

УДК 536.212.2

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ–ВАНАДИЙ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

© 2023 г. Э. Р. Ахтямов<sup>1</sup>, В. И. Горбатов<sup>2, 3</sup>, А. Д. Ивлиев<sup>4, 5, \*</sup>, В. Ф. Полев<sup>2</sup>, А. А. Куриченко<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт УралНИИстром, г. Челябинск, Россия<sup>2</sup>ФГБОУ ВО Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия<sup>3</sup>ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия<sup>4</sup>ФГБОУ ВО Российский государственный профессионально-педагогический университет, г. Екатеринбург, Россия<sup>5</sup>НЧОУ ВО “Технический университет УГМК”, г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия

\*E-mail: ad\_i48@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Представлены сведения о температуропроводностях, удельных теплоемкостях, теплопроводностях и удельных электрических сопротивлениях 21 сплава системы никель–ванадий. Установлено, что перенос теплоты в сплавах NiV осуществляется в основном электронами. Характер температурных изменений изученных свойств показывает, что в исследованном диапазоне температур существенно различаются теплофизические характеристики образцов, находящихся в состоянии твердых растворов и интерметаллических соединений. Причиной этого является зависимость энергетической структуры коллективизированных электронов от состава системы и от температуры. Показано, что по мере нагрева расширяется область концентраций, в пределах которой обеспечивается взаимная растворимость компонентов. Правило Нордгейма для изученных сплавов выполняется при температурах, близких к температуре плавления, и свидетельствует о зависимости плотности состояний коллективизированных электронов от концентрации компонентов.

DOI: 10.31857/S0040364423010027

### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы системы никель–ванадий (Ni–V) все более широко используются в различных отраслях машиностроения. Данные сплавы обладают рядом полезных качеств, к которым относятся коррозионная стойкость, жаропрочность и ряд других.

К настоящему времени получены сведения о свойствах сплавов для некоторых конкретных концентраций компонентов, соответствующих тем или иным практическим потребностям [1–3]. Однако с единых позиций свойства системы изучены не были. В данной работе предпринята попытка детально рассмотреть высокотемпературные теплофизические свойства сплавов Ni–V в широком диапазоне концентраций.

Ванадий и никель принадлежат к побочным подгруппам пятой и восьмой групп Периодической системы Д.И. Менделеева. Свойства атомов этих элементов отличаются достаточно заметно. Отметим, что атомные объемы их отличаются на 20% [4]. При повышенных температурах никель имеет гранецентрированный кубический (ГЦК) тип кристаллической решетки, а ванадий – объемноцентрированный (ОЦК) [5]. Естественно, что диаграмма состояний данной системы слож-

на и еще не известна во всех деталях [4, 6]. Тем не менее установлено, что области твердых растворов, как обычно, располагаются вблизи чистых компонентов. Так, со стороны никеля эта область при 700 К составляет 15 ат. %, а при 1500 К достигает 43 ат. % ванадия. Со стороны ванадия область твердых растворов при 700 К составляет примерно 3–4 ат. %, а при 1500 К – до 24 ат. % никеля. Ниже 1320 К в промежутке между границами предельной растворимости чистых компонентов Ni и V образуют интерметаллические соединения Ni<sub>8</sub>V, Ni<sub>3</sub>V, Ni<sub>2</sub>V и NiV<sub>3</sub>. В частности, вблизи концентрации ванадия, равной 67 ат. %, формируется так называемая σ-фаза [4, 6], имеющая широкую область гомогенности (от 55 до 75 ат. % ванадия). В этой фазе сплавы обладают большей хрупкостью и меньшей жаропрочностью. Слева и справа на концентрационной диаграмме σ-фаза окружена широкими двухфазными областями ее равновесного сосуществования с твердыми растворами и интерметаллидами.

Таким образом, рассматриваемая система представляет собой набор материалов различной структуры, обладающих неодинаковыми свойствами и имеющих специфические физические механизмы переноса и накопления теплоты.

Состав исследуемых образцов

| № образца | V, ат. % | V, вес. % |
|-----------|----------|-----------|
| 1         | 1.72     | 1.5       |
| 2         | 3.53     | 3.08      |
| 3         | 5.15     | 4.5       |
| 4         | 6.82     | 6         |
| 5         | 8.54     | 7.5       |
| 6         | 10.03    | 8.82      |
| 7         | 11.84    | 10.44     |
| 8         | 13.42    | 11.86     |
| 9         | 15.14    | 13.41     |
| 10        | 17.54    | 15.58     |
| 11        | 21.15    | 18.9      |
| 12        | 25       | 22.4      |
| 13        | 27.8     | 25        |
| 14        | 33       | 30        |
| 15        | 36.4     | 33.2      |
| 16        | 40       | 36.6      |
| 17        | 49       | 45.5      |
| 18        | 62       | 58.6      |
| 19        | 76.02    | 69.7      |
| 20        | 78.8     | 76.3      |
| 21        | 88       | 86.4      |

Целью работы является получение комплекса экспериментальных данных о теплофизических свойствах сплавов системы Ni–V в широком диапазоне высоких температур и концентраций. Кроме того, предполагается проанализировать полученные экспериментальные результаты и установить основные механизмы накопления и передачи теплоты в изученных веществах.

#### ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЙ

В настоящей работе исследованы сплавы бинарной системы никель–ванадий (Ni–V), содержащие ванадия в которых представлено в таблице.

Исследуемые материалы изготавливались в отделе прецизионных сплавов и монокристаллов Института физики металлов УрО РАН. Для их приготовления использовались высокочистые материалы: ванадий марки ВЭЛ-1 (99.95 вес. %, примеси: Fe – 0.01%, Si – 0.01%, C – 0.01%, Ni – 0.01%, Cu – 0.01%) и никель Н-0 (99.98 вес. %, примеси: Co – 0.003%, Fe – 0.001%, Cu – 0.001%, C – 0.003%).

Сплавы выплавлялись в вакуумной дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере гелия. Для улучшения гомогенизации при выплавке проводился трехкратный переплав с последующей разливкой в алюминиевую

изложницу диаметром 12 мм. Затем производились тщательный весовой контроль слитка и химический анализ полученного сплава на основные компоненты.

Образцы для исследований теплофизических и электрических свойств вырезались из одного слитка конкретного состава электроискровым методом с постоянным охлаждением в масле. Для определения температуропроводности образцы имели форму плоскопараллельных дисков диаметром 10–12 мм и толщиной 0.4–1.7 мм. Для измерения удельного электросопротивления образцы вырезались в форме параллелепипедов с размерами  $1.5 \times 1.5 \times 16$  мм<sup>3</sup>. Изготовленные образцы подвергались дополнительной ручной шлифовке до блеска. Готовые образцы перед загрузкой в измерительную ячейку исследовались под микроскопом на отсутствие трещин.

Линейные размеры образцов при комнатной температуре контролировались с помощью вертикального оптического длиномера ИЗВ-1, имеющего цену деления 1 мкм. Отклонения от средних размеров не превышали 0.005 мм.

Исследования температуропроводности  $\alpha$  и относительной теплоемкости  $C_{уд}$  выполнялись на двух оригинальных экспериментальных установках, работающих по методу температурных волн [7]. Для возбуждения температурных волн на первой установке использовалось модулированное по амплитуде излучение инфракрасного лазера [8], а на второй – модулированный по амплитуде ускоряющего напряжения поток электронов, испускаемых нагретым катодом [9]. Средняя квадратичная относительная погрешность измерения  $\alpha$  составила 2–3%, относительной теплоемкости – 4%. Частота модуляции (частота температурной волны) выбиралась из диапазона 4–64 Гц. Измерения выполнены в диапазоне температур от 800 К до температуры плавления в вакууме и в атмосфере высокочистого гелия.

Удельное электросопротивление  $\rho$  исследовалось при постоянном токе на установке, принцип действия которой основан на законе Ома [10]. Средняя квадратичная относительная погрешность измерения  $\rho$  составила 2%. Измерения выполнены в атмосфере высокочистого гелия в диапазоне температур от 300 К до температуры плавления.

Средние температуры образцов в установке для измерения теплофизических свойств с помощью лазерного излучения и в установке для измерения электросопротивления изменялись с помощью электропечей сопротивления.

Оценка средней температуры производилась с помощью термопар. Погрешность этой оценки составляет примерно 2% [11].

Эксперименты проводились в режиме термостатирования со средней скоростью нагрева и охлаждения, не превышающей 3 К/мин. Перед

измерениями образцы в течение 8 ч нагревались до  $T = 1400$  К и затем медленно охлаждались до комнатной температуры.

Определение абсолютной удельной теплоемкости и привязка к ней результатов измерений относительной теплоемкости проводились на основе экспериментальных данных, полученных в результате дифференциального термического анализа исследуемого сплава на приборе “Netzsch STA 449 C Jupiter”. Погрешность измерения теплоемкости — около 2%. В качестве материала с известной теплоемкостью использовался сапфир.

Теплопроводность  $\lambda$  рассчитывалась по определению температуропроводности [12]:  $\lambda = aC^{\text{уд}}\gamma$  на основании сведений о температуропроводности  $a$ , удельной теплоемкости  $C^{\text{уд}}$  и плотности  $\gamma$ . Плотность сплавов известной концентрации оценивалась расчетным путем по аддитивному правилу.

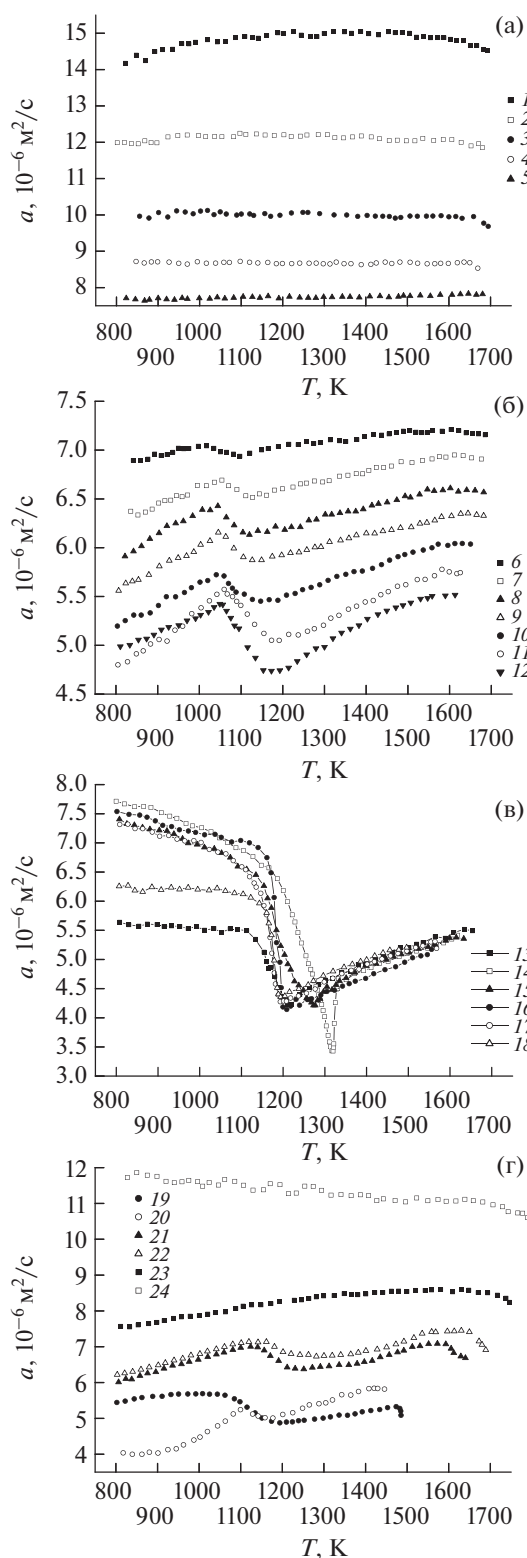
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 1а показаны политермы температуропроводности чистого никеля и твердых растворов сплавов Ni–V для концентраций ванадия не выше 6.82 ат. %. Диапазон температур соответствует парамагнитному состоянию материалов [6]. Характер представленных политерм является типичным для металлических материалов, произведенных на основе переходных металлов. Зависимость температуропроводности от температуры  $T$  носит в основном неубывающий характер. Температуропроводность чистого никеля близка к справочным значениям [13]. Некоторое падение  $a(T)$  чистого никеля (кривая 1) при самых высоких температурах, возможно, связано с проявлением процессов предплавления, приводящих к увеличению рассеяния носителей энергии.

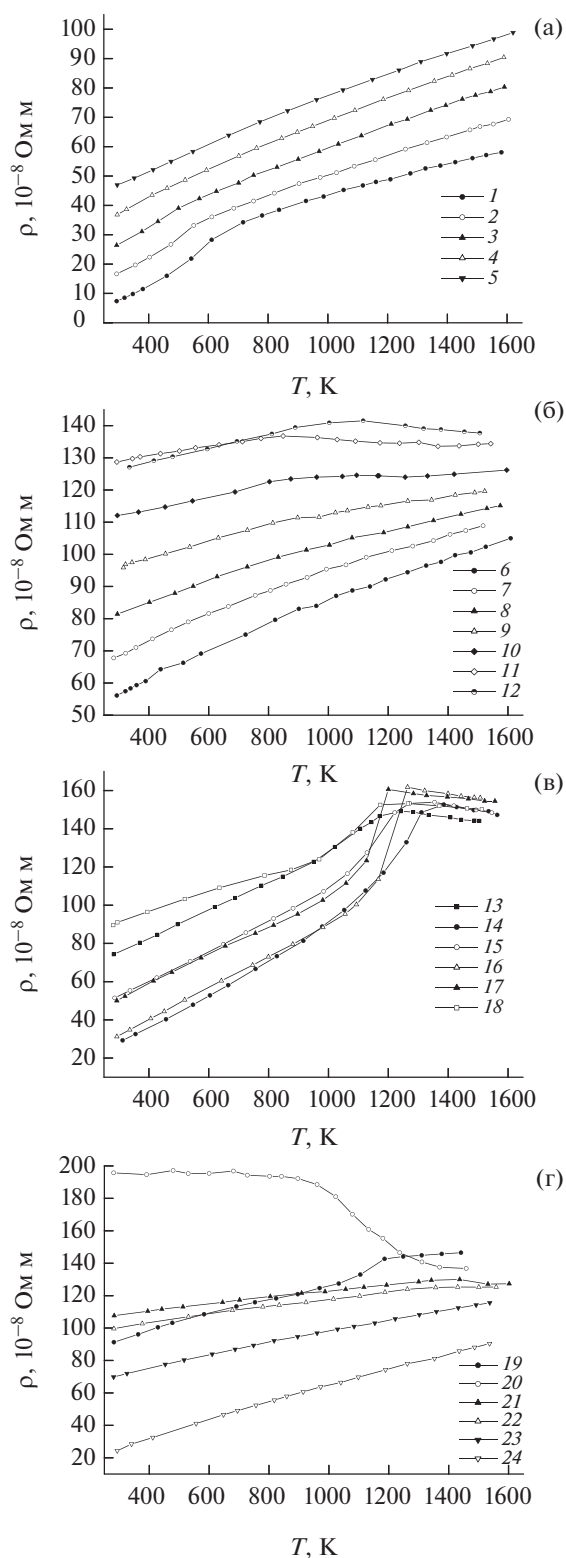
Политермы температуропроводности твердых растворов Ni–V, имеющих большую долю ванадия (рис. 1б), в окрестности температуры 1100 К обнаруживают нерегулярность. Подобного типа нерегулярность возникает еще только на температурных зависимостях теплоемкости; на политермах удельного электросопротивления она не видна. Данный факт позволяет считать, что ее происхождение связано с локальным дополнительным вкладом в теплоемкость, возникающим при данных температурах [14].

Температуропроводность следующей группы сплавов представлена на рис. 1в. Поведение политерм  $a(T)$  согласуется с фазовой диаграммой [6]: ниже 1150–1350 К эти вещества — многофазные системы, выше — твердые растворы. Фазовый переход отмечен яркой ступенчатой аномалией.

Как отмечалось выше, область концентраций, в пределах которой существуют твердые растворы со стороны ванадия, достаточно узка. На рис. 1г



**Рис. 1.** Температурная зависимость температуропроводности сплавов Ni–V (а): 1 — чистый Ni, 2 — 1.72, 3 — 3.53, 4 — 5.15, 5 — 6.82 ат. % V; (б): 6 — 8.54, 7 — 10.03, 8 — 11.84, 9 — 13.42, 10 — 15.14, 11 — 17.54, 12 — 21.15 ат. % V; (в): 13 — 25, 14 — 27.8, 15 — 32.99, 16 — 36.4, 17 — 40 ат. % V; (г): 19 — 49, 20 — 62, 21 — 76.02, 22 — 78.8, 23 — 88 ат. % V, 24 — чистый V.



**Рис. 2.** Температурная зависимость удельного электрического сопротивления сплавов Ni–V (а): 1 – чистый Ni, 2 – 1.72, 3 – 3.53, 4 – 5.15, 5 – 6.82 ат. % V; (б): 6 – 8.54, 7 – 10.03, 8 – 11.84, 9 – 13.42, 10 – 15.14, 11 – 17.54, 12 – 18.08 ат. % V; (в): 13 – 21.15, 14 – 25, 15 – 27.8, 16 – 33, 17 – 36.4, 18 – 40 ат. % V; (г): 19 – 49, 20 – 62, 21 – 76.02, 22 – 78.8, 23 – 88 ат. % V, 24 – чистый V.

представлены результаты исследования температуропроводности сплавов для образцов, концентрация ванадия в которых составляет 49 ат. % и более. Температуропроводность чистого ванадия (кривая 24) близка к справочным данным [13]. Сплав с содержанием ванадия 88 ат. % (кривая 23) проявляет свойства, характерные для твердого раствора, хотя, в соответствии с фазовой диаграммой, ниже 1300 К в нем должны образоваться интерметаллиды [6], что должно было бы отразиться на поведении температурной зависимости  $\alpha(T)$ . Остальные сплавы, температуропроводность которых представлена на рис. 1г, относятся к многофазным материалам. Ступенчатые аномалии на политермах  $\alpha(T)$  при температурах 1050–1250 и 1550–1750 К согласуются с фазовой диаграммой [6].

Теперь рассмотрим поведение политерм удельного электрического сопротивления. На рис. 2а, 2б показаны результаты экспериментов для образцов с содержанием ванадия от 0 до 18 ат. % (кривые 1–5). Можно отметить, что при концентрациях V ниже 15 ат. % эти политермы в основном имеют типичный вид, характерный для переходных металлов. На политерме  $\rho(T)$  чистого никеля вблизи 650 К прослеживается перегиб, соответствующий температуре Кюри [13]. Однако при более высоких концентрациях V (кривые 10–12) политермы имеют пологий вид; наблюдается “эффект насыщения” сопротивления с ростом температуры.

Дальнейшее увеличение концентрации ванадия приводит к тому, что на политермах  $\rho(T)$  прослеживаются участки с полупроводниковым типом зависимости – происходит падение  $\rho$  с ростом температуры (рис. 2в, 2г, кривые 13–19).

При дальнейшем росте концентрации ванадия (кривые 21–24) политермы вновь приобретают вид, характерный для переходных металлов. Значения удельных электросопротивлений чистых никеля и ванадия близки к справочным данным [13].

**Общая характеристика полученных результатов.** Характер изменения политерм  $\alpha(T)$  и  $\rho(T)$  носит взаимосогласованный характер. Для твердых растворов поведение изученных свойств соответствует таковому для переходных металлов. В областях концентраций существования интерметаллидов температурные изменения свойств носят специфический характер и демонстрируют аномалии. Представляет интерес выяснение вопроса о том, каковы физические причины, приводящие к появлению температурных зависимостей подобного типа.

## ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проанализируем кинетические свойства изученных сплавов. Оценки электронного вклада в теплопроводность в соответствии с законом Видемана–Франца [15] показывают, что перенос

энергии в твердых растворах Ni–V осуществляется в основном электронами. Это позволяет при обсуждении полученных результатов рассматривать в первую очередь электронные свойства. Кроме того, магнитное рассеяние, как и магнитный вклад в прочие характеристики, заметно только для чистого никеля ниже температуры 700 К. Вопрос о роли магнетизма в свойствах никеля и других переходных металлов многократно рассматривался [16], и потому в данной статье эта тема опускается. Таким образом, говоря о взаимодействии носителей заряда и энергии с рассеивающими факторами, будем иметь в виду два механизма: примесный и фононный.

**Интерметаллические системы.** Соединение  $Ni_8V$  существует ниже 800 К (при концентрации ванадия вблизи 11 ат. %) [6]. Данная концентрация соответствует ГЦК-структуре неупорядоченного сплава [6, 17]. Результаты настоящих исследований (рис. 2б, кривые 7 и 8) показывают, что фазовый переход от  $Ni_8V$  к твердому раствору на основе никеля не сопровождается появлением аномалий. В температурной области существования упорядоченной фазы и при более высоких температурах политерма  $\rho(T)$  соответствуют таковым для переходных металлов. Иными словами, в целом электронная система сплава стабильна и не претерпевает заметных изменений. Тем не менее ниже при изучении свойств твердых растворов эта группа сплавов еще будет рассмотрена.

Интерметаллид  $Ni_3V$  образуется ниже 1320 К при концентрациях ванадия около 25 ат. %. Фазовая граница существования  $Ni_3V$  имеет куполообразную форму и простирается при 800 К от 15 до 33 ат. % V [6]. В данной области концентраций соединение имеет теплофизические и электрические свойства, существенно отличающиеся от свойств переходных металлов (рис. 1в, 2в). Температурные зависимости свойств соединений  $Ni_2V$  (33 ат. % V) имеют аналогичный вид, что свидетельствует и об однотипных причинах, вызывающих эти особенности. Особенности таковы. Температуропроводность данных сплавов ниже температуры фазового перехода монотонно падает при нагреве. Фазовый переход в область твердого раствора сопровождается скачкообразным еще более резким снижением. Величина скачка колеблется от 20 до 50%, достигая максимальной величины для концентрации ванадия 25 ат. %. Вслед за этим в области температур твердого раствора происходит заметное увеличение температуропроводности.

Электрическое сопротивление ведет себя “обратным” образом: возрастает, приближаясь к температуре фазового перехода, в процессе перехода испытывает заметный скачок вверх, а затем в области твердого раствора снижается, демонстрируя свойства полупроводника. Величина скачка сопротивления составляет несколько десятков про-

центов, достигая максимального значения 50% при концентрации ванадия 33 ат. %. Температуры точек экстремумов изученных политерм для рассматриваемых сплавов совпадают с фазовой диаграммой [6].

Соединение  $Ni_3V$  является, наверное, самым изученным в данной системе сплавов, о чем говорит обширная библиография. Тем не менее многие детали процесса фазового перехода от интерметаллида к твердому раствору остаются неясными. В первую очередь это относится к электронному энергетическому спектру [18–21]. Имеющиеся расчеты показывают, что энергетический спектр коллективизированных электронов состоит из нескольких полос, электроны в которых обладают неодинаковой эффективной массой.

При анализе явлений переноса реальную сложную систему электронов представляют в виде системы, состоящей из двух полос, т.е. используют модель Мотта [15]. В соответствии с моделью Мотта, перенос заряда и энергии осуществляют в основном легкие электроны (они обозначаются как  $s$ -электроны). При рассеянии на фонах вероятны переходы легких электронов в состояния, где их эффективная масса велика (в  $d$ -состояния). За счет этих переходов проводимость многополосной системы электронов снижается, а  $\rho$  увеличивается по сравнению с простыми металлами. Вероятности переходов определяются, в частности, зависимостями плотностей электронных состояний  $d$ -электронов  $N_d(W)$  и  $s$ -электронов  $N_s(W)$  от энергии  $W$  вблизи химического потенциала  $\eta$  (т.е. при  $W = \eta$ ) [22]. По оценке Займана [15]:

$$\rho \approx \rho_{ss} N_d(\eta) / N_s(\eta), \quad (1)$$

где  $\rho_{ss}$  — удельное электрическое сопротивление, рассчитанное для одной  $s$ -полосы. Если выражение (1) используется для оценки вклада фононной составляющей ( $\rho = \rho_L$ ) при высоких температурах, то для  $\rho_{ss}$  следует взять, например, формулу Блоха [23]

$$\rho_{ss}(T) = \frac{(3\pi^2)^{1/3} \pi^3 \hbar^3}{4e^2 k} \frac{N^{1/3}}{n_a^{2/3} \theta_R^2 m_A V^{1/3}} T, \quad (2)$$

где  $n_a$  — число электронов проводимости на атом,  $m_A$  — масса иона,  $N$  — число ионов в объеме  $V$ ,  $\theta_R$  — кинетическая температура Дебая для электросопротивления,  $k$  — постоянная Больцмана,  $e$  — заряд электрона,  $T$  — температура. Формула (2) справедлива в том случае, когда температура проводника больше, чем температура Дебая. Этому условию удовлетворяют рассматриваемые в статье никель, ванадий и их сплавы [13, 20]. В соответствии с данной моделью вид температурной зависимости удельного электросопротивления определяется, во-первых, соотношением (2), т.е. изменяется пропорционально температуре, а во-вторых, свой-

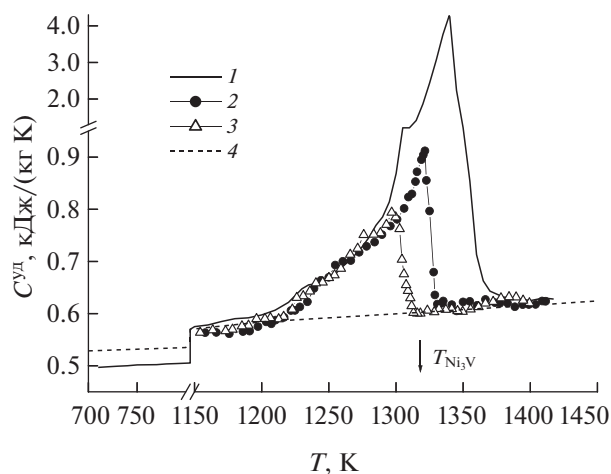


Рис. 3. Политермы удельной теплоемкости сплава Ni–25 ат. % V: 1 – ДСК; 2, 3 – метод плоских температурных волн (нагрев–охлаждение); 4 – расчет по правилу Неймана–Коппа.

ствами плотностей состояний электронов. Можно предположить, что данная модель применима и для многополосной системы коллективизированных электронов в рассматриваемых сплавах.

Результаты настоящей работы показывают, что в упорядоченной фазе (при низких температурах) уровень химического потенциала электронов приходится на минимум плотностей состояний [20]. Именно это объясняет тот факт, что удельное сопротивление  $\text{Ni}_3\text{V}$  и  $\text{Ni}_2\text{V}$  имеет сравнительно малые значения при комнатной температуре (см. рис. 2в), а температуропроводность, наоборот, имеет наибольшие значения (см. рис. 1в). По мере повышения температуры происходит деформация плотности состояний, и эффективная величина рассеивающего потенциала за счет  $sd$ -рассеяния (1) возрастает [15, 16, 24, 25]. Вследствие чего наблюдаются рост  $\rho(T)$  и падение  $\alpha(T)$ . Скачкообразное изменение этих свойств при фазовом переходе в твердый раствор связано, возможно, с образованием узкой щели вблизи химического потенциала, т.е. со снижением концентрации и плотности состояний  $s$ -электронов. При температуре более 1400 К происходит стабилизация электрического сопротивления. Это сказывается в виде некоторого замедления роста температуропроводности. При этих температурах неоднородности плотности состояний (если они еще имеются) становятся сравнимыми с величиной тепловой энергии электронов. Таким образом, в рассматриваемых материалах структурный переход в состояние твердого раствора сопровождается резкими изменениями параметров энергетического спектра электронов.

Рассматриваемый фазовый переход обладает гистерезисом свойств. Это говорит о том, что дан-

ный структурный переход является переходом первого рода [26]. Гистерезис зафиксирован при изучении всех свойств. Изменения свойств при этом фазовом переходе носят взаимосогласованный характер.

В данной статье дополнительно рассмотрены особенности изменения удельной теплоемкости и теплопроводности сплава  $\text{Ni}_3\text{V}$ .

На рис. 3 представлены результаты исследования теплоемкости сплава методами дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) и температурных волн. Расчет теплоемкости (точнее, приращения энтальпии) в методе ДСК производился на основании регистрируемого изменения температуры образца по отношению к эталону. Поэтому результат, полученный для окрестности температуры структурного превращения, содержит вклад, определяемый кинетическими процессами (тем, что составляет микроскопическое содержание понятия “теплоемкость”), и содержит конфигурационный вклад (то, что составляет микроскопическое содержание понятия “теплота фазового перехода”). В методе температурных волн за счет малой амплитуды колебаний температуры образца (не более 2 К [7]) и достаточно высокой частоты температурной волны регистрируется в основном кинетический вклад, что позволяет определить именно теплоемкость [27].

Результаты (рис. 3) показывают, что температуры фазовых превращений, установленные в обоих экспериментах, совпадают в пределах погрешности измерений (ДСК использовался в режиме нагрева образца со скоростью 20 К/мин). Теплоемкость, измеренная методом температурных волн, испытывает скачок, резко снижаясь примерно вдвое. В температурном интервале существования твердого раствора она возвращается к значениям, рассчитанным по аддитивному правилу (правилу Неймана–Коппа) для сплава данной концентрации ванадия (линия 4). В упорядоченном состоянии расчет по аддитивному правилу дает чуть большее значение, чем эксперимент, однако с учетом погрешностей измерений и расчета можно считать эти результаты совпадающими.

Рассмотрим поведение коэффициента теплопроводности (рис. 4). Расчет, выполненный на основании результатов экспериментов, показывает, что в окрестности температуры 1310 К зависимость  $\lambda(T)$  испытывает скачок. При этом ход температурной зависимости теплопроводности изменяется: до перехода теплопроводность снижается при нагреве, после перехода она возрастает. Об этом свидетельствует и электронная составляющая теплопроводности  $\lambda_e(T)$ , рассчитанная по закону Видемана–Франца с использованием числа Лоренца [15]. Данная особенность имеет, следовательно, электронную природу и подтверждает вывод о значительных изменениях электронной

энергетической структуры сплава при фазовом переходе. Попутно отметим, что рассчитанные значения  $\lambda(T)$  ниже 1100 К в пределах погрешностей измерений и расчета согласуются с результатами экспериментальной работы [28].

Конкретный вид аномалии, представленной на рис. 4 в интервале температур 1240–1330 К, нельзя считать установленным точно. Дело в том, что все составляющие, на основании которых выполнен расчет, испытывают в этой области температур скачкообразные изменения. Измерения проведены в квазистационарных или динамических условиях, из-за чего могут быть заметны погрешности, связанные с инерционностью средств измерения. Во-вторых, сама температура отнесения для каждого свойства также измеряется с ошибкой. Все это вместе существенно увеличивает погрешность расчетов. Такой погрешности нет в областях температур, где свойства изменяются достаточно плавно.

При дальнейшем повышении концентрации ванадия в сплавах образуется  $\sigma$ -фаза — состояние со сложной кристаллической структурой тетрагонального типа. Данное состояние обладает широкой областью гомогенности, расположенной от 55 до 75 ат. % V [6]. В настоящей работе материалы данного типа представлены одним сплавом с содержанием ванадия 62 ат. %. Его свойства существенно отличаются от свойств других сплавов [3]. В низкотемпературной части данный материал имеет наименьшее значение температуропроводности среди всех сплавов системы никель—ванадий (см. рис. 1г) и, соответственно, самое высокое электрическое сопротивление (см. рис. 2г). В интервале температур 1000–1200 К происходит плавный фазовый переход от одной модификации  $\sigma$ -фазы (низкотемпературной) к другой (высокотемпературной). Этот переход сопровождается локальным максимумом температуропроводности, в окрестности которого происходит излом температурной зависимости: при нагреве температуропроводность более круто увеличивается. Удельное электрическое сопротивление при этом ступенчато снижается и приобретает значение, соответствующее прочим сплавам близких составов.

Из сопоставления экспериментальных данных по  $\alpha(T)$ ,  $\rho(T)$ , а также и рассчитанной зависимости  $\lambda(T)$  можно сделать вывод о том, что и для этого сплава рассматриваемые свойства коррелируют. Иными словами, основная причина изменения кинетических характеристик — трансформация энергетического спектра электронов, происходящая при повышении температуры. Отсутствие надежных данных о плотности электронных состояний не позволяет сделать конкретные выводы. Можно предположить, однако, что модель (1), (2) оказывается справедливой и в данном случае. Тогда в низкотемпературной фазе нагрев сплава

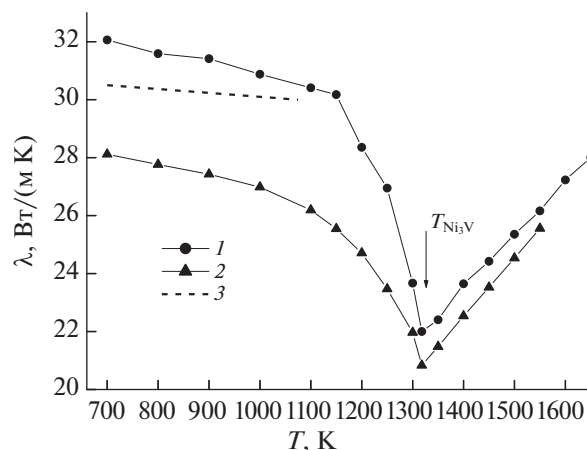


Рис. 4. Политермы коэффициента теплопроводности сплава Ni–25 ат. % V: 1 — полная теплопроводность, 2 — электронная составляющая, 3 — данные [28].

должен сопровождаться изменением  $N_d(\eta)/N_s(\eta)$  обратно пропорционально  $T$ . Такая зависимость для металлов нетипична. В высокотемпературной фазе характер изменения кинетических характеристик с ростом температуры приобретает вид, более характерный для металлов.

Дальнейшее повышение концентрации ванадия приводит к образованию еще одного интерметаллида —  $\text{NiV}_3$ . Данная область концентраций соответствует примерно 75 ат. % V. В настоящей работе исследовано два сплава, соответствующих данной концентрации, с содержанием ванадия 76.02 и 78.8 ат. %. Свойства их весьма близки. Температуропроводность в основном возрастает, испытывая некоторое ступенчатое снижение в окрестности температур 1050–1200 К (см. рис. 1г). Удельное электросопротивление монотонно возрастает (рис. 2г), не обнаруживая в пределах погрешности измерения аномальных областей. Зависимость  $\rho(T)$  характеризуется отрицательной кривизной. Такой вид зависимости описывается моделью (1), (2) и свидетельствует о снижении плотности состояний тяжелых электронов при нагреве. Фазовый переход в состояние твердого раствора происходит в окрестности 1170 К [3], что близко к температурам аномалий, зафиксированных при исследовании температуропроводности. Однако данный переход связан с изменением характеристик решетки и не сопровождается сколь-либо заметным изменением параметров рассеяния, вследствие чего на зависимости  $\rho(T)$  аномалия не обнаружена. В целом исследованные характеристики  $\text{NiV}_3$  оказались близки к свойствам металлов.

**Твердые растворы.** Как уже отмечалось, твердые растворы образуются вблизи чистых компонентов сплавов. Экспериментально установлено, что и для данных диапазонов концентраций ха-

рактарно, как и в прочих случаях, наличие взаимосвязи исследованных параметров. В частности, теплоперенос обусловлен в основном электронами. Это позволяет считать, что основные особенности температурных зависимостей также определяются свойствами электронов.

Политермы удельного электрического сопротивления сплавов, относящиеся к твердым растворам, представлены на рис. 2а, 2б и 2г. По мере удаления от чистых компонентов область твердых растворов перемещается в более высокотемпературный диапазон. Практически все рассматриваемые зависимости по существу однотипны: возрастание электросопротивления происходит почти по линейному закону и сопровождается отрицательной кривизной, т.е. по мере роста сопротивления скорость его изменения снижается. Данный экспериментальный результат находится в согласии с моделью (1), (2). Отклонение  $\rho(T)$  от линейной зависимости связано со снижением при нагреве плотности состояний тяжелых электронов. Подобные процессы протекают и в других сплавах переходных металлов [29]. Исключением из данного правила оказываются три политермы: для 8.54, 10.03 и 11.84 ат. % ванадия (рис. 2б). Они, в отличие от прочих, обнаруживают эффект насыщения и возможного падения сопротивления при возрастании температур выше 800 К. Данная область концентраций при температурах ниже 800 К соответствует интерметаллиду  $Ni_8V$ , который при более высоких температурах должен переходить в твердый раствор [6].

Общие теплопроводности твердых растворов так же, как и их электронные составляющие, слегка нарастают при нагреве. Температуропроводность, как известно, определяется не только теплопроводностью, но и теплоемкостью вещества, которая по мере нагрева возрастает. Поэто-

му политермы  $\alpha(T)$  имеют вид почти горизонтальных линий. В зависимости от интенсивности роста теплоемкостей некоторые из политерм температуропроводности приобретают возрастающий или спадающий характер (см. рис. 1а, 1б, 1г).

Особый интерес вызывает рассмотрение концентрационных зависимостей (рис. 5, 6). При низких температурах эти линии, немонотонно изменяющиеся при росте концентрации ванадия. Как следует из вышеизложенного, такой ход зависимостей связан с образованием в сплавах интерметаллических соединений, свойства которых (в том числе и электронные) существенно зависят от концентрации компонентов. Однако по мере повышения температуры эти различия исчезают. Характер концентрационных зависимостей все более стремится к типичной для твердых металлических растворов кривой Нордгейма [15]. Это свидетельствует о том, что вблизи температуры плавления (1400 К) электронные структуры всех изученных сплавов становятся более однородными, и с точки зрения анализа кинетических явлений они принадлежат к твердым растворам. Особые свойства интерметаллидов при высоких температурах не проявляются.

Сделанный вывод противоречит данным диаграммы состояния [4, 6], в соответствии с которыми промежуточная между ГЦК- и ОЦК-решетками  $\sigma$ -фаза существует во всей области твердого состояния. Максимумы концентрационных зависимостей электросопротивления и температуропроводности при высоких температурах приходятся на область концентраций 25–30 ат. % ванадия. Это говорит о том, что и максимум плотности состояний тяжелых электронов (1) соответствует примерно этим же значениям концентраций.

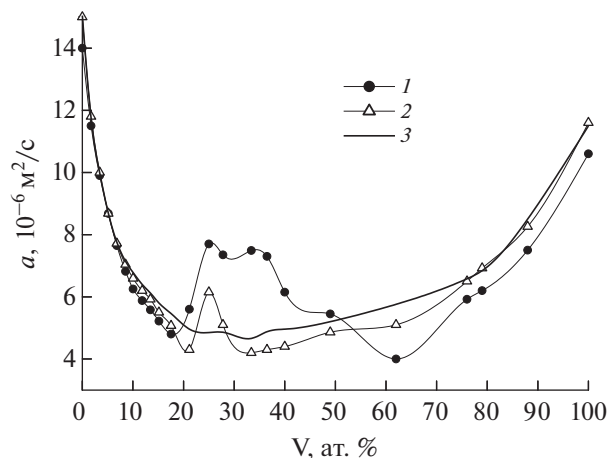


Рис. 5. Концентрационные зависимости температуропроводности при различных температурах: 1 – 800 К, 2 – 1200, 3 – 1400.

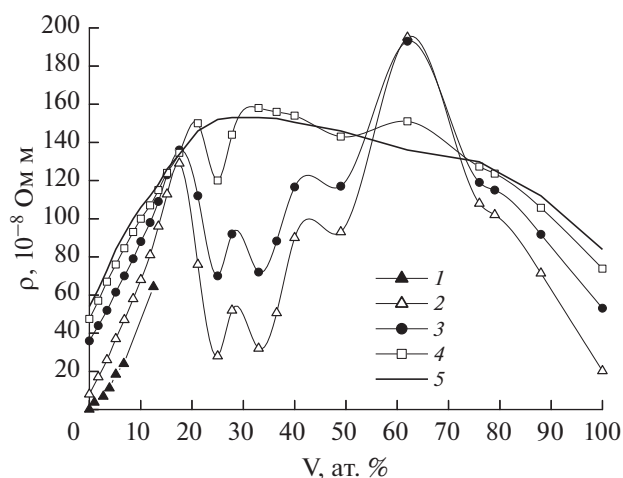


Рис. 6. Концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления при различных температурах: 1 – 4.2 К [30], 2 – 300, 3 – 800, 4 – 1200, 5 – 1400.

Для области твердых растворов ванадия в никеле можно оценить долю фононной составляющей в удельном электросопротивлении. Имеются литературные данные [30] о величинах  $\rho$  этих сплавов при температуре 4.2 К (рис. 6). Фононная составляющая при 4.2 К оказывается мала [15], поэтому результаты измерения [30] позволяют оценить примесный вклад  $\rho_r$ . В соответствии с правилом Маттиссена [15], общее сопротивление в рассматриваемой модели можно представить как сумму фононного  $\rho_L$  и примесного вкладов

$$\rho = \rho_L + \rho_r. \quad (3)$$

Пренебрегая изменением  $\rho_r$  с ростом температуры, оценим  $\rho_L$  в соответствии с (3). Расчет показывает, что при 300 К фононная составляющая возрастает по мере увеличения концентрации ванадия. Этот рост происходит от значения  $7 \times 10^{-8}$  до примерно  $20 \times 10^{-8}$  Ом м в интервале концентраций от 0 до 7 ат. % ванадия. Данная область относится к твердым растворам [6]. При дальнейшем возрастании концентрации ванадия до 12 ат. % величина фононной составляющей остается примерно постоянной. Область концентраций от примерно 7 до 12 ат. % ванадия соответствует интерметаллиду  $\text{Ni}_8\text{V}$  [6]. Выше температуры 800 К, когда все рассматриваемые сплавы являются твердыми растворами, различие в особенностях изменения  $\rho_L$  от концентрации сохраняется. В области твердых растворов (выше 800 К) рост концентрации ванадия от 7 до 12 ат. % приводит к снижению фононной составляющей. Данное снижение вблизи температуры плавления достигает 20–30%. Это свидетельствует о концентрационных изменениях электронной структуры, которая на основании (1), (2) определяется следующим соотношением:

$$\rho_L \sim \frac{1}{n_a^{3/2}} \frac{N_d(\eta)}{N_s(\eta)}. \quad (4)$$

Иными словами, в данной области концентраций электронная структура (4) обнаруживает количественные изменения.

Температурные зависимости фононной составляющей имеют вид, типичный для переходных металлов: рост  $\rho$  сопровождается отрицательной кривизной и свидетельствует о снижении плотности состояний тяжелых электронов при нагреве. Именно фононный компонент определяет общий вид зависимостей  $\rho(T)$  данных сплавов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые представлены сведения о результатах экспериментального исследования температуропроводностей, удельных теплоемкостей, удельных электрических сопротивлений, а также расчетные результаты для общих и электронных теплопроводностей 21 сплава

системы Ni–V в широком диапазоне высоких температур. Данные результаты охватывают как концентрационные области существования твердых растворов, так и все известные на сегодняшний день соединения системы никель–ванадий. Информация о свойствах получена в рамках единых экспериментальных методик для всех исследованных образцов.

Установлено, что перенос теплоты во всех исследованных сплавах осуществляется в основном электронной системой. Следовательно, особенности поведения кинетических свойств связаны со свойствами системы коллективизированных электронов. Эти особенности могут быть объяснены на основании модели двухполосной проводимости (модели Мотта). В соответствии с этой моделью температурные и концентрационные зависимости изученных свойств свидетельствуют о значительных различиях в энергетической структуре коллективизированных электронов у твердых растворов и у соединений Ni и V в низкотемпературной части исследованного диапазона. Однако по мере повышения температуры эти различия становятся малозаметными, вследствие чего поведение кинетических характеристик всех сплавов вблизи температуры плавления становится близко к свойствам твердых растворов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полев В.Ф., Старцева М.И., Горбатов В.И., Глаголева Ю.В., Коришонов И.Г. Тепловые и электрические свойства сплавов Ni–V при высоких температурах // ФММ. 2012. Т. 113. № 1. С. 43.
2. Ахтямов Э.Р., Горбатов В.И., Полев В.Ф., Коришонов И.Г. Электросопротивление и термоЭДС сплавов  $\text{Ni}_{75}\text{V}_{25}$ ,  $\text{Ni}_{72}\text{V}_{28}$  и  $\text{Ni}_{67}\text{V}_{33}$  (ат. %) при высоких температурах // ФММ. 2017. Т. 118. № 6. С. 576.
3. Ахтямов Э.Р., Горбатов В.И., Полев В.Ф., Куриченко А.А., Коришонов И.Г., Жияков А.Ю. Теплофизические свойства  $\sigma$ -фазы в системе Ni–V при высоких температурах // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 713.
4. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. В 4-х т. Т. 2. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1962. 982 с.
5. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 192 с.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Спр. В 3-х т. Т. 3. Кн. 1 / Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
7. Ивлиев А.Д. Метод температурных волн в теплофизических исследованиях // ТВТ. 2009. Т. 47. № 5. С. 771.
8. Ивлиев А.Д., Куриченко А.А., Мешков В.В., Гой С.А. Методика ГСССД МЭ 207–2013. Методика экспериментального исследования температуропроводности конденсированных материалов с использованием температурных волн. ГСССД. Аттестат № 207. – Деп. в ФГУП “Стандартинформ”. 20.03.2013. № 902а–2013 кк.

9. Горбатов В.И., Полев В.Ф., Корицунов И.Г., Талуц С.Г. Температуропроводность железа при высоких температурах // ТВТ. 2012. Т. 50. № 2. С. 313.
10. Ивлиев А.Д., Черноскотов М.Ю., Мешков В.В. Методика экспериментального определения электрического сопротивления металлических проводников в диапазоне температур от 300 К до 2000 К. ГСССД. Аттестат № 274 (Методика ГСССД. № 274–2018). – Деп. в ФГУП “ВНИИМС”. 26.06. 2018. № 266–2018 кк.
11. Геращенко О.А., Гордов А.Н., Еремина А.К. и др. Температурные измерения. Спр. / Под ред. Геращенко О.А. Киев: Наукова думка, 1989. 704 с.
12. Ивлиев А.Д. Физика. СПб.: Лань, 2022. 676 с.
13. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
14. Ивлиев А.Д. Теплоемкость конденсированных материалов при высоких температурах. Микроскопические модели. В кн.: Информационно-сенсорные системы в теплофизических исследованиях. Сб. науч. ст. В 2-х т. Т. 1. Тамбов: Изд. центр ФГБОУ ВО “ТГТУ”, 2018. С. 48.
15. Займан Дж. Электроны и фононы. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 488 с.
16. Ирхин В.Ю., Ирхин Ю.П. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в *d*- и *f*-металлах и их соединениях. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 472 с.
17. Mikalopas J., Turchi P.E.A., Sluiter M., Sterne P.A. A First Principles Examination of Phase Stability in FCC-Based Ni–V Substitutional Alloys // MRS Online Proc. Library. 1990. V. 186. P. 83.
18. Finel A., Barrachin M., Caudron R., Francois A. Effective Pairwise Interactions in  $\text{Ni}_3\text{V}$  // NSSE. 1994. V. 256. (Metallic Alloys: Experimental and Theoretical Perspectives). P. 215.
19. Wolverton C., Zunger A. First-principles Theory of Short-range Order, Electronic Excitations, and Spin Polarization in Ni–V and Pd–V Alloys // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 12. P. 8813.
20. Zhao Y., Qi L., Jin Y., Wang K., Tian J., Han P. The Structural, Elastic, Electronic Properties and Debye Temperature of  $\text{D0}_{22}\text{-Ni}_3\text{V}$  under Pressure from First-principles // J. Alloys Compounds. 2015. V. 647. P. 1104.
21. Johnson D.D., Smirnov A.V., Staunton J.B., Pinski F.J., Shelton W.A. Temperature-induced Configurational Excitations for Predicting Thermodynamic and Mechanical Properties of Alloys // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 18. P. R11917.
22. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир, 1979.
23. Блатт Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах. М.: Мир, 1971. 470 с.
24. Обухов А.Г., Волошинский А.Н. Кинетические явления в металлах и сплавах. Екатеринбург: Изд-во УрГУПС, 1998. 297 с.
25. Циовкин Ю.Ю., Вишнеков Л.Ю., Волошинский А.Н. Приближение когерентного потенциала для двухполосной модели проводимости в переходных металлах // ФММ. 1991. № 8. С. 76.
26. Уайт Р., Джебелл Т. Дальний порядок в твердых телах. М.: Мир, 1982. 448 с.
27. Зарецкий Е.Б. “Замороженная” теплоемкость и теплота фазового перехода. Титан // ТВТ. 1982. Т. 20. № 3. С. 471.
28. Satoshi Semboshi, Hiroyuki Tsuda, Yasuyuki Kaneno, Akihiro Iwase, Takayuki Takasugi. Thermal Conductivity of  $\text{Ni}_3\text{V}$ – $\text{Ni}_3\text{Al}$  Pseudo-binary Alloys // Intermetallics. 2015. V. 59. P. 1.
29. Ивлиев А.Д., Черноскотов М.Ю., Мешков В.В., Курченко А.А. Теплофизические свойства твердых растворов иттрий–гольмий в интервале температур от комнатных до 1400 К // ТВТ. 2020. Т. 58. № 3. С. 336.
30. Amighian J. Magnetocrystalline Anisotropy Nickel–Vanadium Alloys. Presented in Candidature for the Degree of Doctor of Philosophy. Durham University, 1975. P. 123.