

УДК 536.42; 544.012; 669.21/23 (083)

РАСЧЕТ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ И КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛООВОГО ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ЛЕГКОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ТРИАД ПЛАТИНЫ

© 2023 г. С. В. Терехов*

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

**E-mail: svlter@yandex.ru*

Поступила в редакцию 24.01.2023 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Соотношения модели двухфазной локально-равновесной области применены для вычисления температурных зависимостей теплоемкостей и коэффициентов теплового линейного расширения триады палладия (Ru, Rh, Pd) и триады платины (Os, Ir, Pt) при наличии (отсутствии) агрегатного перехода в исследуемом интервале температур. В отличие от используемых в научной литературе аппроксимационных функций в отдельных температурных интервалах (с использованием, в частности, функции Эйнштейна) предлагаемые формулы отличаются простотой, универсальностью и адекватно описывают экспериментальные данные в диапазоне температур от 0 К до высоких температур. Они могут использоваться при создании компьютерных программ для расчета указанных характеристик различных твердых веществ, например, при разработке технологий рационального использования благородных металлов.

DOI: 10.31857/S0040364423050186

ВВЕДЕНИЕ

Семейство платиновых металлов образуют рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir и платина Pt. Первую тройку элементов называют легкой триадой платины, или триадой палладия, а вторую – тяжелой триадой платины, или триадой платины. Ввиду уникальности их физических свойств они применяются при производстве конструкционных материалов, в автомобильной промышленности, электротехнике, оптике, ювелирном деле, медицине и т.д. Рациональное использование дефицитных благородных металлов или их замена более доступными элементами требует более детального экспериментального и теоретического изучения, в частности, их теплофизических свойств.

Литературные данные [1–6], например по температурным зависимостям теплоемкостей и коэффициентов линейного теплового расширения, обладают определенным разбросом значений, а порой и противоречивы [7, 8]. Это приводит к необходимости выработки единых требований к проведению экспериментальных работ, созданию массивов согласованных термодинамических данных [9–14] и восполнению пробелов по теплофизическим характеристикам [2, 12, 15, 16]. Особое внимание следует уделить полиморфным превращениям в металлах, так как на температурных зависимостях теплоемкостей они проявляются в виде

конечных скачков. Их существование может быть подтверждено (опровергнуто) измерениями температурных зависимостей термо-ЭДС и параметров кристаллической решетки. Отсутствие скачков, например, на температурной зависимости теплоемкости рутения, по-видимому, связано с протеканием кинетических процессов (переходы атомов в новые позиции, тепловое расширение, возгонка летучих примесей и т.д. [17]). Кроме того, на температурных зависимостях наблюдаются пики и ямы, отображающие протекание фазовых переходов в подсистемах (фононной, дефектной, магнитной и т.п.). Может также реализовываться иерархия превращений, которая приводит к асимметрии пиков и ям. Эволюция внутреннего состояния приводит к суммированию измерительным прибором выделяющейся теплоты этих процессов, а следовательно, к разбросу экспериментальных данных при использовании разных калориметров и образцов с различной степенью чистоты.

При теоретическом описании экспериментальных массивов температурных зависимостей теплоемкостей металлов классические модели Эйнштейна и Дебая неприменимы даже при отсутствии фазовых переходов в заданном интервале температур. Эти модели не описывают возрастание теплоемкости большинства твердых тел при увеличении температуры, а также особенности на температурных зависимостях теплоемкостей металлов в виде скачков, пиков и ям. Ограниченность мо-

делей связана с тем, что они учитывают тепловые эффекты только в фононной подсистеме.

В настоящее время в разных интервалах температуры используются полиномиальные аппроксимирующие функции, содержащие слагаемые с температурой в отрицательной степени [18–20]. Недостатками такого подхода являются не только использование отличающихся друг от друга функций в разных интервалах температуры, но и наличие расходимости при абсолютном нуле. В другом подходе, основанном на применении функции Эйнштейна, также используются существенно различающиеся выражения для потенциала Гиббса в разных температурных интервалах [21]. С теоретической точки зрения такие построения не могут применяться для экстраполяции экспериментальных данных.

Наличие нерешенных задач и ограниченность подходов создают необходимость дальнейшего развития теории тепловых свойств вещества. В работе [22] предложена термодинамическая модель локально-равновесной области с двумя сосуществующими идеальными фазами, которая позволила провести адекватное сравнение установленных функциональных зависимостей с массивами экспериментальных данных для различных веществ и систем (см., например, [23, 24]). В этой связи целью данной работы является расчет температурных зависимостей теплоемкостей и коэффициентов линейного теплового расширения платиновых металлов с использованием модели [22] и формул [24].

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ЛЕГКОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ТРИАД ПЛАТИНЫ

Объемная доля возникающей фазы 1 из исходной фазы 2. В работе [22] энергия Гиббса локально-равновесной области, содержащей две идеальные фазы с объемными долями x_i ($i = 1, 2$), сумма которых равна единице, т.е.

$$x_1 + x_2 = 1, \quad (1)$$

записывается в виде

$$g = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2, \quad (2)$$

где μ_i — химические потенциалы фаз, которые в общем случае являются функциями давления, температуры T и времени t , задаются формулой

$$\mu_i = \mu_{i0} + k_B T \ln x_i, \quad (3)$$

μ_{i0} — значения химических потенциалов при стандартных внешних условиях и $x_i = 1$; k_B — постоянная Больцмана.

Параметр порядка η определяется разностью объемных долей фаз

$$\eta = x_1 - x_2. \quad (4)$$

Минимизация функции (2) по параметру (4) с учетом формул (1), (3) приводит для объемной доли фазы 1 к выражению

$$x_1(T, t) = [1 - \text{th}(\varphi(T, t)/T)]/2. \quad (5)$$

Здесь аргумент $\varphi(T, t) = \Delta\mu_0(T, t)/(2k_B)$, а функция $\Delta\mu_0 = \mu_{10} - \mu_{20}$.

В окрестности точки экстремального теплового эффекта фазового перехода (T_x, t_x) представим функцию $\varphi(T, t)$ в виде ряда Тейлора с сохранением только линейных членов ряда:

$$\varphi(T, t) = (\partial\varphi/\partial T)_t (T - T_x) + (\partial\varphi/\partial t)_T (t - t_x). \quad (6)$$

В случае стационарности аргумента $\varphi(T, t)$ ($(\partial\varphi/\partial t)_T \equiv 0$ в (6)) формулу (5) можно записать в виде

$$x_1(T, t) = \{1 - \text{th}[a_0(T_x/T - 1)]\}/2. \quad (7)$$

Параметр модели $a_0 = -(\partial\varphi/\partial T)_t$ связан с температурой T_x и экстремальным значением производной $u = dx_1/dT$, вычисленной в этой точке (см., например, формулу (11) в [24]). Отметим, что указанные величины T_x и u определяются экстремальным значением выделяемой (поглощаемой) энтальпии, которая связана со скоростью нагрева (охлаждения) образца.

Локальная и субстанциональная теплоемкости. В [24] отмечено различие физического содержания величин, вычисленных с помощью частной и полной производных. В первом случае величина задает значение характеристики в выделенной точке и ее малой окрестности (локальное свойство), а во втором — определяет характеристику в любой точке системы (субстанциональное свойство). Частная производная по температуре от энергии Гиббса вычисляется при неизменном фазовом составе и стационарности аргумента $\varphi(T, t)$. Она не учитывает температурную эволюцию вещества при переходе от точки к точке. Поэтому теплоемкость образца (а не его выбранной точки на локальном уровне) находится при условии зависимости фазового состава от температуры. С математической точки зрения, частная производная $(\partial f(z, w(z))/\partial z)_{w(z)}$ отличается от полной (субстанциональной) производной способом вычисления: $df(z, w(z))/dz = (\partial f(z, w(z))/\partial z)_{w(z)} + (\partial f(z, w(z))/\partial w(z))_z dw(z)/dz$. Другими словами, в первом случае аргументы z и $w(z)$ считаются изменяющимися независимо, а во втором случае — учитывается функциональная связь между ними.

Вычислив вторую частную производную от (2) по температуре при постоянных фазовом составе $x = x_1$ и производной u , по классической формуле находим локальную теплоемкость

$$C_b = k_1 T + k_2 x. \quad (8)$$

Здесь коэффициенты $k_1 = (\partial\sigma_m/\partial T)_{x,u}$, $k_2 = T(\partial\sigma_d/\partial T)_{x,u}$; $\sigma_m = -(\partial\mu_{20}/\partial T)$ – энтропия исходной фазы 2 при стандартных условиях; $\sigma_d = -[\partial(\Delta\mu_0)/\partial T]$ – энтропия различия фаз. При проведении расчетов считается, что коэффициенты k_1 и k_2 постоянны.

Формула (8) описывает температурную зависимость теплоемкости при учете только вкладов от электронной и атомарной подсистем. Построенную по формуле (8) кривую будем называть базисной линией. Структурные переходы отображаются конечным скачком на базисной линии и описываются выражением типа второго слагаемого в (8) для той или иной подсистемы.

Если выполнить аналогичные действия с использованием полной производной от (2) по температуре, то получим выражение для субстанциональной теплоемкости [24]

$$C = C_b + C_k + C_d, \tag{9}$$

$$C_k = [2\xi_T - k_B Tu / (x(1-x))] Tu = k_3 Tu, \tag{10}$$

$$\xi_T = (\partial\varepsilon_T/\partial T)_{x,u} = \sigma_d - k_B \ln(x/(1-x)),$$

$$\varepsilon_T = -(\partial g/\partial x)_T = -\Delta\mu_0 - k_B T \ln(x/(1-x)),$$

$$C_d = T\varepsilon_T w, \tag{11}$$

где ε_T – энергия сосуществования фаз, $w = du/dT$. В силу (5) или (7) достижение локального равновесия в выделенной области приводит к обращению в нуль энергии сосуществования фаз ($\varepsilon_T = 0$)

и слагаемого (11). Таким образом, расчетная формула (9) приобретает вид

$$C = C_b + C_k,$$

при этом коэффициент k_3 в (10) считается постоянным.

Формула (10) описывает фазовые переходы в подсистемах атомов или квазичастиц, которые отображаются на графиках в виде пиков ($k_3 > 0$) и ям ($k_3 < 0$) в зависимости от знака теплового эффекта перехода. Асимметричность этих особенностей указывает на иерархию переходов в подсистемах, т.е. формула (10) состоит из суммы аналогичных слагаемых.

В табл. 1 приведены некоторые характеристики металлов платиновой группы, в табл. 2 – параметры и коэффициенты теоретической модели. На рис. 1, 2 продемонстрировано поведение теплоемкостей легкой и тяжелой триад платины в низкотемпературной области и на широком интервале температур.

Сравнение температур плавления T_m и перехода T_{x1} показывает их близкие значения, при этом наблюдается существенное отличие T_{x2} от этих температур. Это может указывать на начало плавления при температуре T_{x1} и его окончание при температуре T_{x2} . Процесс кристаллизации происходит в обратном порядке. Возможное наличие температурного гистерезиса особенно важно учитывать не только при получении благородных металлов, но и, например, аморфных сплавов.

Таблица 1. Основные свойства металлов платиновых триад

Свойство	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Атомная масса, г/моль	101.07	102.9	106.4	190.2	192.22	195.09
Тип кристаллической решетки	ГПУ	ГЦК	ГЦК	ГПУ	ГЦК	ГЦК
Температура плавления T_m , К	2607	2273	1828	3306	2719	2041

Таблица 2. Параметры и коэффициенты теоретической модели для расчета теплоемкостей металлов платиновой группы

Параметр	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Базисная линия						
a_0	0.88	0.80	0.97	0.89	0.79	0.94
T_{x0} , К	108	110	83	52	89	67
$k_1 \times 10^4$	52	62	12	31	37	26
k_2	29.0	31.54	31.56	29.1	31.7	30.93
Фазовый переход						
a_{01}	3.1	3.2	1.8	2.8	3.3	31.4
T_{x1} , К	2502	2273	1828	2850	2160	1916
k_{31}	4.5	1.3	4.0	2.8	2.0	0.8
a_{02}	8.1	–	5.4	6.2	5.3	1.6
T_{x2} , К	2607	–	1984	3430	2730	2042
k_{32}	1.67	–	1.57	1.35	2.9	2.4

Примечание. Фазовый переход – переход, сопровождающийся изменением агрегатного состояния (например, кристалл–жидкость).

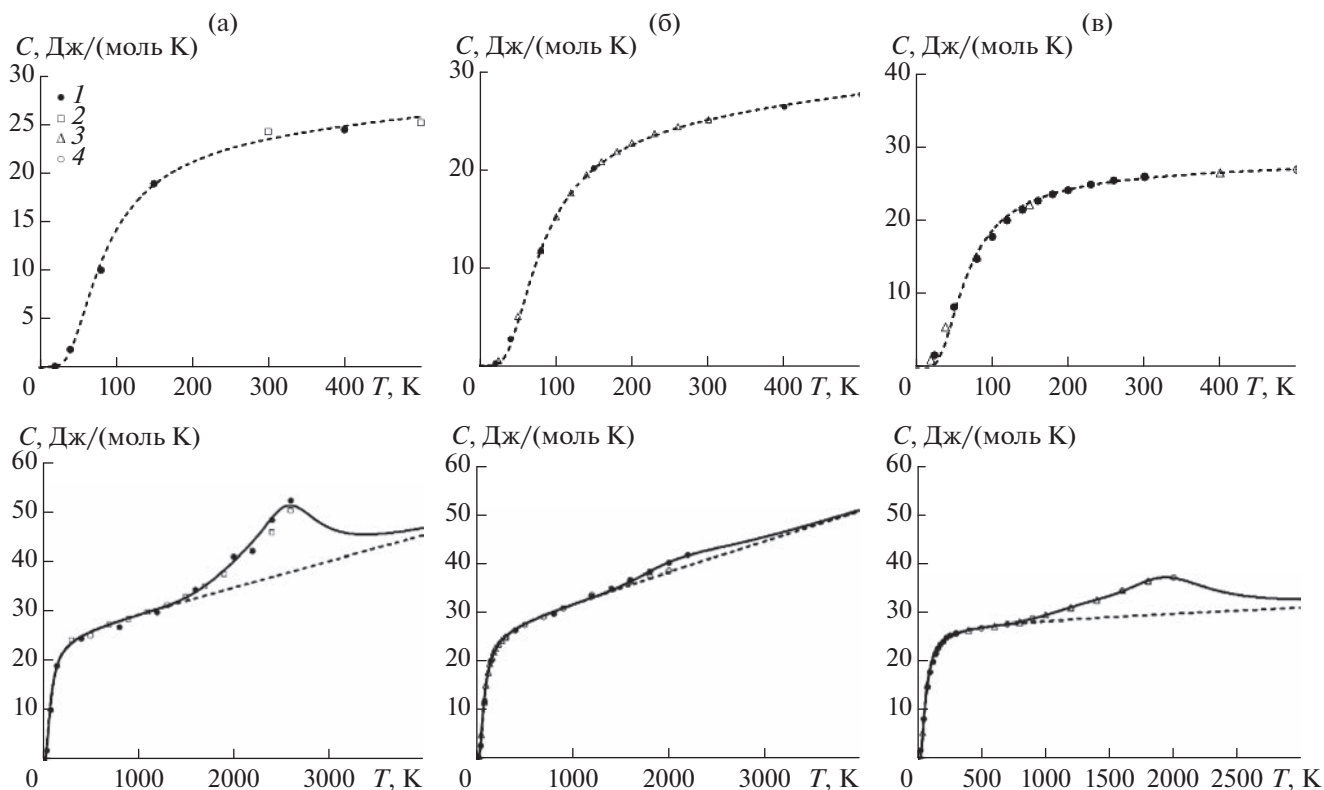


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкостей легкой триады платины (триада палладия) в разных интервалах: Ru (а), Rh (б), Pd (в); штриховая линия – базисная линия, сплошная – кривая теплоемкости; 1 – данные [1], 2 – [2], 3 – [3], 4 – [4].

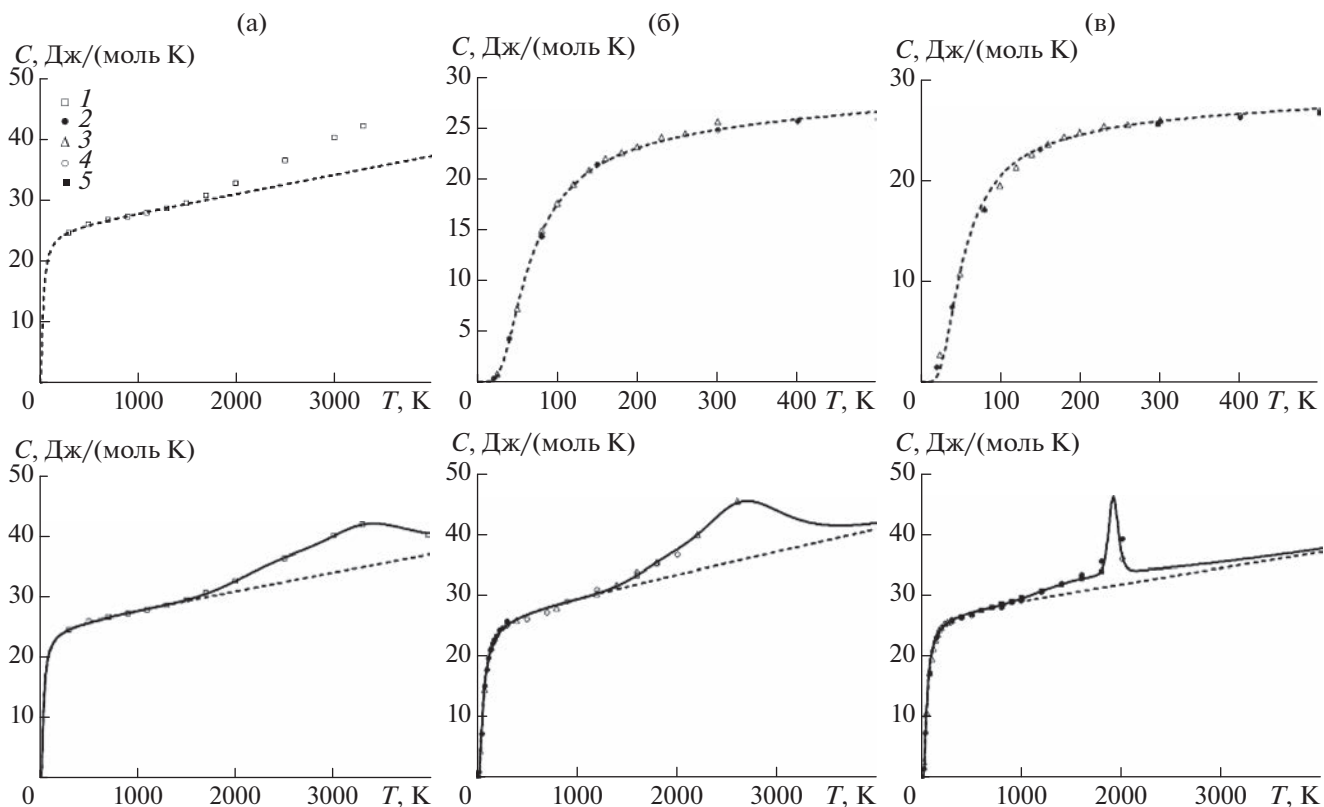


Рис. 2. Зависимости теплоемкостей тяжелой триады платины от температуры в разных интервалах: Os (а), Ir (б), Pt (в); 1 – данные [2], 2 – [1], 3 – [3], 4 – [4], 5 – [5].

Рис. 1, 2 показывают полную адекватность расчетных значений экспериментальным данным для разных металлов как в низкотемпературной области, так и на интервале от 0 до 4000 К, что свидетельствует об универсальном характере предложенной модели.

Коэффициенты теплового линейного расширения. Используя правило смешения (см., например, [25]) и учитывая второе правило Грюнайзена ([6], см. с. 13), коэффициент теплового линейного расширения (КТЛР) α_L двухфазной области при отсутствии фазовых переходов можно записать в виде

$$\alpha_L \times 10^6 = q_1 T + q_2 x.$$

При наличии фазовых переходов КТЛР вычисляется по формуле

$$\alpha_L \times 10^6 = q_1 T + q_2 x + q_3 T x,$$

где коэффициенты $q_1 - q_3$ считаются постоянными.

В табл. 3 приведены параметры и коэффициенты теоретической модели, а на рис. 3 отображены температурные зависимости изобарических КТЛР металлов триад палладия и платины. Модельные за-

Таблица 3. Параметры и коэффициенты теоретической модели для расчета изобарических КТЛР металлов триад палладия и платины

Параметр	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Базисная линия						
a_0	0.837	0.88	0.93	0.799	0.56	0.824
T_{x0} , К	168	104	67	111	88	73
$q_1 \times 10^4$	4.734	31	65	21.612	18.9	17
q_2	0.48	9.8	12	4.2	8.4	10.9
Фазовый переход						
a_{01}	—	3.2	—	—	3.9	2.1
T_{x1} , К	—	1194	—	—	2590	2380
q_{31}	—	0.48	—	—	1.4	2.5

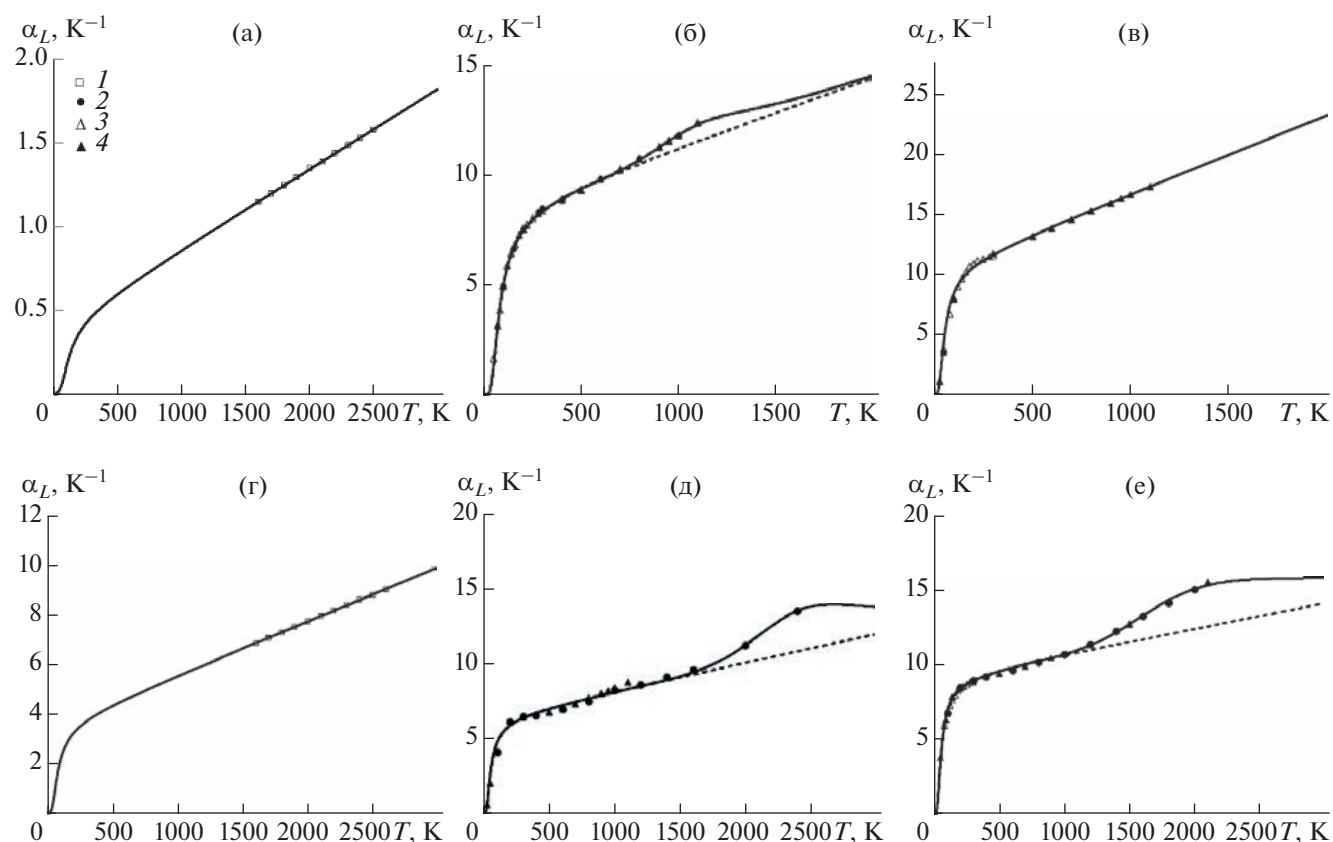


Рис. 3. Поведение коэффициентов теплового линейного расширения металлов: Ru (а), Rh (б), Pd (в), Os (г), Ir (д), Pt (е) при изменении температуры; 1 – данные [2], 2 – [1], 3 – [3], 4 – [6].

висимости правильно передают ход изменений экспериментальных данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на простоту принятых гипотез и полученных соотношений, модель двухфазной локально-равновесной области демонстрирует универсальность при описании таких тепловых свойств платиновых металлов, как теплоемкости и коэффициенты линейного теплового расширения.

Представленное исследование показывает необходимость проведения дополнительных экспериментальных работ по измерению:

- КТЛР рутения в низкотемпературной области и наличие в нем полиморфных превращений;
- теплоемкости и КТЛР осмия в низкотемпературной области;
- теплоемкостей и КТЛР платиновых металлов в окрестности агрегатных переходов с малым шагом по температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Благородные металлы. Спр. изд. / Под ред. Савицкого Е.М. М.: Металлургия, 1984. 592 с.
2. *Онуфриев С.В.* Термодинамические свойства рутения и осмия // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 668.
3. *Новицкий Л.А., Кожевников И.Г.* Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Спр. М.: Машиностроение, 1975. 216 с.
4. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
5. *Дорогокупец П.И., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Литасов К.Д.* Почти абсолютные уравнения состояния алмаза, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W для квазигидростатических условий // Геодинамика и тектонофизика. 2012. Т. 3. № 2. С. 129.
6. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
7. *Казанцев Е.И.* Промышленные печи. Спр. рук-во для расчетов и проектирования. М.: Металлургия, 1975. 368 с.
8. *Терехов С.В.* Теплоемкость и тепловое расширение вещества. Спр. Донецк: ДонФТИ им. А.А. Галкина, 2022. 168 с.
9. *Arbblaster J.W.* Selected Values of the Crystallographic Properties of Elements. Ohio: ASM Int., 2018. 684 p.
10. *Кулямина Е.Ю., Зицерман В.Ю., Фокин Л.Р.* Осмий – кривая плавления и согласование высокотемпературных данных // ТВТ. 2015. Т. 53. № 1. С. 141.
11. *Фокин Л.Р., Кулямина Е.Ю., Зицерман В.Ю.* Новая оценка теплоты плавления осмия // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 61.
12. *Кулямина Е.Ю., Зицерман В.Ю., Фокин Л.Р.* Кривые плавления для металлов платиновой группы – согласование данных для иридия // Мониторинг. Наука и технологии. 2015. № 1(22). С. 76.
13. *Кулямина Е.Ю., Зицерман В.Ю., Фокин Л.Р.* Расчет кривых плавления методом согласования термодинамических данных. Тугоплавкие металлы платиновой группы (Ru, Os, Ir) // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 1. С. 59.
14. *Линева В.И., Синева М.А., Морозов И.В., Белов Г.В.* Термодинамические свойства ванадия в конденсированном состоянии // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 41.
15. *Станкус С.В., Тягельский П.В.* Термические свойства палладия в интервале температур 293–2250 К // ТВТ. 1992. Т. 30. № 1. С. 188.
16. *Станкус С.В., Хайруллин Р.А.* Измерение термических свойств платины в интервале температур 293–2300 К методом проникающего излучения // ТВТ. 1992. Т. 30. № 3. С. 487.
17. *Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Терморентгенография поликристаллов. Ч. II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения. СПб.: СПбГУ, 2013. 143 с.
18. *Ходаковский И.Л.* О новых полумпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объемного коэффициента термического расширения минералов // Вестник ОНЗ РАН. 2012. Т. 4. NZ9001.
19. *Saunders N., Miodownik A.P.* CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): a Comprehensive Guide. V. 1. Pergamon. Elsevier Sci. Ltd, 1998. 479 p.
20. *Dinsdale A.T.* SGTE Data for Pure Elements // Calphad. 1991. V. 15. № 4. P. 317.
21. *Li Z., Mao H., Selleby M.* Thermodynamic Modeling of Pure Co Accounting Two Magnetic States for the Fcc Phase // J. Phase Equilib. Diffus. 2018. № 39. P. 502.
22. *Терехов С.В.* Термодинамическая модель размытого фазового перехода в металлическом стекле Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ // Физика и техника высоких давлений. 2018. Т. 28. № 1. С. 54.
23. *Terekhov S.V.* Single- and Multistage Crystallization of Amorphous Alloys // Phys. Met. Metallogr. 2020. V. 121. № 7. P. 664.
24. *Терехов С.В.* Тепловые свойства вещества в рамках модели двухфазной системы // ФТТ. 2022. Т. 64. № 8. С. 1077.
25. *Кингери У.Д.* Введение в керамику. М.: Стройиздат, 1967. С. 325.