

УДК 536.79;537.9

ВЫДЕЛЕНИЕ МАГНИТНОГО ВКЛАДА В ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ НИКЕЛЯ ПРИ ФЕРРОМАГНИТНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ ИЗ АНАЛИЗА КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ $\beta(C_p)$

© 2020 г. В. Ю. Бодряков*

Уральский государственный педагогический университет,
г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: Vodryakov_VYu@e1.ru

Поступила в редакцию 26.07.2019 г.

После доработки 08.11.2019 г.

Принята к публикации 24.12.2019 г.

Одним из весомых результатов анализа корреляционной зависимости коэффициента объемного теплового расширения β от изобарной теплоемкости C_p вещества, претерпевающего фазовое превращение, может быть термодинамически корректное выделение дополнительного вклада в одну из этих двух величин, если другая изучена достаточно полно. В качестве иллюстрации модельного подхода выделен магнитный вклад в коэффициент расширения никеля, претерпевающего ферромагнитное упорядочение в точке Кюри $T_C = 631$ К.

DOI: 10.31857/S0040364420020040

ВВЕДЕНИЕ

В течение нескольких последних лет в работах автора систематически изучалась корреляционная зависимость коэффициента объемного теплового расширения (КОТР) $\beta(T)$ от молярной изобарной теплоемкости $C_p(T)$ твердых тел (см., например, [1–5]). Изучались преимущественно простые вещества, не испытывающие дополнительных фазовых превращений вплоть до точки плавления. Для таких веществ корреляция $\beta(C_p)$ имеет характерную двухлинейную форму в виде пары гладко сопряженных линейных участков с характерным изломом вверх, приходящимся на близкую к классическому пределу Дюлонга и Пти теплоемкость $C_{\text{kin}} \sim C_{\text{ДП}}$. По температуре это соответствует температуре Дебая вещества θ . Пример твердой ртути [1], претерпевающей дополнительное аллотропное превращение в твердом состоянии, показал, однако, что корреляционная зависимость $\beta(C_p)$ в этом случае претерпевает дополнительный излом, разделяясь на три гладко сопряженных линейных участка.

Наличие установленной и выражающейся простыми математическими соотношениями корреляции $\beta(C_p)$ дает удобный способ количественно точно определить одно недостаточно изученное свойство, если другое свойство изучено достаточно полно [1–5]. Одним из весомых результатов анализа $\beta(C_p)$ вещества, претерпевающего фазовое превращение, может быть термодинамически корректное выделение дополнитель-

ных вкладов в теплофизические свойства тела, обусловленных этим превращением. В частности, магнитных вкладов в теплоемкость или КОТР при ферромагнитном упорядочении вещества. Последнее важно для обеспечения количественного учета магнитных вкладов в теплофизические свойства веществ, интерпретируемых в рамках ставших уже классическими термодинамического подхода [6, 7], зонной модели ферромагнетизма [6–9] или иных представлений, например [10].

Целью работы является анализ корреляционной зависимости $\beta(C_p)$ никеля в твердом состоянии и для иллюстрации плодотворности подхода термодинамически корректное выделение магнитного вклада $\beta_m(T)$ в коэффициент теплового расширения металла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ферромагнитный при стандартных условиях никель (температура плавления $T_m \approx 1728$ К) переходит в парамагнитное состояние в точке Кюри $T_C \approx 631$ К; ГЦК кристаллическая структура металла при этом сохраняется вплоть до точки плавления. Термодинамические свойства твердого никеля изучались ранее многими авторами, тем не менее интерес к более глубокому изучению свойств металла с применением более совершенных методов исследования не убывает. Некоторые свойства Ni изучены все еще недостаточно точно. В частности, это касается термодинамических свойств металла при высоких температурах и

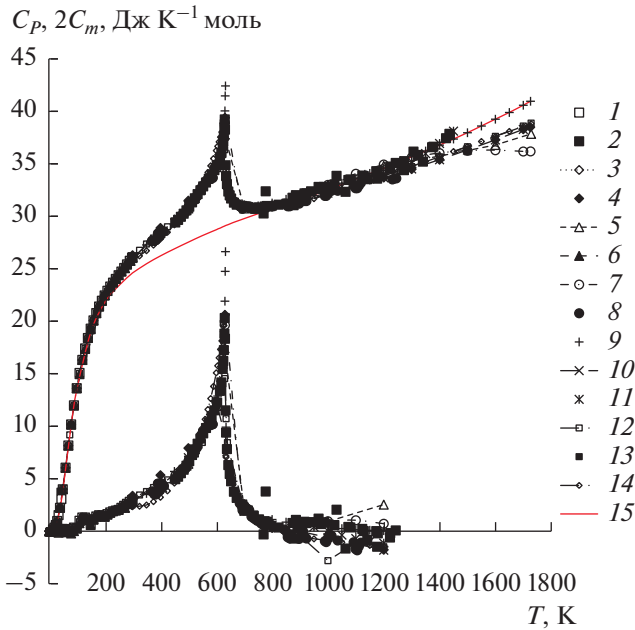


Рис. 1. Температурная зависимость молярной изобарной теплоемкости $C_p(T)$ и (внизу при $T \leq 1200$ К) магнитного вклада в теплоемкость $C_m(T)$ никеля: символы – литературные данные для C_p , в том числе послужившие основой для расчета C_m : 1 – [11], 2 – [12], 3 – [13], 4 – [14], 5 – [15], 6 – [16], 7 – [17], 8 – [18], 9 – [19], 10 – [20], 11 – [21], 12 – [22], 13 – [23], 14 – [24]; 15 – расчетная зависимость парамагнитного вклада в теплоемкость $C_{para}(T)$ (на основании данных [19]).

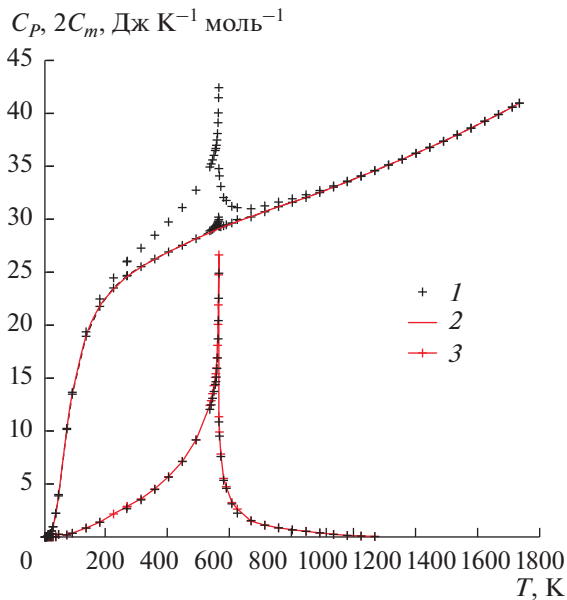


Рис. 2. Теплоемкости Ni по данным [19] и сглаженные зависимости $C_{para}(T)$: 1 – $C_{p[19]}(T)$, $C_{para[19]}(T)$ и $C_{VM[19]}(T)$ сверху вниз соответственно по данным [19]; 2 – $C_{para}(T)$; 3 – $C_m(T)$.

в области ферромагнитного превращения. Значения теплоемкости твердого Ni представлены в работах [11–24]; теплового расширения – в [16, 21, 23, 25–33]. Приведенный краткий список первоисточников, не претендуя на полноту, дает адекватное представление об общем поведении рассматриваемых свойств. Затрагиваемая в статье проблема также имеет непосредственное отношение к построению термодинамически полных уравнений состояния никеля при высоких температурах (см., например, [34–36]).

Температурные зависимости $C_p(T)$ и $\beta(T)$ приведены на рис. 1–3, корреляционная зависимость $\beta(C_p)$ – на рис. 4.

В целом, калориметрические данные $C_p(T)$ разных авторов (рис. 1) находятся в удовлетворительном согласии ниже 1200 К; при более высоких температурах ранние экспериментальные данные [14, 18] и справочные данные [15, 20, 22–24] занижены по отношению к более современным и детальным данным [19, 21]; последним, вероятно, следует придать больший вес при статистической обработке данных. Экспериментальные калориметрические данные [19, 21] более соответствуют общим термодинамическим представлениям об ускоренном росте $C_p(T)$ с приближением к T_m . Эти качественные соображения, однако, никак не отменяют необходимости тщательного изучения действительного теплового поведения Ni в области предплавления с использованием высококачественных образцов Ni и прецизионных методов измерений. Соответственно, пересмотру подлежат калориметрические данные справочных изданий.

Парамагнитный ход теплоемкости $C_{para[19]}(T)$ определяется на основании данных таблицы 2 в работе [19] как сумма всех вкладов (гармонического фононного и электронного; ангармонического фононного и вакансионного вклады оценены в [19] как пренебрежимо малые) в полную теплоемкость никеля $C_{p[19]}(T)$, помимо магнитного $C_{VM[19]}(T)$. Во всем диапазоне твердого состояния Ni температурная зависимость парамагнитной теплоемкости $C_{para[19]}(T) = C_{p[19]}(T) - C_{VM[19]}(T)$ является монотонно возрастающей, за исключением непосредственной окрестности точки Кюри, где требуется сглаживание $C_{para[19]}(T)$. Полученная сглаживанием зависимости $C_{para[19]}(T)$ парамагнитная теплоемкость никеля $C_{para}(T)$ показана сплошной линией на рис. 1 и 2.

Магнитный вклад в теплоемкость $C_m(T)$ (представлен в увеличенном масштабе в нижней части рис. 1) вычислен на основании калориметрических данных разных авторов $C_p(T)$ как разность $C_m(T) = C_p(T) - C_{para}(T)$. В соответствии с термодинамическими представлениями [6, 7] до ~ 350 К

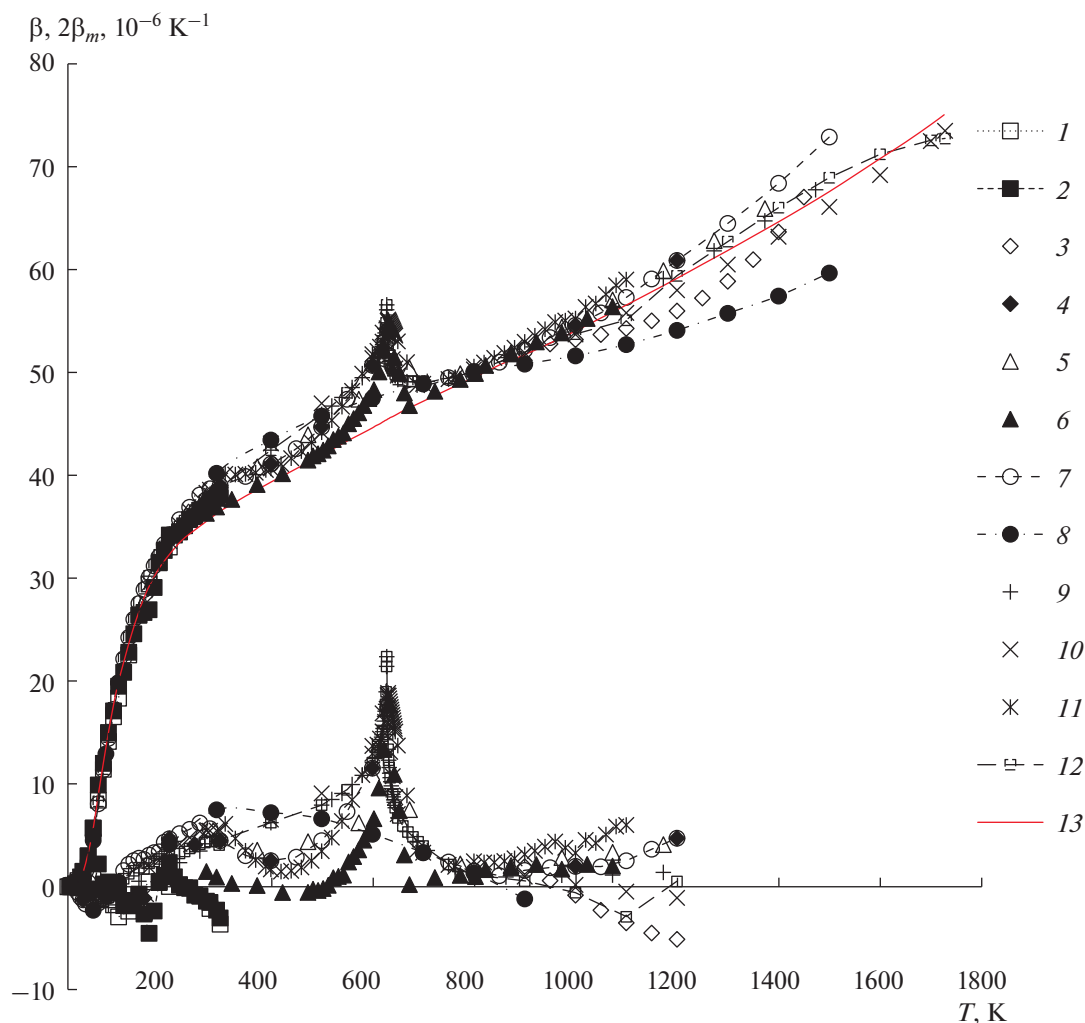


Рис. 3. Температурная зависимость КОТР $\beta(T)$ и (внизу при $T \leq 1200$ К) магнитного вклада в КОТР $\beta_m(T)$ никеля: символы – литературные данные для β , в том числе послужившие основой для расчета β_m : 1 – [25], 2 – [16], 3 – [21], 4 – [23], 5 – [26], 6 – [27], 7 – [28], 8 – [29], 9 – [30], 10 – [31], 11 – [32], 12 – [33]; 13 – расчетная зависимость $\beta_{\text{para}}(T)$.

магнитный вклад в теплоемкость $C_m(T)$ приблизительно линеен по температуре. Выше ~ 400 К становится заметным и быстро нарастает с температурой флуктуационный магнитный вклад в теплоемкость Ni, достигая максимума при T_C . Однако и после прохождения точки Кюри величина $C_m(T)$ остается заметной вплоть до ~ 800 К. Таким образом, флуктуационный магнитный вклад в теплоемкость оказывает заметное влияние на термодинамические свойства никеля в довольно широкой окрестности точки Кюри $\sim (T_C \pm 150)$ К как с ферромагнитной, так и с парамагнитной сторон.

Как отчетливо видно на рис. 3, согласие данных разных авторов по КОТР $\beta(T)$ никеля весьма скромно практически во всей температурной области. Дилатометрические данные справочных

изданий для Ni подлежат пересмотру фактически во всей области $0 \leq T \leq T_m$. Неудивительно, что надежных данных о зависимости $\beta_{\text{para}}(T)$ для Ni в литературе нет. Развитый автором подход, основанный на анализе корреляции $\beta(C_p)$ [1–5], позволяет термодинамически корректно решить задачу построения зависимости $\beta_{\text{para}}(T)$ и выделения магнитного вклада $\beta_m(T)$ в ферромагнетике.

Корреляционная зависимость $\beta(C_p)$ никеля (рис. 4) построена на основании данных о $C_p(T)$ и $\beta(T)$ во всей области твердого состояния металла за исключением флуктуационной окрестности точки Кюри. В тех случаях, когда авторы ([13, 25, 16, 21, 23]) давали одновременно обе зависимости $C_p(T)$ и $\beta(T)$, для построения корреляции $\beta(C_p)$ использовались эти данные. В прочих случаях за основу принимались как есть данные КОТР $\beta(T)$,

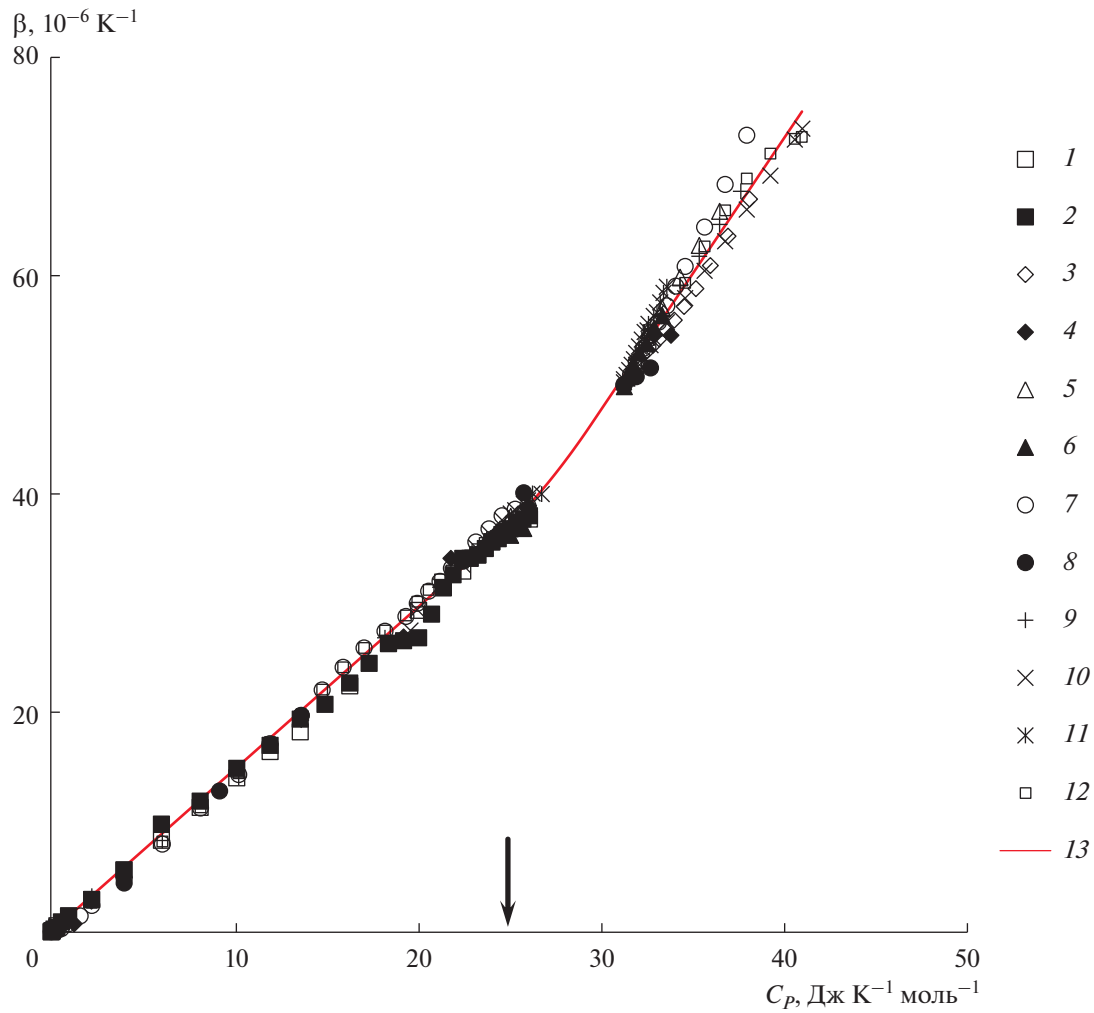


Рис. 4. Корреляционная зависимость $\beta(C_p)$ никеля (флуктуационная окрестность точки Кюри исключена из анализа): символы – данные для β (1–12 – см. рис. 3) и для C_p (1 – [13], 2 – [16], 3 – [21], 4 – [23], 5–12 – [19]); 13 – расчетная двухлинейная корреляционная зависимость; стрелка указывает на классический предел $3R$ Дюлонга и Пти для теплоемкости.

а соответствующие значения теплоемкости находились интерполяцией на основании данных $C_p(T)$ [19]. Как и для многих других ранее изученных твердых тел, зависимость $\beta(C_p)$ никеля состоит из двух гладко сопрягаемых линейных участков и вполне удовлетворительно описывается модельной расчетной зависимостью (сплошная линия на рис. 4). В парамагнитной области расчетная зависимость $\beta(C_p)$ оказалась близкой к построенной на основании современных дилатометрических измерений [31] и справочных данных [33]. В данной работе ограничимся указанием параметров линейных участков двухлинейной зависимости $\beta(C_p)$ (β в 10^{-6} K^{-1} , C_p в $\text{Дж K}^{-1} \text{ моль}^{-1}$):

$$\beta = 1.483C_p, \quad 0 < C_p < 24.09,$$

$$\beta = 2.489C_p - 26.922, \quad 29.47 < C_p < 40.97.$$

Среднеквадратическое отклонение s точек от расчетной двухлинейной зависимости $\beta(C_p)$ составило $s = 1.392$. Прямые пересекаются вблизи левой границы флуктуационной области в точке $C_{\text{kink}} = 26.76$, что соответствует температуре $T_{\text{kink}} \approx 430 \text{ K}$. Для ранее изученных твердых тел, не претерпевающих дополнительных фазовых превращений вплоть до точки плавления (см., например, [2–4]), излом корреляционной зависимости $\beta(C_p)$ по температуре приблизительно соответствовал температуре Дебая $\theta(T_{\text{kink}})$. Следует, однако, сказать, что вопрос о температуре Дебая никеля $\theta(T)$ до сих пор не изучен в полной мере. Автору известны всего две работы [19, 37], содержащие сравнительно полный анализ хода температурной зависимости $\theta(T)$ ниже комнатной тем-

пературы. Работа [19] содержит оценку $\theta(T)$ ниже 200 К: температура Дебая никеля быстро уменьшается с температурой от $\theta_0 \approx 475$ К до минимума в ~ 385 К при ~ 70 К, после чего начинает медленно монотонно возрастать. Согласно данным работы [37], при аналогичном [19] низкотемпературном поведении зависимость $\theta(T)$ быстро возрастает от 420 до 495 К с ростом температуры от 200 до 300 К. Данные о поведении температурной зависимости $\theta(T)$ никеля выше 300 К в литературе отсутствуют. По положению излома зависимости $\beta(C_p)$ для температуры Дебая никеля можно дать такую оценку $\theta(430 \text{ К}) \approx 430$ К.

Принимая в ферромагнитной области никеля в качестве базовой температурную зависимость $C_{\text{пара}}(T)$ [19], с учетом установленной двухлинейной корреляции $\beta(C_p)$ можно вычислить парамагнитный вклад в КОТР $\beta_{\text{пара}}(T)$ (сплошная линия на рис. 3). Затем определяется магнитный вклад в КОТР $\beta_m(T) = \beta(T) - \beta_{\text{пара}}(T)$ (показан в увеличенном масштабе в нижней части рис. 3). В отличие от монотонно возрастающего с температурой магнитного вклада в теплоемкость никеля $C_m(T)$, зависимость $\beta_m(T)$ при $T < T_C$ явно немонотонна, даже с учетом аномально большого разброса литературных данных. Очевидно, магнитный вклад в $\beta_m(T)$ требует специального анализа в рамках определенных модельных представлений о природе ферромагнетизма. Необходимо подчеркнуть, что предложенный способ выделения магнитного вклада $\beta_m(T)$ не является строгим и полученный результат следует воспринимать в качестве модельной оценки магнитного вклада в КОТР ферромагнетика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере никеля, претерпевающего ферромагнитное упорядочение ниже точки Кюри $T_C \approx 631$ К, проведен анализ корреляционной зависимости $\beta(C_p)$ ферромагнетика. Показано, что, как и для многих других ранее изученных твердых тел, корреляционная зависимость имеет характерный двухлинейный вид, т.е. составлена из двух гладко сопряженных линейных участков, за исключением флуктуационной окрестности точки Кюри $\sim (T_C \pm 150)$ К. Особенности поведения корреляционной зависимости $\beta(C_p)$ в этой окрестности требуют отдельного рассмотрения. На основании имеющихся надежных данных по парамагнитному вкладу в теплоемкость $C_{\text{пара}}(T)$ и полученной корреляции $\beta(C_p)$ впервые, насколько известно автору, установлена адекватная имеющимся литературным данным температурная зависимость парамагнитного вклада в КОТР $\beta_{\text{пара}}(T)$ в области $0 \leq T \leq T_m$. Вслед за этим вычис-

лен магнитный вклад в КОТР никеля $\beta_m(T)$. Предложенный подход может быть с успехом применен для корректного выделения и последующего анализа магнитных вкладов в термодинамические свойства других магнетиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бодряков В.Ю., Бабинцев Ю.Н. Совместный анализ теплоемкости и теплового расширения твердой ртути // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 6. С. 1240.
2. Бодряков В.Ю. О корреляции температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости вплоть до точки плавления тугоплавкого металла: вольфрам // ТВТ. 2015. Т. 53. № 5. С. 676.
3. Бодряков В.Ю., Быков А.А. Особенность корреляционной зависимости температурного коэффициента объемного расширения металлического алюминия от его теплоемкости // Металлы. 2016. № 3. С. 61.
4. Бодряков В.Ю. Корреляция температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости вплоть до точки плавления тантала // ТВТ. 2016. Т. 54. № 3. С. 336.
5. Бодряков В.Ю. Совместное изучение температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости бериллия в твердом состоянии // ТВТ. 2018. Т. 56. № 2. С. 185.
6. Вонсовский С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара, ферро-, антиферро-, и ферримагнетиков. М.: Наука; Гл. ред. физ.-мат. лит., 1971. 1032 с.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Физматлит, 2005. 616 с.
8. Морья Т. Последние достижения теории магнетизма коллективизированных электронов // УФН. 1981. Т. 135. № 9. С. 117.
9. Moriya T. Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism. Springer Science & Business Media, 2012. V. 56.
10. Бодряков В.Ю., Башкатов А.Н. Физический статистический анализ термодинамических свойств ферромагнетика с учетом МФВ (на примере никеля) // ЖТФ. 2007. Т. 77. № 3. С. 23.
11. Busey R.H., Giaque W.F. The Heat Capacity of Nickel from 15 to 300 K. Entropy and Free Energy Functions // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 12. P. 3157.
12. Krauß F., Warncke H. Die spezifische Wärme von Nickel zwischen 180 und 1160°C // Z. Metallkd. 1955. Bd. 46. Heft 1. S. 61.
13. Corruccini R.J., Gnievek J.J. Specific Heats and Enthalpies of Technical Solids at Low Temperatures. A Compilation from the Literature // National Bureau of Standards Monograph NBS-21. Washington: US Government Printing Office, 1960. 22 p.
14. Vollmer O., Kohlhaas R., Braun M. Die Schmelzwärme und die Atomwärme im schmelzflüssigen Bereich von Eisen, Kobalt und Nickel // Z. Naturforsch. 1966. Bd. 21a. № 1–2. S. 181.
15. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K. Selected Values of the Thermodynamic Prop-

- erties of the Elements. Metals Park (OH, USA): American Society for Testing and Materials, 1973. 645 p.
16. *Новицкий Л.А., Кожевников И.Г.* Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Спр. изд. М.: Машиностроение, 1975. 216 с.
 17. *Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R.* Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K (25°C) and One Atmosphere (1.013 Bars) Pressure and at Higher Temperatures // Geological Survey Bulletin. Washington: US Government Printing Office, 1979. № 1452. 456 p.
 18. *Новиков И.И., Рошупкин В.В., Мозговой А.Г., Се- машко Н.А.* Теплоемкость никеля и ниобия в интервале температур 300–1300 К // ТВТ. 1981. Т. 19. № 5. С. 958.
 19. *Meschter P.J., Wright J.W., Brooks C.R., Kollie T.G.* Physical Contributions to the Heat Capacity of Nickel // J. Phys. Chem. Solids. 1981. V. 42. № 9. P. 861.
 20. *Chase, Jr. M.W., Curnutt J.L., Downey, Jr. J.R., Mc- Donald R.A., Syverud A.N., Valenzuela E.A.* JANAF Thermochemical Tables, 1982 Supplement // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. № 3. P. 695.
 21. *Глазков С.Ю.* Образование точечных дефектов и теплофизические свойства никеля при высоких температурах // ТВТ. 1987. Т. 25. № 1. С. 59.
 22. *Desai P.D.* Thermodynamic Properties of Nickel // Int. J. Thermophys. 1987. V. 8. № 6. P. 763.
 23. *Физические величины.* Спр. изд. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
 24. *Dinsdale A. T.* SGTE Data for Pure Elements. NPL Materials Centre, Division of Industry and Innovation, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, TW11 0LW, UK, 2007. 174 p.
 25. *Corruccini R.J., Gnievek J.J.* Thermal Expansion of Technical Solids at Low Temperatures. A Compilation from the Literature // National Bureau of Standards Monograph NBS-29. Washington: US Government Printing Office, 1961. 22 p.
 26. *Тоцкий Е.Е.* Опытное определение коэффициента линейного расширения металлов и сплавов // ТВТ. 1964. Т. 2. № 2. С. 205.
 27. *Tanji Y.* Thermal Expansion Coefficient and Spontaneous Volume Magnetotrixtion of Iron-Nickel (FCC) Alloys // J. Phys. Soc. Japan. 1971. V. 31. № 5. P. 1366.
 28. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. Спр. изд., М.: Наука, 1974. 294 с.
 29. *Touloukian Y.S., Kirby R.K., Taylor R.E., Desai P.D.* Thermophysical Properties of Matter. V. 12. Thermal Expansion – Metallic Elements and Alloys. N.Y.– Washington: IFI/Plenum, 1975. 1442 p.
 30. *Kollie T.G.* Measurement of the Thermal-expansion Coefficient of Nickel from 300 to 1000 K and Determination of the Power-law Constants near the Curie Temperature // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 11. P. 4872.
 31. *Abdullaev R.N., Kozlovskii Yu.M., Khairulin R.A., Stankus S.V.* Density and Thermal Expansion of High Purity Nickel over the Temperature Range from 150 K to 2030 K // Int. J. Thermophys. 2015. V. 36. № 4. P. 603.
 32. *Palchaev D.K., Murlieva Z.K., Gadzhimagomedov S.H., Iskhakov M.E., Rabadanov M.K., Abdulgatov I.M.* Thermal Expansion and Electrical Resistivity Studies of Nickel and ARMCO Iron at High Temperatures // Int. J. Thermophys. 2015. V. 36. № 10–11. P. 3186.
 33. *Arblaster J.W.* Selected Values of the Crystallographic Properties of the Elements. Materials Park (Ohio, USA): ASM International, 2018. 684 p.
 34. *Fortov V.E., Lomonosov I.V.* Thermodynamics of Extreme States of Matter // Pure Appl. Chem. 1997. V. 69. P. 893.
 35. *Levashov P.R., Fortov V.E., Khishchenko K.V., Lomonosov I.V.* Equation of State for Liquid Metals // AIP Conf. Proc. 2000. V. 505. P. 89.
 36. *Kerley G.I.* Equations of State for Be, Ni, W, and Au. Report SAND 2003-3784. Albuquerque, NM: Sandia National Laboratories, 2003. 50 p.
 37. *George P.K., Thompson E.D.* The Debye Temperature of Nickel from 0 to 300 K // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. № 12. P. 2539.