

01 Особенности на графиках тепловых характеристик металлов при отсутствии и наличии фазовых переходов

© С.В. Терехов

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
Донецк, Россия

E-mail: svlter@yandex.ru

Поступила в Редакцию 1 июня 2024 г.

В окончательной редакции 2 июня 2024 г.

Принята к публикации 4 июня 2024 г.

Показано, что модель двухфазной системы впервые позволила не только рассчитать температурные зависимости теплоемкостей и коэффициентов теплового расширения ряда металлов в интервалах исследованных температур, но и вычислить их значения вне этих интервалов. Установлена связь появления на графиках особенностей в виде „пиков“ и „ям“ с протеканием фазовых переходов и процессами в подсистемах фазы. Продемонстрировано, что в области близкой к абсолютному нулю возможно сжатие кристаллов металлов гексагональной и кубической сингоний при повышении температуры в перпендикулярном к оси аппликат направлении.

Ключевые слова: фазовый переход, термодинамическая модель, теплоемкость, сингония, коэффициент теплового линейного расширения.

DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58386.396

1. Введение

Экспериментальные исследования термического расширения и теплоемкостей металлов в широком температурном интервале сопровождаются наблюдением особенностей в их поведении [1–5]. Они проявляются в виде „пиков“ и „ям“, которые возникают в области реализации того или иного фазового (полиморфного, магнитного, агрегатного и т.п.) перехода. „Аппроксимацию экспериментальных данных проводят разными способами: с использованием комбинаций функций Дебая и Эйнштейна, с помощью сплайн-функций, полиномиальных зависимостей и др.“ [6, с. 8]. Однако ни одно из предложенных ранее теоретических построений не описывает графики теплоемкостей при наличии фазовых переходов [6; 7, с. 183].

В работе [8] была предложена простая термодинамическая модель двухфазной системы, с помощью которой были адекватно описаны термо- и хроноизменения аморфных сплавов [9–13], а также базовые линии температурных зависимостей теплоемкостей и коэффициентов теплового расширения разнообразных веществ [14].

Целью настоящей работы является описание на основе соотношений [14] графиков теплоемкости металлов при наличии в области экспериментального исследования фазового перехода и поведения главных компонентов тензора коэффициентов теплового линейного расширения анизотропных кристаллов гексагональной и кубической сингоний вблизи абсолютного нуля, а также изменений указанных тепловых характеристик в широких температурных интервалах.

2. Особенности на графике теплоемкости металлов

Субстанциональная теплоемкость вещества с учетом „кинетического“ вклада вычисляется согласно [14] по формуле

$$C(T, x, u) = k_1 T + k_2 x + k_3 T u, \quad (1)$$

где T — температура, x — объемная доля образующейся фазы, $u = dx/dT$ — ее первая производная по температуре, k_i ($i = 1, 2, 3$) — коэффициенты. Постоянство функции $f(x, u)$ в формуле (19) работы [14] связано с предположением, что основной вклад в ее значение дает точка фазового перехода, определяющая высоту (глубину) экстремума. Это связано с ограниченностью функции $f(x, u)$ на температурном интервале реализации кинетического формирования „пика“ („ямы“). Объемная доля x рассчитывается из соотношения [8]:

$$x(T) = 0.5[1 - \text{th} \varphi(T)], \quad (2)$$

где аргумент $\varphi(T) = a((T_x/T) - 1)$, $a = 2T_x u_x$ — параметр модели, $u_x = u(T_x)$ — экстремальное значение производной dx/dT , вычисленное при температуре T_x максимального тепловыделения.

При экспериментальном исследовании вещества учитывается суммарное проявление: перераспределения атомов в пространстве, наличия летучих компонентов и фазовых переходов, протекания химических реакций и т.п. Эти кинетические процессы могут изменить вид температурной зависимости теплоемкости вещества. На рис. 1 продемонстрированы кривые теплоемкости (1)

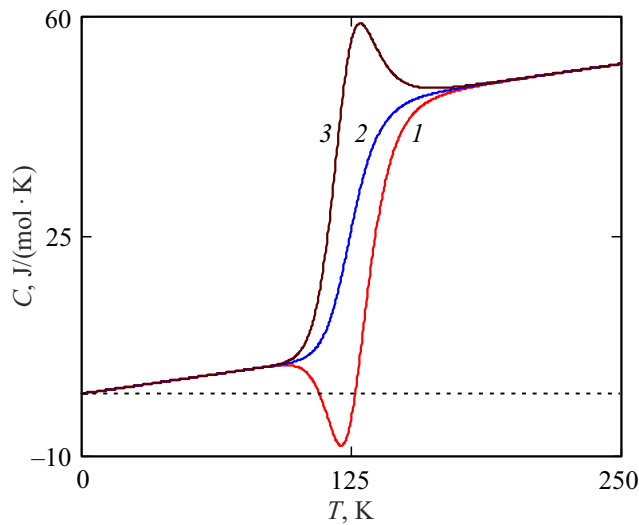


Рис. 1. Зависимость теплоемкости модельного вещества от температуры при наличии кинетических процессов.

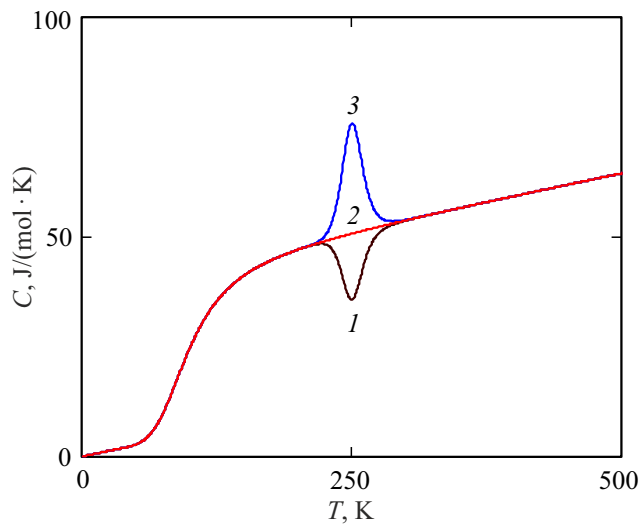


Рис. 2. График теплоемкости модельного вещества при реализации фазового перехода в подсистеме i при температуре $T = 250$ К.

модельного вещества при значениях параметров $a = 10$, $T_x = 125$ К, $k_1 = 0.05$, $k_2 = 40$ и k_3 : 1 — (-6), 2 — 0, 3 — 6.

Указанные процессы происходят не только в основной фазе, но и в ее подсистемах квазичастиц (фононов, магновнов и т.п.). Их влияние на экспериментальные кривые проявляется в виде „пиков“ и „ям“, экстремумы которых расположены вблизи температур фазовых переходов. Если в новой фазе влияние собственных кинетических процессов незначительно, а подсистема вида i дает вклад только в „кинетическое“ (k) слагаемое формулы (1), т.е.

$$C_{k(i)} = k_{3(i)}Tu_{(i)}, \quad (3)$$

то графики температурной зависимости теплоемкости при значениях параметров модели $a = 2.5$, $T_x = 100$ К,

$k_1 = 0.05$, $k_2 = 40$, $a_{(i)} = 20$, $T_{x(i)} = 250$ К, $k_{1(i)} = 0.05$, $k_{2(i)} = 30$ и $k_{3(i)}$: 1 — (-1.5), 2 — 0, 3 — 2.5 показаны на рис. 2.

Наиболее часто такой вид зависимости теплоемкости от температуры наблюдается в чистых металлах. В табл. 1 приведены параметры модели четырех металлов, для которых в интервале экспериментального исследования (рис. 3): a — фазовых переходов нет (черные кружки — данные [1], черные квадраты — [3], белые треугольники — [4]); b — наблюдают смену агрегатного состояния (квадраты — данные [1], кружки — [3], треугольники — [4]); c — протекают полиморфные превращения (квадраты — данные [1], кружки — [3]); d — осуществляется магнитный фазовый переход (квадраты — данные [1], кружки — [3]).

На рис. 3 отображены экспериментальные данные и расчеты теоретических температурных зависимостей теплоемкостей металлов (линии из точек на приведенных графиках показывают ход базовой кривой теплоемкости при отсутствии особенности). Отметим, что график теплоемкости для титана Ti (рис. 3, c) был построен согласно формуле

$$C = k_1T + k_2x + k_{3(1)}Tu_{(1)} + k_{3(2)}Tu_{(2)}, \quad (4)$$

где величины в равенстве (4) задаются соотношениями

$$u_{(1)} = dx_{(1)}/dT, \quad x_{(1)}T = 0.5[1 - \text{th} \varphi_1(T)],$$

$$\varphi_1(T) = a_{(1)}((T_{x(1)}/T) - 1), \quad u_{(2)} = dx_{(2)}/dT,$$

$$x_{(2)}T = 0.5[1 - \text{th} \varphi_2(T)], \quad \varphi_2(T) = a_{(2)}((T_{x(2)}/T) - 1),$$

$$k_{3(2)} = 0.6, \quad a_{(2)} = 10.0, \quad T_{x(2)} = 1844 \text{ К.}$$

Таким образом, рис. 3 демонстрирует применимость теоретической модели для описания экспериментальных данных в широком диапазоне температур. Особенности на температурных зависимостях теплоемкости и коэффициента теплового расширения (КТР) могут проявляться не только в виде „пиков“ и „ям“. Их вид определяется явлениями и процессами, протекающими в подсистемах фазы: изменением их составов; снятием внутренних напряжений; переходом подсистем в метастабильное состояние; перегруппировкой компонентов, дефектов и квазичастиц в пространстве; возникновением векторных полей и т.д. С математической точки зрения они оказывают влияние на вид температурных кривых посредством выражений типа второго и третьего слагаемых в расчетной формуле (1). Следовательно, на экспериментальные данные температурных зависимостей КТР оказывают влияние: упругие напряжения, если образец не был подвергнут предварительному отжигу; дефекты (напр., вакансии), которые при комнатной температуре находятся в „замороженном“ состоянии; примеси и квазичастицы, которые могут способствовать проявлению „статических“ и/или „кинетических“ эффектов. В этой связи рассмотрим расчет КТР ряда металлов.

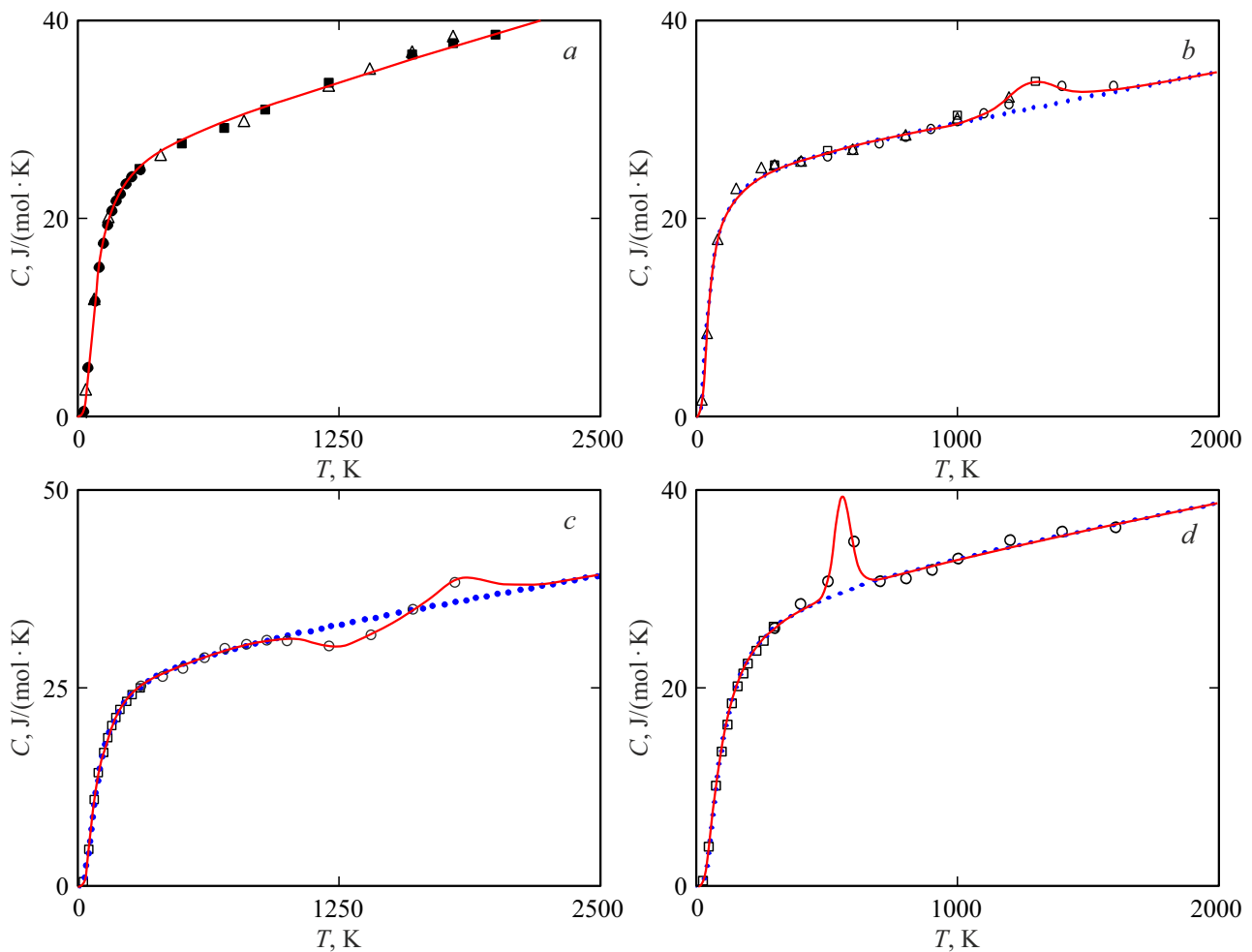


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости: *a* — родия Rh при отсутствии фазовых переходов; *b* — серебра Ag при наличии перехода в новое агрегатное состояние; *c* — титана Ti при учете последовательности полиморфных превращений; *d* — никеля Ni при протекании магнитного фазового перехода.

Таблица 1. Параметры теоретической модели для расчета температурных зависимостей теплоемкостей металлов

Металл	a	$a_{(1/2)}$	T_x K	$T_{x(1/2)}$ K	$T_{пл}$ °C	$k_{1/(1/2)} \cdot 10^4$	$k_{2/(1/2)}$	$k_{3/(1/2)}$
Ag	0.65	10.0	73	1293	1274	49.5/0	32.0/0	0/0.52
Ni	0.56	13.8	156	562 (631*)	1455	50/0	38.7/0	0/1.4
Rh	0.85	—	115	—	1963	62	31.54	—
Ti***	0.53	6.0/10.0	153	1288/1844 (1156**)	1941	46/0/0	37.9/0/0	0/–0.9/0.6

Примечание: * — температура Кюри [15, с. 192]

** — температура полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta$ [16, с. 242]

*** — теплоемкость Ti вычислялась с учетом последовательности полиморфных превращений по формуле (4).

3. Влияние подсистем на тепловое расширение анизотропных кристаллов

Изотропные твердые тела характеризуются единым значением КТР по всем направлениям. Большинство кристаллов анизотропны и при нагревании испытывают

однородную деформацию ε_{ij} [17,18]. При изменении температуры образца на величину ΔT тензор деформаций

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T, \quad (5)$$

где α_{ij} — симметричный тензор второго ранга линейных КТР. Если выбрать главные направления тензора деформаций ε_{ij} в качестве координатных осей, то тензор (5)

Таблица 2. Параметры теоретической модели для расчета температурных зависимостей КТЛР металлов

Металл		$a_{1/(2)}$	$a(1)$	$T_{x1/(2)}, K$	$T_{x(1)}, K$	$T_{пл}, ^\circ C$	$q_{1/(1/2)} \cdot 10^4$	$q_{2/(1/2)}$	$q_{3/(1/2)}$
Cd	$\alpha_{ }$	0.750	0	52	0	321	17	39	0
	α_{\perp}	0.490	0	60	0	321	600	12	-20.6
Zn	$\alpha_{ }$	0.729	6.30	59	693	419.5	0/37/0	0/37.4/0	0/1.2/0
	α_{\perp}	0.900	0	61	0	419.5	0/0/240	0/0/8.1	0/0/ (-14.2)
Cr		0.800	0.44	180	43	1890	28/0	9.8/0	0/(-1.44)
α -Mn	[5]	0.940	0.98	106	16	1245	209	25	0/(-12.0)/(-1.7)
	[20]	0.790	0	120	0	1245	220.8	23	0

принимает диагональный вид. На главной диагонали расположены компоненты

$$\varepsilon_1 = \alpha_{11}\Delta T, \quad \varepsilon_2 = \alpha_{22}\Delta T, \quad \varepsilon_3 = \alpha_{33}\Delta T, \quad (6)$$

здесь $\alpha_{ii} (i = 1, 2, 3)$ — собственные значения тензора линейных КТР. „Для кристаллов гексагональной и тригональной сингоний коэффициент расширения определяется в двух направлениях — параллельном и перпендикулярном оси шестого (третьего) порядка. При этом $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{\perp}$, $\alpha_{33} = \alpha_{||}$ “ [18, с. 32], $\alpha_{ср} = (2\alpha_{\perp} + \alpha_{||})/3$.

Согласно принципу Неймана [17,18] при отсутствии фазовых превращений тепловое расширение (сжатие) обладает симметрией кристалла как при нагревании, так и при охлаждении. Другими словами, вне зависимости от температуры кристалл относится к тому или иному кристаллографическому классу. Собственные значения тензора линейных КТР в общем случае определяются разными температурными зависимостями. Отметим, что в окрестности абсолютного нуля, где происходит „вымораживание“ даже тепловых флуктуаций, графики главных компонентов тензора КТР могут иметь особенности из-за „статических“ и/или „кинетических“ эффектов.

С учетом второго соотношения Грюнайзена (см., напр., [18, с.13; 19, с.26]) и формулы (1) коэффициент теплового линейного расширения (КТЛР) в каком-либо направлении можно вычислить по формуле

$$\alpha(T, x, u) = q_1T + q_2x + q_3Tu, \quad (7)$$

где $q_i (i = 1, 2, 3)$ — коэффициенты модели. В формуле (7) первое слагаемое описывает влияние на тепловое расширение тела электронной подсистемы; второе — изменение состава фазы, т.е. ответственно за „статические“ эффекты; третье — описывает вклад в КТЛР „кинетических“ процессов, связанных со „скоростью“ (первой производной от состава фазы по температуре) изменения объемной доли фазы.

В качестве примеров в табл. 2 приведены параметры модели четырех металлов для вычисления их КТЛР по формуле (7). Кристаллы кадмия Cd и цинка Zn относятся к гексагональной сингонии. Их температурные зависимости КТЛР представлены на рис. 4. Для

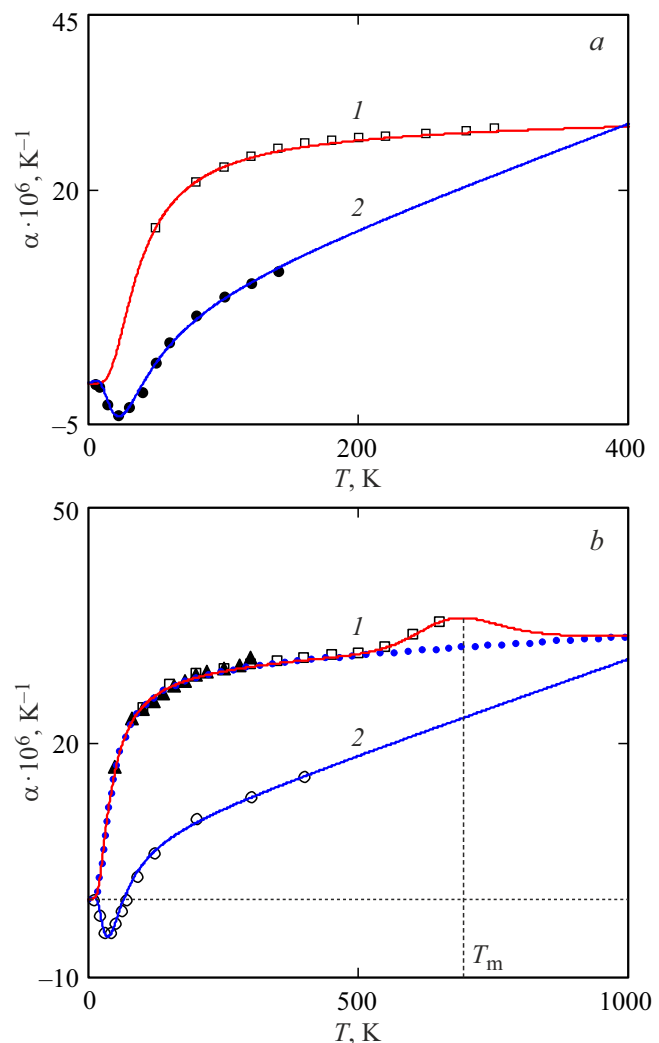


Рис. 4. Зависимости КТЛР кадмия Cd (a) и цинка Zn (b) от температуры: 1 — $\alpha_{||}$; 2 — α_{\perp} .

кадмия Cd: $\alpha_{||}$ (1) (белые квадраты — данные [1]) и α_{\perp} (2) (черные кружки — данные [18]) — на рис. 4, a; для цинка Zn: $\alpha_{||}$ (1) (белые квадраты — данные [20], черные треугольники — [1]) и α_{\perp} (2) (белые кружки —

данные [18]) — на рис. 4, *b* соответственно. Из рис. 4, *a*, *b* видно влияние „кинетического“ процесса изменения состава фазы на температурный ход α_{\perp} . На рис. 4, *b* показана особенность в виде „пика“, появление которого связано с переходом цинка Zn в новое агрегатное состояние при температуре 693 К ($T_{пл.} = 419.5^{\circ}\text{C}$).

Кристаллы хрома Cr и марганца α -Mn имеют объемно-центрированную кубическую решетку (кубическая сингония). На рис. 5 отображена температурная зависимость КТЛР хрома Cr (рис. 5, *a*: черные квадраты — данные [5], белые кружки — [18]), при этом на увеличенной области в окрестности абсолютного нуля (рис. 5, *b*) продемонстрировано влияние „кинетической“ перестройки подсистемы, экстремум тепловыделения которой находится при температуре $T = 43$ К. На рис. 6 показаны ход температурных кривых КТЛР марганца α -Mn (рис. 6, *a*: черные треугольники — данные [5]; белые кружки — [20]) и увеличение области вблизи абсолютного нуля (рис. 6, *b*). Для теоретического описания данных [20] потребовалось учитывать как собственные „кинетические“, так и „статические“ эффекты, т. е. произ-

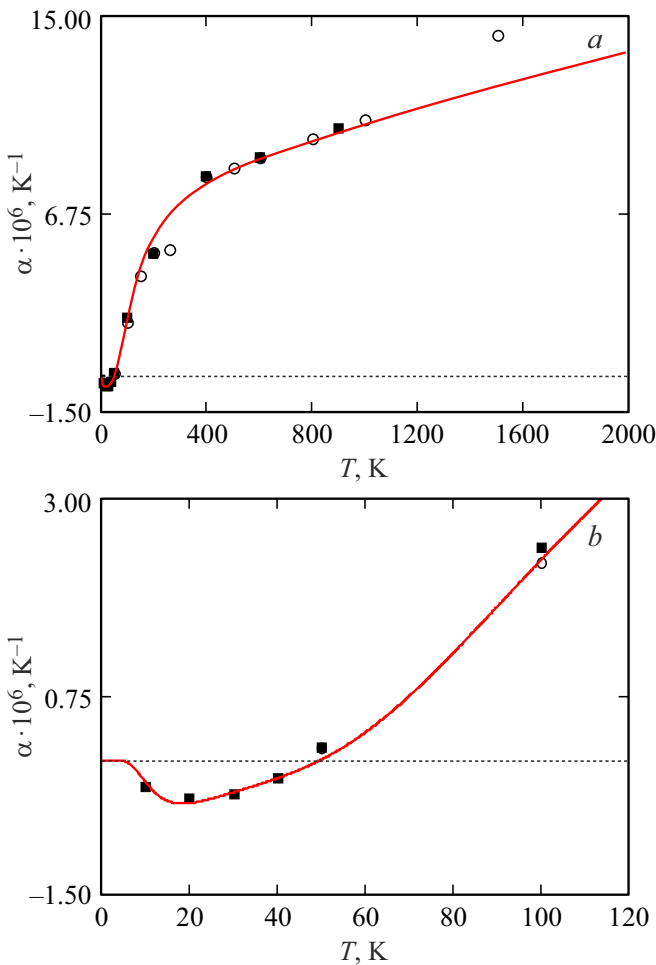


Рис. 5. Температурная зависимость КТЛР хрома Cr (*a*) и увеличение области в окрестности абсолютного нуля (*b*).

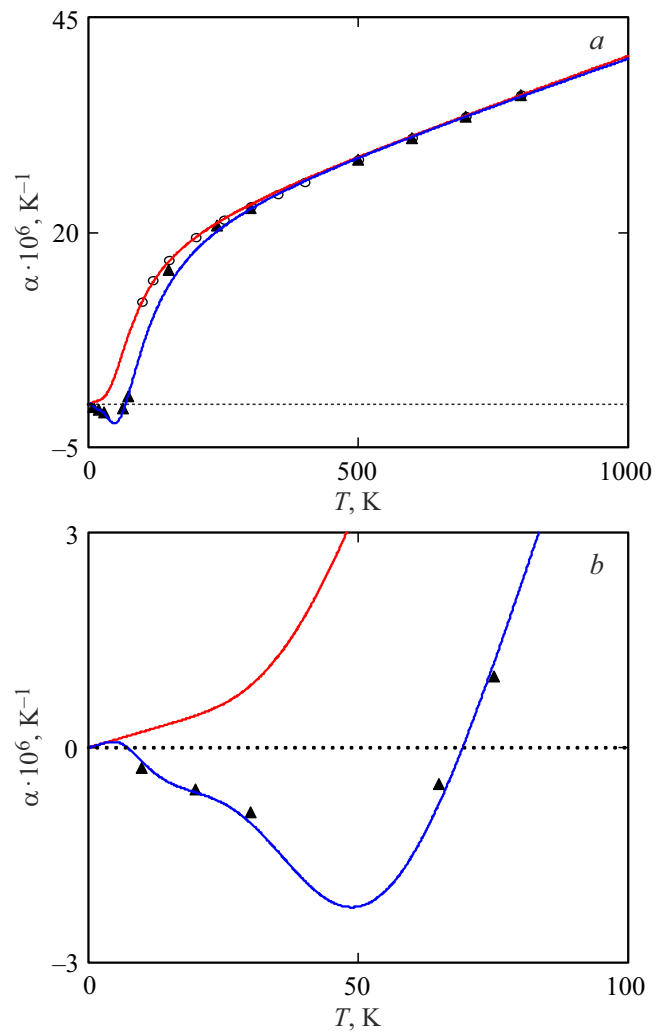


Рис. 6. Зависимость КТЛР марганца α -Mn от температуры (*a*) и увеличение области вблизи абсолютного нуля (*b*).

водить вычисления по формуле

$$\alpha = q_1T + q_2x + q_3Tu + q_{2(1)}x_{(1)}, \quad (8)$$

где $x_{(1)}(T) = 0.5[1 - \text{th} \phi_{(1)}(T)]$, $\phi_{(1)}(T) = a_{(1)}((T_{x(1)}/T) - 1)$, $q_{2(1)} = -1.7$, $a_{(1)} = 0.98$, $T_{x(1)} = 16$ К. Появление „статического“ эффекта, по-видимому, связано с „вымораживанием“ тепловых флуктуаций или вытеснением дефектов и других неравновесностей на границы кристалла.

4. Заключение

Одной из нерешенных проблем физики твердого тела является теоретическое описание тепловых характеристик вещества не только в интервалах экспериментального исследования, но и вне данной области. Кроме того, появление „пиков“ и „ям“ на температурных зависимостях теплоемкостей и коэффициентов теплового расширения различных веществ, возникновение отрицательных значений относительного удлинения образцов

в каком-либо направлении в окрестности абсолютного нуля значительно осложняют сформулированную проблему. Поэтому в данной работе впервые предложен подход к расчету температурных зависимостей теплоемкостей и коэффициентов теплового расширения на основе соотношений термодинамической модели двухфазной системы. Хорошее совпадение теоретически рассчитанных кривых с экспериментальными данными указывает на достоверность исходных предположений модели и широкую область ее применимости.

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). 216 с.
- [2] P.I. Dorogokupets, T.S. Sokolova, B.S. Danilov, K.D. Litasov. *Geodynamics & Tectonophysics* **3**, 2, 129 (2012).
- [3] В.Е. Зиновьев. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Металлургия, М. (1989). 384 с.
- [4] Благородные металлы. Справочник / Под ред. Е.М. Савицкого. Металлургия, М. (1984). 592 с.
- [5] Л.Н. Лариков, Ю.Ф. Юрченко. Структура и свойства металлов и сплавов. Тепловые свойства металлов и сплавов. Справочник. Наук. думка, Киев (1985). 437 с.
- [6] И.А. Успенская, А.И. Дружинина, М.В. Жирякова, Л.А. Тифлова, Е.Г. Скворцова, Н.Г. Блудова. Задачи практикума по физической химии. Расчет термодинамических функций по результатам измерений теплоемкости методом адиабатической вакуумной калориметрии. МГУ, М. (2019). 29 с.
- [7] С.Д. Гилев. Теплофизика высоких температур **58**, 2, 179 (2020).
- [8] С.В. Терехов. Физика и техника высоких давлений **28**, 1, 54 (2018).
- [9] С.В. Терехов. Физика и техника высоких давлений **29**, 2, 24 (2019).
- [10] С.В. Терехов. Физика и техника высоких давлений **30**, 1, 5 (2020).
- [11] С.В. Терехов, И.К. Локтионов. Мониторинг. Науки и технологии **2**, 44, 87 (2020).
- [12] S.V. Terekhov. *Phys. Met. Metallography* **121**, 7, 664 (2020).
- [13] С.В. Терехов. Физика и техника высоких давлений **31**, 4, 8 (2021).
- [14] С.В. Терехов. ФТГ **64**, 8, 1077 (2022).
- [15] Я.П. Терлецкий, Ю.П. Рыбаков. Электродинамика. Высш. шк., М. (1990). 352 с.
- [16] Свойства элементов. Справочник. /Под ред. М.Е. Дрица. Металлургия, М. (1985). 672 с.
- [17] Дж. Най. Физические свойства кристаллов. ИЛ, М. (1960). 386 с.
- [18] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 292 с.
- [19] Г.И. Елифанов. Физика твердого тела. Высш. шк., М. (1977). 288 с.
- [20] Ю.Е. Шелудяк, Л.Я. Кашпоров, Л.А. Малинин, В.Н. Цалков. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. Справочник / Под ред. Н.А. Силина. НПО „Информация и технико-экономические исследования“, М. (1992). 184 с.

Редактор Т.Н. Василевская