

Г.И.ДОЛИВО-ДОБРОВОЛЬСКАЯ, *д-р геол.-минерал. наук, профессор, kafmetall@mail.ru*

С.Н.САЛТЫКОВА, *канд. техн. наук, доцент, ssn58@mail.ru*

Э.Ю.ГЕОРГИЕВА, *канд. техн. наук, ассистент, georgieva_eyu@mail.ru*

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

G.I.DOLIVO-DOBROVOLSKEYA, *Dr. in geol. & min. sc., professor, kafmetall@mail.ru*

S.N.SALTIKOVA, *PhD in eng. sc., associate professor, ssn58@mail.ru*

E.YU.GEORGIEVA, *PhD in eng. sc., assistant lecturer, georgieva_eyu@mail.ru*

National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ И СИММЕТРИЙНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ

Симметричные преобразования кристаллической структуры протекают посредством симметричных реакций. В отличие от химических реакций, происходящих в жидкостях или газах, в которых ионы либо атомы перемещаются свободно, симметричные реакции совершаются в твердых телах, имеющих упорядоченное размещение структурных узлов.

Ключевые слова: кристаллическая структура, симметричные реакции.

HEAT OF FUSION AND THE SYMMETRY OF THE POTENTIAL OF CRYSTAL STRUCTURE OF METALS

Symmetry transformation crystalline structure proceeds by symmetry reactions. Unlike the chemical reactions that proceed in the liquids and the gases where ions or atoms move freely symmetry reactions proceed in solid bodies where structural units are set orderly.

Key words: crystal structure, symmetry reaction.

Симметричные преобразования кристаллической структуры протекают посредством симметричных реакций. В отличие от химических реакций, происходящих в жидкостях или газах, в которых ионы либо атомы перемещаются свободно, симметричные реакции совершаются в твердых телах, имеющих упорядоченное размещение структурных узлов. Степень упорядочивания может быть различна: от беспорядка до порядка разного вида сложности: от величины симметрии $\Sigma = 1$ (аморфные тела либо кристаллы с очень низкой симметрией) до высокосимметричных структур с величиной симметрии $\Sigma = 48$.

Механизм протекания химических реакций может быть диффузионным либо кинетическим и характеризует подачу (отвод)

массы и энергии. Механизм симметричных реакций связан лишь с подачей или отводом энергии, масса кристалла остается постоянной, изменяется только объем и плотность.

Перемещение структурных узлов происходит либо с очень высокой скоростью (мартенситные превращения), либо может протекать замедленно, как разупорядочивание структуры при участии дефектов (вакансий, дислокаций).

В ряду технологических процессов симметричные реакции очень распространены и играют важнейшую роль в ходе превращения минералов. Однако из-за отсутствия изменения химического состава симметричные реакции могут протекать скрытно и обнаруживаются только в результате появления новых свойств. Неучет,

незнание симметричных параметров исключает предварительный прогноз, а значит, и управление технологическим процессом. Отсюда следует, что симметричные параметры (величина симметрии, класс симметрии, симметричный потенциал, дефектоемкость) [1, 2] должны включаться в перечень физических характеристик, приводимых в справочниках по свойствам металлов и минералов.

Симметричные преобразования кристаллической структуры означают дискретное изменение внутренней энергии твердого тела. При полиморфных переходах величина симметрии меняется скачком либо в сторону повышения, либо снижения симметрии, что отражает возрастание или падение связанной энергии и, следовательно, снижение или увеличение уровня дефектоемкости как меры свободной энергии. Переходы I и

II рода при полиморфизме отличаются между собой, прежде всего, симметричной направленностью: для повышения симметрии требуется подводить энергию извне (скачок), а при снижении симметрии выделяющаяся энергия может рассеиваться монотонно. Чем выше значение Σ и внутренняя (связанная) энергия U , тем выше упорядоченность и устойчивость структуры. Симметричное соподчинение распространяется на всю иерархию структурной организации, включающей не только тип структуры кристалла, но симметрию и форму как ионных комплексов, так и молекулярных и атомных орбиталей [2].

Энергия, необходимая для протекания симметричных реакций, передается твердому телу разными способами: нагреванием, механическим воздействием (удар, сжатие, растяжение), облучением (например, ульт-

Структурные, симметричные и тепловые параметры металлов [2, 3]

Металл	Тип кристаллической структуры	Параметры элементарной ячейки, 10^{-9} м	Объем элементарной ячейки, 10^{-9} м ³	Величина симметрии	Симметричный потенциал, μ нм ⁻¹	Теплота плавления, Q, кДж/кг
Al	ГЦК	0,40	0,064	48	750,0	389,4
Cu	ГЦК	0,36	0,047	48	1021,3	239,0
Ni	ГЦК	0,35	0,043	48	1116,3	302,0
Co- β	ГЦК	0,35	0,043	48	1116,3	263,2
Ag	ГЦК	0,41	0,069	48	695,7	104,6
Au	ГЦК	0,41	0,069	48	695,7	64,4
Mg	ГПУ	0,32; 0,52	0,046	24	521,7	357,0
Zn	ГПУ	0,27; 0,49	0,031	24	800,0	110,0
Na	ОЦК	0,43	0,079	48	607,6	117,0
K	ОЦК	0,52	0,141	48	340,4	59,5
Li	ОЦК	0,35	0,043	48	1116,3	416,0
Ca	ГЦК	0,56	0,176	48	272,7	216,4
Rb	ОЦК	0,57	0,185	48	259,5	27,42
Zr- β	ОЦК	0,36	0,047	48	1121,3	220,0
Sc- β	ОЦК	0,45	0,091	48	527,5	358,5
In	Тетрагональная	0,46; 0,50	0,106	16	150,9	28,5
Ga- β	Ромбическая	0,45; 0,77	0,156	8	51,28	80,2
Pb	ГЦК	0,495	0,121	48	396,7	23,4
Cd	ГПУ	0,30; 0,56	0,436	24	55,05	57,0
Cr	ОЦК	0,29	0,024	48	2000	265,6
W	ОЦК	0,32	0,033	48	1454,5	192,3
Nb	ОЦК	0,33	0,036	48	1333,3	296,6
Ta	ОЦК	0,33	0,036	48	1333,3	173,7
V	ОЦК	0,30	0,027	48	1777,7	345,4
Mo	ОЦК	0,31	0,030	48	1655,1	382,0
Ir	ГЦК	0,38	0,055	48	873,4	137,1
Os	ГПУ	0,27; 0,43	0,028	24	852,2	140,9
Pd	ГЦК	0,39	0,059	48	872,7	219,6
Pt	ГЦК	0,32	0,033	48	1454,5	100,9
Ti- β	ГЦК	0,33	0,036	48	1333,3	358,3
Mn- δ	ОЦК	0,31	0,030	48	1200	267,0
Fe- γ	ГЦК	0,36	0,047	48	1021,3	272,0

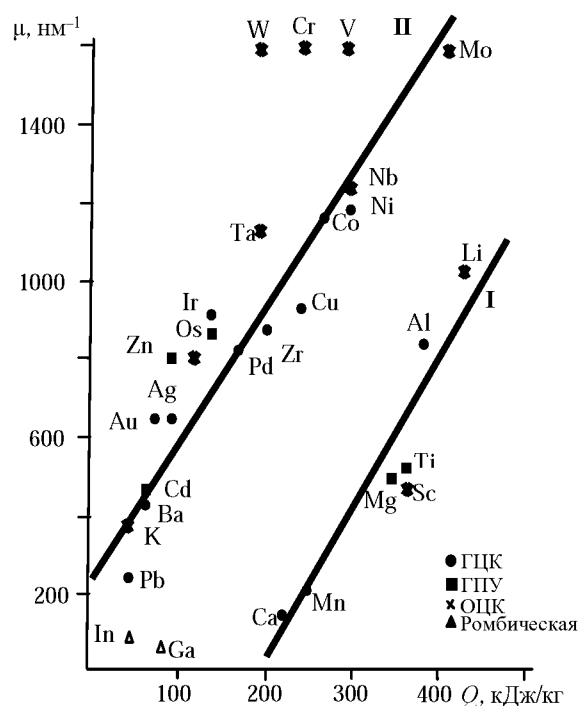
развукое воздействие). Степень упорядочивания либо разупорядочивания симметрии узлов зависит от количества энергии и условий процесса.

Отсюда следует, что между энергетическими и симметричными характеристиками существует взаимосвязь, закономерности которой можно установить при анализе таких параметров, как симметричный потенциал и теплота плавления.

Симметричный потенциал характеризует симметричную плотность упорядочивания структурных узлов в твердом кристалле; теплота плавления – количество энергии, необходимое для разупорядочивания структурных позиций. Сопоставление этих двух параметров (см. таблицу, рисунок) дает хорошую корреляцию: структуры с большей упорядоченностью требуют более высокой теплоты плавления. Тогда взаимосвязь $Q(\mu)$ определяется как отношение $Q(\mu) = dQ/d\mu$.

В ряде работ [4, 5] приводятся результаты поиска закономерностей между тепловыми и структурными характеристиками минералов. Так, в работе [3] установлена взаимосвязь между температурой плавления, теплопроводностью и тепловым расширением кристаллов. В работе [4] доказано, что температура плавления является функцией полимеризации структурных комплексов для оксидов минералов. Очевидно, что полимеризация ионных комплексов изменяет их симметрию и, значит, вывод о связи температуры плавления и степени полимеризации, по сути, является и выводом о взаимосвязи симметричных и тепловых характеристик.

Теплота плавления линейно возрастает с увеличением симметричной плотности для многих металлов: Pb, K, Cd, Zn, Ag, Na, Cu, Co, Ni, Nb, Mo, V (см. таблицу). Эти металлы относятся к разным структурным типам решетки: ГЦК, ГПУ, ОЦК (см. рисунок). Выделяется и другая группа металлов: Ca, Mg, Ti, Sc, Al, Li (см. рисунок, кривая I), которые также обнаруживают линейную зависимость $Q(\mu)$, но отличаются от I группы (кривая 2) значениями l_1 и l_2 . Закономерность $Q(\mu)$ следующая: для I группы $\mu \geq kQ + l_1$ и для II группы $\mu \leq kQ + l_2$.



Зависимость симметричного потенциала от теплоты

Наклоны прямых определяются одинаковыми коэффициентами k . Обнаружилась и III группа металлов, не входящая в область I-II. Это металлы Pt, W, Sr.

Взаимосвязь симметричного потенциала и теплоты плавления позволяет приближенно оценивать значения Q при полиморфных превращениях. В справочной литературе обычно отсутствуют сведения о различии тепловых характеристик для симметричных разновидностей того или иного металла или минерала. Например, в [3] для полиморфных фаз олова, марганца, железа нет данных об изменении их тепловых характеристик при $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$ -превращениях. При нагревании какого-либо минерала или металла симметричные реакции протекают в процессе подъема температуры, но значение теплоты плавления рассчитываются без учета этих частных реакций.

С позиции симметричных реакций следует рассматривать процесс кристаллизации, который играет важную роль во многих (в сущности, всех!) технологических переделах.

Кристаллизация – это симметричная реакция перехода неупорядоченного расположения атомов (ионов) в упорядоченное. Ве-

личина симметрии при этом изменяется дискретно: от $\Sigma = 1$ до $\Sigma > 1$ и может равняться числам 2, 3, 4, 6, 12, 16, 24, 48 в зависимости от типа кристаллической структуры образующегося твердого вещества. При этом изменяются значения симметричного потенциала μ и выделяется теплота плавления Q . От теплоты плавления не зависит расплавление затвердевшей массы, но ее достаточно для осуществления отжига: нагрев затвердевшей массы вызывает ее перекристаллизацию, аналогичную процессам отжига при термической обработке металлов. В затвердевшей массе образуются зерна перекристаллизации с более высокой степенью упорядочивания структурных позиций атомов.

В процессах кристаллизации следует различать две стадии, разные по степени упорядочивания: начальная – затвердевание расплава с низкой степенью упорядочивания и последующая – собственно кристаллизацию – упорядочивание структуры уже затвердевшей массы. Возможны и следующие стадии: полиморфные превращения структуры. Все они являются симметричными реакциями и протекают дискретно.

Полиморфные превращения присущи не всем металлам: Fe, Mn, Sn, Ti, Ni, Co, Ir могут давать разные полиморфные модификации, а Si, Al, Pb, In, Mg существуют лишь в одной модификации. Отсюда следует практический вывод: полиморфные металлы и минералы требуют особого теплового режима (дискретного) в процессах кристаллизации; для них характерны критические точки на температурной кривой, при которых выделяется (либо поглощается) теплота плавления, или теплота кристаллизации, или

теплота полиморфных переходов. Металлы, для которых симметричные реакции не характерны, требуют монотонного (не дискретного) режима подачи (отвода) тепла.

Отсутствие учета симметричных реакций означает отсутствие управления тепловым процессом. В таких случаях возможны неуправляемые побочные процессы затвердевания (расплавления), известные в практике проведения металлургических операций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дементьева Г.И. Дефектоемкость кристаллической структуры / Г.И.Дементьева, И.Н.Белоглазов, С.Н.Салтыкова // Цветные металлы. 2005. № 9. С.25-28.
2. Сизяков В.М. Симметричные параметры технологических реакций / В.М.Сизяков, И.Н.Белоглазов, Г.И.Дементьева // Цветные металлы. 2004. № 5. С.15-18.
3. Свойства элементов: Справочник. Т.1-2. М., Металлургия, 1997. Т.1. 432 с.; Т.2. 446 с.
4. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М., 1969. 420 с.
5. Филатов С.К. Кристаллохимическая систематика и тепловые свойства природных и синтетических кислородных соединений // Записки Минералогического общества. 1987. Ч.116. Вып.4. С.417-431.

REFERENCES

1. Dementieva G.I., Beloglazov I.N., Saltykova S.N. Damage capacity of crystal structure // Nonferrous metals. 2005. N 9. P.25-28.
2. Sizyakov V.M., Beloglazov I.N., Dementieva G.I. Symmetry characteristics of technology reactions // Nonferrous metals. 2004. N 5. P.15-18.
3. Element properties: Reference guide. Vol.1-2. M., 1997. Vol.1. 432 p.; Vol.2. 446p.
4. Ubbelode A. Melting and crystal structure. Moscow, 1969. 420 p.
5. Filatov S.K. Crystal-chemical systematics and thermal characteristics of natural and synthetic oxygen compounds // Notes of Mineralogical Society. 1987. Pt.116.Iss.4. P.417-431.