переходе от изолированных атомов к конденсированному состоянию ($s + d$) валентные электроны разделяются на две подгруппы, соответствующие локализованным и коллективизированным состояниям; 2) наиболее энергетически устойчивыми являются свободные (d^0), полузаполненные (d^5) и полностью заполненные (d^{10}) состояния; 3) энергетическая устойчивость однотипных

состояний является функцией главного квантового числа валентных электронов, увеличивающейся (для d -конфигурации) с ростом последнего.

В обзорной статье [6] В. Е. Зиновьев указывает, что проблема физики высокотемпературного твердого и жидкого переходного металла требует своего переосмысления с точки зрения возможности кардинального изменения фермиевских характеристик из-за существенного нарушения трансляционной симметрии в связи с приближением длины свободного пробега электронов к межатомному расстоянию. Далее подчеркивается, что это приводит к многим эффектам в кинетических характеристиках, однако не известны работы, в которых были бы предприняты попытки связать эти явления с термодинамическими параметрами металла. Обсуждается вопрос о природе аномально большой теплоемкости жидких переходных металлов и высказывается мнение, что единственной понятной пока причиной аномального вклада в теплоемкость является снятие вырождения с электронного газа, связанное с изменением фермиевских характеристик в условиях малых длин свободного пробега электронов. В настоящее время отсутствует теория переходных металлов, учитывающая этот эффект, что затрудняет понимание физических процессов, происходящих в этих металлах при высоких температурах.

Рассмотрим теперь более подробно так называемые редкоземельные металлы (РЗМ). К редкоземельным металлам (РЗМ) относят семейство из 14 следующих за лантаном элементов, имеющих атомные номера в периодической системе Д.И. Менделеева от 58-го до 71-го включительно и называемых лантанидами (или лантаноидами), а также лантан, иттрий и скандий, обладающих близкими к лантанидам свойствами.

Среди некоторых ученых идут споры — следует ли относить лантан, скандий и иттрий к РЗМ, так как они не имеют $4f$ -электронов. Мы будем придерживаться рекомендаций международного союза по общей и прикладной химии, согласно которым в понятие РЗМ включаются скандий, иттрий и элементы от лантана (атомный номер 57) до лютеция (атомный номер 71).

В литературе принято разделять РЗМ на две подгруппы — цериевую и иттриевую. В цериевую подгруппу входят: церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий и гадолиний; в иттриевую — тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций. В некоторых случаях лантан причисляют к цериевой подгруппе, а гадолиний — к иттриевой. Сам иттрий обычно также относят к иттриевой подгруппе. Часто элементы цериевой и иттриевой подгрупп называют соответственно «легкими» и «тяжелыми» РЗМ.

Для понимания физической природы свойств РЗМ вкратце остановимся на современной теории металлической связи и электронной струк-

туре РЗМ. В работе [3] Григоровичем В.К. развита теория металлической связи, основанная на концепции множественного перекрывания орбиталей данного атома с соседними, которое приводит к образованию связей и ко-лективизации валентных электронов. Основная часть этих обобществлен-ных электронов, концентрируясь в перекрытиях между соседними атомами у дна энергетической зоны, осуществляет металлическую связь и ведет се-бя как тяжелые, сильно связанные, малоподвижные, связывающие эле-ктроны, а небольшая доля электронов (прежде всего почти свободные эле-ктроны верхней части s -зоны) может вести себя как электроны проводимо-сти. Большая же часть коллективизированных электронов, находящихся у дна s -зоны, и особенно электроны, расположенные у дна d -зоны, сильно взаимодействуют с атомными остовами, осуществляя металлическую связь, а поэтому не являются свободными, хотя и коллективизированы.

Металлы Sc, Y и La, относящиеся к РЗМ, имеют внешнюю электрон-ную конфигурацию вида $p^6-d^1s^2$ и представляют типичные трехвалентные металлы. Они имеют во внешней оболочке два s -электрона и один d -электрон в предшествующей оболочке (d^1s^2). Под тремя валентными эле-ктронами у атомов этих металлов находится остоновая p^6 -оболочка. От абсо-лютного нуля до высоких температур, почти до температуры плавления, все d -редкоземельные металлы (скандий, иттрий, лантан) вследствие пере-крывания внешних сферических s -оболочек имеют кристаллические ре-шетки с плотными упаковками. При высоких температурах перед плавл е-нием кристаллическая структура скандия, иттрия и лантана вследствие теплового возбуждения, расщепления и перекрывания подвалентных p^6 -оболочек становится ОЦК [3].

Остальные РЗМ — лантаниды (ряд металлов от церия до лютеция) относятся к f -металлам и характеризуются заполнением глубокой $4f$ -оболочки, над которой находится остоновая $5s^25p^6$ -оболочка и валентные электроны $5d^16s^2$. В металлическом состоянии происходит переход одного электрона с глубокой $4f$ -оболочки на внешнюю валентную $5d$ -оболочку ($4f \rightarrow 5d$), и все лантаниды, кроме европия и иттербия, имеют три внешних коллективизированных электрона $5d^16s^2$. Европий и иттербий, вследствие стабильности наполовину заполненной конфигурации $4f^7$ (европий) и пол-ностью заполненной $4f^{14}$ -оболочки (иттербий) имеют внешнюю оболочку $6s^2$ и в металлическом состоянии, вследствие перекрывания и коллектив и-зации s^2 -оболочек, являются двухвалентными металлами [3].

При низких температурах вследствие перекрывания внешних $6s^2$ -оболочек и коллективизации $5d^1$ -электронов лантаниды имеют кри-сталлические решетки с плотными упаковками. При высоких температурах у большинства лантанидов вследствие теплового возбуждения, расщепле-

ния и перекрытия $5p^6$ -оболочек происходит превращение плотных упаковок лантанидов в ОЦК-модификации.

В ряду лантанидов при возрастании заряда ядра происходит заполнение $4f$ -оболочки, слабо экранирующей внешние $5s^25p^6$ и валентные ($5d^1$) $6s^2$ -электроны, что вызывает постепенное сжатие этих внешних оболочек (лантанидное сжатие), а также соответствующее изменение энергии металлической связи и ряда характеристик.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕОРИИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	5
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	10
2.1. Методика эксперимента.....	10
2.2. Зависимость электросопротивления некоторых редкоземельных металлов и сплавов от энтальпии.....	12
2.2.1. Редкоземельные металлы: иттрий, гольмий, гадолиний, скандий.....	12
2.2.2. Сплавы на основе меди и никеля.....	15
2.3. Анализ зависимости электросопротивления РЗМ и сплавов на основе меди и никеля от энтальпии.....	18
2.4. Анализ некоторых параметров плавления РЗМ.....	23
2.4.1. Изменение электросопротивления при плавлении.....	23
2.4.2. Изменение внутреннего давления при плавлении РЗМ и оценка барического коэффициента электросопротивления.....	23
2.4.3. О неприменимости формулы Мотта к плавлению РЗМ.....	24
2.4.4. Связь между энтальпией РЗМ и их теплотой плавления.....	26
2.5. Зависимость электросопротивления сплавов на основе вольфрама, молибдена и ниобия от энтальпии.....	26
2.5.1. Сплавы вольфрам-рений.....	26
2.5.2. Сплавы вольфрам-молибден.....	29
2.5.3. Сплав молибден-рений.....	32
2.5.4. Сплавы ниобий-титан.....	33
2.5.5. Сводные экспериментальные данные параметров плавления сплавов на основе вольфрама, молибдена и ниобия.....	35
2.5.6. Анализ зависимости электросопротивления сплавов на основе вольфрама, молибдена и ниобия от энтальпии.....	36
2.5.7. Анализ параметров плавления сплавов на основе вольфрама, молибдена и ниобия.....	46
2.6. Зависимость электросопротивления <i>d</i> -переходных металлов от энтальпии.....	50
2.6.1. Экспериментальные данные.....	50
2.6.2. Анализ зависимости электросопротивления <i>d</i> -переходных металлов от энтальпии.....	54
2.6.3. Анализ энтальпии переходных металлов.....	58

2.6.4. Параметры плавления переходных металлов и <i>d</i> -электроны.....	61
2.7. Зависимость электросопротивления сплава на основе железа от энтальпии.....	66
3. ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МЕТАЛЛОВ.....	69
3.1. Амплитуда тепловых колебаний атомов РЗМ в точке плавления.....	69
3.2. Амплитуда тепловых колебаний атомов жидких металлов.....	71
3.3. Изменение объема при плавлении металлов.....	74
3.4. Флуктуации некоторых термодинамических величин металлов.....	85
3.5. Термический коэффициент устойчивости металлов.....	90
3.6. Энергия образования вакансий и некоторые физические свойства металлов.....	97
3.7. Поверхностное натяжение металлов на границе раздела кристалл-расплав.....	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106
ПРИЛОЖЕНИЕ. Зависимость относительного электросопротивления металлов и сплавов от энтальпии.....	111
ОГЛАВЛЕНИЕ.....	120

Научное издание

Цапков Виктор Иванович

Высокотемпературные теплофизические
свойства тугоплавких металлов
и некоторых их сплавов

Монография

Издано в авторской редакции

Подписано в печать 21.12.2015. Формат 60x90¹/₁₆.
Бумага офсетная. Уч.-изд. л. 5,5. Печ. л. 7,75.
Тираж 500 экз. Заказ 39

Академия ГПС МЧС России
129366, Москва, ул. Бориса Галушкина, 4