

Расчет кривых плавления методом согласования термодинамических данных. Тугоплавкие металлы платиновой группы (Ru, Os, Ir)

© Е.Ю. Кулямина, В.Ю. Зицерман, Л.Р. Фокин

Объединенный институт высоких температур РАН,
125412 Москва, Россия
e-mail: kulyamina.elena@gmail.com

(Поступило в Редакцию 30 марта 2016 г. В окончательной редакции 27 июня 2016 г.)

Предложена методика восстановления термических свойств тугоплавких металлов, включая кривую плавления, основанная на использовании опытных данных по калорическим свойствам, доступных вплоть до точки плавления, и некоторых закономерностей теории Дебая–Грюнайзена. Результатом расчета является согласованная система термических данных при высоких температурах: коэффициента теплового расширения, плотности твердой фазы, скачка объема при плавлении. Методика опробована на тугоплавких металлах платиновой группы с опорой на экспериментальные данные по энтальпии металлов и подтверждена согласием с термодинамическим расчетом, использующим ударно-волновые эксперименты, а также с результатами, полученными методом квантовой молекулярной динамики.

DOI: 10.21883/JTF.2017.01.44019.1830

Введение и постановка задачи

Несмотря на достижения в исследовании высокотемпературных свойств металлов, до сих пор отсутствуют согласованные термодинамические данные о линиях плавления элементов периодической системы с температурой нормального плавления $T_m^0 = T_m(p \rightarrow 0)$ выше 2000–2500 К. Трудности прямого измерения линии плавления $T_m(p)$ и недостаточная надежность квантовомеханических методов в предсказании тонких характеристик служат основанием для обращения к методам феноменологической термодинамики. Последняя дает возможность, опираясь на измеренные калорические величины твердой фазы при нормальном давлении и используя приближения теории Дебая–Грюнайзена (ДГ), выйти на трудно достижимую оценку начального наклона кривой плавления $(dT_m/dp)_{p \rightarrow 0}$. Как будет показано, достоверность такого прогноза подтверждается согласованностью всей системы оцененных и опытных данных. В частности, оценки скачка объема в точке плавления ΔV_m , наиболее проблематичные при расчете начального наклона линии $T_m(p)$, хорошо подтверждаются экспериментальными данными по объему жидких металлов платиновой группы [1], включая результаты левитационного эксперимента [2].

Задача прогнозирования кривых плавления металлов платиновой группы актуальна, в первую очередь, для трех металлов (Ru, Os, Ir), поскольку их температура плавления превышает 2500 К, как это имеет место для Ru, Ir, либо выше 3000 К для Os [3] (табл. 1). Для этой тройки отсутствуют данные по зависимости $T_m(p)$, а для Os и Ir даже по плотности твердой фазы вблизи точки плавления, необходимые при постановке расчетов. В то же время для второй тройки элементов (Rh, Pd, Pt) температура плавления заметно ниже (в интервале примерно от 1800 К для Pd до 2200 К для Rh [3]), что предопределило возможность измерений термических

свойств. Суть предложенной нами методики состоит в том, чтобы, опираясь на подобие свойств в пределах платиновой группы, по надежным калорическим свойствам металла [4–7] восстановить недостающие термические данные, обеспечив в конечном итоге прогноз кривой плавления.

Ранее эта методика использована нами при расчете начального наклона кривой плавления осмия [8]. В настоящей работе удалось расширить ее применение на все тугоплавкие металлы платиновой группы и более широкую область давлений, где сказывается нелинейность кривой плавления. Существенно также, что предложенный нами подход позволяет аттестовать квантовомеханические расчеты кривой плавления по их соответствию требованиям термодинамической согласованности.

1. Методика расчета

Основой расчета кривой плавления служит уравнение Клапейрона–Клаузиуса

$$\left. \frac{dT_m}{dp} \right|_{p \rightarrow 0} = \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m}, \quad (1)$$

которое связывает ее начальный наклон со скачком объема ΔV_m и энтропией плавления ΔS_m . Для большинства металлов энтропия плавления либо известна из эксперимента, либо достаточно надежно оценивается посредством корреляций [9].

Впервые энтальпия плавления ΔH_m иридия (а значит и энтропия плавления) получена в ИВТАН [10] методом импульсного нагрева проводника. Позднее энтальпия плавления Ir и Ru измерялась [4,5] методом смешения (левитационная калориметрия) с погрешностью 5% для Ru и < 3% для Ir, причем найденное значение для Ir

Таблица 1. Исходные и рассчитанные данные в точке плавления

Параметры в точке плавления	Ru		Os		Ir	
T_m^0 , К	2607	[3,7]	3320	[3,7]	2707	[3,7]
$\beta_m \cdot 10^6$, К ⁻¹	52.86	[22]	35.60	(3)	44.85	(3)
Q_0 , кДж моль ⁻¹	—		1606	(3), [7,22]	1210	(3), [7,22]
$\Delta V_m \cdot 10^6$, м ³ моль ⁻¹	0.630 ± 0.057	(2)	0.806 ± 0.059	(2)	0.694 ± 0.051	(2)
$V_s(T_m^0) \cdot 10^6$, м ³ моль ⁻¹	8.869	[22]	9.029	(3)	9.162	(3)
$V_l(T_m^0) \cdot 10^6$, м ³ моль ⁻¹	9.40	[2]	9.95	[2]	9.86	[2]
ξ , %	1.05		1.15		0.04	
$C_p(T_m^0)$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	47.48	[7]	42.25	[7]	40.63	[7]
ΔS_m , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	14.69 ± 0.88	[4,5]	19.14 ± 0.57	[9]	15.20 ± 0.42	[4,5]
$(\frac{dT_m}{dp})_{p \rightarrow 0}$, К ГПа ⁻¹	42.9 ± 4.6	(1)	42.1 ± 3.3	(1)	45.7 ± 3.6	(1)
p^* , ГПа	30.4	(6)	39.4	(6)	29.6	(6)
$T_m(p = 10 \text{ ГПа})$, К	3006 ± 40	(5)	3718 ± 40	(5)	3130 ± 45	(5)

Примечание. В квадратных скобках указан источник данных, в круглых — номер использованной формулы; параметр, определяющий согласование расчетного и опытного значений объема жидкой фазы $\xi = \left| 1 - \frac{V_s(T_m^0) + \Delta V_m}{V_l(T_m^0)} \right| \times 100\%$.

хорошо согласуется с первым измерением [10]. Заметим, что такие же погрешности имеют место для энтропии плавления $\Delta S_m = \Delta H_m/T_m$ (значения которых приведены в табл. 1), из-за более высокой точности T_m^0 .

Для Os одного из наиболее тугоплавких металлов на сегодняшний день доступна корреляция Чеховского и Каца [9], установивших зависимость ΔS_m от температуры плавления, электронной структуры и типа кристаллической решетки. В частности, для группы металлов с ГПУ и ГЦК структурой, к которой принадлежит Os, рекомендована линейная зависимость $\Delta S_m = -2.0599 + 6.389 \cdot 10^{-3} T_m$, Дж моль⁻¹К⁻¹. Проверка по известным величинам ΔS_m показывает, что для металлов платиновой группы погрешность корреляции находится в пределах 2–3%.

Значительно труднее оценить параметр ΔV_m из-за близости значений объемов $V_s(T_m^0)$, $V_l(T_m^0)$ обеих фаз в точке плавления. Для платиновой группы металлов сканирование объема капли при ее лазерном нагреве в современном левитационном эксперименте дает надежные данные по объему расплава в точке плавления $V_l(T_m^0)$ с погрешностью < 2% [2]. Погрешность объема твердой фазы $V_s(T_m^0)$, по-видимому, больше из-за отсутствия опытных данных по тепловому расширению при достаточно высоких температурах. Как следствие, суммарная погрешность разности $\Delta V_m = V_l(T_m^0) - V_s(T_m^0)$ может достигать 50–70% с учетом того, что величина ΔV_m составляет несколько процентов от самого объема.

Поэтому предложенная здесь методика использует альтернативный путь — прямую оценку ΔV_m как известной функции [11] от ряда параметров в точке плавления: коэффициента теплового расширения (КТР) β_m , объема твердой фазы $V_s(T_m^0)$, энтропии плавления ΔS_m и теплоемкости $C_p(T_m^0)$:

$$\Delta V_m = \frac{\beta_m T_m^0 V_s(T_m^0) \Delta S_m}{\mu C_p(T_m^0)} \quad (2)$$

Заметим, что автор монографии [11] вывел эту формулу, базируясь на строгом термодинамическом соотношении [12] между тройкой величин в точке плавления: энтальпией плавления, скачком объема и коэффициентом Грюнайзена. Параметр μ , как показано там же [11], варьирует в интервале 0.5–0.7, причем из закона Линдемана следует значение 0.6. Подобие свойств в пределах платиновой группы позволяет сузить разброс в значениях μ , основываясь на данных для металлов с относительно низким значением T_m^0 и известным значением наклона кривой плавления (1). С этой целью здесь отобраны результаты недавних измерений на образцах, сжатых в алмазной наковальне до 28 ГПа, откуда найдены примерно одинаковые значения наклона: $47 \text{ К} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ для Pt и $46 \text{ К} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ для Pd [13]. Для этих металлов значения $\beta(T_m^0)$, T_m^0 , $V_s(T_m^0)$, необходимые для расчета по формуле (2), были приняты из работ [14,15], а теплоемкость твердой фазы — по работам Арблестера [16,17], который провел систематизацию calorических данных в широкой области температур. Итогом расчета являются значения $\mu = 0.59$ для Pt и $\mu = 0.62$ для Pd. Близость значений μ к исходной величине 0.6, принятой при выводе соотношения (2), позволяет считать, что для всей платиновой группы можно использовать то же значение. После этого для тройки тугоплавких металлов (Ru, Os, Ir) необходимо провести экстраполяцию термических данных твердой фазы, чтобы оценить в точке плавления КТР $\beta(T_m^0)$ и объем $V_s(T_m^0)$, необходимые для использования корреляции (2).

2. Экстраполяция термических свойств твердой фазы

В основу экстраполяции положена обобщенная зависимость, полученная в рамках теории ДГ [11], которая связывает КТР с calorическими свойствами (теплоемкостью C_p , изменением энтальпии $H_T^0 - H_0^0$ и энтальпией

сублимации металла ΔH_{subl}^0)

$$\beta(T) = \frac{C_p(T)}{Q_0[1 - 2(H_T^0 - H_0^0)/\Delta H_{\text{subl}}^0]}, \quad (3)$$

где Q_0 — индивидуальный параметр металла, определяющий при низких температурах закон Грюнайзена одинаковую температурную зависимость КТР и теплоемкости. С ограниченной точностью эта зависимость справедлива для большинства металлов вплоть до точки плавления. Наличие надежных данных для calorических величин вплоть до точки плавления, а также КТР при более низких температурах позволяет восстановить параметр Q_0 и затем всю зависимость $\beta(T)$, интегрируя которую можно восстановить значения $V_s(T)$

$$V_s(T) = V_s(T_0) \left(1 + \int_{T_0}^T \beta(T) dT \right). \quad (4)$$

Проведенная авторами проверка на ряде тугоплавких металлов ОЦК и ГПУ структуры [18] показала, что корреляция (3) дает для КТР значения, достаточные для надежной оценки объема твердой фазы (4).

Согласованность данных по объемам сосуществующих твердой и жидкой фаз проверяется сравнением расчетной величины $V_l^{est}(T_m^0) = V_s(T_m^0) + \Delta V_m$ с надежным экспериментальным значением $V_l(T_m^0)$. Если их разность лежит в пределах 2% (погрешность левитационного эксперимента), оцененное значение ΔV_m (2) может рассматриваться как достоверное и использоваться для расчета начального участка кривой плавления (1).

В ИВТАН в 1975–1990 г. были проведены экспериментальные исследования calorических свойств тройки тугоплавких металлов Ru, Os и Ir. Для Ru и Ir измерения энтальпии в относительно узком интервале температур (включая энтальпию плавления) представлены в [4,5]. В более широком интервале и для всей тройки металлов в твердой фазе исследования выполнены в работах [19,20]. С помощью метода смешения были измерены значения энтальпии $H_T^0 - H_{298}^0$: для Ru в интервале 1100–2660 К, для Ir в интервале 1120–2660 К, для Os в интервале 1150–2960 К. На основе этих измерений Чеховской и Раманаускас [7] провели обобщение доступных данных и разработали справочные таблицы по энтальпии $H_T^0 - H_0^0$ и теплоемкости C_p от 0 К до температуры плавления металла. При использовании для экстраполяции соотношения (3) мы ориентировались на эти величины [7], а их отклонения от полученных в той же лаборатории данных Каца [5] использовали при оценке погрешности экстраполяции и соответственно оценке параметра ΔV_m (2).

Помимо теплоемкости и энтальпии в уравнении (3) использованы значения ΔH_{subl}^0 , найденные Арбластером [21] на основе анализа данных по давлению сублимации путем их обработки по третьему началу термодинамики. Все исходные данные, как и результаты экстраполяции, приведены в табл. 1–4.

Таблица 2. Исходные и рассчитанные данные для твердой фазы Ru

T, К	C_p^0 , J mol ⁻¹ K ⁻¹	$H_T^0 - H_0^0$, kJ mol ⁻¹	$\beta \cdot 10^6$, K ⁻¹	$V_s \cdot 10^6$, m ³ mol ⁻¹
1300	31.85	32.57	32.49	8.392
1500	31.39	39.05	35.28	8.449
1700	34.60	45.65	38.22	8.512
1800	35.71	49.17	39.72	8.545
1900	37.29	52.81	41.25	8.580
2100	43.30	60.89	44.40	8.653
2300	38.27	69.05	47.67	8.733
2400	41.45	73.00	49.32	8.776
2500	45.07	77.34	51.03	8.820
2600	47.34	81.97	52.74	8.866
2606	47.48	82.30	52.86	8.869

Примечание. Calорические свойства приняты по данным [7], термические — по данным [22].

Таблица 3. Исходные и рассчитанные данные для твердой фазы Os

T, К	C_p^0 , J mol ⁻¹ K ⁻¹	$H_T^0 - H_0^0$, kJ mol ⁻¹	$\beta \cdot 10^6$, K ⁻¹	$V_s \cdot 10^6$, m ³ mol ⁻¹
1300	28.63	31.970	19.65	8.570
1500	29.56	37.786	20.36	8.604
1700	30.71	43.809	21.51	8.640
1800	31.35	46.912	22.85	8.659
1900	32.04	50.081	23.58	8.678
2100	33.49	56.633	24.35	8.718
2300	35.02	63.483	25.99	8.761
2400	35.79	67.023	26.84	8.784
2500	36.55	70.640	27.72	8.807
2600	37.31	74.334	28.62	8.832
2700	38.06	78.102	29.55	8.857
3000	40.19	89.843	32.40	8.936
3320	42.25	103.040	35.60	9.029

Примечание. Calорические свойства приняты по данным [7], термические — при $T = 1300$ К по данным [22], при больших температурах экстраполированы по уравнениям (3) и (4).

Для экстраполяции термических свойств (КТР, объем твердой фазы) мы использовали систематизированную Арбластером [22] всю совокупность дилатометрических данных и рентгеновских измерений параметров решетки для металлов платиновой группы. Только для Ru эти данные доведены до точки плавления. Для Os данные имеются до 1300 К, что намного ниже $T_m^0 = 3320$ К (значение, принятое в [3]), для Ir — до 1350 К, т.е. также намного ниже температуры плавления 2707 ± 7 К, измеренной в [4,5]. Используя зависимости (3), (4) и рассмотренные выше исходные данные, были оценены значения β_m , $V_s(T_m^0)$, которые приведены в табл. 1. Исходные данные по теплоемкости и энтальпии из работы [7], а также температурные зависимости $\beta_m(T)$, $V_s(T)$ приведены в табл. 2–4.

Таблица 4. Исходные и рассчитанные данные для твердой фазы Ir

T , К	C_p^0 , $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$H_T^0 - H_0^0$, kJ mol^{-1}	$\beta \cdot 10^6$, K^{-1}	$V_s \cdot 10^6$, $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
1400	31.71	36.635	29.42	8.742
1500	32.44	39.843	30.43	8.768
1700	33.93	46.479	32.56	8.823
1800	34.68	49.910	33.68	8.852
1900	35.41	53.414	34.82	8.882
2100	36.84	60.640	37.18	8.945
2300	38.18	68.143	39.61	9.012
2400	38.82	71.994	40.87	9.047
2500	39.43	75.906	42.13	9.083
2600	40.02	79.879	43.43	9.121
2700	40.59	83.909	44.76	9.159
2707	40.63	84.194	44.85	9.162

Примечание. Калорические свойства приняты по данным [7], термические — рассчитаны по уравнениям (3) и (4).

3. Анализ неопределенности и согласованности данных

В соответствии с уравнением (1) погрешность расчета начального наклона линии $T_m(p)$ определяют погрешности обоих параметров ΔS_m и ΔV_m , из которых первый определен наиболее надежно — с погрешностью 3–5% (см. разд. 1). Несколько сложнее оценить погрешность параметра ΔV_m , которая зависит от погрешностей всех параметров, включенных в уравнение (2). При этом для каждого из металлов (Ru, Os, Ir) есть различия в доступности опытных данных. Так, для Ru термические свойства известны вплоть до точки плавления, а для Os и Ir примерно до 1300 К, т.е. заметно ниже их температуры плавления. Для Ir при их экстраполяции посредством (3), (4) можно учесть два набора измерений калорических свойств, проведенных в ИВТАН (см. разд. 2), что естественно сказывается на прогнозе термических величин, β_m , $V_s(T_m^0)$. Однако комплекс $\beta_m V_s(T_m^0)/C_p(T_m)$ в выражении (2) для скачка объема оказался слабо чувствителен к исходным данным — его расхождение не превышает 6–7%. Заметим, что автор монографии [11], где предложена процедура (3), оценил ее погрешность из сравнения с опытными данными примерно в 10%. Эта же оценка принята здесь и для Os, где для экстраполяции доступен только один набор калорических данных из работы [7]. Для Ru термические величины приняты непосредственно из опытных данных, что снижает возможную погрешность в оценке ΔV_m до нескольких %. Итоговая погрешность основного параметра $(dT_m/dp)_{p \rightarrow 0}$ с учетом неопределенности исходных данных и процедур экстраполяции, может быть принята равной 10–12%.

В отсутствие прямых измерений кривых плавления обоснованность предложенной процедуры проверяется сопоставлением с альтернативными расчетами, использующими достаточно надежные методы. Так, для Ir

удалось сопоставить наши оценки с расчетом, приведенным в диссертации Ломоносова [23], где использовалось широкодиапазонное уравнение состояния, позволившее определить энергию Гиббса обеих фаз. Основываясь в значительной степени на ударно-волновых измерениях, автор [23] получил для начального наклона (1) значение $48 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$, очень близкое к найденному в настоящей работе (табл. 1).

Для Os после нашей публикации [8] появилась работа [24], где использована специальная версия квантовой молекулярной динамики (Z-метод), что дало значение начального наклона кривой плавления $49.5 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$, по мнению авторов [24] согласующееся с нашим расчетом (табл. 1), хотя оно и превышает его на 17%. Заметим, что погрешности параметров в точке плавления сами подвержены неопределенности, особенно для Os, где в точке плавления подлежали оценке оба параметра ΔS_m , ΔV_m .

С другой стороны, значение скачка объема, следующее из рассчитанного в [24] наклона кривой плавления (1), идеально соответствует принятому в нашей работе критерию согласованности, когда оцененное значение объема жидкой фазы $V_s(T_m^0) + \Delta V_m = 9.977 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ отклоняется от опытного (табл. 1) существенно меньше допустимой погрешности в 2%.

Этот же критерий позволяет, напротив, признать недостоверным квантовомеханический расчет ударной сжимаемости и линии плавления Os [25], из которого следует пересечение адиабаты Гюгонио с кривой плавления в точке 9203 К и 447 ГПа. При той же величине энтропии плавления, что принята в табл. 1, отсюда следует оценка начального наклона, равная $20 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$. Ее резкое расхождение с результатами, полученными здесь и в работе [24] ($40\text{--}50 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$), и следующая отсюда несогласованность данных по объемам обеих фаз с величиной скачка ΔV_m указывают на недостоверность сделанного в [25] прогноза. Авторы [24] также отметили эту недостоверность, связав ее с неправильной плотностной зависимостью параметра Грюнайзена.

Требованию согласованности не удовлетворяют и оценки, полученные в монографии [26] из анализа производной (1) для элементов периодической системы: близкие значения $61\text{--}65 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$ для трех металлов (Ru, Os, Ir).

Разумное согласование можно получить и для опытного значения $\Delta V_m = 0.528 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ иридия, полученного методом взрывающихся проволок [27], что дает отклонение в оценке объема жидкого металла не более 2%. В то же время это значение в сочетании с принятым здесь значением $\Delta S_m = 15.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ дает заниженную оценку наклона ($34.7 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$), подтверждая отмеченную в разд. 2 большую погрешность прямого расчета малой разности $V_l(T_m^0) - V_s(T_m^0)$.

Таким образом, предложенный в работе подход позволяет не только прогнозировать для многих тугоплавких металлов не исследованные пока что в эксперименте

начальные участки кривых плавления, но и аттестовать достоверность других оценок, вплоть до полученных в рамках квантовомеханических расчетов *ab initio*.

Следует, однако, обратить внимание на особенность расчета для Os, где проблема осложняется отсутствием опытных данных для обоих параметров, ΔV_m , ΔS_m . Значения первого из них, соответствующие наклону в интервале 42–49 К · ГПа⁻¹, дают неоправданно высокое отношение $\Delta V_m/V_s(T_m^0) \approx 10\%$. Можно предположить, что корреляция [9] дает завышенную оценку энтропии плавления, тогда те же значения наклона (1) удалось бы получить при меньших значениях скачка объема. Это, в свою очередь, делает актуальной задачу уточнения оценок энтропии (или энтальпии) плавления элементов периодической системы. На текущий момент, однако, корреляция [9] признана наиболее достоверной и принята в авторитетных справочных изданиях [28].

4. Экстраполяция кривой плавления

Полученные результаты для трех металлов можно использовать для расчета не только начального наклона (1), но и всего хода кривой плавления, во всяком случае в ограниченном интервале, скажем до 10 ГПа. Для этого в широко применяемом уравнении Симона

$$p/p^* = [T_m(p)/T_m^0]^c - 1 \quad (5)$$

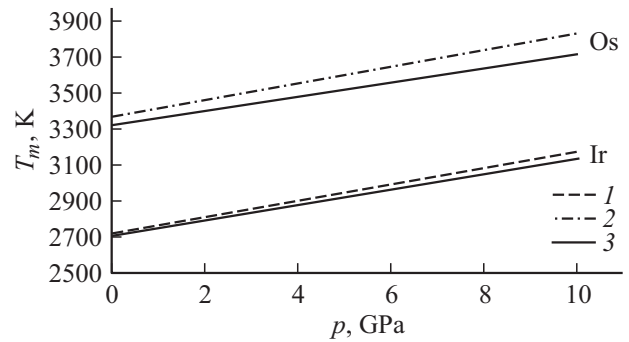
следует определить три параметра: масштаб давления p^* , температуру нормального плавления $T_m^0 = T_m(p = 0)$ и безразмерный фактор c . Один из них T_m^0 известен из эксперимента, а два других связаны уравнением Клапейрона–Клаузиуса (1), из которого следует связь параметров (5)

$$K = \left(\frac{dT_m}{dp} \right)_{p \rightarrow 0} = \frac{T_m^0}{c p^*}. \quad (6)$$

Использованные выше данные по плавлению Pt и Pd были представлены в работе [13] в виде уравнения Симона, в котором для обоих металлов параметр $c \approx 2$. Если, исходя из физического подобия, распространить это значение на все металлы платиновой группы, можно посредством (6) определить и третий параметр p^* , т.е. всю кривую плавления в приведенных переменных. В табл. 1 приведены значения параметра p^* , а также рассчитанные значения температуры плавления при давлении $p = 10$ ГПа.

Найденные таким путем расчетные данные для Ir на рисунке сопоставлены с результатами Ломоносова [23], полученными на основе широкодиапазонного уравнения состояния. Отмеченная выше близость значений начального наклона сопровождается и хорошим согласием общего хода кривой плавления.

На этом же рисунке проведено сравнение для кривых плавления Os, рассчитанных с использованием найденных здесь параметров уравнения (5) и параметров из работы [24] ($T_m^0 = 3370$ К, $p^* = 36.065$ ГПа,



Кривые плавления $T_m(p)$ Ru, Ir и Os: 1 — Ломоносов [23]; 2 — Burakovskiy et al. [24]; 3 — настоящая работа.

$c = 0.53^{-1} \approx 1.887$), полученных обработкой результатов квантовомеханического расчета. Видно, что при давлениях до 10 ГПа обе кривые проходят достаточно близко, несмотря на различие в принятых значениях T_m^0 и использовании в [24] весьма сложного метода численного моделирования. По-видимому, это согласие связано с тем, что при различии подходов достаточно близкими оказались оценки начального наклона (1), что и отразилось на всем ходе кривых плавления в ограниченном интервале параметров.

Неопределенность, внесенная экстраполяцией кривой плавления посредством уравнения Симона (5), связана с погрешностями двух параметров c , p^* , или, что равносильно, с погрешностями c , K , если использовать соотношение (6). При этом можно считать $\delta T_m^0 = 0$, поскольку погрешность экстраполяции не зависит от точки плавления при нормальных условиях. Записав уравнение (5) в виде

$$\frac{T_m(p)}{T_m^0} = \left[1 + \frac{K p c}{T_m^0} \right]^{1/c}, \quad (7)$$

легко определить относительную погрешность температуры плавления

$$\begin{aligned} \frac{\delta T_m(p)}{T_m(p)} &= \left| \frac{\partial \ln T_m(p)}{\partial c} \right| \delta c + \left| \frac{\partial \ln T_m(p)}{\partial K} \right| \delta K \\ &= \frac{\delta c}{c^2} \left[\ln(1 + p/p^*) - \frac{p/p^*}{1 + p/p^*} \right] + \frac{\delta K}{cK} \frac{p/p^*}{1 + p/p^*}, \end{aligned}$$

где использована связь (6) и значение $c = 2$. Если принять, что относительная погрешность обоих параметров одинакова, $\delta c/c \approx \delta K/K$ и составляет 10%, вносимая ими погрешность $\delta T_m(p)/T_m(p)$ (т.е. погрешность экстраполяции) составляет

$$\frac{\delta T_m(p)}{T_m(p)} = 0.05 \ln(1 + p/p^*). \quad (8)$$

С ростом давления она нарастает от нуля до 3.5% при $p = p^*$. При $p = 10$ ГПа относительная погрешность составляет примерно 1.1–1.5%, откуда следует оценка погрешности δT_m ($p = 10$ ГПа) в градусах, приведенная в табл. 1.

5. Заключение

Основной результат настоящей работы — оригинальный подход к расчету кривых плавления тугоплавких металлов, использующий доступные опытные данные по плотности, тепловому расширению и калорическим свойствам твердой фазы. Подход применен к тугоплавким металлам платиновой группы с использованием экспериментальных данных по энтальпии, полученных в Институте высоких температур РАН в 80-е годы прошлого века. Прогноз кривых плавления подтвержден для Ir согласием с термодинамическим расчетом, использующим ударно-волновые эксперименты [23], а для Os согласием с недавними результатами, полученными методом квантовой молекулярной динамики [24].

Список литературы

- [1] *Физическая химия неорганических материалов*: В 3 т. / Под общ. ред. В.Н. Еременко. Т. 2.: Поверхностное натяжение и термодинамика металлических расплавов / Еременко В.Н., Иванов М.И., Лукашенко Г.М. и др. Киев: Наукова думка, 1988. 192 с.
- [2] *Ishikawa T., Paradis P.-F.* // *Advan. Mater. Res.* 2009. Vol. 11. P. 173–195.
- [3] *Благородные металлы*: Справ. изд. / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с.
- [4] *Sheindlin A.E., Kats S.A., Berezin B.Ya.* // *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 1975. Vol. 12. P. 12–15.
- [5] *Кац С.А.* Автореф. канд. дис. Теплофизические свойства ряда тугоплавких металлов в твердом и жидком состояниях в окрестности точки плавления. М.: ИВТАН, 1978. 23 с.
- [6] *Chekhovskoi V.Ya., Kats S.A.* // *High Temp. – High Press.* 1981. Vol. 13. N 6. P. 611–616.
- [7] *Чеховской В.Я., Раманаускас Г.Р.* // *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ.* 1989. Вып. 4 (78). С. 23–46.¹
- [8] *Кулямина Е.Ю., Зицерман В.Ю., Фокин Л.Р.* // *ТВТ.* 2015. Т. 53. Вып. 1. С. 141–144.
- [9] *Kats S.A., Chekhovskoi V.Ya.* // *High Temp. – High Press.* 1979. Vol. 11. N 6. P. 629–634.
- [10] *Лебедев С.В., Савватимский А.И., Смирнов Ю.Б.* // *ЖТФ.* 1972. Т. 42. Вып. 8. С. 1752–1760.
- [11] *Цагарейшвили Д.Н.* Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: МЕЦНИЕРЕБА, 1977. 262 с.
- [12] *Gilvarry J.J.* // *Phys. Rev.* 1956. Vol. 102. N 2. P. 308–316.
- [13] *Errandonea D.* // *Phys. Rev. B.* 2013. Vol. 87. N. 054108.
- [14] *Станкус С.В., Хайрулин Р.А.* // *ТВТ.* 1992. Т. 30. Вып. 3. С. 487–494.
- [15] *Станкус С.В., Тягельский П.В.* // *ТВТ.* 1992. Т. 30. Вып. 1. С. 188–190.
- [16] *Arblaster J.W.* // *Platin. Met. Rev.* 2005. Vol. 49. N 3. P. 141–149.
- [17] *Arblaster J.W.* // *Calphad.* 1995. Vol. 19. N 3. P. 327–337.
- [18] *Кулямина Е.Ю., Зицерман В.Ю., Фокин Л.Р.* // *Мониторинг. Наука и технологии.* 2015. № 1(22). С. 76–83.
- [19] *Раманаускас Г.Р., Тарасов В.Д., Чеховской В.Я.* // *Высокочистые вещества.* 1988. Вып. 4. С. 149–152.
- [20] *Раманаускас Г.Р., Чеховской В.Я., Тарасов В.Д.* // *ЖФХ.* 1987. Т. 61. Вып. 5. С. 1420–1423.
- [21] *Arblaster J.W.* // *Calphad.* 1995. Vol. 19. N 3. P. 339–347; 349–356; 365–372.
- [22] *Arblaster J.W.* // *Platin. Met. Rev.* 2010. Vol. 54. N 2. P. 93–102; 2013. Vol. 57. N 2. P. 127–136; 2013. Vol. 57. N 3. P. 177–185.
- [23] *Ломоносов И.В.* Автореф. докт. дис. Фазовые диаграммы и термодинамические свойства металлов при высоких давлениях и температурах. М.: ОИВТРАН, 199. 38 с.
- [24] *Burakovsky L., Burakovsky N., Preston D.L.* // *Phys. Rev. B.* 2015. Vol. 92. P. 174105.
- [25] *Joshi K.D., Gupta S.C., Banerjee S.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 2009. Vol. 21. N. 415402.
- [26] *Резель А.Р., Глазов В.М.* Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 307 с.
- [27] *Hupf T., Pottlacher G.* // *High Temp. – High Press.* 2011. Vol. 40. N 3–4. P. 271–279.
- [28] *Dinsdale A.T.* // *Calphad.* 1991. Vol. 15. N 4. P. 317–425.

¹ Весь набор опубликованных в ИВТАН обзоров по теплофизическим свойствам веществ доступен в сети, <http://www.thermophysics.ru/modules.php?name=PagersAd&pa=showpage&pid=299>.