

Академия наук СССР
Кристаллография
Том 4. 1959, Вып 2

H. J. Hall

Е. Г. Понятовский

О P — T -ДИАГРАММЕ ТАЛЛИЯ

Е. Г. ПОНЯТОВСКИЙ

О P — T -ДИАГРАММЕ ТАЛЛИЯ

Известно, что таллий при атмосферном давлении существует в виде двух модификаций. α -Модификация, устойчивая до 230° , имеет гексагональную плотноупакованную структуру, β -модификация, устойчивая в интервале от 230° до температуры плавления, имеет объемно-центрированную кубическую структуру [1, 2].

Влияние давления до 3000 кг/см^2 на полиморфное превращение таллия впервые было исследовано Вернером в 1913 г. [3]. В этой работе массивный образец таллия помещали в бомбу, заполненную маслом. Превращение фиксировали по скачку давления при медленном нагреве и охлаждении бомбы.

Вернер показал, что температура α — β -превращения таллия понижается с повышением давления. Наклон кривой равновесия α и β -модификаций к оси давления составляет $0,0023 \text{ град/кг} \cdot \text{см}^{-2}$. Объемный эффект превращения увеличивается от $0,0090 \text{ см}^3/\text{г-атом}$ при атмосферном давлении до $0,0194 \text{ см}^3/\text{г-атом}$ при давлении 3000 кг/см^2 .

В 1935 г. Бриджмен исследовал P — T -диаграмму таллия методом смещающегося штока [4]. Превращение фиксировали по скачку на кривых «ход поршня-давление». Варьировали температуру образца нагреванием всей установки сверхвысокого давления, что делало невозможным проведение исследований при температурах выше 200° . По полученным таким способом пяти точкам и известной температуре α — β -превращения при атмосферном давлении была построена диаграмма состояния таллия, приведенная на рис. 1. Согласно диаграмме, I—II (β — α)-превращение кончается в тройной точке, соответствующей температуре 153° и давлению $39\,000 \text{ кг/см}^2$. При более высоких давлениях появляется новая модификация, обозначенная Бриджменом цифрой III. Коорди-

наты тройной точки получены экстраполированием кривых равновесия I—II и I—III до их пересечения. Наклон кривой II—III к оси давлений вычислен по экстраполированным величинам тепловых и объемных эффектов I—II и I—II-превращений в тройной точке. Попытки обнаружить превращение II—III по скачку объема окончились неудачей.

В дальнейшем Бриджмен неоднократно возвращался к исследованию влияния давления на объем и электрическое сопротивление таллия [5, 6]. Но все последующие работы проводились при комнатной температуре.

Нами проведено исследование P — T -диаграммы таллия с помощью методики термического анализа [7], позволяющей изучать фазовые превращения веществ при давлениях до $30\,000$ — $35\,000$ $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ и температурах до 650°C . Исследование проводили на таллии 99,98, содержащем $\sim 0,01$ Рь, 0,008 Cd и следы Ag, Mg, Mn. Нагревали образец при помощи нихромового нагревателя, введенного в канал мультипликатора сверхвысокого давления. Передающей средой являлась смесь изопентана с нормальным пентаном. Температуру измеряли термопарой железо-нихром с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$, давление — манганиновым манометром сопротивления с точностью ± 100 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$.

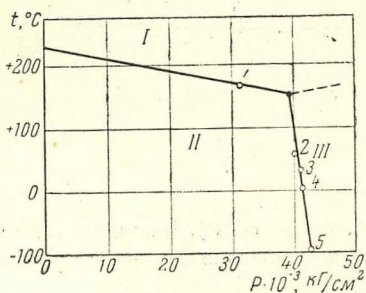


Рис. 1. P — T -диаграмма таллия по Бриджмену [4].

на пирометре Курнакова. Затем по термограммам определяли температуры плавления, затвердевания и $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \alpha$ -превращений таллия. Параллельно с фотозаписью вели визуальное наблюдение за показаниями термопар. Это позволяло вводить необходимые поправки на изменение давления при нагреве изопентана в процессе опыта. Всего таким способом получено свыше 160 точек, по которым построена P — T -диаграмма таллия (рис. 2). Кривая плавления таллия совпадает с кривой, полученной нами ранее методом температурных остановок без применения дифференциальной термопары

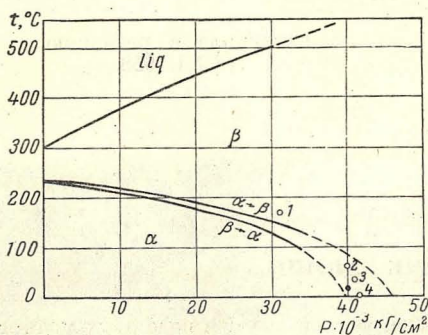


Рис. 2. P — T -диаграмма таллия.

○ — точки Бриджмена [4]; ● — точка Бриджмена [5].

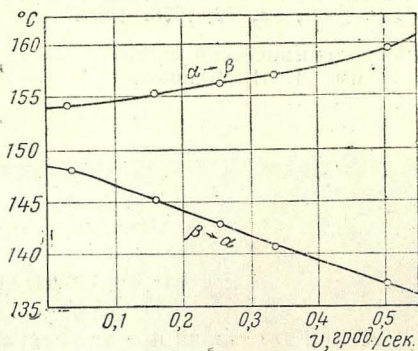


Рис. 3. Влияние скоростей нагрева и охлаждения на температуру α — β -превращения таллия при 27800 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$.

[8]. Затвердевание таллия начиналось при переохлаждении в $\sim 1^\circ\text{C}$. Величина переохлаждения с увеличением давления существенно не изменялась. Наклон кривой плавления к оси давлений при $p = 1$ $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ равен $7,1 \cdot 10^{-3}$ град/ $\kappa\Gamma \cdot \text{см}^2$. Принимая тепловой эффект плавления таллия при атмосферном давлении равным $1,004$ ккал/г-атом [9], получаем из уравнения Клапейрона следующее значение изменения объема при плавлении: $0,0026$ $\text{см}^3/\text{г}$, или $3,05\%$. Полиморфное превращение таллия является весьма резким и протекает с гистерезисом, который увеличивается вдоль кривой превращения с 2° при 1 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ до 40° при $33\,000$ $\kappa\Gamma/\text{см}^2$. Для выявления влияния скорости охлаждения и нагрева на величину гистерезиса образец таллия при давлении $27\,800$ $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ нагревали и охлаждадали со скоростями $0,03$; $0,11$; $0,25$; $0,34$ и $0,50$ град/сек.

Полученные данные представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, величина гистерезиса α — β -превращения существенно зависит от скорости изменения температуры образца. С увеличением скорости охлаждения и нагрева от 0 до $0,5$ град/сек гистерезис увеличивается от 6 до 22° , причем это измене-

ние величины гистерезиса происходит в большей мере за счет понижения температуры $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения.

На P — T -диаграмме таллия (рис. 2) нанесены также и точки, полученные Бриджменом. Участки кривых $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, экстраполированные на давления, превышающие $33\,000\text{ кг/см}^2$, находятся в хорошем согласии с точками 2, 3 и 4 Бриджмена. Точка 1 лежит гораздо выше наших кривых. Но эта точка является наименее достоверной, так как аппаратура Бриджмена при 166° и давлении $30\,000\text{ кг/см}^2$ работала на пределе и не могла обеспечить большой точности.

Таким образом, есть все основания считать, что при комнатной температуре и давлении $41\,000$ — $43\,000\text{ кг/см}^2$ таллий превращается из α -модификации в высоко-температурную β -модификацию с объемно-центрированной кубической структурой, а третьей фазы, названной Бриджменом ТI III, в этом интервале давлений не существует. На основании полученной диаграммы и имеющихся в литературе данных можно оценить величины объемного эффекта α — β -превращения при атмосферном давлении и теплового эффекта этого превращения при $\sim 42\,000\text{ кг/см}^2$ и комнатной температуре. Теплота α — β -превращения при атмосферном давлении, измеренная Ольсенем и др. [9], равна -95 кал/г-атом . Принимая тангенс угла наклона кривой α — β -превращения при атмосферном давлении равным $1,9 \cdot 10^{-3}\text{ град/кг}\cdot\text{см}^2$, получаем для объемного эффекта полиморфного перехода величину $0,015\text{ см}^3/\text{г-атом}$, или $0,089\%$. Для скачка объема в результате полиморфного превращения таллия при давлении $\sim 42\,000\text{ кг/см}^2$ и температуре 20° имеем величину $0,7\%$ или $0,12\text{ см}^3/\text{г-атом}$. Принимая тангенс угла наклона кривой равновесия α - и β -модификаций при 20° , равным $16,8 \cdot 10^{-3}\text{ град/кг}\cdot\text{см}^2$, получаем для теплового эффекта $\alpha \rightarrow \beta$ превращения величину -49 кал/г-атом . Интересен тот факт, что β -модификация таллия, имеющая объемно-центрированную структуру с меньшим коэффициентом заполнения пространства, обладает большим удельным весом, чем α -модификация с плотнейшей упаковкой.

Считаю своим долгом выразить благодарность И. Жданову за участие в подготовке и проведении экспериментов.

Литература

1. H. Lipson, A. R. Stokes. Structures of thalliums. Nature, 148, 37, 1941.
2. K. D. Alexopoulos. Formation and identification of thallium single crystals. Acta crystallogr., 8, 235, 1955.
3. M. Werner. Über die Eigenschaftsänderungen bei den polymorphen Umwandlungen des Tl. Sn, Zn, Ni. Z. Anorg. Chem., 83, 275, 1913.
4. P. W. Bridgman. Polymorphism principally of the elements up to $50\,000\text{ ат}$. Phys. Rev., 48, 11, 893, 1935.
5. P. W. Bridgman. Compressions and polymorphic transitions. Phys. Rev. 60, 4, 351, 1941.
6. P. W. Bridgman. Effects of pressure on binary alloys. III. Five alloys of Tl, including Tl-Bi. Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 84, 1, 1, 1955.
7. В. П. Бутузов, С. С. Бокша, М. Г. Гоникберг. Полиморфные превращения фосфора при сверхвысоком давлении. Докл. АН СССР, 108, 3, 1956.
8. В. П. Бутузов, Е. Г. Понятовский, Г. П. Шаховской. Температура плавления цинка, кадмия, таллия и сурьмы при давлениях до $30\,000\text{ кг/см}^2$. Докл. АН СССР, 109, 3, 519, 1956.
9. W. Oelsen, O. Oelsen, D. Thiel. Die präzisionen Messungen der Schmelzwärmen. Z. Metallkunde, 46, 555, 1955.

Институт кристаллографии
АН СССР

Поступила в редакцию
4. IX. 1958