

УДК 536

## РАСЧЕТ БАЗИСНОЙ ЛИНИИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ВЕЩЕСТВА В МОДЕЛИ ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ ПРИ ОТСУТСТВИИ ФАЗОВЫХ И ДРУГИХ ПЕРЕХОДОВ

© 2023 г. С. В. Терехов\*

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,  
ул. Розы Люксембург, 72, Донецк, ДНР, 83114 Россия*

*\*e-mail: svlter@yandex.ru*

Поступила в редакцию 21.10.2022 г.

После доработки 08.01.2023 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Проведен расчет базисных линий теплоемкостей различных неорганических веществ при отсутствии фазовых и других переходов в рамках модели двухфазной локально-равновесной области. По экспериментальным данным на ограниченных интервалах температуры вычислены параметры модели и показано, что теоретические соотношения адекватно описывают экспериментальные данные в интервале от 0 К до температуры плавления вещества.

**Ключевые слова:** термодинамическая модель, локально-равновесная область, объемная доля, неорганический материал

**DOI:** 10.31857/S0002337X23040127, **EDN:** VUNRRA

### ВВЕДЕНИЕ

Для изготовления технических изделий используют различные неорганические материалы. Их применение определяется физическими свойствами. Одной из таких характеристик является теплоемкость, особенно при эксплуатации металлов, сплавов, керамики и других веществ при изменяющемся температурном режиме.

Переходы между различными состояниями в области измерений могут сопровождаться возникновением особенностей на температурных зависимостях теплоемкости. К ним относятся скачки (структурные переходы) на базисной линии (температурной зависимости локальной теплоемкости, состоящей из вкладов электронной и решеточной подсистем), широкие по температуре пики (ямы) с округлой вершиной (фазовые переходы I рода) и очень узкие по температуре пики (ямы) с острой вершиной (фазовые переходы II рода). Отсутствие фазовых и других переходов в веществе в исследуемом интервале температур позволяет экспериментаторам сглаживать данные по температурной зависимости теплоемкости аппроксимирующими функциями [1–3], содержащими слагаемые с расходимостью при температуре абсолютного нуля.

Следует отметить, что классические модели Эйнштейна, Дебая и другие не объясняют рост теплоемкости при повышении температуры. Кроме того, применяемые теоретические построения не описывают одной непрерывной функцией график теплоемкости системы, а тем более при наличии фазовых переходов [1]. Поэтому необходим теоретический подход к расчету теплоемкости твердого вещества в диапазоне от 0 К до температуры плавления.

Целью работы является вычисление теплоемкостей различных неорганических материалов в зависимости от температуры с использованием соотношений модели двухфазной локально-равновесной области [4]. С помощью модели были описаны экспериментальные массивы данных поведения объемной доли кристаллической фазы от температуры для одно- [4, 5] и многостадийной [6] кристаллизации аморфных сплавов; теплоемкости металлов [7, 8], сложных оксидов [9] и других веществ [8, 9]; коэффициенты термического расширения [7, 8] и т.д.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Время перехода макросистемы в состояние термодинамического равновесия значительно превышает таковое для малой локальной области. Это

означает, что макросистему можно аппроксимировать совокупностью равновесных подсистем в соответствии с принципом Пригожина [10]. При таком подходе термодинамические функции подсистем могут зависеть не только от температуры  $T$  и давления  $P$ , но и от местоположения  $\mathbf{r}$  подсистемы и времени  $t$ .

Рассмотрим в локально-равновесной области сосуществование возникающей (1) и исходной (2) фаз с объемными долями  $x_1 = x$  и  $x_2 = 1 - x$  соответственно. Предположим, что элементы фаз не взаимодействуют друг с другом, тогда их химические потенциалы  $\mu_i(P, T, \mathbf{r}, t)$  равны

$$\mu_i(P, T, \mathbf{r}, t) = \mu_{i0}(P, T, \mathbf{r}, t) + k_B T \ln x_i(P, T, \mathbf{r}, t), \quad (1)$$

где  $\mu_{i0}(P, T, \mathbf{r}, t)$  – стандартные значения химических потенциалов для каждой из фаз,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Зависимость термодинамических величин от времени  $t$  указывает на то, что подсистема находится в локально-равновесном состоянии. Если величины в выражении (1) независимы от пространственной координаты, то локально-равновесная область изотропна.

**Объемная доля новой фазы.** Энергия Гиббса единицы объема системы определяется формулой

$$g = \sum_{i=1}^2 \mu_i x_i = \mu_{20} + \Delta\mu x + k_B T [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)], \quad (2)$$

здесь  $\Delta\mu = \mu_{10} - \mu_{20}$ . Минимизация функции (2) по параметру порядка

$$\eta = x_1 - x_2 \quad (3)$$

приводит к следующей температурной зависимости фазового состава  $x$

$$x = [1 - \text{th}(\varphi/T)]/2. \quad (4)$$

В случае изохронной и изотропной локально-равновесной области аргумент функции (4)  $\varphi = \Delta\mu/(2k_B)$  после его разложения в ряд Тейлора в окрестности температуры равных составов фаз  $T_x(q)$  с сохранением только линейного члена равен

$$\varphi = a(q) \{ [T_x(q)/T] - 1 \}, \quad (5)$$

где  $a(q) = -\partial\varphi/\partial T$  – параметр модели, зависящий от скорости нагрева (охлаждения) образца  $q$ . Выделение (поглощение) тепла пропорционально

$$T \partial x(T)/\partial T = T v(T) = 2a(q)x(1-x)T_x(q)/T, \quad (6)$$

тогда, согласно (6), параметр

$$a(q) = 2T_x(q)v_x, \quad (7)$$

здесь  $v_x = v(T_x)$ .

**Локальные энтропия и теплоемкость.** Энтропия системы при фиксированном фазовом составе  $x$  задается формулой [11]

$$\sigma_x = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_x = -\frac{\partial \mu_{20}}{\partial T} - \frac{\partial(\Delta\mu)}{\partial T} x - k_B [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)] = \sigma_1 + \sigma_2 x + \sigma_3, \quad (8)$$

где энтропии чистой исходной матрицы  $\sigma_1 = -\partial\mu_{20}/\partial T$ , различия фаз  $\sigma_2 = -\partial(\Delta\mu)/\partial T$  и их смешения  $\sigma_3 = -k_B [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]$ .

Температурная зависимость теплоемкости системы при постоянном фазовом составе  $x$  и постоянном давлении  $P$  описывается ее базисной линией

$$C_b = T(\partial\sigma_x/\partial T)_x = T(\partial\sigma_1/\partial T)_x + T(\partial\sigma_2/\partial T)_x x = k_1 T + k_2 x \quad (9)$$

с коэффициентами  $k_1 = (\partial\sigma_1/\partial T)_x$ ,  $k_2 = T(\partial\sigma_2/\partial T)_x$  и является разложением величины (9) в ряд Маклорена по температуре и фазовому составу с сохранением линейных членов ряда ввиду допущений, принятых в простой модели [4]. Первое слагаемое в уравнении (9) описывает вклад в теплоемкость электронной, а второе – решеточной подсистемы.

Если считать коэффициенты  $k_1$  и  $k_2$  постоянными величинами, то после интегрирования их определений получим, что функции

$$\mu_{20} = \mu_{20x} + \sigma_{1x}(T_x - T) - 0.5k_1(T - T_x)^2, \quad (10)$$

$$\Delta\mu = (\sigma_{2x} - k_2)(T_x - T) - k_2 T \ln [T/(eT_x)], \quad (11)$$

где параметры  $\mu_{20x}$ ,  $\sigma_{1x}$  и  $\sigma_{2x}$  задают значения соответствующих величин при температуре  $T_x$ , число  $e \approx 2.718$ . Отметим, что функции (10) и (11) не имеют особенностей в окрестности абсолютного нуля.

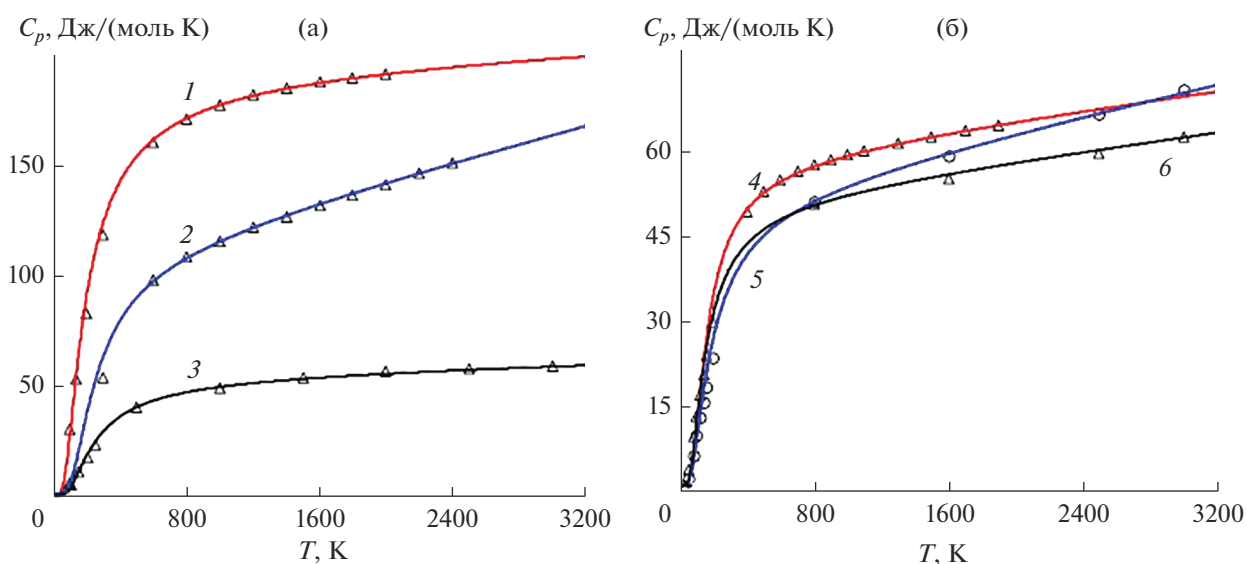
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

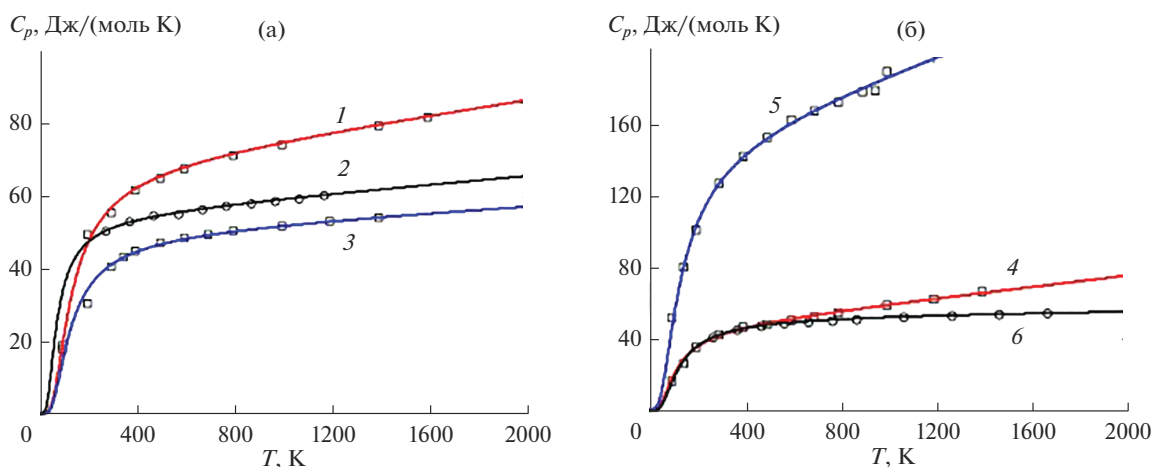
В табл. 1 приведены параметры теоретической модели, а на рис. 1–4 – температурные зависимости теплоемкостей карбидов, простых и сложных оксидов, твердых растворов и аморфных сплавов.

Из рис. 1–4 видно, что предлагаемая модель не только адекватно описывает полученные экспериментальные данные, но и позволяет вычислить значения теплоемкости разнообразных неорганических веществ вне температурного диапазона исследования. Это особенно важно при сшивании экспериментальных массивов данных в низко- и высокотемпературных интервалах, т. к. для них используются разные методики и аппаратура измерения.

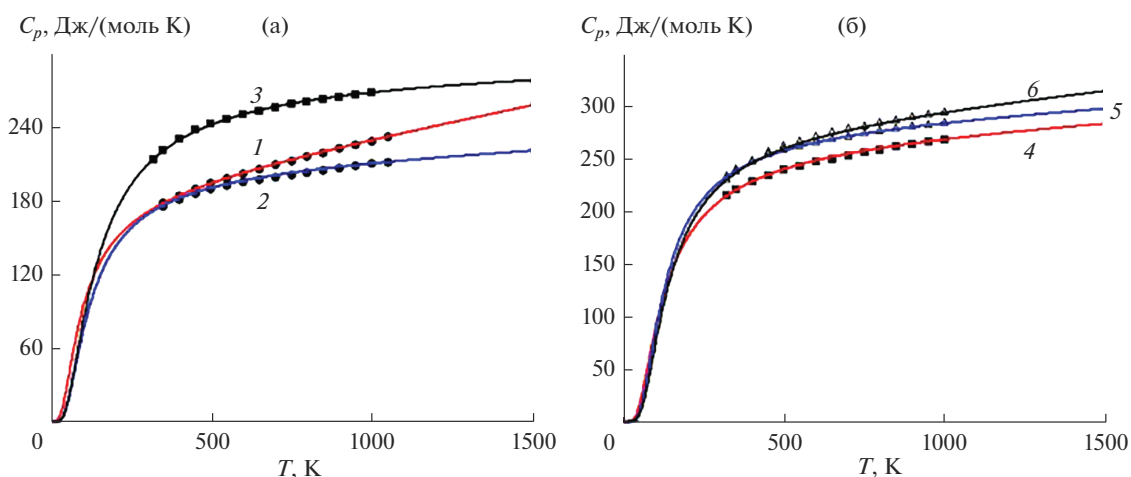
**Таблица 1.** Параметры модели для вычисления базисных линий теплоемкостей различных веществ

Вещество	$a(q)$	$T_x, \text{K}$	$k_1 \times 10^4$	$k_2$
Карбиды				
$\text{Al}_4\text{C}_3$	0.330	456	35	293.2
$\text{Be}_4\text{C}$	0.682	374	196.5	135
$\text{PuC}_{0.87}$	0.780	217	39.4	70
$\text{SiC}$	0.380	547	20	80
$\text{VC}_{0.86}$	0.430	355	66	72.4
$\text{ZrC}_{1.0}$	0.610	234	39	65.7
Простые оксиды				
$\text{CaO}$	0.675	190	16	68
$\text{CuO}$	0.720	164	154	57.1
$\text{FeO}$	0.899	95	57	63.7
$\text{TiO}_2$	0.770	181	98	83
$\text{V}_2\text{O}_5$	0.510	235	460	205.7
$\text{ZnO}$	0.780	176	40	60.7
Сложные оксиды				
$\text{HoBiGeO}_5$	0.410	195	500	269
$\text{ErBiGeO}_5$	0.491	219	120	288
$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	0.230	456	40	466
$\text{YInGe}_2\text{O}_7$	0.300	322	172	414
$\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$	0.700	183	170	348
$\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$	0.670	204	290	352
Твердые растворы				
$\text{GaSe}$	0.6965	86	321.33	53
$\text{InSe}$	0.659	81	108.29	64.9
$\text{TlSe}$	0.6603	57	38.627	65.6
Аморфные сплавы				
$\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$	0.400	157	117	40.8
$\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$	0.680	92	260	31.6
$\text{Ni}_2\text{B}$	0.700	149	296	23.3

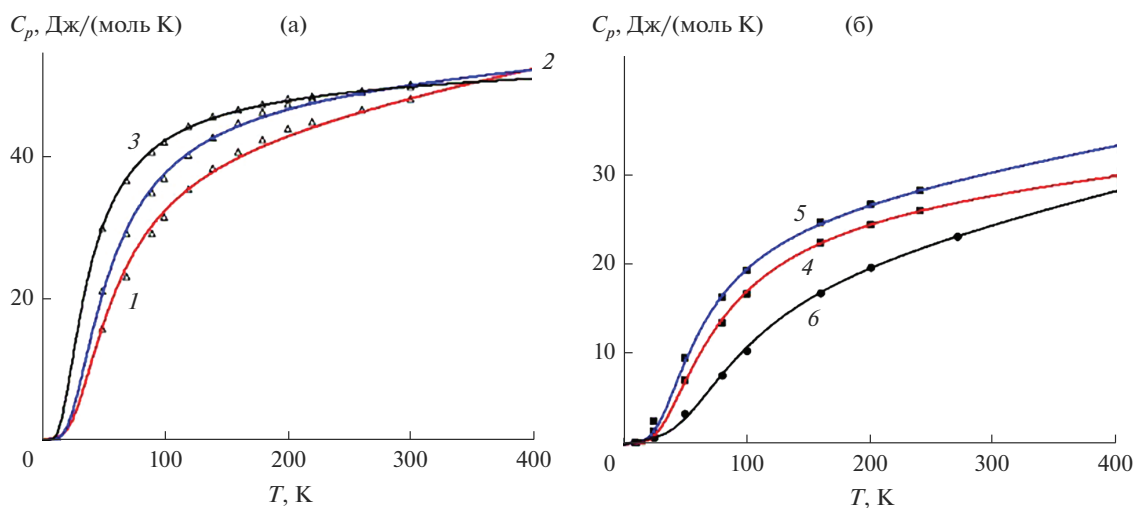
**Рис. 1.** Температурные зависимости теплоемкостей карбидов: а –  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (1),  $\text{Be}_4\text{C}$  (2),  $\text{SiC}$  (3); б –  $\text{PuC}_{0.87}$  (4),  $\text{VC}_{0.86}$  (5),  $\text{ZrC}_{1.0}$  (6) (треугольники и кружки – данные [12], здесь и далее сплошная линия – теория).



**Рис. 2.** Температурные зависимости теплоемкостей простых оксидов: а –  $\text{TiO}_2$  (1),  $\text{FeO}$  (2),  $\text{ZnO}$  (3); б –  $\text{CuO}$  (4),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (5),  $\text{CaO}$  (6) (квадраты – [13], кружки – [14]).



**Рис. 3.** Поведение теплоемкостей сложных оксидов с ростом температуры: а –  $\text{HoBiGeO}_5$  (1),  $\text{ErBiGeO}_5$  (2),  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (3); б –  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$  (4),  $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$  (5),  $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$  (6) (кружки – [15], квадраты – [16], треугольники – [17]).



**Рис. 4.** Теплоемкости при низких температурах: а – твердых растворов  $\text{GaSe}$  (1),  $\text{InSe}$  (2),  $\text{TlSe}$  (3) (треугольники – [18]); б – аморфных сплавов  $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$  (4),  $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$  (5),  $\text{Ni}_2\text{B}$  (6) (квадраты – [19], кружки – [20]).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применимость соотношений предложенной модели для описания температурных зависимостей теплоемкостей разнообразных неорганических материалов при отсутствии фазовых и других переходов указывает на универсальный характер полученных формул. Разработка микроскопических теорий, использование феноменологических выражений или создание базы данных по параметрам модели позволят использовать ее для проведения расчетов тепловых свойств твердых веществ. Простота используемых функций значительно сократит временные затраты для технических работ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ходаковский И.Л.* О новых полумпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объема коэффициента термического расширения минералов // Вестн. ОНЗ РАН. 2012. Т. 4. Р. NZ9001. [https://doi.org/10.2205/2012NZ\\_ASEMPG](https://doi.org/10.2205/2012NZ_ASEMPG), 2012
2. *Saunders N., Miodownik A.P.* CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): a Comprehensive Guide. V. 1. Amsterdam: Elsevier, 1998. 479 p.
3. *Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B.* Computational Thermodynamics: The Calphad Method. N. Y.: Cambridge University Press, 2007. 313 p.
4. *Терехов С.В.* Термодинамическая модель размытого фазового перехода в металлическом стекле  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$  // Физика и техника высоких давлений. 2018. Т. 28. № 1. С. 54–61.
5. *Терехов С.В.* Размытый фазовый переход в аморфном сплаве  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ : термодинамика и кинетика кристаллизации // Физика и техника высоких давлений. 2019. Т. 29. № 2. С. 24–39.
6. *Терехов С.В.* Моно- и мультстадийная кристаллизация аморфных сплавов // ФММ. 2020. Т. 121. № 7. С. 731–736. <https://doi.org/10.31857/S0015323020070104>
7. *Терехов С.В.* Размытый фазовый переход и теплоемкость твердого тела // Физика и техника высоких давлений. 2022. Т. 32. № 2. С. 36–51.
8. *Терехов С.В.* Тепловые свойства вещества // Физика и техника высоких давлений. 2022. Т. 32. № 3. С. 21–34.
9. *Терехов С.В.* Тепловые свойства вещества в рамках модели двухфазной системы // ФТТ. 2022. Т. 64. № 8. С. 1077–1083. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2022.08.52710.352>
10. *Пригожин И.* Неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1964. 314 с.
11. *Кубо Р.* Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
12. *Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В.* Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наук. думка, 1973. 271 с.
13. *Шелудяк Ю.Е., Кашипов Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н.* Теплофизические свойства компонентов горючих систем: Справочник / Под ред. Силина Н.А. М.: НПО “Информация и технико-экономические исследования”, 1992. 184 с.
14. Свойства оксидов металлов. Режим доступа: <http://thermalinfo.ru/svoystva-materialov/oksidy/svoystva-oksidov-metallov>.
15. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Белоусова Н.В. и др.* Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства  $\text{HoBiGeO}_5$  и  $\text{ErBiGeO}_5$  // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 9. С. 972–976. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18090026>
16. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Иртыго Л.А. и др.* Теплоемкость  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$  в области температур 320–1000 К // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 12. С. 1315–1319. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18120023>
17. *Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Каргин Ю.Ф. и др.* Структура и термодинамические свойства титанатов  $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$  и  $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$  // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 7. С. 768–775. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21070058>
18. *Новицкий Л.А., Кожевников И.Г.* Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник. М.: Машиностроение, 1975. 216 с.
19. *Панова Г.Х., Сырых Г.Ф., Хлопкин М.Н., Шиков А.А.* Колебательные и электронные свойства аморфных систем  $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$ ,  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  и  $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$  (из измерений теплоемкости) // ФТТ. 2003. Т. 45. № 4. С. 577–581.
20. *Панова Г.Х., Хлопкин М.Н., Черноплеков Н.А., Шиков А.А.* Влияние аморфизации на электронную и колебательную теплоемкость сплава  $\text{Ni}_2\text{V}$  // ФТТ. 2002. Т. 44. № 7. С. 1168–1173.