

01;05

Температурные зависимости теплоемкостей Fe, Co и Ni при наличии структурных и магнитных переходов

© С.В. Терехов

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Россия
E-mail: svlter@yandex.ru

Поступило в Редакцию 3 августа 2022 г.

В окончательной редакции 19 апреля 2023 г.

Принято к публикации 6 февраля 2024 г.

Проведен аналитический расчет теплоемкостей железа, кобальта и никеля при наличии фазовых переходов различной природы с использованием соотношений модели двухфазной системы. Показано, что используемые выражения, не содержащие расходимости при температуре абсолютного нуля, адекватно описывают экспериментальные данные в интервале температур от 0 до 2000 К.

Ключевые слова: термодинамическая модель, локально-равновесная область, фазовый переход, теплоемкость, переходной металл.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.10.57704.19331

Переходные металлы Fe, Co и Ni входят в состав многих поликристаллических и аморфных материалов. Изготовленные из этих материалов изделия могут подвергаться сезонным изменениям температуры или эксплуатироваться в условиях реализации фазового (структурного, магнитного, агрегатного и т.п.) перехода. Внутренняя реакция сплава сопровождается перестройками электронной, атомарной, фононной и других подсистем квазичастиц с возможным зарождением в этих подсистемах новых фаз. Они приводят, в частности, к изменениям теплофизических свойств в локальной области с фазовым превращением (совокупность локальных областей моделирует материал в рассматриваемом далее теоретическом построении).

Одной из важнейших тепловых характеристик чистых металлов, чувствительной к смене внутреннего состояния системы, является теплоемкость. Эволюция внутреннего строения может происходить путем зарождения новых фаз (фазовые переходы первого рода) или создания условий для одномоментного появления новой фазы во всем объеме (фазовые переходы второго рода) как в самой системе, так и в ее подсистемах. Протекание фазовых переходов (ФП) отражается на температурной зависимости теплоемкости в виде „пиков“ или „ям“ в зависимости от знака энтальпии перехода или другой физической величины. Асимметрия этих графических особенностей может быть связана с последовательной реализацией ФП как в основной атомарной системе, так и в подсистемах квазичастиц.

Разброс экспериментальных значений теплоемкостей Fe, Co и Ni [1–8] зависит от того, в каком температурном диапазоне они получены. Существенное влияние на измерения также оказывает предварительная тепловая обработка образцов с различающимися состояниями. Кроме того, разброс экспериментальных значений теплоемкостей связан с выбором метода исследования,

используемой аппаратуры и атмосферы в ней. К другим причинам относятся химическая индифферентность тигля, наличие в образцах летучих компонентов или протекание внутренних кинетических процессов в образце. К таким кинетическим явлениям относятся [9] перестройка структуры, перераспределение атомов по позициям в элементарной ячейке, тепловое расширение, переход летучих примесей в атмосферу калориметра и т.д. При этом тепловые эффекты смены внутреннего состояния образца суммируются измерительной аппаратурой, что и вызывает несоответствие экспериментальных данных разных авторов.

При отсутствии ФП экспериментальные данные по температурной зависимости теплоемкости вещества зачастую сглаживаются аппроксимирующими функциями [10–12]. Отсутствие одной аппроксимирующей функции, позволяющей описывать температурную зависимость теплоемкости металла в диапазоне от температуры абсолютного нуля до температуры плавления, является существенным недостатком такого способа. Кроме того, применяемые теоретические построения также не используют одну непрерывную функцию для описания графика теплоемкости системы и тем более не описывают температурные зависимости теплоемкостей вещества при наличии ФП [10,13]. В связи с этим возникает необходимость в поиске нового теоретического подхода к описанию поведения теплоемкости твердого вещества в диапазоне температур от 0 К до температуры плавления.

Целью настоящей работы является описание температурных зависимостей теплоемкостей ряда переходных металлов при реализации ФП различной природы в исследуемом интервале температур с использованием соотношений модели двухфазной локально-равновесной области [14]. Модель продемонстрировала довольно хорошее совпадение с экспериментальными массивами

Параметры теоретической модели

Параметр	Металл				
	Fe	Co	Ni		
a_{01}	0.79	0.6	0.56		
T_{x01}	140	27	156		
$k_1 \cdot 10^4$	87	85	50		
k_{201}	32.9	31	38.7		
a_{02}	$\beta \rightarrow \gamma(\text{Fe})$ $\alpha \rightarrow \varepsilon(\text{Co})$	2000	2000	—	
		T_{x02}	1188	602	—
		k_{202}	−10.1	1.2	—
a_{03}	$\gamma \rightarrow \delta(\text{Fe})$	2000	—	—	
		T_{x03}	1667	—	—
		k_{203}	6.0	—	—
a_{11}	$\Phi\Pi$ в подсистемах	3.1	4.0	1.9	
		T_{x11}	955	1190	492
		k_{211}	5.0	—	—
		k_{311}	3.4	2.7	2.8
		a_{121}	15	10	4.0
		T_{x21}	997	1314	543
		k_{321}	1.1	1.1	1.0
		a_{13}	58	29	12
		T_{x31}	1022	1350	603
		k_{331}	0.4	0.09	0.5
		a_{141}	92	28	40
		T_{x41}	1041	1360	632
		k_{341}	0.6	0.53	0.23
		a_{151}	520	230	200
		T_{x51}	1043	1361	633
		k_{351}	0.027	0.04	0.023

данных по зависимости объемной доли от температуры при описании одно- [14,15] и многостадийной [16] кристаллизации аморфных сплавов, теплоемкостей сложных оксидов и других веществ [17,18], коэффициентов термического расширения различных веществ [17] и т.д.

Представим исходный металл в виде совокупности электронного, атомарного (в таблице параметров содержит индекс 0) и квазичастичного (индекс $i = 1, 2, \dots$) ансамблей. Согласно [14], объемная доля новой фазы (фаза 1) x_{1ij} в подсистеме i ($i = 0, 1, 2, \dots$) при фазовом переходе j ($j = 0, 1, 2, \dots$), появляющейся в материнской фазе (фаза 2), задается выражением

$$x_{1ij} = \frac{1}{2} \left[1 - \text{th} \left(a_{ij} \frac{T_{xij} - T}{T} \right) \right], \quad (1)$$

где $a_{ij} > 0$ — параметр модели, T — температура [K], T_{xij} — температура совпадения объемных долей фаз.

Теплоемкость переходного металла опишем формулой [17,18]:

$$C = C_b + C_k. \quad (2)$$

Здесь локальная теплоемкость

$$C_b = k_1 T + \sum_{i,j} k_{2ij} x_{1ij} \quad (3)$$

(k_1, k_{2ij} — постоянные коэффициенты, связанные с энтропиями фаз [17,18]) описывает базисную линию температурной зависимости теплоемкости: первое слагаемое в равенстве (3) определяет вклад в теплоемкость электронной подсистемы, а второе слагаемое — атомарного ансамбля.

„Кинетическая“ составляющая в равенстве (2), ответственная за появление особенностей на графиках теплоемкостей, равна

$$C_k = T \sum_{i,j} k_{3ij} u_{ij}, \quad (4)$$

где $u_{ij} = dx_{ij}/dT$ — первая производная от объемной доли новой фазы i по температуре, k_{3ij} — постоянные коэффициенты.

Оценка параметров и коэффициентов модели осуществлялась по графикам температурных зависимостей теплоемкостей и феноменологическим соотношениям. В частности, для базисной линии параметр a определялся по тангенсу угла наклона касательной, проведенной в точке перегиба графика при переходе из высокотемпературной области в низкотемпературную. Параметр T_x оценивался по температуре Дебая Θ_D из феноменологического соотношения $T_x = (0.2-0.5)\Theta_D$, полученного при расчете температурных зависимостей теплоемкостей различных металлов. Для оценок значений k_1^0 и k_2^0 коэффициентов теоретической модели k_1 [mJ/(mol · K²)] и k_2 [J/(mol · K)] предлагается использовать феноменологические соотношения

$$k_1^0 = \xi^4 \left(\frac{15m_a}{n_a T_m} \right)^2 \frac{H_m}{R}, \quad k_2^0 = \eta^4 \frac{m_a}{n_a} \frac{H_m}{T_m}.$$

Здесь ξ и η — параметры пропорциональности, принимающие значения из определенных интервалов (например, для железа значение ξ лежит в интервале от 2.0 до 2.1, а значение η — в интервале от 1.1 до 1.2), для поиска оптимальных величин коэффициентов k_1 и k_2 ; m_a [g/mol] и n_a — атомная масса и номер элемента соответственно, T_m [K] и H_m [J/mol] — температура и удельная энтальпия плавления, R — универсальная газовая постоянная. Для достижения указанными величинами оптимальных значений применялась минимизация суммы квадратичных отклонений теоретических результатов от экспериментальных данных, образующих базисную линию.

Параметры для рассмотренных переходных металлов (Fe, Co и Ni) приведены в таблице, а результат расчета — на рис. 1 и 2. Из рис. 1 и 2 видно, что приведенные формулы довольно хорошо описывают температурные зависимости теплоемкостей указанных выше металлов при реализации структурного (температура перехода

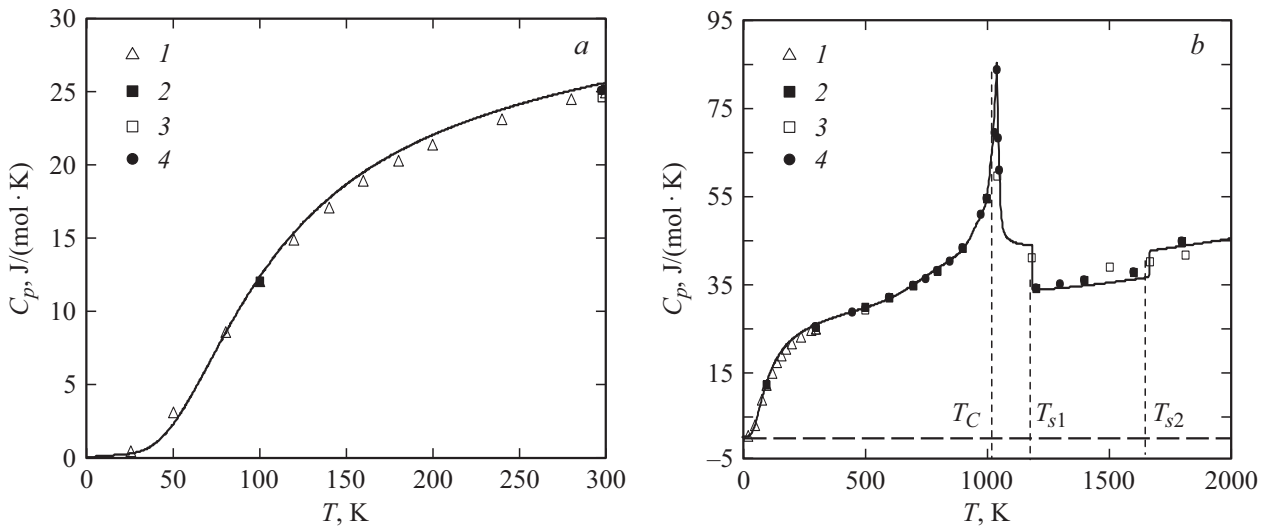


Рис. 1. Теплоемкость Fe в низкотемпературной области (a) и в диапазоне температур от 0 до 2000 К (b). 1 — данные [1], 2 — [2], 3 — [3], 4 — [4]. Сплошная линия — теория.

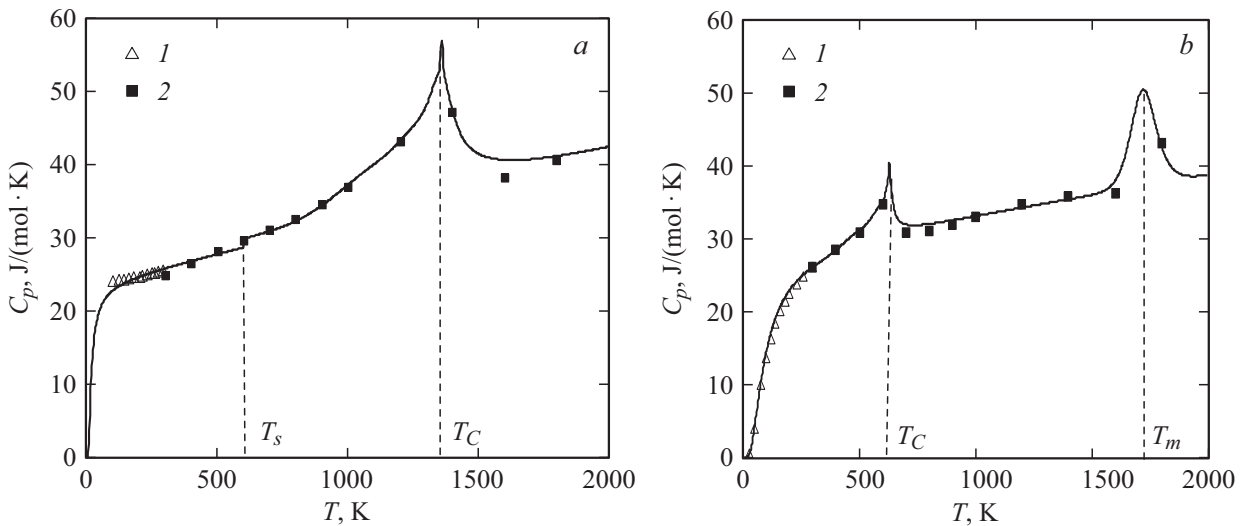


Рис. 2. Теплоемкости Co (a) и Ni (b) в диапазоне температур от 0 до 2000 К. 1 — данные [1], 2 — [2]. Сплошная линия — теория.

T_s), магнитного (T_C) и агрегатного (T_m) переходов. Следует отметить также совпадение полученных результатов с данными, приведенными для Fe в [5,19], для Co в [5,8] и для Ni в [5,7,20,21].

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Л.А. Новицкий, И.Г. Кожевников, *Теплофизические свойства материалов при низких температурах*, справочник (Машиностроение, М., 1975).

[2] В.Е. Зиновьев, *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах*, справочник (Металлургия, М., 1989).

[3] П.И. Дорогокупец, Т.С. Соколова, К.Д. Литасов, *Geodynamics & Tectonophysics*, **5** (4), 1033 (2014). DOI: 10.5800/GT-2014-5-4-0166

[4] P.D. Desai, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15** (3), 967 (1986). DOI: 10.1063/1.555761

[5] A.T. Dinsdale, *Calphad*, **15** (4), 317 (1991). DOI: 10.1016/0364-5916(91)90030-N

[6] Q. Chen, B. Sundman, *J. Phase Equil.*, **22** (6), 631 (2001). DOI: 10.1007/s11669-001-0027-9

[7] H. Gamsjäger, J. Bugajski, R.J. Lemire, T. Gajda, W. Preis, *Chemical thermodynamics of nickel*, ed. by F.J. Mompean, M. Illemassene, J. Perrone (Elsevier, Amsterdam, 2005).

[8] Z. Li, H. Mao, M. Selleby, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **39** (5), 502 (2018). DOI: 10.1007/s11669-018-0656-x

- [9] Р.С. Бубнова, С.К. Филатов, *Терморентгенография поликристаллов* (СПбГУ, СПб., 2013), ч. II.
- [10] И.Л. Ходаковский, Вестн. ОНЗ РАН, **4**, NZ9001 (2012). DOI: 10.2205/2012NZ_ASEMPG
- [11] N. Saunders, A.P. Miodownik, *CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide* (Pergamon, Elsevier Science Ltd., 1998), vol. 1.
- [12] H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, *Computational thermodynamics: the Calphad method* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).
- [13] С.Д. Гилев, ТВТ, **58** (2), 179 (2020). DOI: 10.31857/S0040364420020076 [S.D. Gilev, High. Temp., **58** (2), 166 (2020). DOI: 10.1134/S0018151X20020078].
- [14] С.В. Терехов, Физика и техника высоких давлений, **28** (1), 54 (2018). https://www.elibrary.ru/download/elibrary_32664811_96159951.pdf
- [15] С.В. Терехов, Физика и техника высоких давлений, **29** (2), 24 (2019). https://www.elibrary.ru/download/elibrary_38479797_47110116.pdf
- [16] С.В. Терехов, ФММ, **121** (7), 731 (2020). DOI: 10.31857/S0015323020070104 [S.V. Terekhov, Phys. Metals Metallogr., **121** (7), 664 (2020). DOI: 10.1134/S0031918X20070108].
- [17] С.В. Терехов, ФТТ, **64** (8), 1077 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52710.352 [S.V. Terekhov, Phys. Solid State, **64** (8), 1089 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.08.54631.352].
- [18] С.В. Терехов, Физика и техника высоких давлений, **32** (2), 36 (2022). www.donfti.ru/main/wp-content/uploads/2022/06/3_Terekhov.pdf
- [19] Б.Г. Лившиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Липецкий, *Физические свойства металлов и сплавов* (Металлургия, М., 1980), с. 30.
- [20] P.J. Meschter, J.W. Wright, C.R. Brooks, T.G. Kollie, J. Phys. Chem. Solids, **42** (9), 861 (1981). DOI: 10.1016/0022-3697(81)90174-8
- [21] В.Ю. Бодряков, ТВТ, **58** (2), 232 (2020). DOI: 10.31857/S0040364420020040 [V.Yu. Bodryakov, High. Temp., **58** (2), 213 (2020). DOI: 10.1134/S0018151X20020042].