



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 536.42; 544.012; 669.1

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11265>**Теплоемкости и коэффициенты теплового расширения металлов триады железа**

С. В. Терехов✉

*ГБУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»  
ул. Р. Люксембург, 72, Донецк 83114, ДНР, Российская Федерация***Аннотация**

Одной из сложных проблем термодинамики вещества является адекватное описание его тепловых свойств. Например, модели Эйнштейна и Дебая (а также их различные модификации) рассчитывают теплоемкость только при учете механических колебаний решетки. Это приводит к невозможности описания возрастания теплоемкости с ростом температуры для большинства веществ, в том числе металлов триады железа. Кроме того, не существует ни одного теоретического построения, способного провести расчет температурных зависимостей теплоемкости и коэффициента теплового расширения при протекании в системе полиморфных превращений и структурных, магнитных и других фазовых переходов. Они проявляются на графиках в виде конечных скачков, пиков и ям. В результате возникает необходимость развития нового подхода к расчету тепловых характеристик. Он должен учитывать возникновение локального равновесия в малых областях в изначально неравновесных образцах металлов для исследования. Неравновесность образца может обуславливаться наличием в нем примесных атомов, дефектов, летучих компонентов, остаточными напряжениями, протеканием необратимых процессов и т. д. Экспериментаторы для аналитического описания массивов измеренных величин используют на разных температурных интервалах различающиеся степенные выражения, иногда с отрицательными степенями. Такие теоретический и экспериментальный подходы не могут считаться удовлетворительными. В этой связи для построения новой модели требуется выбор таких величин, которые были бы чувствительными к изменениям состояния системы. В рамках предложенной модели двухфазной локально-равновесной области такими величинами являются абсолютная температура системы, параметр порядка в виде разности объемных долей сосуществующих идеальных фаз, фазовый состав упорядочивающейся фазы и его производная по температуре. Развитая модель позволяет вычислить температурные зависимости теплоемкостей и коэффициентов теплового линейного расширения триады железа (Fe, Co, Ni) при изменении агрегатного состояния (кристалл – жидкость), наличии структурных, магнитных и других фазовых переходов.

Показано, что используемые выражения адекватно описывают экспериментальные данные в широком интервале температур, а также позволяют продлить построенные кривые на экспериментально неисследованные области. Установлен возможный структурный переход в кобальте при температуре порядка 1600 К, для подтверждения существования которого требуется проведение дополнительных экспериментов. Полученные соотношения отличаются простотой и универсальностью их применимости, они могут использоваться при создании автоматического расчета теплофизических свойств не только металлов триады железа, но и других твердых веществ.

**Ключевые слова:** термодинамическая модель, параметр порядка, структурная перестройка, полиморфные превращения, переходной металл

**Для цитирования:** Терехов С. В. Теплоемкости и коэффициенты теплового расширения металлов триады железа. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 406–414. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11265>

**For citation:** Terekhov S. V. Heat capacities and thermal expansion coefficients of iron triad metals. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 406–414. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11265>

✉ Терехов Сергей Владимирович, e-mail: svlter@yandex.ru

© Терехов С. В., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Элементами триады железа являются переходные металлы: железо Fe, кобальт Co и никель Ni. При комнатной температуре элементы образуют структуры: Fe – ОЦК, Co – ГПУ, Ni – ГЦК. Они используются при производстве конструкционных сталей, металлических стекол, ферромагнитных материалов (для Fe температура Кюри  $T_c = 1041$  К, для Co – 1390 К, для Ni – 631 К) и т. д.

Изготовленные из них изделия могут подвергаться сезонным вариациям температуры или смене режима эксплуатации, поэтому важно знать температурные зависимости теплофизических свойств компонентов. Внутренняя реакция сплава на изменение температуры внешней среды может сопровождаться перестройками электронной, атомарной, фононной, вакансионной и других подсистем квазичастиц с возможным зарождением в них новых фаз. Важными тепловыми характеристиками чистых металлов, чувствительными к смене внутреннего состояния системы, являются теплоемкость и коэффициент теплового линейного расширения. Протекание фазового перехода отражается на их температурных зависимостях в виде:

- конечного скачка (структурный переход) базисной линии (см. пояснение в тексте после формулы (12));

- узкого по ширине, острого и большого по величине пика (магнитный переход);

- симметричных или асимметричных пиков/ям с округлой вершиной в зависимости от знака энтальпии перехода или другой физической величины (полиморфный и агрегатный переходы). Асимметрия этих графических особенностей возможно связана с последовательной чередой фазовых переходов в атомарной системе и подсистемах квазичастиц.

Эволюция внутреннего строения может происходить путем локального зарождения новых фаз (фазовые переходы первого рода) или создания условий для одномоментного появления новой фазы во всем объеме (фазовые переходы второго рода) как в самой системе, так и в ее подсистемах. Таким образом, внутренние явления и процессы оказывают влияние на измерительную аппаратуру.

Разброс экспериментальных значений, например, теплоемкостей Fe, Co и Ni [1–8] зависит от того, в каком температурном диапазоне они получены, выбранного метода исследования, используемой аппаратуры, атмосферы в ней, химической индифферентности тигля, предвари-

тельной обработки образца и внутренних процессов, протекающих в нем. К таким кинетическим явлениям относятся [9]: перестройка структуры, перераспределение атомов по позициям в элементарной ячейке, тепловое расширение, переход летучих примесей в атмосферу калориметра и т. д. При этом тепловые эффекты смены внутреннего состояния образца суммируются измерительной аппаратурой, что и вызывает несоответствие экспериментальных данных разных авторов.

При отсутствии фазовых переходов экспериментальные данные по температурной зависимости, в частности, теплоемкости вещества зачастую сглаживаются аппроксимирующими функциями [10–12], которые содержат расходимость при температуре абсолютного нуля. Применяемые теоретические построения не используют одну непрерывную функцию (или сумму непрерывных функций) для описания графика теплоемкости системы, тем более при наличии фазовых переходов [10, 13]. В этой связи возникает необходимость в поиске нового теоретического подхода к описанию поведения теплоемкости твердого вещества в диапазоне температур от 0 К до температуры плавления.

Целью работы является описание температурных зависимостей теплоемкостей и коэффициентов теплового линейного расширения Fe, Co, Ni при реализации фазовых переходов различной природы на исследуемом интервале температур с использованием соотношений модели двухфазной локально-равновесной области [14]. Модель продемонстрировала достаточно хорошее совпадение с экспериментальными массивами данных [14–19].

## 2. Теплоемкости железа, кобальта и никеля при наличии структурных, магнитных и агрегатных фазовых переходов

### 2.1. Модель идеальных фаз (модель двухфазной локально-равновесной области)

Рассмотрим локально-равновесную область конденсированной среды с объемом  $V$ , в котором сосуществуют две идеальные фазы, содержащие  $N_1$  и  $N_2$  элементов с объемами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  соответственно [14]. Другими словами, фаза 1 имеет объем  $V_1 = \omega_1 N_1$ , фаза 2 – объем  $V_2 = \omega_2 N_2$ , а объем области  $V$  (с общим числом элементов  $N = N_1 + N_2$ ) равен:

$$V_1 + V_2 = V. \quad (1)$$

Отметим, что на один элемент локальной области приходится объем  $\omega = V/N$ , который зависит от концентраций  $c_i = N_i/N$  ( $i = 1, 2$ ) элементов в фазах. Для простоты рассуждений в дальнейшем будем считать, что элементы фаз имеют одинаковые или очень близкие по величине объемы, т. е. выполняется условие  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ .

Разделив равенство (1) на объем  $V$ , получим соотношение для объемных долей фаз:

$$x_1 + x_2 = 1, \tag{2}$$

где  $x_i = V_i/V = N_i/N = c_i$  – объемная доля фазы  $i = 1, 2$ .

Введем в рассмотрение параметр порядка  $\eta$  по формуле:

$$\eta = x_1 - x_2. \tag{3}$$

Из (2) и (3) следует, что:

$$x_1 = (1 + \eta) / 2, \quad x_2 = (1 - \eta) / 2. \tag{4}$$

Формулы (4) показывают, что параметр порядка  $\eta$  принимает значения из интервала от  $-1$  до  $+1$ , т. к. объемные доли  $x_i$  изменяются в пределах от 0 до 1.

Энергия Гиббса  $G$  одного моля вещества (или из расчета на единицу безразмерного объема системы) равна:

$$g = G / N = G\omega / V = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2, \tag{5}$$

где  $\mu_i$  – химические потенциалы элементов фаз при температуре  $T$  задаются известными формулами для идеальной системы:

$$\mu_i = \mu_{i0} + k_B T \ln x_i, \tag{6}$$

здесь  $\mu_{i0}$  – стандартные значения химических потенциалов для каждой из фаз, в которые включены слагаемое вида  $k_B T \ln N$ , связанное уравнением состояния среды с давлением и температурой,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Экстремум энергии Гиббса (5) по аргументу  $\eta$ , которому отвечает локально-равновесное значение параметра порядка, наблюдается при:

$$(dg / d\eta)|_{\eta=\eta_0} = 0 \Rightarrow \eta_0 = -\text{th}(\varphi / T), \tag{7}$$

где аргумент  $\varphi = \Delta\mu_0 / 2k_B$ , функция  $\Delta\mu_0 = \mu_{10} - \mu_{20}$ . Следовательно, равновесная доля, например, кристаллической фазы в аморфном сплаве при его изохронной кристаллизации описывается функцией:

$$x_1 = [1 - \text{th}(\varphi / T)] / 2. \tag{8}$$

Разложим функцию  $\varphi$  в ряд Тейлора вблизи точки экстремального теплового эффекта фазо-

вого перехода  $T_x$  с сохранением только линейных членов ряда:

$$\varphi / T = (\partial\varphi / \partial T)(T - T_x) / T = a_0(q)[(T_x / T) - 1], \tag{9}$$

где параметр  $a_0(q) = -\partial\varphi / \partial T$ ,  $q$  – скорость нагрева образца. Параметр модели связан с температурой  $T_x(q)$ , при которой наблюдается максимум первой производной  $u_x(q) = (dx_1 / dT)|_{T=T_x}$  от объемной доли фазы 1 и экстремуму теплоты фазового перехода, соотношением:

$$a_0(q) = 2T_x(q)u_x(q). \tag{10}$$

### 2.2. Базисная линия теплоемкости (локальная теплоемкость)

Локальная (частная) производная функции характеризует ее изменения в окрестности отдельной точки. Так энтропия системы при фиксированном фазовом составе  $x = x_1$  задается формулой [20]:

$$\sigma_x = -(\partial g / \partial T)_x = -\partial\mu_{20} / \partial T - x\partial(\Delta\mu_0) / \partial T - k_B[x \ln x + (1 - x)\ln(1 - x)] = \sigma_1 + \sigma_2 x + \sigma_3, \tag{11}$$

где энтропии: материнской фазы  $\sigma_1 = -\partial\mu_{20} / \partial T$ , различия фаз  $\sigma_2 = -\partial(\Delta\mu_0) / \partial T$  и их смешения  $\sigma_3 = -k_B[x \ln x + (1 - x)\ln(1 - x)]$ . Тогда локальная теплоемкость системы:

$$C_b = T(\partial\sigma_x / \partial T)_x = T(\partial\sigma_1 / \partial T)_x + T(\partial\sigma_2 / \partial T)_x x = k_1 T + k_2 x, \tag{12}$$

где коэффициенты  $k_1 = T(\partial\sigma_1 / \partial T)_x$  и  $k_2 = T(\partial\sigma_2 / \partial T)_x$  будем считать в дальнейшем постоянными величинами. В этом случае формула (12) в пределах экспериментальной погрешности описывает базисную линию теплоемкости вещества (температурную зависимость локальной теплоемкости, вычисленной при постоянном фазовом составе) [17, 19]. Первое слагаемое (12) линейно зависит от температуры и описывает вклад в теплоемкость вещества электронной подсистемы, а внутренняя эволюция вещества отображается вторым слагаемым.

### 2.3. Субстанциональная теплоемкость (теплоемкость исследуемого образца)

В отличие от частной производной функции ее полная производная описывает поведение функции в любой точке системы и при переходе от одной ее точки к другой. Воспользуемся этим фактом при исследовании теплоемкости исследуемого образца (субстанциональной теплоем-

кости локально-равновесной области), т. е. субстанциональная энтропия:

$$\begin{aligned} \sigma &= -(dg / dT) = \\ &= -[(\partial g / \partial T)_x - (\partial g / \partial x)_T \partial(dx / dT)] = \\ &= \sigma_x + \epsilon_T u, \end{aligned} \quad (13)$$

где плотность энергии сосуществования фаз:

$$\epsilon_T = -(\partial g / \partial x)_T = -\Delta\mu_0 - k_B T \ln[x / (1 - x)], \quad (14)$$

$u = dx / dT$  – «скорость» изменения фазового состава  $x$  при тепловом переходе в новое состояние. Таким образом, локально-равновесная энтропия (11) совпадает с ее субстанциональным определением (13) при выполнении равенства  $\epsilon_T = 0$ , которое порождает формулу (8).

Субстанциональная теплоемкость:

$$\begin{aligned} C &= T \frac{d\sigma_x}{dT} = \\ &= T \left[ \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{x,u} + \left( \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{T,u} \left( \frac{dx}{dT} \right) + \left( \frac{\partial \sigma}{\partial u} \right)_{T,x} \left( \frac{dx}{dT} \right) \right] = \\ &= C_b + C_k + C_d. \end{aligned} \quad (15)$$

Кинетика образования новой фазы оказывает влияние на функцию (15), как было указано в [9]. «Кинетическая» составляющая теплоемкости:

$$C_k = \{2\xi_T - Tu / [x(1 - x)]\} Tu = k_3 Tu, \quad (16)$$

здесь  $\xi_T = (\partial \epsilon_T / \partial T)_{x,u}$ ,  $k_3 = 2\xi_T - Tu / [x(1 - x)]$ . При постоянном значении коэффициента  $k_3$  формула (16) описывает на температурной зависимости теплоемкости пики ( $k_3 > 0$ ) и ямы ( $k_3 < 0$ ) полиморфных превращений, агрегатных и магнитных переходов. «Динамическая» компонента теплоемкости:

$$C_d = T \epsilon_T w \quad (17)$$

где  $w = du / dT$  при установлении локального равновесия ( $\epsilon_T = 0$ ) обращается в нуль. Таким образом, теоретическое соотношение для расчета температурной зависимости теплоемкости конденсированной среды при достижении локально-равновесного состояния приобретает вид:

$$C = C_b + C_k. \quad (18)$$

#### 2.4. Теплоемкость элементов триады железа (Fe, Co, Ni)

Так как при изменении температуры может происходить образование на графике особенности  $\beta$  и перестройка подсистемы  $i$  (флуктуационной, вакансионной, фононной, магнитной и т. п.) вещества, то теплоемкости  $C_b$  и  $C_k$  в формуле (18) вычисляются в виде:

$$C_b = k_1 T + \sum_{\beta,i} k_{2\beta i} x_{1\beta i}, \quad (19)$$

$$C_k = T \sum_{\beta,i} k_{3\beta i} u_{1\beta i}. \quad (20)$$

Для переходных металлов железа Fe, кобальта Co и никеля Ni параметры модели приведены в табл. 1, а результат расчета – на рис. 1. Рис. 1 демонстрирует адекватное описание экспериментальных данных с помощью одной непрерывной функции, состоящей из суммы непрерывных величин. Из рис. 1 видно, что приведенные формулы достаточно хорошо описывают температурные зависимости теплоемкостей вышеуказанных металлов при реализации структурного (температура перехода  $T_s$ ), магнитного ( $T_c$ ) и агрегатного ( $T_m$ ) переходов. Из табл. 1 и рис. 1б видно, что в кобальте при температуре  $T = \sim 1600$  К возможно происходит полиморфное превращение фазы  $\beta$  с изменением структуры металла, что отображается на его температурной зависимости в виде скачка. По-видимому, при указан-

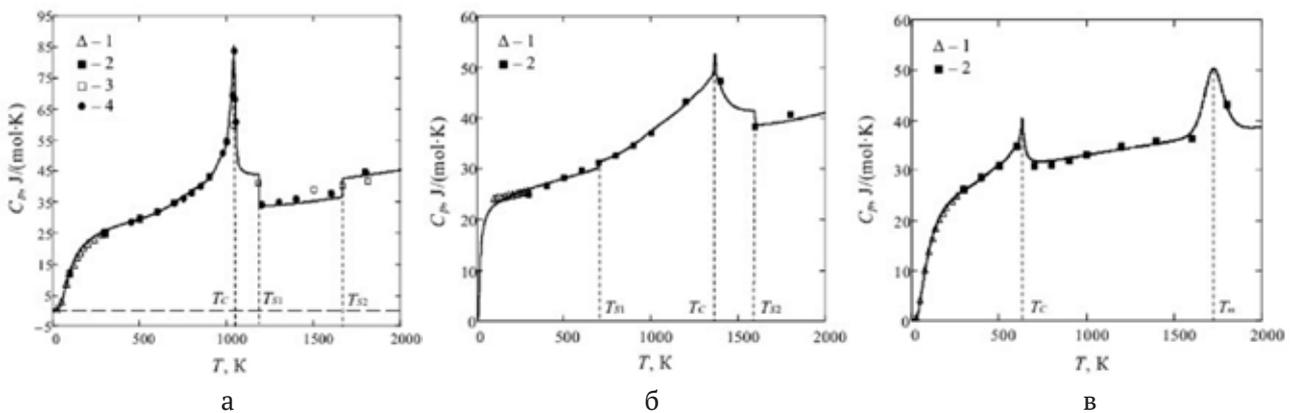


Рис. 1. Теплоемкости железа Fe (а), кобальта Со (б) и никеля Ni (в): 1 – данные [1], 2 – [2], 3 – [3], 4 – [4]; сплошная линия – теория

**Таблица 1.** Параметры теоретической модели для расчета теплоемкостей металлов

Металл		Fe ( $T_m = 1811$ К [32])	Co ( $T_m = 1767$ К [32])	Ni ( $T_m = 1728$ К [2,32])
Параметр				
$a_{01}$		0.79	0.6	0.56
$T_{x01}$ , К		140	27	156
$k_1 \cdot 10^4$		87	92	50
$k_{201}$		32.9	31	38.7
$a_{02}$	$\beta \rightarrow \gamma$ (Fe)	$T_{S1} = 1183$ К [2]	$T_{S1} = \sim 700$ К	–
	$\alpha \rightarrow \beta$ (Co)	2000	2000	–
$T_{x02}$ , К		1188 ( $T_{г.ц.к} = 1189$ К [2])	698	–
$k_{202}$		–10.1	1.2	–
$a_{03}$	$\gamma \rightarrow \delta$ (Fe)	$T_{S2} = 1665$ К	$T_{S2} = ?$	–
	$\alpha \rightarrow ?$ (Co)	2000	2000	–
$T_{x03}$ , К		1667 ( $T_{S2} = 1667$ К [2])	1600	–
$k_{203}$		6.0	–2.8	–
Фазовые переходы в подсистемах				
$a_{111}$		3.1	4.0	1.9
$T_{x11}$ , К		955 ( $T_C = 910$ К [32] $\alpha_{\text{афм}} \leftrightarrow \text{г}$ )	1190	492
$k_{211}$		5.0	–	–
$k_{311}$		3.4	2.3	2.8
$a_{121}$		15	10	4.0
$T_{x21}$ , К		997	1314	543
$k_{321}$		1.1	0.9	1.0
$a_{131}$		58	29	12
$T_{x31}$ , К		1022	1350	603
$k_{231}$		–	0.1	–
$k_{331}$		0.4	0.06	0.5
$a_{141}$		92	28	40
$T_{x41}$ , К		1041	1368	632 ( $T_C = 631$ К [32])
$k_{341}$		0.6	0.28	0.23
$a_{151}$		520	220	200
$T_{x51}$ , К		1043 ( $T_C = 1043$ К [2])	1369 ( $T_C = 1390$ К [32])	633
$k_{351}$		0.027	0.04	0.023

ной температуре начинается процесс предплавления, разрушающий  $\beta$ -структуру металла, так как температура агрегатного перехода кобальта  $T_m = 1767$  К. Следует отметить также совпадение полученных результатов с данными, приведенными для Fe в работах [5,21 с. 30], кобальта Co – [5, 8] и никеля Ni – [5, 7, 22, 23].

### 3. Коэффициенты теплового расширения элементов триады железа

Изобарический коэффициент теплового (линейного –  $\alpha_L = (\partial L / \partial T)_p / L$  или объемного –  $\alpha_V = (\partial V / \partial T)_p / V$ ) расширения зависит от агрегатного состояния объекта, его химического и

фазового составов, структуры и других внутренних явлений и процессов. На микроуровне возрастание температуры сопровождается увеличением подвижности атомов, появлением новых степеней свободы, перестройкой фононной подсистемы, эволюцией других подсистем квазичастиц [24]. На макроуровне эти явления приводят к: возникновению особых точек (изломов) на температурных зависимостях измеряемых величин; протеканию, в частности, размытых фазовых переходов [25, 26]; росту трещин в твердых тел из-за возникающих упругих и тепловых напряжений, а также другим необратимым процессам.

Связь изобарического коэффициента  $\alpha_V$  с удельной теплоемкостью  $c_V$  была впервые получена Грюнайzenом (см., напр., [27, с. 13; 28, с. 26]):

$$\alpha_V / c_V = \gamma\beta / V_m \approx \text{const}, \tag{21}$$

где  $\gamma$  – параметр Грюнайzenа из интервала [1.5; 2.5],  $\beta = (\partial V / \partial P)_T / V$  – коэффициент изотермической сжимаемости металла,  $V_m$  – молекулярный объем, который практически не зависит от температуры. Формула (21) указывает на подобие температурных кривых для  $\alpha_V$  и удельной теплоемкости  $c_V$ .

С другой стороны, в соответствии с правилом смешения (см., напр., [29]) коэффициент теплового расширения двухфазной локально-равновесной области:

$$\alpha = \alpha_1 x + \alpha_2 (1 - x) = \alpha_2 + x\Delta\alpha, \tag{22}$$

здесь  $\alpha_i$  ( $i = 1, 2$ ) – коэффициент  $\alpha_V$  (или  $\alpha_L$ ) фазы  $i$ ,  $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$  – коэффициент теплового различия фаз. В работе [30] проведено моделирование поведения металлического стекла с использованием приведенных формул как при охлаждении расплава, так и при нагреве аморфного сплава. Было продемонстрировано, что наличие изломов на прямых связано с протеканием размытого фазового перехода.

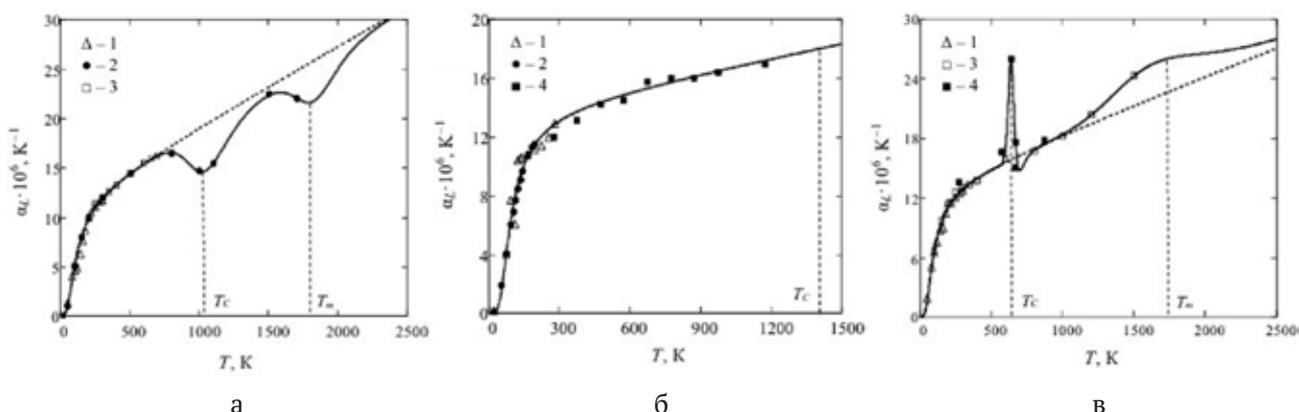
Равенства (21) и (22) позволяют вычислить коэффициент  $\alpha_L \cdot 10^6$  по формуле:

$$\alpha_L \cdot 10^6 = q_1 T + q_2 x + \sum_{\beta, i} q_{3\beta i} T u_{\beta i}. \tag{23}$$

В табл. 2 приведены параметры теоретической модели, а на рис. 2 температурные зависимости коэффициентов линейного теплового расширения элементов триады железа. Отметим, что для железа температура  $T_{x11}$  близка к его температуре Кюри  $T_C$ , а температура  $T_{x21}$  практически совпадает с температурой плавления  $T_m$ . Следовательно, предлагаемый подход позволяет произвести аналитический расчет не только базисных линий теплоемкостей и коэффициентов теплового расширения элементов триады железа, но и учесть реализацию фазовых превращений в их подсистемах.

**Таблица 2.** Параметры теоретической модели для расчета коэффициентов линейного теплового расширения

Параметр \ Металл	Fe	Co	Ni
$a_0$	0.756	0.96	0.735
$T_{x0}$	154	114	134
$q_1 \cdot 10^4$	80	32	57
$q_2$	14	15.8	16
Фазовые переходы в подсистемах			
$a_{011}$	5.28	–	23.4
$T_{x11}$	1063 ( $T_{\gamma \rightarrow \delta} = 1038 \text{ K}$ [27])	–	639 ( $T_C = 633 \text{ K}$ [27])
$q_{311}$	–1.68	–	1.06
$a_{021}$	9.3	–	12.2
$T_{x21}$	1810 ( $T_m = 1811 \text{ K}$ [32])	–	670
$q_{321}$	–0.76	–	–0.5
$a_{031}$	–	–	3.4
$T_{x31}$	–	–	1728
$q_{331}$	–	–	2.0



**Рис. 2.** Коэффициенты линейного теплового расширения железа Fe (а), кобальта Со (б) и никеля Ni (в): 1 – данные [1], 2 – [27], 3 – [31], 4 – [32]; пунктир – базисная линия, сплошная – теория

Так немонотонный и сложный характер поведения коэффициента линейного теплового расширения (рис. 2б и в), например, для никеля (рис. 2в) при экспериментальном исследовании не получил объяснения [27, с. 203]. В данной работе учет «кинетических» добавок позволяет объяснить немонотонность кривых температурной зависимости протеканием фазовых переходов. Для железа (рис. 2а) наличие округлых экстремумов, по-видимому, связано с чередой полиморфных превращений, задаваемых с возрастанием температуры перестройками атомов в элементарных ячейках металла. Для никеля острый пик и следующий за ним минимум коэффициента теплового расширения определяются последовательной реализацией магнитного фазового перехода и полиморфного превращения в диапазоне температур от 500 до 800 К. Дальнейшее повышение температуры вызывает новый переход: система начинает перестраиваться в новое (жидкое) агрегатное состояние.

#### 4. Обсуждение результатов

Проведенные вычисления в рамках модели сосуществования двух идеальных фаз в локально-равновесной области показали достаточно хорошее совпадение теоретических результатов с разными массивами экспериментальных данных по теплоемкостям и коэффициентам теплового расширения элементов триады железа. По большинству экспериментальных данных относительная погрешность расчета не превышает 5–7 %, а по температурам переходов не более 3 %. Использование полных производных по температуре от удельных энтропий и второго правила Грюнайзена позволило описать температурные графики указанных величин при реализации структурных, магнитных и агрегатных переходов.

В отличие от метода CALPHAD, в котором используются функционально различающиеся зависимости с расходимостью при 0 К, представленный подход использует сумму непрерывных функций. Наличие особенностей на графиках (скачки, пики/ямы с острыми и округлыми вершинами) обусловлено влиянием «кинетической» добавки, связанной с перестройками подсистем квазичастиц. Их реализацию следует учитывать при разработке материалов со специфическими теплофизическими свойствами и эксплуатации готовых изделий.

#### 5. Заключение

Простота соотношений, полученных в предложенной модели, и достоверность расчетных данных позволяют надеяться на ее использование в алгоритмах проектирования новых материалов. Кроме того, применимость теоретического построения к различным по своей физико-химической природе твердым телам, продемонстрированная в других работах автора, указывает на универсальный характер предположений модели.

#### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Новицкий Л. А., Кожевников И. Г. *Теплофизические свойства материалов при низких температурах*. Справочник. М.: Машиностроение, 1975. 216 с.
2. Зиновьев В. Е. *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах*. Справочник. М.: Metallurgia, 1989. 384 с.

3. Дорогокупец П. И., Соколова Т. С., Литасов К. Д. Термодинамические свойства бcc-Fe до температуры плавления и до давления 15 ГПа. *Геодинамика и тектонофизика*. 2014;5(4): 1033–1044. <https://doi.org/10.5800/gt-2014-5-4-01664>
4. Desai P. D. Thermodynamic properties of iron and silicon. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1986;15(3): 967–983. <https://doi.org/10.1063/1.555761>
5. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements. *Calphad*. 1991;15(4): 317–425. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-n](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-n)
6. Chen Q., Sundman B. Modeling of thermodynamic properties for bcc, fcc, liquid, and amorphous iron. *Journal of Phase Equilibria*. 2001;22(6): 631–644. <https://doi.org/10.1007/s11669-001-0027-9>
7. Gamsjäger H., Bugajski J., Gajda T., Lemire R. J., Preis W. Errata for the 2005 review on the chemical thermodynamics of nickel. In: Mompean F. J., Illemassène M. (Eds.) *Chemical Thermodynamics*. Vol. 6. Nuclear Energy Agency Data Bank, Organisation for Economic Co-operation and Development, North Holland Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands. Amsterdam: Elsevier, 2005. 616 p. Режим доступа: [https://oecd-nea.org/dbtdb/pubs/Errata Nickel.pdf](https://oecd-nea.org/dbtdb/pubs/Errata%20Nickel.pdf)
8. Li Z., Mao H., Selleby M. Thermodynamic modeling of pure Co accounting two magnetic states for the Fcc phase. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2018;39(5): 502–509. <https://doi.org/10.1007/s11669-018-0656-x>
9. Бубнова Р. С., Филатов С. К. *Терморентгенография поликристаллов. Часть II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения*. Санкт-Петербург: С.-Пб. гос. ун-т, 2013. 143 с.
10. Ходаковский И. Л. О новых полуэмпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объемного коэффициента термического расширения минералов. *Вестник ОНЗ РАН*. 2012;4: NZ9001. [https://doi.org/10.2205/2012nz\\_ase-mpg](https://doi.org/10.2205/2012nz_ase-mpg)
11. Saunders N., Miodownik A. P. *CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide*. V. 1. Pergamon: Elsevier Science Ltd, 1998. 479 p. [https://doi.org/10.1016/s1470-1804\(98\)80034-5](https://doi.org/10.1016/s1470-1804(98)80034-5)
12. Lukas H. L., Fries S. G., Sundman B. *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. Cambridge: Cambridge University Press The Edinburgh Building, 2007. 313 p.
13. Гилев С. Д. Малопараметрическое уравнение состояния алюминия. *Теплофизика высоких температур*. 2020;58:2: 179–187. <https://doi.org/10.31857/s0040364420020076>
14. Терехов С. В. Термодинамическая модель размытого фазового перехода в металлическом стекле Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub>. *Физика и техника высоких давлений*. 2018;28(1): 54–61. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32664811>
15. Терехов С. В. Размытый фазовый переход в аморфном сплаве Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub>: термодинамика фаз и кинетика кристаллизации. *Физика и техника высоких давлений*. 2019;29(2): 24–39. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38479797>
16. Терехов С. В. Моно- и мультстадийная кристаллизация аморфных сплавов. *Физика металлов и металловедение*. 2020;121(7): 731–736. <https://doi.org/10.31857/s0015323020070104>
17. Терехов С. В. Тепловые свойства вещества в рамках модели двухфазной системы. *Физика твердого тела*. 2022.;64(8): 1077–1083. <https://doi.org/10.21883/ftt.2022.08.52710.352>
18. Терехов С. В. Размытый фазовый переход и теплоемкость твердого тела. *Физика и техника высоких давлений*. 2022;32(2): 36–51. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=48746674>
19. Терехов С. В. *Теплоемкость и тепловое расширение вещества*. Справочник. Донецк: ДонФТИ им. А. А. Галкина, 2022. 168 с.
20. Кубо Р. *Термодинамика*. М.: Мир, 1970. 304 с.
21. Лившиц Б. Г., Крапошин В. С., Липецкий Я. Л. *Физические свойства металлов и сплавов*. М.: Металлургия, 1980. 320 с.
22. Meschter P. J., Wright J. W., Brooks C. R., Kollie T. G. Physical contributions to the heat capacity of Nickel. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1981;42(9): 861–871. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(81\)90174-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(81)90174-8)
23. Бодряков В. Ю. Выделение магнитного вклада в тепловое расширение никеля при ферромагнитном превращении из анализа корреляционной зависимости  $\beta(C_p)$ . *Теплофизика высоких температур*. 2020;58(2): 232–237. <https://doi.org/10.31857/s0040364420020040>
24. Киттель Ч. *Элементарная физика твердого тела*. М.: Наука, 1965. 369 с
25. Ролов Б. Н., Юркевич В. Э. *Физика размытых фазовых переходов*. Ростов-на-Дону: РГУ, 1983. 320 с.
26. Алиев С. А. *Размытие фазовых переходов в полупроводниках и высокотемпературных сверхпроводниках*. Баку: Элм, 2007. 286 с.
27. Новикова С. И. *Тепловое расширение твердых тел*. М.: Наука, 1974. 292 с.
28. Епифанов Г. И. *Физика твердого тела*. М.: Высшая школа, 1977. 288 с.
29. Кингери У. Д. *Введение в керамику*. М.: Изд-во лит. по строительству, 1967. 503 с.
30. Терехов С. В. Термические изменения состояния металлических стекол. *Физика и техника высоких давлений*. 2020;30(1): 5–16. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42627413>

31. Шелудяк Ю. Е., Кашпоров Л. Я., Малинин Л. А., Цалков В. Н. *Теплофизические свойства компонентов горючих систем*. Справочник. М.: НПО «Информация и технико-экономические исследования», 1992. 184 с.

32. *Свойства элементов*. Справочник. М. Е. Дриц (ред.). М.: Металлургия, 1985. 672 с.

### **Информация об авторе**

*Терехов Сергей Владимирович*, д. ф.-м. н., доцент, вед. н. с. отдела электронных свойств металлов, ГБУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина» (Донецк, ДНР, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3037-7258>  
svlter@yandex.ru

*Поступила в редакцию 10.01.2023; одобрена после рецензирования 25.03.2023; принята к публикации 15.04.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.*