

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 536.421.1

МОДЕЛЬ ПЛАВЛЕНИЯ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. В. Н. Чувильдеев^а, А. В. Семенычева^{а, *}

^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: semenycheva@nifti.unn.ru

Поступила в редакцию 21.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

Представлена модель расчета теплоты плавления чистых металлов, учитывающая вклад фононного “аналога силы Казимира” в процесс плавления металлов. Модель позволяет объяснить несоответствие между экспериментальной величиной удельной теплоты плавления и теоретически рассчитанной суммой скачка конфигурационной и колебательной энтропии при фазовом переходе из твердого состояния в жидкое. Описанный подход также позволяет оценить величину скачка объема при плавлении, используя значения кристаллогеометрических и термодинамических параметров материала.

Ключевые слова: фазовый переход первого рода, плавление, латентная теплота плавления, изменение объема при плавлении

DOI: 10.31857/S001532302360137X, EDN: CCLXZZ

1. ВВЕДЕНИЕ

Плавление (кристаллизация) представляет собой фазовый переход первого рода, происходящий при достижении некоторой критической температуры [1–10]. Этот процесс сопровождается скачком объема и поглощением (выделением) скрытой теплоты плавления. Для объяснения причин скачка свободного объема при плавлении в работе [11] введено понятие “аналог силы Казимира”, учет которой приводит к дополнительному давлению при переходе из твердого состояния в жидкое.

В традиционном рассмотрении скрытая теплота плавления ΔH_m связана с энтропией плавления ΔS_m известным соотношением:

$$\Delta H_m = \Delta S_m T_m,$$

где T_m – температура плавления.

В соответствии с [4] энтропию плавления ΔS_m можно представить в виде двух слагаемых $\Delta S_m = S_1 + S_2$, где S_1 – скачок конфигурационной энтропии, связанный с изменением объема, занимаемого атомом при переходе от твердого состояния к жидкому, S_2 – скачок колебательной энтропии, вклад, отражающий изменение частоты колебаний атомов при переходе от кристаллического строения к аморфному состоянию, характеризующему состояние расплава.

Однако при традиционных расчетах [4] сумма значений S_1 и S_2 не дает величины, соответствующей экспериментально наблюдаемому значению ΔS_m . Для того чтобы устранить это несоответствие в работе [4] обсуждается предположение, что в модель необходимо ввести еще одно слагаемое – величину S_3 , которая должна отражать вклад, связанный с изменением характера трансляционного движения атомов при плавлении. Однако способ расчета этого вклада не предлагается. Также эта проблема обсуждается в работах [3, 6, 7].

По нашему мнению, проблема несоответствия теоретического значения величины $(S_1 + S_2)T_m$ и экспериментальных значений теплоты плавления ΔH_m может быть решена путем учета вклада, обусловленного работой “аналога силы Казимира” [11].

В данной работе на базе представлений об «аналоге силы Казимира» рассчитана удельная теплота плавления и скачок свободного объема при плавлении. Полученные значения находятся в соответствии с экспериментальными значениями в пределах 15% отклонения для 8 металлов из 10 рассмотренных.

2. ТЕРМОДИНАМИКА ПЛАВЛЕНИЯ

Принципиальное различие структур кристаллических твердых тел и жидкостей создает боль-

шие трудности при решении задач, в которых требуется их совместное описание. В первую очередь к таким задачам относятся задачи описания фазового перехода “твердое тело—расплав”.

По нашему мнению, эффективный подход к решению таких задач может быть основан на использовании понятия “свободный объем”. Как будет показано далее, это позволяет в единой форме представить уравнение состояния кристаллического и жидкого веществ, и в рамках их совместного рассмотрения рассчитать параметры фазового перехода плавление/кристаллизация.

2.1. Флуктуационный свободный объем

В основу классической модели жидкого состояния положен подход, опирающийся на известный факт существования в жидкости ближнего порядка, получивший название квазикристаллической теории жидкости [1, 2]. Основой расчета термодинамической функции жидкости является уравнение для свободной энергии Гельмгольца F :

$$F = -kT \ln Z,$$

где Z — статистическая сумма, зависящая от потенциальной энергии взаимодействия частиц системы, k — постоянная Больцмана.

Вычисление Z для реальных систем представляет собой весьма сложную задачу. Главная трудность связана с тем, что имеющиеся знания об энергии взаимодействия частиц весьма ограничены. Поэтому при расчетах Z используют различные приближения. Одним из таких приближений является модель флуктуационного свободного объема.

Предположим, что движение каждой частицы жидкости ограничено некоторой ячейкой, размеры которой определяются самосогласованным полем, создаваемым ее соседями. Положение частицы в i -ой ячейке определим радиус-вектором \mathbf{r}_i с началом в центре элементарной ячейки.

Если все ячейки одинаковы, то потенциальная энергия частицы $\varphi(\mathbf{r}_i)$ одинакова для всех ячеек. Величина $\varphi(0)$ — потенциальная энергия частицы в центре ячейки. Полная энергия взаимодействия N частиц, когда они находятся в центрах своих ячеек, равна $N\varphi(0)/2$.

Введем энергию частицы при ее отклонении от центрального положения:

$$E(\mathbf{r}_i) = \varphi(\mathbf{r}_i) - \varphi(0). \quad (1)$$

Тогда потенциальная энергия системы N частиц при заданной конфигурации системы имеет вид:

$$U(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} N\varphi(0) + \sum_{i=1}^N E(\mathbf{r}_i). \quad (2)$$

В этом случае расчет статистического интеграла Z существенно упрощается, и его можно представить в виде:

$$Z = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}}{h^{3N}} \exp\left(-\frac{N\varphi(0)}{2kT}\right) \times \left(\int_V \exp\left(-\frac{E(\mathbf{r}_i)}{kT}\right) d\mathbf{r}_i \right)^N, \quad (3)$$

где m — масса атома, h — постоянная Планка, T — температура.

Флуктуационный свободный объем V_F для частицы, представляющий собой пространство, в котором могут перемещаться центры тяжести атомов системы, определяется соотношением:

$$V_F = \int_V \exp\left(-\frac{E(\mathbf{r})}{kT}\right) d\mathbf{r}. \quad (4)$$

Расчет свободного объема по формуле (4) требует точного знания потенциала $E(\mathbf{r})$, создаваемого окружающими соседями.

Для простых оценок принимается модель твердых сфер (для общности имеющая размерность ν), и рассматривается их движение в поле соседей, предполагаемых покоящимися в своих положениях равновесия.

Если расстояние между соседними узлами решетки твердых сфер R лишь немного больше характерного размера атома d , тогда центр атома может перемещаться в свободном объеме V_F , величина которого определяется выражением:

$$V_F = \psi(R-d)^\nu = \psi R^\nu \left(1 - \frac{d}{R}\right)^\nu, \quad (5)$$

где $d = \sqrt[\nu]{V_0}$ (V_0 — объем атома при температуре 0 K), $d = a/\sqrt[3]{4}$ для металлов с гранцентрированной кубической решеткой и $d = a/\sqrt[3]{2}$ для металлов с объемно-центрированной кубической решеткой, a — период решетки.

Переходя от значений d и R к значениям плотности, получим:

$$V_F = \psi' \frac{1}{n} \left(1 - \left(\frac{n}{n_0}\right)^{1/\nu}\right)^\nu, \quad (6)$$

где ψ и ψ' — геометрические постоянные порядка единицы, n — плотность системы шаров, n_0 — значение плотности в системе с плотной упаковкой.

Выражение (6) в трехмерном случае можно записать следующим образом:

$$V_F = \psi'' \left(V^{1/3} - V_0^{1/3}\right)^3, \quad (7)$$

где V – атомный объем при $T \neq 0$ К, и, следуя результатам [12], представить в виде:

$$V_F = \frac{(V - V_0)^3}{V_0^2}. \quad (8)$$

2.2. Уравнение состояния жидкости (расплава)

С учетом выражений (1)–(4) уравнение состояния жидкости может быть представлено в виде:

$$p = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \Phi(0)}{\partial V} \right)_{T,N} + kT \left(\frac{\partial \ln V_F \xi}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad (9)$$

где p – величина внешнего давления, ξ – параметр, равный 1 для кристаллов и принятый равным e для жидкостей [3].

Уравнение состояния (9) можно переписать следующим образом:

$$p + p_i^L = \delta'(T) \frac{kT}{V}; \quad p_i^L = \frac{1}{2} \frac{\partial \Phi(0)}{\partial V}; \quad (10)$$

$$\delta'(T) = \left(\frac{\partial \ln V_F}{\partial \ln V} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial \ln V} \right)_T,$$

где p_i^L – величина внутреннего “теплового” давления в жидкой фазе, V_F определяется соотношением (8).

Параметр $\delta'(T)$ при $\xi = \text{const}$ приближенно равен:

$$\delta'(T) \approx \left(\frac{\partial \ln V_F}{\partial \ln V} \right)_T. \quad (11)$$

Подставляя в (11) выражение (8), получим известный результат [12]:

$$\delta'(T) = \left(\frac{V}{V_F} \right) \left(\frac{\partial V_F}{\partial V} \right) = \frac{3V}{V - V_0}. \quad (12)$$

Подставляя выражение (12) в (10), представим уравнение состояния жидкой фазы в виде:

$$(p + p_i^L)(V - V_0) = 3kT. \quad (13)$$

Это выражение аналогично уравнению Ван-дер-Ваальса.

С учетом (8) перепишем выражение (13) таким образом, чтобы в него входила величина флуктуационного свободного объема V_F :

$$p + p_i^L = \delta(T) \frac{3kT}{V_0}, \quad (14)$$

где величина $\delta(T)$ определяется по формуле:

$$\delta(T) = \left(\frac{V_F}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (15)$$

Примем, что флуктуационный свободный объем атомной ячейки V_F может быть определен

как избыточный объем (по отношению к ее объему при нулевой абсолютной температуре), возникающий вследствие теплового движения атомов.

В этом приближении свободный объем расплава металла V_L при температуре T может быть вычислен как сумма трех величин: изменения объема атомной ячейки при изменении температуры от нуля до температуры плавления T_m , равного приблизительно $V_0 \beta_S(T_m) T_m$, скачкообразного изменения объема при плавлении ΔV_m и изменения объема вследствие теплового расширения расплава $V_0 \beta_L(T_m - T)$:

$$V_L(T) = V_0 \beta_S(T_m) T_m + \Delta V_m + V_0 \beta_L(T_m - T), \quad (16)$$

где $\beta_S(T_m)$ – объемный коэффициент теплового расширения в твердом состоянии при температуре плавления, β_L – объемный коэффициент теплового расширения расплава металла.

В этом случае параметр $\delta(T)$ при $T = T_m$ может быть представлен в виде:

$$\delta(T_m) = \left(\beta_S(T_m) T_m + \frac{\Delta V_m}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (17)$$

Тогда уравнение состояния жидкости (14) при $T = T_m$ принимает вид:

$$p + p_i^L = \left(\beta_S(T_m) T_m + \frac{\Delta V_m}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{3kT}{V_0}. \quad (18)$$

2.3. Уравнение состояния твердого тела

Для описания состояния твердой фазы обычно используется уравнение Ми–Грюнайзена [13, 14], которое в принятых ранее обозначениях имеет вид:

$$p + p_i^S = \gamma(T) \frac{3kT}{V_0}, \quad (19)$$

где p и p_i^S – величины внешнего и внутреннего “теплового” давления в твердой фазе, $\gamma(T)$ – постоянная Грюнайзена.

Величина $\delta(T_m)$ в модели свободного объема, согласно выражению (17) определяется величиной флуктуационного свободного объема и зависит от коэффициента объемного расширения в твердом теле при температуре плавления $\beta_S(T_m)$ и скачка объема при плавлении ΔV_m . Предположим, что при $T = T_m$ модель свободного объема может быть распространена и на описание твердого тела. В этом приближении величина $\gamma(T_m)$, по аналогии с (17), может быть записана следующим образом:

$$\gamma(T_m) = (\beta_S(T_m) T_m)^{\frac{1}{3}}. \quad (20)$$

В этом случае уравнение состояния твердого тела может быть представлено в виде:

$$p + p_i^S = (\beta_S(T_m)T_m)^{-1} \frac{3kT}{V_0}. \quad (21)$$

2.4. Оценка нового вклада в теплоту плавления при фазовом переходе “плавление”

Заметим, что в предложенном описании уравнения состояния жидкой (14) и твердой (19) фаз имеют похожий вид и отличаются только параметрами $\delta(T_m)$ и $\gamma(T_m)$ (описываемыми уравнениями (17) и (20), соответственно). Сравнивая значения этих параметров (см. разд. 3), нетрудно убедиться, что эти величины не равны друг другу: $\gamma(T_m) > \delta(T_m)$, следовательно, при $T = T_m$ не равны давления: p_i^L и p_i^S (описываемые уравнениями (18) и (20), соответственно), что в рамках современных представлений о фазовых переходах первого рода невозможно.

Это означает, что либо при $T = T_m$ используемые здесь классические модели (модель свободного объема и модель Ми–Грюнайзена) не могут быть применены, либо вблизи температуры плавления возникает дополнительное давление p^+ , обеспечивающее непрерывность при скачкообразном изменении объема в точке плавления, т.е.

$$p_i^L + p^+ = p_i^S. \quad (22)$$

С учетом (14) и (19) его величина может быть представлена следующим образом:

$$p^+V_0 = 3kT_m(\gamma(T_m) - \delta(T_m)). \quad (23)$$

Отметим, что дополнительное давление p^+ при фазовом переходе твердое–жидкое совершает дополнительную работу, величина которой будет вычислена ниже.

2.5. О причинах появления давления p^+

Для описания процесса плавления/кристаллизации рассмотрим два полупространства, находящиеся на малом расстоянии x друг от друга и помещенные в термостат со средней температурой T_m . Одно полупространство представляет собой твердую S -фазу, находящуюся при температуре $(T_m - \Delta T)$, где ΔT – бесконечно малое отклонение от температуры плавления T_m . Второе – жидкую L -фазу (расплав), находящуюся при температуре $(T_m + \Delta T)$.

По нашему мнению, появление давления p^+ при $T = T_m$ связано с изменением плотности колебательных состояний при переходе от жидкого состояния к твердому: в твердом состоянии в акустической ветви фононов существуют фононы,

связанные и с продольными (продольная скорость звука равна $C_n = \sqrt{E/\rho}$, где E – модуль Юнга), и с поперечными (поперечная скорость звука равна $C_t = \sqrt{G/\rho}$, где G – модуль сдвига) колебаниями, а в идеальной жидкости, в силу отсутствия поперечных колебаний, соответствующие фононы отсутствуют. Это означает, что при переходе от твердого состояния к жидкому, фононы, связанные с поперечными колебаниями, исчезают, и плотность энергии фононов на границе твердой и жидкой фаз скачком изменяется. Эта ситуация резкого изменения плотности энергий на границе фаз, по нашему мнению, является некоторым аналогом ситуации, описанной в работе Х. Казимира [15].

Как известно, так называемая сила Казимира возникает из-за снижения плотности энергетических состояний в области между двумя близко расположенными металлическими пластинами. Это “разрежение” вакуума приводит к возникновению силы p_K , которая “прижимает” пластины друг к другу [16–18].

Величина этой силы (на единицу площади пластины) определяется выражением [15]:

$$p_K = \alpha_k \frac{\hbar C}{x_k^4}, \quad (24)$$

где \hbar – приведенная постоянная Планка, C – скорость света, x_k – расстояние между пластинами, α_k – числовой коэффициент, $\alpha_k = \pi^2/240$ [15].

По аналогии с силой Казимира, на границе твердой и жидкой фаз из-за указанного выше снижения плотности энергетических состояний в жидкости, представляется разумным ввести силу (на единицу площади) p^+ , которая при определенных условиях может “прижимать” атомы, расположенные на поверхности жидкой фазы, к поверхности твердой фазы. Величина этой силы (на единицу площади) по аналогии с (24) и из соображений размерности может быть записана следующим образом [11]:

$$p^+ = \alpha \frac{\hbar C_t(T_m)}{x_0^4}, \quad (25)$$

где x_0 – эффективное расстояние от “поверхности” твердой фазы до “поверхности расплава”¹, α – числовой коэффициент.

¹ Необходимо пояснить, почему для оценки “прижимающей” силы нельзя прямо использовать силу Казимира. Отметим, что классическая сила Казимира связана с особенностями поведения электромагнитных волн. Для ее оценки необходимо учесть, что электромагнитные волны проникают в твердые тела на глубину скин-слоя. Эта глубина зависит от частоты электромагнитных волн, но в любом случае на много порядков превышает масштаб рассматриваемых здесь процессов, составляющий доли межатомного расстояния.

На первый взгляд рассматриваемая аналогия не является очевидной. В случае, рассмотренном Х. Казимиром, возникновение прижимающей силы связано с тем, что плотность состояний в зазоре между пластинами меньше, чем справа и слева от пластин. В нашем случае возникновение прижимающей силы связано с тем, что отличается плотность энергий в полупространствах жидкой и твердой фаз. Однако при внимательном рассмотрении становится ясно, что различие в моделях несущественно. Отличие в плотности энергии справа и слева от пластин в модели Казимира также возможно в том случае, если пластины имеют разную диэлектрическую проницаемость (этот случай рассмотрен в классической работе [19]). И в том, и в другом случае причина появления прижимающей силы – разность плотности энергий в зазоре и вне зазора. Поэтому во всех этих случаях вид зависимости $p \sim \alpha (\hbar \times \text{скорость}) / x^4$ не изменяется, но изменяется лишь коэффициент α . В модели Х. Казимира он равен $\pi^2/240$. В нашем случае это параметр модели.

Вычислим работу A^+ , которую совершает давление p^+ , прижимающее атомы к поверхности твердого тела. Для вычисления этой работы необходимо принять во внимание, что давление p^+ производит работу в объеме, равном объему цилиндра с диаметром основания d и высотой x_0 . В этом случае величина A^+ может быть представлена в виде:

$$A^+ = 3kT_m (\gamma(T_m) - \delta(T_m)) V_0', \quad (26)$$

где $V_0' = \pi (d/2)^2 x_0$.

Подставляя уравнение (25) в (23) определим расстояние между “твердым” и “жидким” слоем атомов x_0 :

$$x_0 = \left[\frac{\alpha \hbar C_t(T_m)}{3 k T_m} \frac{V_0}{(\gamma(T_m) - \delta(T_m))} \right]^{1/4}. \quad (27)$$

При $x \leq x_0$, сила p^+ , аналогичная силе Казимира, “прижимает” атомы поверхностного слоя жидкости к твердой поверхности. При $x > x_0$ этой силы недостаточно для обеспечения кристаллизации.

Отметим, что вычисленное значение p^+ , описывающее работу, совершаемую давлением p^+ в точке плавления, представляет собой дополнительный вклад в величину теплоты плавления λ . Расчет теплоты плавления с учетом дополнительного вклада p^+ приведен ниже в п. 2.7.

В силу неопределенности коэффициента α для численной оценки величины x_0 – минимального

расстояния между “поверхностями” твердой и жидкой фаз, необходимо использовать дополнительные соображения. Можно, например, связать его значение с параметрами электронного строения вещества, в частности, с радиусом экранирования. Очевидно, что расстояние между двумя фазами не может быть меньше радиуса экранирования, поскольку в этом случае начнется сильное взаимодействие между их электронными подсистемами и фазы станут неразличимы.

В приближении модели Томаса–Ферми радиус экранирования равен [20]:

$$R_e = \sqrt{\frac{\pi \hbar^2}{4e^2 \kappa_l m_e k_F}}; \quad \kappa_l = \frac{1}{4\pi \epsilon_0}; \quad k_F = \left(\frac{3\pi^2 N_e}{V_0} \right)^{1/3}, \quad (28)$$

где e – заряд электрона, m_e – масса электрона, ϵ_0 – электрическая постоянная, k_F – значение волнового вектора электронов на поверхности Ферми, N_e – число валентных электронов на один атом. С учетом выражения для радиуса Бора [21]:

$$r_B = \frac{\hbar^2}{e^2 \kappa_l m_e} = 0.53 \times 10^{-10} \text{ м}$$

уравнение (28) можно переписать следующим образом:

$$R_e = \left(\frac{1}{3\pi^2} \frac{V_0}{N_e} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{\pi}{4}} r_B = \Phi \left(\frac{V_0}{N_e} \right)^{1/6}, \quad \Phi \approx 0.504 \sqrt{r_B}. \quad (29)$$

В этом простейшем приближении радиус экранирования зависит только от атомного объема и числа валентных электронов. При характерных значениях параметров для металлов, приведенных в табл. 1, величина R_e составляет около 0.5×10^{-10} м.

Приравнявая x_0 (см. выражение (27)) и R_e (см. выражение (29)) получим выражение для оценки коэффициента α :

$$\alpha = 3R_e^4 \frac{k T_m (\gamma(T_m) - \delta(T_m))}{\hbar C_t(T_m) V_0}. \quad (30)$$

При характерных значениях параметров (см. табл. 2–4) $C_t \approx 1.8 \times 10^3$ м/с; $\beta_S(T_m) T_m \approx 0.105$; $\Delta V_m/V_0 \approx 0.05$; $\gamma(T_m) \approx 2.12$; $\delta(T_m) \approx 1.86$, получим $\alpha \approx 0.04$. (Заметим, что величина α близка к значению α_k). Оценки по формуле (27) величины x_0 для ряда металлов приведены в разделе 3.

2.6. Оценка скачка объема при плавлении

Подставляя в уравнение (30) выражения для $\delta(T_m)$ и $\gamma(T_m)$ (уравнения (17) и (20)), соответ-

Таблица 1. Константы материалов

Материал	T_m , К [24]	$V_0 \times 10^{-29}$, м ³ [4]	$r_{ат} \times 10^{-10}$, м [4]	$a \times 10^{-10}$, м [25]	N_e
Cu	1358	1.18	1.280	3.6147	2
Ag	1235	1.71	1.430	4.0861	2
Au	1337	1.70	1.440	4.0781	5
Ni	1728	1.09	1.245	3.5238	3
Pt	2045	1.51	1.380	3.9239	4
W	3695	1.59	1.370	3.1652	6
Cr	2163	1.20	1.270	2.8846	3
V	2220	1.39	1.340	3.0231	5
Zn	692	1.52	1.335	2.6649 ($c = 4.9468$)	2
Cd	594	2.16	1.465	2.9788 ($c = 5.6167$)	1

Таблица 2. Свойства материалов, зависящие от температуры, и расчетные значения параметров материалов

Материал	$\beta_S(T_m) T_m$	$G(T_m) \times 10^{11}$, Па	$\rho(T_m) \times 10^3$, кг/м ³ [24]	$C_t(T_m) \times 10^3$, м/с		$\delta(T_m)$, ф-ла (17)	$\gamma(T_m)$, ф-ла (20)
				литература	ф-ла (49)		
Cu	0.1050 [26]	0.270 [34]	8.36		1.8	1.86	2.12
Ag	0.1041 [27]	0.172 [34]	9.86		1.32	1.89	2.13
Au	0.0952 [28]	0.152 [34]	18.27	1.0 [37]	0.91	1.99	2.29
Ni	0.0949 [29]	0.375 [35]	8.1		2.15	1.89	2.19
Pt	0.1051 [30]	0.394 [24]	19.2		1.39	1.86	2.12
W	0.1286 [26]	1.100 [35]	17.5	2.75 [37]	2.51	1.64	1.98
Cr	0.1259 [31]	0.357 [34]	6.72		2.33	1.69	2.00
V	0.0946 [32]	0.300 [36]	5.66		2.29	1.84	2.19
Zn	0.0789 [33]	—	6.92	1.2 [38]	—	1.96	2.33
Cd	0.0713 [26]	0.1275 [34]	8.42	1.2 [37]	1.23	2.09	2.41

Таблица 3. Вычисленные значения параметров материалов, а также экспериментальная и расчетная величина теплоты плавления

Материал	p^+ , ф-ла (23)	S_1 , ф-ла (44)	S_2 , ф-ла (48)	$(p^+ + S_1 + S_2)$	λ^* , ф-ла (50)	Несоответствие $(p^+ + S_1 + S_2)$ и λ , %
Cu	0.168	1.167	-0.2876	1.078	1.076 [4]	0
Ag	0.146	1.078	-0.2599	0.993	1.035 [33]	4
Au	0.157	1.247	-0.2725	1.194	1.125 [39]	4
Ni	0.189	1.352	-0.3244	1.250	1.119 [33]	12
Pt	0.140	1.187	-0.2934	1.056	1.036 [4]	2
W	0.177	1.726	-0.5266	1.373	1.370 [39]	0
Cr	0.180	1.476	-0.4253	1.256	1.107 [32]	14
V	0.196	1.569	-0.3910	1.413	1.157 [32]	22
Zn	0.230	1.542	-0.3436	1.468	1.245 [32]	18
Cd	0.209	1.282	-0.2567	1.268	1.265 [33]	0

Таблица 4. Вычисленные значения параметров материалов, а также экспериментальная и расчетная величина скачка объема при плавлении

Материал	$x_0 \times 10^{-10}$, м ф-ла (27)	$R_e \times 10^{-10}$, м ф-ла (29)	$\Delta V_m/V_0$, %	$\Delta V_m/V_0$, % ф-ла (31)	Несоответствие $\Delta V_m/V_0$ и расчетного значения, %
Cu	0.495	0.493	5 [7]; 4.2 [40]; 5.3 [41]; 5.8 [24]	5.1	2
Ag	0.524	0.524	4.5 [7]; 3.4 [40]; 3.8 [42]; 5.9 [41]	4.5	0
Au	0.452	0.450	4.3 [41]; 5.1 [42]; 5.67 [8]; 6.0 [24];	4.5	5
Ni	0.458	0.455	5.4 [6]; 3.2 [24]; 4.5 [42]; 5.1 [41]; 6.34 [8]	5.6	4
Pt	0.447	0.458	5.1 [22]; 6.9 [24]	4.6	10
W	0.429	0.431	10.0 [22]; 3.0 [24]	9.7	3
Cr	0.454	0.462	8 [24]	7.3	9
V	0.449	0.435	6.5 [22]; 3 [24]	7.8	20
Zn	0.517	0.514	5.3 [24]; 4.3 [6]; 4.8 [8];	5.4	3
Cd	0.606	0.612	3.8 [6]; 4.0 [8, 42]; 4.7 [7, 40]; 5.1 [24]	3.6	5

ственно), получим выражение для скачка объема при плавлении:

$$\frac{\Delta V_m}{V_0} = \beta_S(T_m) T_m \left[\left(\frac{1}{1 - \omega \Phi} \right)^3 - 1 \right]; \quad (31)$$

$$\omega = \frac{\alpha V_0}{3 R_e^4} \frac{\hbar C_t(T_m)}{k T_m}; \quad \Phi = (\beta_S(T_m) T_m)^{\frac{1}{3}}. \quad (32)$$

Из выражений (31) и (32) следует, что величина скачка объема при плавлении может быть выражена через коэффициент объемного расширения в твердом теле при температуре плавления $\beta_S(T_m)$, поперечную скорость звука в твердом теле при температуре плавления $C_t(T_m)$, число валентных электронов на один атом N_e и атомный объем в твердом состоянии V_0 . Вычисленная таким образом величина $\Delta V_m/V_0$ для весьма широкого круга металлов демонстрирует поразительное соответствие экспериментальным значениям $\Delta V_m/V_0$ (раздел 3).

2.7. Расчет величины теплоты плавления в модели свободного объема

Как следует из проведенного анализа при кристаллизации появляется дополнительное давление p^+ , прижимающее атомы расплава к поверхности твердого тела, описываемое формулой (25). Исходя из этого предположения выражение для вычисления теплоты плавления ΔH_m можно представить следующим образом:

$$\Delta H_m = (S_1 + S_2) T_m + p^+ V_0'. \quad (33)$$

Перейдем к расчету значений S_1 и S_2 в рамках представлений модели свободного объема.

2.7.1. Расчет конфигурационной энтропии плавления. Для расчета величины скачка конфигурационной энтропии плавления необходимо вычислить величины конфигурационной энтропии твердой и жидкой фазы и найти их разность.

Прямые расчеты конфигурационной энтропии твердой фазы обычно основываются на анализе фононной картины и, следовательно, зависят от таких параметров, как упругие константы материала, температура Дебая и т.д. Гораздо более простой подход состоит в использовании модели свободного объема.

При таком подходе для вычисления конфигурационной энтропии твердой и жидкой фазы можно воспользоваться описанным в п. 2.1 приближением, опирающемся на модель твердых сфер.

Как уже отмечалось, в соответствии с [5], конфигурационный интеграл в статистической сумме, описывающей термодинамическое поведение в приближении модели твердых сфер, ведет себя как $(nV_F)^N$, где N – число частиц. В этом приближении избыточная энтропия системы, имеющей свободный объем, представленный в виде (6), может быть записана следующим образом:

$$\frac{S_F}{Nk} = \nu \ln \left\{ 1 - \left(\frac{n}{n_0} \right)^{\frac{1}{\nu}} \right\} - 1. \quad (34)$$

При $\nu = 3$ получаем энтропию трехмерной системы с плотностью упаковки n близкой к плотнейшей упаковке с плотностью n_0 .

Предположим, что указанное выражение (34) может быть использовано для расчета конфигурационной энтропии не только системы твердых сфер, но и реальных систем, состоящих из атомов, моделируемых сферами. В этом приближе-

нии для кристаллического материала получим выражение:

$$\frac{S_1^S}{Nk} = 3 \ln \left\{ 1 - \left(\frac{\rho_T^S}{\rho_0^S} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} - 1, \quad (35)$$

где ρ_T^S – плотность твердой фазы при $T \neq 0$ К, ρ_0^S – плотность при $T = 0$ К.

Изменение атомного объема материала $V(T)$ и, соответственно, его плотности ρ_T с температурой определяется тепловым расширением материала:

$$V(T) = V_0 (1 + \beta_S T). \quad (36)$$

В этом случае величину ρ_T^S / ρ_0^S в (35) можно представить в виде:

$$\frac{\rho_T^S}{\rho_0^S} = \frac{1}{1 + \beta_S T}. \quad (37)$$

Подставляя (37) в (35), получим выражение для конфигурационной энтропии твердого состояния:

$$\frac{S_1^S}{Nk} = 3 \ln \left\{ 1 - \left(\frac{1}{1 + \beta_S T} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} - 1. \quad (38)$$

В соответствии с [21] выражение, аналогичное (35), можно записать и для энтропии жидкой фазы:

$$\frac{S_1^L}{Nk} = 3 \ln \left\{ 1 - \left(\frac{\rho_T^L}{\rho_0^L} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} - 1, \quad (39)$$

где ρ_T^L – плотность жидкой фазы при температуре T ($T \geq T_m$).

Как уже отмечалось, объем жидкой фазы V^L связан с величиной объема твердой фазы простым соотношением (16). В этом случае величину ρ_T^L / ρ_0^L можно представить следующим образом:

$$\frac{\rho_T^L}{\rho_0^L} = \frac{1}{1 + \beta_S T_m + \frac{\Delta V_m}{V_0} + \beta_L (T - T_m)}. \quad (40)$$

Тогда выражение для конфигурационной энтропии жидкого состояния (39), может быть записано следующим образом:

$$\frac{S_1^L}{Nk} = 3 \ln \left\{ 1 - \left(\frac{1}{1 + \beta_S T_m + \frac{\Delta V_m}{V_0} + \beta_L (T - T_m)} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} - 1. \quad (41)$$

Полученные выражения позволяют оценить значение S_1 – скачка конфигурационной энтропии при плавлении твердой фазы:

$$S_1 = S_1^L - S_1^S. \quad (42)$$

Подставляя выражения (38) и (41) в (42), при $T = T_m$ получим:

$$\frac{S_1}{Nk} = 3 \ln \left[\frac{1 - \left(\frac{1}{1 + \beta_S T_m + \frac{\Delta V_m}{V_0}} \right)^{\frac{1}{3}}}{1 - \left(\frac{1}{1 + \beta_S T_m} \right)^{\frac{1}{3}}} \right]. \quad (43)$$

При $\beta_S T_m \ll 1$ и $\left(\beta_S T_m + \frac{\Delta V_m}{V_0} \right) \ll 1$ выражение под знаком логарифма существенно упрощается, и конфигурационная энтропия плавления может быть представлена следующим образом [22]:

$$\frac{S_1}{Nk} = 3 \ln \left[\frac{\beta_S T_m + \frac{\Delta V_m}{V_0}}{\beta_S T_m} \right]. \quad (44)$$

При характерных значениях параметров $\beta_S (T_m) T_m \approx 0.09$; $\Delta V_m / V_0 \approx 0.05$; (см. раздел 3) величина $S_1 \approx 3 \ln(1.5) Nk \approx 1.2 Nk$.

2.7.2. Расчет колебательной энтропии плавления. В соответствии с представлениями Мотта и Френкеля [1, 23], величина скачка колебательной энтропии S_2 при плавлении определяется с помощью выражения:

$$S_2 = 3 \ln \left(\frac{\nu_L}{\nu_S} \right), \quad (45)$$

где ν_S и ν_L – характеристические частоты колебаний атомов в кристалле и расплаве, соответственно.

Отношение между указанными частотами определяется моделью Грюнайзена [4]:

$$\frac{\nu_L}{\nu_S} = \left(\frac{V_S}{V_L} \right)^\gamma, \quad (46)$$

где V_L и V_S – атомный объемы жидкой и твердой фазы при температуре плавления, соответственно. Величину V_S можно представить в виде: $V_S = V_0 (1 + \beta(T_m) T_m)$, а величину V_L при $T = T_m$ в виде $V_L = V_S + \Delta V_m$. Подставляя выражение (46) в (45), и при $\Delta V_m / V_0 \ll 1$, получим:

$$S_2 = 3k\gamma \ln \left(1 - \frac{\Delta V_m}{V_0 (1 + \beta(T_m) T_m)} \right). \quad (47)$$

Соотношение (47) также можно преобразовать к виду:

$$S_2 = -3k\gamma \left(\frac{\Delta V_m}{V_0 (1 + \beta(T_m) T_m)} \right). \quad (48)$$

При характерных значениях параметров: $\Delta V_m/V_0 \approx 0.05$ и $\gamma \approx 2-3$, значение S_2 составляет $(0.15-0.3)k$.

Заметим, что рассмотренный выше вклад в теплоту плавления, обусловленный аналогом силы Казимира, связан с изменением фононного колебательного спектра при плавлении и формально может быть представлен, как вклад в скачок колебательной энтропии плавления.

3. СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

В табл. 1–4 представлены необходимые для расчетов параметры материалов. В табл. 2 приведены характеристики металлов, величина которых зависит от температуры. Для большинства материалов в литературе обычно отсутствуют величины коэффициента объемного расширения при высоких температурах. В связи с этим в качестве значений этого параметра были использованы утроенные значения коэффициента линейного расширения при температуре плавления, взятые из указанных источников. Надежные значения величины поперечной скорости звука $C_t(T_m)$ при температуре плавления в справочниках для некоторых элементов отсутствуют. Если в расчетах была использована величина, взятая из литературы, то указан источник, в противном случае представленное значение было вычислено по формуле [24]:

$$C_t(T_m) = \sqrt{G(T_m)/\rho(T_m)}. \quad (49)$$

Соответствующие значения модуля сдвига и плотности также приведены в табл. 2 с указанием источника.

В таблице 3 приведены вычисленные значения скачков конфигурационной (формула (44)) и колебательной (уравнение (48)) энтропий.

Величина удельной теплоты плавления λ^* , нормированная на kT_m , была вычислена по формуле:

$$\lambda^* = \frac{(\lambda V_0 T_m)}{(\rho(T_m) k)}. \quad (50)$$

Сравнение экспериментальных данных по величине удельной теплоты плавления и расчетной величины $(p^+ + S_1 + S_2)$ демонстрирует соответствие в пределах 14% для всех рассмотренных металлов за исключением ванадия (22%) и цинка (18%). В таблице 4 приведены значения вычисленного радиуса экранирования, расстояния x_0 и дано сравнение экспериментальных и расчетных значений скачка объема при плавлении. В табл. 4 также приведены экспериментальные данные о величине $\Delta V_m/V_0$ из различных литературных источников, и подчеркнута величина, которая была использована. Расхождение между расчетными и

экспериментальными данными находится в пределах 10% за исключением ванадия (20%).

4. ВЫВОДЫ

Построена модель расчета величины теплоты плавления и скачка объема при плавлении. Показано, что учет вклада работы фононного “аналога силы Казимира” в величину теплоты плавления позволяет получить хорошее согласие с экспериментом для широкого круга чистых металлов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта № Н-498-99_2021-2023 Программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. М.: Гостехиздат, 1948. 292 с.
2. Eyring H., Jhon M.S. Significant liquid structures. N.Y.: John Wiley & Sons, 1969. 149 p.
3. Сандитов Д.С., Бартнев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 258 с.
4. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 307 с.
5. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем. М.: Мир, 1982. 592 с.
6. Уббелоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1982. 375 с.
7. Ершов Г.С., Черняков В.А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
8. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. М.: Металлургия, 1976. 376 с.
9. Mei Q.S., Lu K. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals // Progress in Mater. Sci. 2007. V. 52. P. 1175–1262.
10. Lawson A.C. Physics of the Lindemann melting rule // Philos. Mag. 2009. V. 89. P. 1757–1770.
11. Chuvildeev V.N., Semenycheva A.V. The role of the “Casimir force analogue” at the microscopic processes of crystallization and melting // Annals of Phys. 2016. V. 373. P. 390–398.
12. Глессстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 1948. 583 с.
13. Mie G. Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper // Ann. d. Phys. 1903. Bd 11. P. 657–698.
14. Gruneisen E. Zustand des festen Körpers // Handb. d. Phys. 1926. Bd 10. P. 1–59.
15. Casimir H.B.G. On the attraction between two perfectly conducting plates // Indag. Math. 1948. V. 10. P. 261–263.

16. Genet C., Lambrecht A., Reynaud S. Temperature dependence of the Casimir effect between metallic mirrors // *Phys. Rev. A*. 2000. V. 62. P. 012110.
17. Bordag M., Mohideen U., Mostepanenko V.M. New developments in the Casimir effect // *Phys. Rep.* 2001. V. 353. P. 1–205.
18. Bressi G., Carugno G., Onofrio R., Ruoso G. Measurement of the Casimir Force between Parallel Metallic Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. № 4. P. 041804.
19. Дзялошинский И.Е., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Общая теория ван-дер-Ваальсовых сил // *УФН*. 1961. Т. 73. С. 381–422.
20. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. Пер. с англ. под ред. Ж.И. Алферова. Т. 2. М.: Мир, 1983. 332 с.
21. Физические величины / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихона. М.: Энергоатомиздат, 1991. 500 с.
22. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 304 с.
23. Mott N.F. The resistance of liquid metals // *Proc. Roy. Soc., Ser. A*. 1934. V. 146A. P. 465–472.
24. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 383 с.
25. Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. 264 с.
26. Valencia J.J., Quisted P.N. Thermophysical Properties / in *ASM Handbook*. V. 15: Casting. ASM International, 2008. P. 468–481.
27. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
28. Цагарейшвили Д.Ш. Уравнения для расчета изменения некоторых термических и упругих свойств кристаллов при их плавлении // *ТВТ*. 1981. Т. 19. № 1. С. 75–79.
29. Машиностроение. Энциклопедия. Теоретическая механика. Термодинамика. Теплообмен. Т. 1–2 / Под общ. ред. К.С. Колесникова, А.И. Леонтьева. М.: Металлургия, 2011. 600 с.
30. Станкус С.В., Хайруллин Р.А. Измерение термических свойств платины в интервале температур 293–2300 К методом проникающего излучения // *Теплофизика высоких температур*. 1992. Т. 30. № 3. С. 487–494.
31. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
32. Структура и свойства металлов и сплавов. Тепло-вые свойства металлов и сплавов / Под ред. Л.Н. Ларикина, Ю.Ф. Юрченко. Киев: Наукова думка, 1985. 437 с.
33. Свойства элементов / Под ред. М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1985. 672 с.
34. Burakovsky L., Greeff C., Preston D. Analytic model of the shear modulus at all temperatures and densities // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 67. P. 094107.
35. Frost H.J., Ashby M.F. Deformation-Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics. N.Y.: Pergamon Press, 1983. 327 p.
36. Farraro J., McLellan R.B. High Temperature Elastic Properties of Polycrystalline Niobium, Tantalum, and Vanadium R // *Metal. Trans. A*. 1979. V. 10A. P. 1699–1702.
37. Schramm K.H. Daten zur Schallgeschwindigkeit in reinen Metallen // *Zeitschrift für Metallkunde*. 1962. V. 52. P. 729–735.
38. Ledbetter H.M. Elastic properties of zinc: A compilation and a review // *J. Phys. Chem. Reference Data*. 1977. V. 6. P. 1181.
39. Kuzman R. Handbook of Thermodynamic Tables and Charts. N.Y.: Hemisphere Publishing Corporation, 1976. 392 p.
40. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Липецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. Изд. 2-е. М.: Металлургия, 1980. 318 с.
41. Wray P.J. Volume Change Accompanying Solidification // *Metal. Trans.* 1974. V. 5. № 12. P. 2602–2603.
42. Смитлз К. Дж. Металлы / Пер. с англ. под ред. С.Г. Глазунова. М.: Металлургия, 1980. 447 с.

Model of Fusion of Pure Metals

V. N. Chuvil'deev¹ and A. V. Semenycheva^{1, *}

¹Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603022 Russia

*e-mail: semenycheva@nifti.unn.ru

Abstract—There are model for calculating the latent heat of fusion of pure metals, included the contribution of the phonon “analogue of the Casimir force” to the melting of metals. The model makes it possible to explain the mismatch between the experimental value of the latent heat of melting and the theoretically calculated sum of the jump in the configuration and vibrational entropy during the phase transition from solid to liquid. The described approach also makes it possible to estimate the magnitude of the volume change during melting using the values of the crystallogometric and thermodynamic parameters of the material.

Keywords: phase transition, melting, latent heat of fusion, volume change during melting