

УДК 536.413+538.953

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РУТЕНИЯ И ОСМИЯ

© 2021 г. С. В. Онуфриев

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: s-onufriev@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.11.2020 г.

После доработки 04.11.2020 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

В интервале температур от комнатной до температуры плавления рассчитаны температурные зависимости коэффициентов теплового расширения, модулей объемной упругости и теплоемкости  $C_V$  рутения и осмия. Расчеты выполнены на основе имеющихся данных о калорических свойствах рутения и осмия, а также выполненных ранее автором высокотемпературных измерениях теплового расширения данных металлов. Приводится сравнение рассчитанных значений с экспериментальными данными, представленными в литературе.

DOI: 10.31857/S0040364421040165

## ВВЕДЕНИЕ

Металлы платиновой группы (МПГ) – рутений, осмий, родий, иридий обладают уникальным набором физико-химических свойств: тугоплавкостью, твердостью, коррозионной стойкостью, каталитической активностью. Несмотря на высокую стоимость, эти свойства делают их и их сплавы все более востребованными в самых разных областях техники.

При комнатной температуре осмий обладает самой высокой твердостью и самым высоким модулем объемной упругости среди металлов [1–6]. По этому показателю за ним следуют рений, иридий, рутений [7, 8]. Осмий имеет один из самых низких температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) среди металлов. При нормальных условиях плотность осмия и иридия выше, чем плотность других элементов (плотность осмия больше плотности иридия) [8]. Осмий, иридий, рутений и родий имеют высокие температуры плавления – 3320, 2707, 2607 и 2230 К соответственно [9]. Однако, несмотря на широкую область твердофазного состояния, термодинамические свойства этих металлов в области высоких температур изучены недостаточно [10]. В частности, за исключением осмия отсутствуют сведения о модуле объемной упругости этих металлов при температурах выше 1000 К.

В [11, 12] при температурах выше 1600 К было выполнено исследование теплового расширения Ru, Os, Rh, Ir (в [11, 12] полином, описывающий совокупность экспериментальных значений для Rh, должен иметь вид

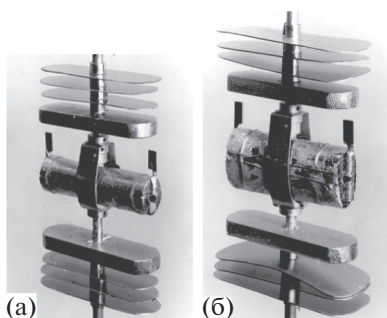
$$\alpha_m \times 10^6 = 9.763 + 3.760 \times 10^{-4} (T - 293) + 8.181 \times 10^{-7} (T - 293)^2.$$

В работе [13] при температурах выше 1100 К исследована энтальпия рутения и осмия. В [14] представлены калорические свойства этих металлов в интервале температур 5 К– $T_m$  ( $T_m$  – температура плавления). Особенностью этих исследований является то, что все они были выполнены на одних и тех же высокочистых образцах платиновых металлов с высокой точностью. Полученные данные позволяют оценить другие термодинамические свойства этих металлов при высоких температурах, в частности упругие свойства.

В настоящей статье представлены экспериментальные данные о тепловом расширении рутения и осмия, недостаточно полно описанные в литературе, а также расчетные температурные зависимости коэффициентов теплового расширения, мольного объема, модулей объемной упругости, теплоемкости при постоянном объеме, параметров Грюнайзена и Андерсона–Грюнайзена этих металлов (последние два параметра оценены для осмия). Приводится сравнение с имеющимися экспериментальными данными других авторов.

## ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ РУТЕНИЯ И ОСМИЯ [11, 12]

Исследование теплового расширения рутения и осмия было выполнено с помощью фотоэлектрического dilatометра, описание которого дано в [11, 12, 15–17]. Был измерен средний интегральный ТКЛР  $\alpha_m$  образцов МПГ с погрешностью не более 0.9%:



**Рис. 1.** Вид образцов с метками на торцах после проведения экспериментов (в виде “флажков”): (а) – образец осмия, метки изготовлены из молибдена; (б) – образец рутения, метки изготовлены из вольфрама; детали сборки – из молибдена.

$$\alpha_m = (L_T - L_{293}) / [L_{293} (T - 293)], \quad (1)$$

где  $L_{293}$  и  $L_T$  – длины образца при температурах 293 К и  $T$ .

Образцы нагревались токами высокой частоты в вакууме или инертной среде. Принцип работы dilatометра состоял в преобразовании длины оптического изображения образца во временной интервал, длительность которого измерялась с высокой точностью. Для такого преобразования изображение образца с метками, между которыми измерялось его расширение, с помощью вращающегося зеркала перемещалось перед щелевой диафрагмой и расположенным за ней фотоприемником в направлении, перпендикулярном щели. При этом на выходе фотоприемника (ф. э. у.) появлялся сигнал, длительность которого зависела от длины образца (расстояния между метками) и скорости вращения зеркала. Нагревая образец до различных температур и измеряя длительность такого сигнала, его период (период вращения зеркала) и температуру образца, определяли удлинение образца и рассчитывали коэффициент линейного расширения. При комнатной температуре использовалось теневое изображение образца, при высокой температуре – изображение нагретого светящегося образца.

Предварительно работа установки была проверена на четырех образцах молибдена различной чистоты и конфигурации. Систематического расхождения в полученных данных обнаружено не было. Погрешность измерения среднего ТКЛР молибдена в интервале температур 1600–2600 К составила 0.9% при доверительной вероятности 0.95.

Существенным моментом, влияющим на точность измерения удлинения, является выбор формы меток на образце [16]. Для плохо обрабатываемых МПГ использовались метки из вольфрама или молибдена, закрепленные на торцах образца. Для образцов рутения, родия, иридия использовались метки из вольфрама, для образца

осмия – из молибдена. Метки представляли собой отрезки прутков диаметром 3 мм, которые шлифовались на половину диаметра в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Вид образцов с метками показан на рис. 1.

Фиксировалось изменение расстояния между правыми краями меток (рис. 1), равное изменению длины образца. Различие в ширине меток – расстояниях от торцов образца до рабочих краев меток – не превышало 0.025 мм, что приводило к пренебрежимо малой погрешности, возникающей из-за различия ТКЛР молибдена (вольфрама) и МПГ. Например, для образца осмия – не более 0.1%.

Вся сборка, включая массивные экраны из молибдена, нагревалась в высокочастотном индукторе, что обеспечивало однородное температурное поле по образцу. Температура образца измерялась с помощью эталонного пирометра ЭОП-66 по модели черного тела, выполненной в виде глухого отверстия по оси образца.

### РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОСМИЯ И РУТЕНИЯ

#### *Коэффициенты расширения и мольный объем*

Средний ТКЛР  $\alpha_m$  (1) и истинный (термодинамический) ТКЛР  $\alpha = (1/L_T)(\partial L_T / \partial T)$  связаны соотношениями

$$\alpha = [(d\alpha_m / dT)(T - 293) + \alpha_m] / [1 + \alpha_m (T - 293)],$$

$$\alpha_m = \left[ \exp \left( \int_{293}^T \alpha dT \right) - 1 \right] (T - 293)^{-1}. \quad (2)$$

Важно знать также коэффициент объемного расширения  $\beta = V_T^{-1} (\partial V_T / \partial T)_p$ , где  $V_T$  – объем образца при температуре  $T$ .

Рутений и осмий имеют ГПУ-решетку и различные истинные коэффициенты расширения вдоль  $\alpha_{||}$  и перпендикулярно  $\alpha_{\perp}$  главной оси кристалла. Были исследованы поликристаллические образцы данных металлов. Для поликристаллического образца с ГПУ-решеткой истинный ТКЛР – изотропная величина и равна  $\alpha = (\alpha_{||} + 2\alpha_{\perp}) / 3$ , а коэффициент объемного расширения  $\beta = 3\alpha$  [18]. Для металлов с кубической решеткой (иридий и родий имеют ГЦК-решетку) как для монокристаллических образцов, так и для поликристаллических  $\beta = 3\alpha$ .

Мольный объем рассчитывается по формуле

$$V = V_0 \exp \left( \int_{T_0}^T \beta dT \right), \quad (3)$$

где  $V_0$  – мольный объем при начальной температуре  $T_0$  (здесь и далее индекс 0 обозначает отнесение параметра к исходной температуре  $T_0$ ). Одна-

ко с учетом изотропности поликристаллических образцов рутения и осмия расчет мольного объема выполнялся по эквивалентной формуле

$$V = V_0 [1 + \alpha_m (T - 293)]^3. \quad (4)$$

#### Модули объемной упругости

Интерес представляют температурные зависимости адиабатического  $B_S(T)$  и изотермического  $B_T(T)$  модулей объемной упругости рутения и осмия при атмосферном давлении. По определению  $B_S = -V(\partial P/\partial V)_S$  и  $B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$  и являются величинами обратными к соответствующим сжимаемостям. Модули объемной упругости связаны с коэффициентом объемного расширения  $\beta$ , мольным объемом  $V$ , мольными теплоемкостями при постоянном давлении и объеме  $C_p$ ,  $C_V$  и друг с другом известными соотношениями [19]:

$$C_V = C_p - T\beta^2 V B_T, \quad B_S/B_T = C_p/C_V, \quad (5)$$

$$1/B_S = 1/B_T - T\beta^2 V/C_p. \quad (6)$$

Экспериментально найденные зависимости  $\beta(T)$ , энтальпии  $H(T)$  и  $C_p(T)$  позволяют при ряде допущений найти искомые зависимости  $B_S(T)$  и  $B_T(T)$ . Эти допущения относятся к поведению параметров, характеризующих ангармонизм колебаний решетки:

параметра Грюнайзена  $\gamma$  [18]

$$\gamma = \beta V B_S / C_p = \beta V B_T / C_V \quad (7)$$

и параметров Андерсона–Грюнайзена  $\delta_S$  [20]

$$\delta_S = -\frac{1}{\beta B_S} \left( \frac{\partial B_S}{\partial T} \right)_p \quad (8)$$

и  $\delta_T$  [21]

$$\delta_T = -\frac{1}{\beta B_T} \left( \frac{\partial B_T}{\partial T} \right)_p. \quad (9)$$

Известно, что для различных классов веществ эти параметры при температурах выше температуры Дебая  $\Theta_D$  изменяются мало, что дает возможность найти  $B_S(T)$ . Для оценок будут использоваться два наиболее простых способа получения температурной зависимости  $B_S(T)$ : в первом случае –  $B_{S1}(T)$  – используется зависимость объема от температуры, во втором –  $B_{S2}(T)$  – зависимость энтальпии от температуры.

**Оценка адиабатического модуля по зависимости мольного объема от температуры.** Установлено [21–23], что для многих веществ – оксидов, галогенидов щелочных металлов, для ряда тугоплавких металлов [22] – при температурах выше  $\Theta_D$  параметр  $\delta$  является приблизительно постоянной

величиной (в [23] рассмотрено поведение параметра  $\delta_T$ ).

Полагая  $\delta_S$  постоянным, из (8) получаем [24]

$$B_{S1}(T) = B_{S0} [V_0/V(T)]^{\delta_S}. \quad (10)$$

Это соотношение позволяет оценить чувствительность  $B_{S1}$  к варьированию параметра  $\delta_S$ :

$$\frac{\Delta B_{S1}}{B_{S1}} \cong -3\alpha_m (T - T_0) \Delta \delta_S. \quad (11)$$

Для металлов в области высоких температур  $\alpha_m \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Полагая  $(T - T_0) \sim 10^3 \text{ K}$  и изменяя  $\delta_S$  на единицу, что при типичном значении  $\delta_S \approx 5$  соответствует 20%, получим изменение  $B_{S1}$  на ~3%, т.е.  $B_{S1}$  слабо зависит от  $\delta_S$  и можно надеяться на то, что даже при грубой оценке  $\delta_S$  можно будет получить  $B_{S1}$  с приемлемой точностью.

В [25] получено, что  $\delta_S = 2\gamma$  для твердых тел, у которых коэффициент Пуассона не зависит от объема. Для оценки  $\delta_S$  обычно используется данное соотношение, из которого при допущении о постоянстве  $\delta_S$  следует постоянство параметра  $\gamma$  и, в частности, равенство его значению при  $T_0$ , т.е.  $\gamma = \gamma_0$ ,  $\delta_S = \delta_{S0} = 2\gamma_0$ . При начальной (комнатной) температуре все величины, необходимые для расчета параметров Грюнайзена и Андерсона–Грюнайзена, как правило, известны.

**Оценка адиабатического модуля по зависимости энтальпии от температуры.** Для расчета вторым способом использовалась формула [22, 24]

$$B_{S2}(T) = B_{S2}(T_0) - (\gamma \delta_S / V_0) [H(T) - H(T_0)], \quad (12)$$

где  $H(T)$ ,  $H(T_0)$  – значения энтальпии при температурах  $T$  и  $T_0$ . При расчете по данной формуле также полагается  $\delta_S = 2\gamma_0$ .

Представляет интерес интервал температур от комнатных до температуры плавления и, в частности, интервал 1600–2600 К, в котором было измерено тепловое расширение. Выше отмечено, что параметр  $\delta_S$  приблизительно постоянен для металлов при  $T > \Theta_D$ . Температуры Дебая платиновых металлов примерно равны [8]: Ru – 600 К, Os – 500 К, Rh – 480 К, Ir – 420 К, т.е. можно предполагать, что для металлов МПГ в рассматриваемом интервале температур параметр  $\delta_S$  будет меняться мало.

#### Осмий

В [11–13] был исследован поликристаллический образец осмия (рис. 1а, Os более 99.99 мас. %), изготовленный из порошка методом дуговой вакуумной плавки с нерасходуемым вольфрамовым электродом.

Измерения энтальпии осмия в интервале температур 1155–2962 К с погрешностью 0.5–0.8%

**Таблица 1.** Экспериментальные значения среднего ТКЛР осмия и рутения [11, 12]

$T, K$	$\alpha_m \times 10^6, K^{-1}$	$T, K$	$\alpha_m \times 10^6, K^{-1}$	$T, K$	$\alpha_m \times 10^6, K^{-1}$	$T, K$	$\alpha_m \times 10^6, K^{-1}$
Осмий							
1645	5.491	2287	6.248	1693	5.579	2394	6.335
1762	5.657	1744	5.582	1811	5.657	2441	6.41
1858	5.704	1888	5.759	1951	5.82	2451	6.431
1902	5.808	1988	5.918	2052	5.963	2511	6.496
2003	5.899	2156	6.049	2143	6.067	2548	6.513
2146	6.065	2226	6.16	2146	6.058	2572	6.557
2208	6.158	2340	6.289	2288	6.207		
2212	6.12	2368	6.336	2337	6.278		
2282	6.236	1631	5.512	2385	6.316		
Рутений							
1737	8.689	2252	10.018	2091	9.605	1863	9.053
1845	9.061	2273	10.085	2180	9.852	1928	9.226
1912	9.237	2312	10.178	2189	9.888	1939	9.239
1969	9.345	1617	8.383	2197	9.919	2024	9.421
2200	9.934	1666	8.611	2211	9.933	2207	9.925
2040	9.521	1717	8.694	2218	9.934	2240	9.951
2075	9.593	1752	8.827	2219	9.963	2289	10.115
2089	9.626	2232	9.937	2226	9.955	2321	10.173
2136	9.756	2252	10.018	2232	9.962	2356	10.296
2138	9.761	1798	8.866	2262	10.058	2411	10.435
2170	9.862	1888	9.089	2304	10.169	2436	10.523
2205	9.908	1974	9.326	2381	10.371		
2232	9.937	1982	9.34	1814	8.942		

[13, 14] были выполнены методом калориметра смещения. В [14] представлены температурные зависимости теплоемкости и энтальпии осмия в интервале температур 5 К– $T_m$ , полученные в результате совместной обработки низко- и высоко-температурных данных.

Тепловое расширение осмия исследовалось в атмосфере высокочистого аргона в интервале температур 1600–2600 К [11, 12]. Экспериментальные значения приведены в табл. 1. Погрешность данных при температурах 1600 и 2600 К составляла 0.9 и 0.7% при доверительной вероятности 0.95.

Результаты измерения среднего ТКЛР аппроксимированы линейной зависимостью, коэффициенты которой находились методом наименьших квадратов (МНК)

$$\alpha_m = 3.958 \times 10^{-6} + 1.138 \times 10^{-9} (T - 293). \quad (13)$$

Здесь и далее температура соответствует температурной шкале МПТШ-68, в которой были

получены экспериментальные данные. Небольшие различия действующей шкалы температур МТПШ-90 и МПТШ-68 в области высоких температур не сказываются на дальнейших оценках. Также не делается различия между данными, полученными в вакууме и в газовой среде при давлении, близком к атмосферному.

В цитируемых ниже экспериментальных исследованиях сжимаемости осмия и рутения начальная температура выбиралась равной 300 К. В настоящей статье значение  $T_0 = 298.15$  К принимается в качестве начального, так как инкремент энтальпии отсчитывается от этой температуры.

В табл. 2 представлены рассчитанные по формулам, (2), (4), (13) коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$  и мольный объем  $V_{осмия}$ . Погрешности коэффициентов составляют ~10%, мольного объема – ~0.5%. Начальные значения этих величин при 298.15 К получены линейной интерполяцией данных [26] в интервале температур 293.15–300 К. В табл. 2 ча-

Таблица 2. Термодинамические свойства осмия

$T, \text{K}$	$\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}$	$\beta \times 10^5 \text{K}^{-1}$	$V \times 10^6, \text{м}^3/\text{моль}$	$H_T - H_{298}, \text{Дж/моль}, [14]$	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль K}), [14]$	$C_V, \text{Дж}/(\text{моль K})$	$B_{S1}, \text{ГПа}$	$B_{S2}, \text{ГПа}$
298.15	4.997	1.499	8.4217	0	24.6	24.31	417	417
300	5.00*	1.500	8.422*	46	24.63	24.34	417	417
400	—	—	—	2556	25.48	25.07	—	414
500	—	—	—	5131	26.00	25.46	—	411
600	—	—	—	7752	26.39	25.72	—	409
700	—	—	—	10408	26.72	25.90	—	406
800	—	—	—	13095	27.02	26.05	—	403
900	—	—	—	15811	27.30	26.16	—	400
1000	—	—	—	18556	27.59	26.28	—	397
1100	—	—	—	21331	27.90	26.41	—	394
1200	—	—	—	24138	28.25	26.56	—	391
1300	—	—	—	26982	28.63	26.74	—	387
1400	—	—	—	29866	29.07	26.97	—	384
1500	—	—	—	32798	29.56	27.24	—	381
1600	6.884	2.065	8.602	35781	30.11	27.56	381	378
1700	7.105	2.131	8.620	38821	30.71	27.92	377	375
1800	7.325	2.198	8.639	41924	31.35	28.31	374	371
1900	7.545	2.264	8.658	45093	32.04	28.75	370	368
2000	7.765	2.329	8.678	48332	32.75	29.19	367	364
2100	7.984	2.395	8.699	51645	33.49	29.66	363	361
2200	8.202	2.461	8.720	55032	34.25	30.15	359	357
2300	8.420	2.526	8.741	58495	35.02	30.63	355	353
2400	8.638	2.591	8.764	62035	35.79	31.11	352	349
2500	8.855	2.656	8.787	65652	36.55	31.57	348	345
2600	9.071	2.721	8.811	69346	37.31	32.03	344	341
2700	—	—	—	73114	38.06	32.47	—	337
2800	—	—	—	76956	38.79	32.89	—	333
2900	—	—	—	80871	39.5	33.29	—	329
3000	—	—	—	84855	40.19	33.66	—	324
3100	—	—	—	88908	40.86	—	—	320
3200	—	—	—	93026	41.51	—	—	316
3300	—	—	—	97208	42.13	—	—	311

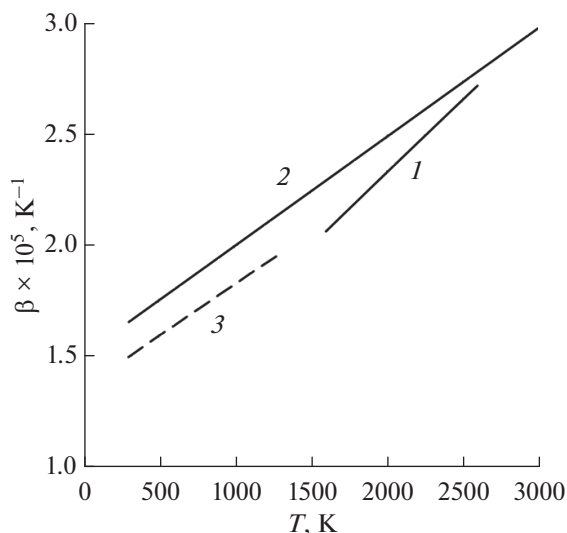
\* Данные [26].

стично приведены также данные об инкременте энтальпии  $H_T - H_{298}$  и теплоемкости  $C_p$  [14].

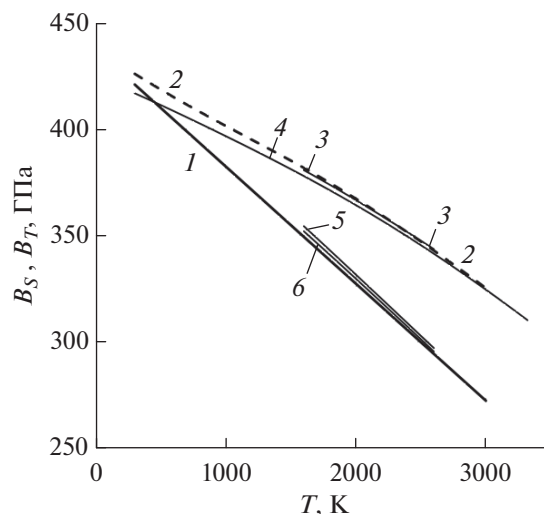
На рис. 2 полученная зависимость  $\beta(T)$  сравнивается с данными [6], [26]. Все зависимости имеют линейный характер, причем наклон прямых [6] и [26] почти одинаков, а наклон зависимости данной работы несколько выше. Все работы согласуются

друг с другом в пределах 2–11%, что примерно соответствует погрешностям данных.

В табл. 2 представлен адиабатический модуль упругости осмия  $B_{S1}$ , рассчитанный первым способом. Начальное значение  $B_{S0} = 417$  ГПа рассчитывалось по формуле (6) с использованием значения  $B_{T0} = 413$  ГПа [27] и данных табл. 2. По фор-



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента объемного расширения осмия от температуры: 1 – данные настоящей работы (измерения среднего ТКЛР Os выполнены в 1989 г. [11]); 2 – эксперимент [6] (2010); 3 – обобщение экспериментальных данных [26] (2018); данные [6, 11] в [26] не вошли.



**Рис. 3.** Зависимости модулей объемной упругости осмия от температуры: 1 – экспериментальная зависимость  $B_T(T)$  [6]; 2 – расчет  $B_S(T)$  по данным [6] и значениям  $C_p$  [14]; 3 – расчетные значения  $B_{S1}$ ; 4 – расчетные значения  $B_{S2}$ ; 5 – расчетные значения  $B_{T1}$ ; 6 – расчетные значения  $B_{T2}$ .

муле (7) получены параметры  $\gamma_0 = 2.14$  и  $\delta_{s0} = 2\gamma_0 = 4.28$ . По данным [7] для осмия при 298 К  $B_{T0} = 426$  ГПа и  $\gamma_0 = 2.02$ . Эти значения согласуются с настоящими оценками.

Температурная зависимость  $B_{S1}(T)$  рассчитывалась по формуле (10) и найденному  $\delta_{s0}$ . Результат расчета показан на рис. 3 линией 3. Там же линией 4 показан результат расчета адиабатического модуля упругости вторым способом –  $B_{S2}$ . Расчет выполнен в интервале температур 300–3300 К (почти до плавления осмия), перекрывающем интервалы измерения энтальпии и теплового расширения. Эти значения также представлены в табл. 2. Расчет  $B_{S2}$  проводился по формуле (12) с использованием данных табл. 2 при тех же  $\gamma_0 = 2.14$  и  $\delta_{s0} = 4.28$ , что и в первом случае. Из табл. 2 видно, что оценки  $B_{S1}$  и  $B_{S2}$ , выполненные двумя способами, практически совпадают друг с другом (наибольшее отличие составляет 0.8% при 1600 К). Погрешность оценок этими двумя способами согласно [24] составляет ~15%.

На рис. 3 прямой линией 1 показана экспериментальная зависимость изотермического модуля  $B_T(T)$  осмия при нулевом давлении [6]

$$B_T(T) = 421 - 0.055(T - 300). \quad (14)$$

В [6] измерялись параметры решетки осмия при изменении температуры и давления в интервалах 300–3000 К и 0–50 ГПа. Были, в частности, получены температурные зависимости коэффициента объемного расширения, мольного объема и  $B_T$  осмия до 3000 К при нулевом давлении. Ис-

пользовался лазерный нагрев образца осмия, зажатого в алмазных наковальнях. Параметры решетки измерялись рентгенодифракционным методом с использованием синхротронного излучения.

Данные [6] использовались для расчета по формуле (6) адиабатического модуля объемной упругости  $B_S(T)$  осмия. Недостающие данные о  $C_p(T)$  осмия были взяты из [14] (табл. 2). Начальное значение модуля  $B_{T0} = 421$  ГПа [6] и расчетное  $B_S(T_0) = 426$  ГПа. Результат расчета представлен пунктирной линией 2 на рис. 3.

Зависимость  $B_{S1}(T)$  (рис. 3, линия 3) практически совпадает с  $B_S(T)$  (линия 2), а зависимость  $B_{S2}(T)$  (линия 4), начиная с 2600 К, с уменьшением температуры отклоняется вниз от линии 2, достигая максимального отклонения 2% при 298 К (для этих двух зависимостей взяты разные начальные значения модуля). Выше 2600 К данные зависимости практически совпадают. Таким образом, видна согласованность всех этих зависимостей друг с другом. Из этого следует хорошее согласование рассчитанных по формуле (6) зависимостей изотермических модулей  $B_{T1}$  и  $B_{T2}$  осмия (линии 5 и 6 на рис. 3), полученных из зависимостей  $B_{S1}$  и  $B_{S2}$  в интервале температур 1600–2600 К, и экспериментальной прямой  $B_T(T)$  (14) [6]. В расчете использованы данные табл. 2.

По значениям  $B_T$  [6], рассчитанным  $B_S$  и значениям  $C_p$  [14] по формуле (5) в интервале температур 298–3000 К рассчитана теплоемкость осмия при постоянном объеме  $C_V$ . Полученные резуль-



таты представлены в табл. 2, их погрешность составляет ~20%.

Зависимость  $B_S(T)$ , данные о  $B_T(T)$ ,  $\beta$ ,  $V$  [6] и  $C_p$  осмия [14] также использовались для расчета  $\gamma(T)$ ,  $\delta_S(T)$  и  $\delta_T(T)$ . Параметр  $\gamma$  рассчитывался по формуле (7), а  $\delta_S$  и  $\delta_T$  – по формулам (8) и (9). Производная  $(\partial B_T/\partial T)_p = -0.055$  ГПа/К взята из (14) [6], а производная  $(\partial B_S/\partial T)_p$  заменена отношением приращений:  $(\partial B_S/\partial T)_p \sim \Delta B_S/\Delta T$ , где  $\Delta T = 100$  К. Полученные зависимости для интервала 500–3000 К ( $T > \Theta_D$ ) приведены на рис. 4. Здесь пунктиром показаны принятые значения  $\gamma_0$  и  $\delta_{S0} = 2\gamma_0$ .

Кривые  $\gamma(T)$  и  $\delta_S(T)$  отклоняются от принятых в данной работе значений на ~18% и 14% соответственно. Это, согласно оценке (11), не должно приводить к большой погрешности в оценке модуля  $B_{S1}$  первым способом, что и наблюдается на рис. 3. Видно также, что отношение  $\delta_S/\gamma$  изменяется от 1.5 до 2.2 со средним, равным 1.8 (в статье принято значение 2.0). Отклонение  $\delta_T$  от среднего значения 6.95 не превышает 10%, т.е. сравнительно мало.

Расчетные оценки модулей объемной упругости осмия практически совпали с экспериментальными значениями. Можно предположить, что расчет модулей упругости такими же способами для других платиновых металлов и, в частности, для рутения позволит получить оценки, близкие к реальным значениям.

### Рутений

Рутений, как и осмий, имеет ГПУ-решетку. В [11–13] был исследован поликристаллический образец рутения (Ru 99.95 мас. %), изготовленный из порошка методом дуговой вакуумной плавки с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Образец цилиндрической формы (рис. 16) с сечением в виде эллипса с осями 10 и 15 мм и с плоскопараллельными торцами имел длину 34.8 мм.

Измерения энтальпии рутения в интервале температур 1101–2580 К (погрешность 0.5–0.9%) [13] были выполнены тем же методом, что и осмия. В [14] представлены температурные зависимости теплоемкости и энтальпии рутения в интервале температур 5 К– $T_m$ , полученные объединением низко- и высокотемпературных данных. Частично данные [14] об энтальпии рутения приведены в табл. 3.

В [13] было обнаружено нерегулярное изменение энтальпии и средней теплоемкости рутения в интервалах 1300–1600 К и 2000–2300 К. Величина дополнительных тепловых эффектов составила ~1%, что близко к погрешности измерений. Дальнейшие исследования теплоемкости и удельного электросопротивления рутения [28] не подтвердили наличие таких аномалий. В [28] вплоть до

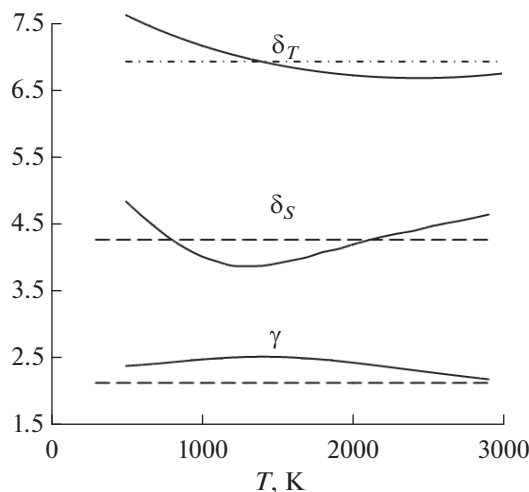


Рис. 4. Температурные зависимости параметров  $\gamma$ ,  $\delta_S$  и  $\delta_T$  осмия: сплошные линии – оценки, полученные на основании данных [6, 14]; пунктирные линии – принятые в статье значения  $\gamma_0$  и  $\delta_{S0}$ ; штрихпунктирная линия – среднее значение  $\delta_T$  при 500–3000 К.

точки плавления эти величины монотонно растут, признаки полиморфизма рутения отсутствуют. Данные [14] и [28] практически совпадают в интервалах температур 250–1400 К и 1600–1900 К. Данные [28] также очень хорошо (до 2300 К) согласуются с зависимостью  $C_p(T)$  [26], полученной дифференцированием зависимости энтальпии от температуры, обобщающей экспериментальные данные различных авторов и, в частности, данные [14]. Причина появления тепловых эффектов в измерениях [13] не ясна.

Тепловое расширение этого же образца рутения исследовалось в вакууме не хуже  $1.3 \times 10^{-3}$  Па [11, 12] на той же установке, что и осмия. В исследованиях теплового расширения рутения отмечены систематические отклонения экспериментальных точек от сглаживающей кривой в интервале 2000–2300 К, однако эти отклонения лежали в пределах погрешности измерений. Экспериментальные данные приведены в табл. 1. Аппроксимация совокупности экспериментальных точек с помощью МНК дала линейную зависимость среднего ТКЛР рутения от температуры в интервале температур 1600–2500 К:

$$\alpha_m = 5.121 \times 10^{-6} + 2.507 \times 10^{-9} (T - 293). \quad (15)$$

Погрешность измерений при температурах 1600 и 2400 К не превышала 0.8% и 0.7% при доверительной вероятности 0.95.

Расчет коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$  и мольного объема  $V$  рутения производился по тем же формулам, что и для осмия (вместо формулы (13) использовалась (15)). На рис. 5 полученная здесь зависимость  $\beta(T)$  (линия 1) сравнивается с обобщением дан-

Таблица 3. Термодинамические свойства рутения

$T, K$	$\alpha \times 10^6, K^{-1}$	$\beta \times 10^5 K^{-1}$	$V \times 10^6, m^3/mol$	$H_T - H_{298}, Дж/моль [14]$	$C_p, Дж/(моль K)$	$C_V, Дж/(моль K)$	$B_{S1}, ГПа$	$B_{S2}, ГПа$
298.15	6.795	2.0385	~8.175	0	24.17**	23.72	325	325
300	6.80*	2.04	8.175*	45	24.20**	23.74	325	325
400	—	—	—	2529	25.38**	24.66	—	322
500	—	—	—	5107	26.15**	25.29	—	319
600	—	—	—	7754	26.77**	25.78	—	316
700	—	—	—	10460	27.35**	26.20	—	312
800	—	—	—	13223	27.91**	26.57	—	309
900	—	—	—	16042	28.48**	26.92	—	305
1000	—	—	—	18920	29.08**	27.25	—	302
1100	—	—	—	21859	29.84*	27.59	—	298
1200	—	—	—	24864	30.56*	27.94	—	295
1300	—	—	—	27967	31.33*	28.30	—	291
1400	—	—	—	31236	32.16*	28.70	—	287
1500	—	—	—	34442	33.06*	29.13	—	283
1600	1.15	3.46	8.45	37654	34.05*	29.60	281	279
1700	1.20	3.61	8.48	41050	35.12*	30.14	276	275
1800	1.25	3.75	8.51	44565	36.29*	30.74	272	270
1900	1.30	3.90	8.54	48207	37.57*	31.41	267	266
2000	1.35	4.04	8.57	52077	38.97*	32.16	263	261
2100	1.39	4.18	8.61	56291	40.50*	33.02	258	256
2200	1.44	4.32	8.65	60538	42.16*	33.97	253	251
2300	1.49	4.46	8.68	64442	43.96*	35.02	248	246
2400	1.53	4.60	8.72	68398	45.92*	36.19	243	241
2500	1.58	4.74	8.76	72738	48.04*	37.48	238	236
2600	—	—	—	77364	50.34*	38.93	—	230

\* Данные [26]; \*\* данные [14].

ных [26] (данные [11, 12] в [26] не вошли) и экспериментальными результатами [29]. Полученные данные согласуются с [26] в пределах оценок погрешностей: лежат на 6–8% ниже результатов [26] и согласуются с ними по наклону кривых. Данные [29], полученные в интервале температур 300–960 К, отклоняются от [26] на 4–6% и имеют наклон прямой, отличный от [26].

Расчет зависимостей модулей упругости начался с выбора значения изотермического модуля объемной упругости рутения  $B_{T0} = 320.8$  ГПа при 298 К [7]. В [29] приведено значение  $323 \pm 1$  ГПа при 300 К. Различие этих значений мало – 0.7%. Начальное значение  $B_{S0} = 325$  ГПа рассчитано по формуле (6) с использованием значения  $B_{T0} = 320.8$  ГПа и данных табл. 3.

Для дальнейших оценок необходимо выбрать значения теплоемкости  $C_p$ . С учетом совпадения данных о  $C_p$  [14, 26, 28] в интервале температур 298–1000 К для этого интервала выбраны значе-

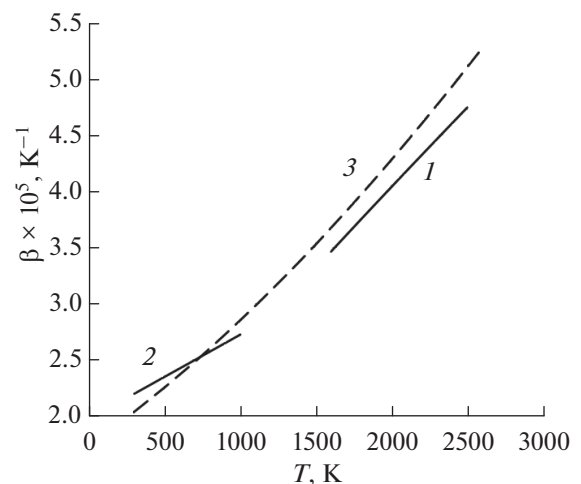


Рис. 5. Зависимость коэффициента объемного расширения рутения от температуры: 1 – данные настоящей работы (измерения среднего ТКЛР Ru выполнены в 1989 г. [11]); 2 – экспериментальные данные [29] (2019); 3 – обобщение экспериментальных работ [26] (2018); данные [11, 12] в [26] не учтены.



ния [14]. В интервале температур 1100–2600 К взяты данные [26], как не имеющие аномалий [14] и, предположительно, более верно, чем [28], передающие зависимость  $C_p(T)$  при температурах выше 2300 К. Для расчета  $B_{S2}(T)$  использовалась зависимость энтальпии рутения от температуры [14].

Расчет параметров  $\gamma_0$  и  $\delta_{S0}$ , адиабатических модулей  $B_{S1}$  и  $B_{S2}$  выполнялся теми же методами и по тем же формулам, что и расчет этих величин для осмия. Полученные значения представлены в табл. 3 и показаны на рис. 6. При этом для начальных значений получено  $B_{S0} = 325$  ГПа,  $\gamma_0 = 2.24$ ,  $\delta_{S0} = 2\gamma_0 = 4.48$  при 298.15 К. Для сравнения в [7] для рутения при 298 К  $\gamma_0 = 3.12$ . Такое отличие (на ~40%) вызвано завышенным коэффициентом объемного расширения в [7].

Значения  $B_{S1}$  (линия 3, рис. 6) и  $B_{S2}$  (линия 4) согласуются в пределах 0.8%. Полученные зависимости  $B_{S1}(T)$  и  $B_{S2}(T)$  для рутения повторяют температурный ход соответствующих кривых для осмия с приблизительно одинаковой производной  $(\partial B_{S2}/\partial T)_P$ . Небольшие нерегулярные тепловые эффекты [14] мало влияют на искомую зависимость  $B_{S2}(T)$ .

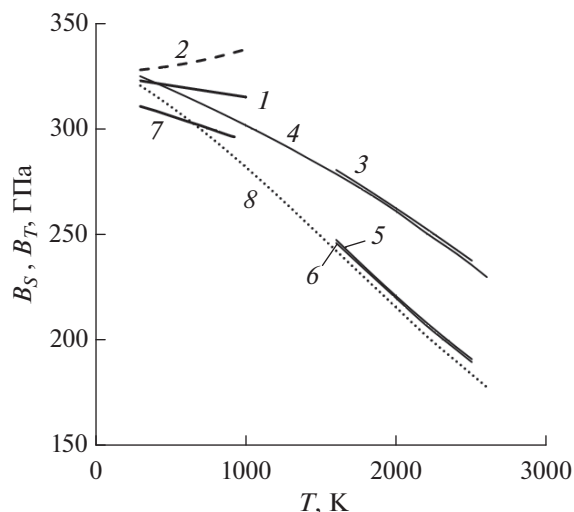
На рис. 6 показаны также результаты измерения изотермического модуля объемной упругости  $B_T(T)$  рутения [29] (кривая 1). В [29] методом, аналогичным [6], измерялись параметры решетки рутения при изменении температуры и давления в интервалах 300–960 К и 0–56 ГПа. Для этого использовался резистивный нагрев алмазных наковален, в которые помещался образец рутения. Параметры решетки измерялись рентгенодифракционным методом с использованием синхротронного излучения. В [29] при нулевом давлении получены температурные зависимости коэффициента объемного расширения и изотермического модуля объемной упругости  $B_T$  в интервале температур 300–960 К.

В [29] при комнатной температуре (~300 К) и атмосферном давлении получены  $B_{T0} = 323 \pm 1$  ГПа,  $dB_{T0}/dP = 4.15 \pm 0.02$ , начальный объем элементарной ячейки  $27.122 \pm 0.006 \text{ \AA}^3$ . Считая эти параметры фиксированными и предполагая, что при атмосферном давлении имеют место линейные температурные зависимости модуля упругости и теплового расширения, путем аппроксимации экспериментальных значений уравнением Бэрча–Мурнагана [29] получим уравнения

$$B_T = 323 - 1.1 \times 10^{-2} (T - 300),$$

$$\beta = 2.2 \times 10^{-5} + 7.5 \times 10^{-9} (T - 300).$$

В [29] не раскрывается смысл параметра  $\beta$ , называемого “тепловым расширением”. Ссылка на литературу в [29] ответа на вопрос не дает, но, судя по размерности,  $\beta$  – это коэффициент тепло-



**Рис. 6.** Зависимости модулей объемной упругости рутения от температуры: 1 –  $B_T$  [29], 2 – расчет  $B_S$  по данным [29], 3 – расчетные значения  $B_{S1}$ , 4 – расчетные значения  $B_{S2}$ , 5 – расчетные значения  $B_{T1}$ , 6 – расчетные значения  $B_{T2}$ , 7 – данные о  $B_S$  [30], 8 – расчетные значения  $B_T(T)$ ; для расчета использованы зависимость  $B_{S2}(T)$  и данные [26] о других свойствах Ru.

вого расширения. Опираясь на [6], где применен тот же метод обработки экспериментальных данных, можно заключить, что  $\beta$  является коэффициентом объемного расширения. В этом случае изменение мольного объема с температурой при атмосферном давлении в [29] согласно формуле (3) должно иметь вид

$$V(T) = V_0 \exp \left[ a_0 (T - 300) + a_1 (T - 300)^2 / 2 \right], \quad (16)$$

где  $a_0 = 2.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $a_1 = 7.5 \times 10^{-9} \text{ K}^{-2}$  равны приведенным выше величинам в уравнении для  $\beta$ ;  $V_0 = 8.16663 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$  – начальный мольный объем, соответствующий указанному выше начальному объему элементарной ячейки (при расчете  $V_0$  принято значение числа Авогадро [26]). Для сравнения в [26] для рутения получено  $V_0 = 8.175 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ .

По данным [29] рассчитана температурная зависимость адиабатического модуля  $B_S(T)$  рутения.

Для оценки  $B_S(T)$  по формуле (6) использовались приведенные выше данные [29] о  $B_T(T)$ ,  $\beta(T)$ ,  $V(T)$  (формула (16)) и данные [14] о  $C_p(T)$ . На рис. 6 показана рассчитанная по данным [29] зависимость  $B_S(T)$  рутения (кривая 2). Зависимость  $B_S(T)$  имеет положительный наклон, т.е. с ростом температуры  $B_S$  растет (сжимаемость уменьшается). Такое поведение  $B_S(T)$  противоречит экспериментальным фактам для твердого тела. Следует отметить, что использование данных о теплоемкости из других источников, например

[26, 28], не изменит температурного хода зависимости  $B_S(T)$ , так как в рассматриваемом интервале температур 300–960 К данные о теплоемкости рутения [14] практически совпадают со значениями [26, 28].

Экспериментальная зависимость  $B_S(T)$  (кривая 7, рис. 6) получена в интервале температур 0–923 К методом измерения скорости ультразвуковых волн (динамическим методом) [30]. Данные [30] повторяют температурный ход полученной в настоящей работе зависимости  $B_{S2}(T)$  ( $(\partial B_{S2}/\partial T)_p < 0$ ) и лежат ниже на 3–5%, что находится в пределах оценок погрешностей. Таким образом, настоящие оценки согласуются с данными [30] и противоречат данным [29].

Полученные зависимости  $B_{S1}(T)$  и  $B_{S2}(T)$ , данные настоящей работы о коэффициенте теплового расширения  $\beta$ , мольном объеме и данные [26] о  $C_p$  использовались для расчета по формуле (6) изотермического модуля объемной упругости рутения  $B_{T1}(T)$  (линия 5 на рис. 6) и  $B_{T2}(T)$  (линия 6) в интервале температур 1600–2500 К. Эти линии практически совпали друг с другом.

Зависимость  $B_{S2}(T)$ , данные о тепловом расширении и мольном объеме рутения [26], а также о  $C_p$  [26] использовались для расчета изотермического модуля в более широком интервале температур 300–2600 К. Данная зависимость показана на рис. 6 линией 8. Полученные значения аппроксимировались линейной функцией ( $R^2 = 0.9989$ )

$$B_T(T) = 325 - 0.064(T - 300). \quad (17)$$

Как и для осмия, данная зависимость прямолинейная с примерно таким же наклоном  $dB_T/dT \sim -0.064$  ГПа/К (для осмия  $-0.055$  ГПа/К (14)). Все зависимости  $B_{T1}(T)$ ,  $B_{T2}(T)$  и  $B_T(T)$  (17) хорошо согласуются друг с другом – в пределах  $\sim 2\%$  (рис. 6). Начальное значение в (17) и принятое начальное значение 320.8 ГПа также согласуются.

Для расчета  $C_V$  рутения по формуле (5) использовались зависимости  $B_{S2}(T)$ ,  $B_T(T)$  (17) и данные [26] о  $C_p$ . Полученные значения  $C_V$  приведены в табл. 3, их погрешность составляет  $\sim 30\%$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании измеренных ранее средних ТКЛР поликристаллических рутения и осмия рассчитаны температурные зависимости коэффициента объемного расширения и мольного объема этих металлов в интервалах температур 1600–2500 К и 1600–2600 К соответственно. Рассчитанные зависимости в пределах погрешностей согласуются с литературными данными. Полученные зависимости использованы при расчете модулей объемной упругости рутения и осмия.

В интервале температур 300–3300 К рассчитаны адиабатический модуль объемной упругости и теплоемкость  $C_V$  осмия (300–3000 К). В интервале температур 500–3000 К определены параметры Грюнайзена и Андерсона–Грюнайзена осмия. Рассчитанные в интервале температур 1600–2600 К значения изотермического модуля объемной упругости осмия согласуются с экспериментальными литературными данными.

В интервале температур 300–2600 К рассчитаны адиабатический и изотермический модули объемной упругости и теплоемкость  $C_V$  рутения. Полученная температурная зависимость адиабатического модуля согласуется с экспериментальными данными [30] в интервале температур 300–923 К и не согласуется с экспериментальными данными [29] в том же интервале температур. Показана противоречивость данных [29].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785 от 23 сентября 2020 г.).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kenichi T.* Bulk Modulus of Osmium: High-pressure Powder X-ray Diffraction Experiments under Quasihydrostatic Conditions // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. P. 012101-1.
2. *Occelli F., Farber D.L., Badro J., Aracne C.M., Teter D.M., Hanfland M., Canny B., Couzinet B.* Experimental Evidence for a High-Pressure Isostructural Phase Transition in Osmium // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 095502.
3. *Pantea C., Stroe I., Ledbetter A., Betts J.B., Zhao Y., Daemen L.L., Cynn H., Migliori A.* Elastic Constants of Osmium between 5 and 300 K // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. P. 024112-1.
4. *Chen H., He D., Liu J., Li Y., Peng F., Li Z., Wang J., Bai L.* High-pressure Radial X-ray Diffraction Study of Osmium to 58 GPa // *Eur. Phys. J. B.* 2010. V. 73. P. 321.
5. *Voronin G.A., Pantea C., Zerda T.W., Wang L., Zhao Y.* Thermal Equation-of-state of Osmium: A Synchrotron X-ray Diffraction Study // *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. V. 66. P. 706.
6. *Armentrout M.M., Kavner A.* Incompressibility of Osmium Metal at Ultrahigh Pressures and Temperatures // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. P. 093528.
7. *Gschneidner K.A., Jr.* Physical Properties and Interrelationships of Metallic and Semimetallic Elements // *Solid State Phys.* 1964. V. 16. P. 275.
8. *Кутель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
9. *Благородные металлы.* Спр. / Под ред. Савицкого Е.М. М.: Металлургия, 1984. 592 с.
10. *Фокин Л.Р., Кулямина Е.Ю., Зицерман В.Ю.* Новая оценка теплоты плавления осмия // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 1. С. 61.
11. *Онуфриев С.В., Петухов В.А., Чеховской В.Я.* Тепловое расширение металлов платиновой группы в области высоких температур // *Труды VIII Всесо-*

- юзной конференции. Теплофизические свойства веществ. Часть II. Новосибирск: Институт теплофизики СО АН СССР, 1989. С. 63.
12. *Онуфриев С.В.* Создание фотоэлектрического dilatометра и экспериментальное исследование теплового расширения металлов платиновой группы в области высоких температур. Дис. ... канд. техн. наук. М.: ИВТАН, 1990. 169 с.
  13. *Раманаускас Г.Р., Тарасов В.Д., Чеховской В.Я., Кореновский Н.Л., Полякова В.П.* Высокотемпературная энтальпия вакуумплавленных рутения и осмия // Высококачественные вещества. 1988. № 4. С. 149.
  14. *Чеховской В.Я., Раманаускас Г.Р.* Калорические свойства осмия, иридия, родия и рутения в диапазоне температур  $0\text{ K} - T_{\text{пл}}$  // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН, 1989. № 4(78). 63 с.
  15. *Онуфриев С.В., Петухов В.А., Чеховской В.Я.* Высокотемпературный фотоэлектрический dilatометр // Измерительная техника. 1986. № 10. С. 33.
  16. *Петухов В.А., Онуфриев С.В., Чеховской В.Я.* Влияние формы меток образца на точность dilatометрических измерений // Измерительная техника. 1986. № 10. С. 35.
  17. *Онуфриев С.В., Петухов В.А., Чеховской В.Я.* Dilatометрические измерения с использованием оптического изображения // Измерительная техника. 1989. № 6. С. 30.
  18. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
  19. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая школа, 1976. 447 с.
  20. *Anderson O.L.* Derivation of Wachtman's Equation for the Temperature Dependence of Elastic Moduli of Oxide Compounds // Phys. Rev. 1966. V. 144. P. 553.
  21. *Anderson O.L.* Equation of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science. Oxford: Oxford University Press, 1995. 425 p.
  22. *Soga N.* Comparison of Measured and Predicted Bulk Moduli of Tantalum and Tungsten at High Temperatures // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 3416.
  23. *Garai J., Laugier A.* The Temperature Dependence of the Isothermal Bulk Modulus at 1 bar Pressure // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 023514.
  24. *Цагарейшвили Д.Ш.* Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977. 264 с.
  25. *Chang Y.A.* On the Temperature Dependence of the Bulk Modulus and the Anderson–Grüneisen Parameter  $\delta$  of Oxide Compounds // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 23. P. 697.
  26. *Arblaster J.W.* Selected Values of the Crystallographic Properties of the Elements. Materials Park, OH 44073-0002. ASM International, 2018. 684 p.
  27. *Arblaster J.W.* Is Osmium Always the Densest Metal? // Johnson Matthey Technol. Rev. 2014. V. 58. P. 137.
  28. *Milošević N., Nikolić I.* Thermophysical Properties of Solid Phase Ruthenium Measured by the Pulse Calorimetry Technique over a Wide Temperature Range // Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.). 2015. V. 106. P. 361.
  29. *Anzellini S., Errandonea D., Cazorla C., MacLeod S., Monteseuro V., Boccato S., Bandiello E., Anichtchenko D.D., Popescu C., Beavers C.M.* Thermal Equation of State of Ruthenium Characterized by Resistively Heated Diamond Anvil Cell // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 14459.
  30. *Fisher E.S., Dever D.* Temperature Dependence of Elastic Moduli of Ruthenium, Rhenium, Cobalt, Dysprosium, and Erbium; A Study of the Elastic Anisotropy – Phase Transformation Relationship // Trans. Metall. Soc. AIME. 1967. V. 239. P. 48.