

УДК 669.24'292:537.311.3:536.21

## ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАКАЛКИ И ОТЖИГА НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ NiV

© 2024 г. В. И. Горбатов<sup>1,2</sup>, А. Д. Ивлиев<sup>3,4,\*</sup>,  
В. Ф. Полев<sup>1</sup>, А. А. Куриченко<sup>1</sup>, А. Л. Смирнов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> ФГАОУ ВО Российский государственный профессионально-педагогический университет,  
г. Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup> НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия

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

Поступила в редакцию 31.01.2024 г.

После доработки 05.03.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

Приведены результаты экспериментального исследования температуропроводности и удельного электрического сопротивления твердых растворов и интерметаллических соединений сплавов системы NiV. Эксперимент показал, что процесс закалки–отжига наиболее сильно влияет на свойства упорядоченных интерметаллических соединений на основе Ni<sub>2</sub>V, Ni<sub>3</sub>V и NiV<sub>3</sub>. Объяснение полученных результатов дано на основании теории явлений переноса, рассматривающей два механизма рассеяния носителей: примесный и фононный.

DOI: 10.31857/S0040364424040064

### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы, изготовленные на основе системы никель–ванадий (NiV), длительное время используются в различных отраслях промышленности. Физические свойства этих материалов в значительной степени изучены, однако имеющиеся результаты, как правило, относятся к тем сплавам, которые нашли практическое применение. В последнее время проведен анализ высокотемпературных теплофизических характеристик всего спектра материалов NiV [1]. Тем не менее некоторые проблемы остались за рамками статьи [1]. В частности, вызывает интерес изучение влияния процесса закалки–отжига на кинетические свойства этих сплавов. Отжиговые явления, как известно, могут значительно изменять кинетические характеристики веществ. Исследование влияния отжига на свойства материалов важно как с чисто научной, так и с прикладной точек зрения. В настоящей работе анализируется влияние закалки–отжига на температуропроводность и удельное электрическое сопротивление сплавов NiV.

### ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Система NiV обладает сложной диаграммой состояний [2]. По краям концентрационного диапазона сплавы представляют собой твердые растворы, а в центральной области образуются разнообразные промежуточные фазы: Ni<sub>8</sub>V, Ni<sub>3</sub>V, Ni<sub>2</sub>V и NiV<sub>3</sub>. Кроме того, в центральной области фазовой диаграммы образуется σ-фаза – соединение со сложной структурой, претерпевающей фазовый переход в окрестности 1000 К.

В настоящей работе, так же как и в [1], исследован 21 образец системы NiV. Концентрации компонентов выбраны такими, чтобы образцы представляли собой и твердые растворы, и все промежуточные фазы. Кроме того, исследованы чистые Ni и V.

Сплавы для проведения исследований были изготовлены в отделе прецизионных сплавов и монокристаллов в Институте физики металлов УрО РАН. Выплавление проводилось в вакуумной дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в инертной атмосфере из чи-

стых исходных компонентов: ванадия марки ВЭЛ-1 (99.95 вес. %) и никеля Н-0 (99.98 вес. %). Изготовленные образцы находились в закаленном состоянии. Отжиг образцов проводился в течение 8 ч путем медленного нагрева до 1400–1500 К, двухчасовой изотермической выдержки при этих температурах и затем медленного охлаждения до комнатной температуры.

В настоящей работе представлены результаты исследований удельного электрического сопротивления  $\rho$  и температуропроводности  $a$ . Измерения  $\rho$  проведены четырехзондовым методом при постоянном токе [3] в интервале от 300 К до температуры плавления. Температуропроводность измерена методом температурных волн [4, 5] в интервале температур от 750 К до температуры плавления. Расширенные неопределенности измерения  $\rho$  и  $a$  составляют 3% (доверительные вероятности равны 0.95, коэффициенты охвата – 2). Поправки на тепловое расширение образцов при нагреве не учитывались. Температуры образцов в вакуумных камерах изменялись с помощью электрических печей сопротивления.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Измеренные значения удельного электрического сопротивления и температуропроводности показали, что процесс закалки–отжига по-разному влияет на свойства материалов различного состава. Свойства твердых растворов в пределах погрешностей измерения оказались одинаковыми в закаленном и отожженном состояниях. Эти значения такие же, как в [1].

В областях концентраций, соответствующих промежуточным фазам, измеренные характеристики отожженных и неотожженных образцов имели различные значения. Из всех отмеченных

выше промежуточных фаз наиболее заметные отличия проявились в сплавах, имеющих составы вблизи фаз  $Ni_3V$ ,  $Ni_2V$  и  $NiV_3$ .

На рис. 1 показаны температурные зависимости температуропроводности и удельного электрического сопротивления сплава  $Ni_3V$ . Можно отметить, что качественно форма политерма для закаленного и отожженного образцов совпадают. Температурный ход зависимостей является типичным для переходных металлов. Различие носит количественный и достаточно заметный характер. В частности, для комнатной температуры отжиг снижает величину  $\rho$  вдвое. В окрестности температуры  $T_C = 1320$  К происходит фазовое превращение – вещество переходит в состояние твердого раствора. Данный переход не сопровождается гистерезисом свойств. В состоянии твердого раствора (выше температуры превращения) изученные свойства сплава для закаленного и отожженного образцов совпадают.

Для сплава  $Ni_2V$  ход политерма изменился радикально (рис. 2). В низкотемпературной области исследованного диапазона температуропроводность неотожженного образца обнаруживает заметный рост. Значение  $a$  неотожженного образца при 700 К оказывается примерно вдвое меньше, чем для отожженного образца.

Отжиг сплава происходит в окрестности температуры 1130 К. При дальнейшем нагреве свойства закаленных и отожженных образцов в пределах погрешности совпадают. В окрестности  $T_C = 1230$  К происходит превращение промежуточной фазы  $Ni_2V$  в состояние твердого раствора.

Удельное электросопротивление неотожженного образца  $Ni_2V$  при нагреве от комнатных температур до ~900 К практически не изменяется, имея высокое значение. Затем в интервале температур 900–1200 К политерма испыты-

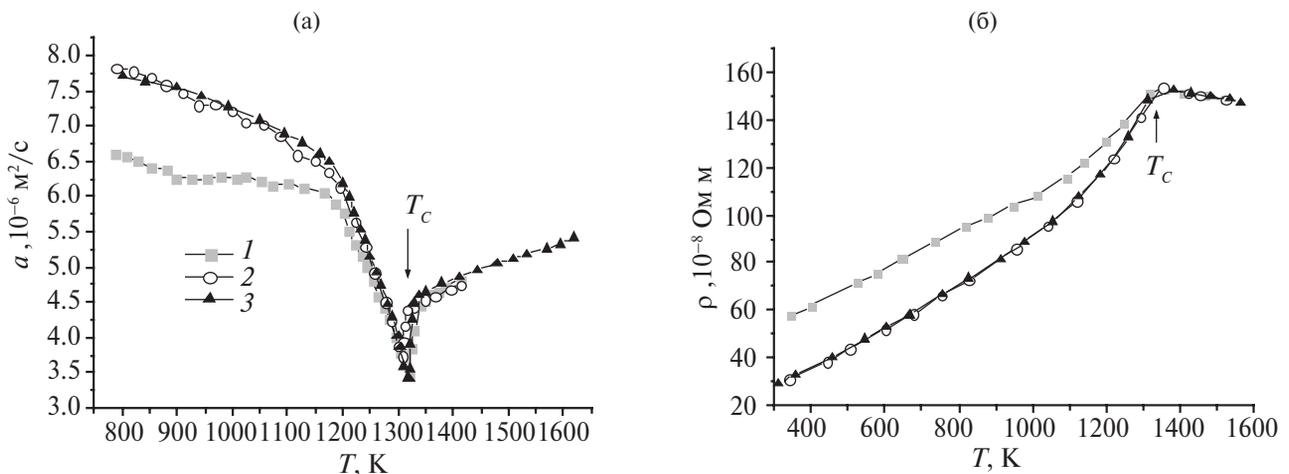


Рис. 1. Температуропроводность (а) и удельное электросопротивление (б) сплава  $Ni_3V$  (Ni–25 ат. % V): 1 – неотожженный образец, нагрев; 2 – охлаждение; 3 – отожженный образец, нагрев.

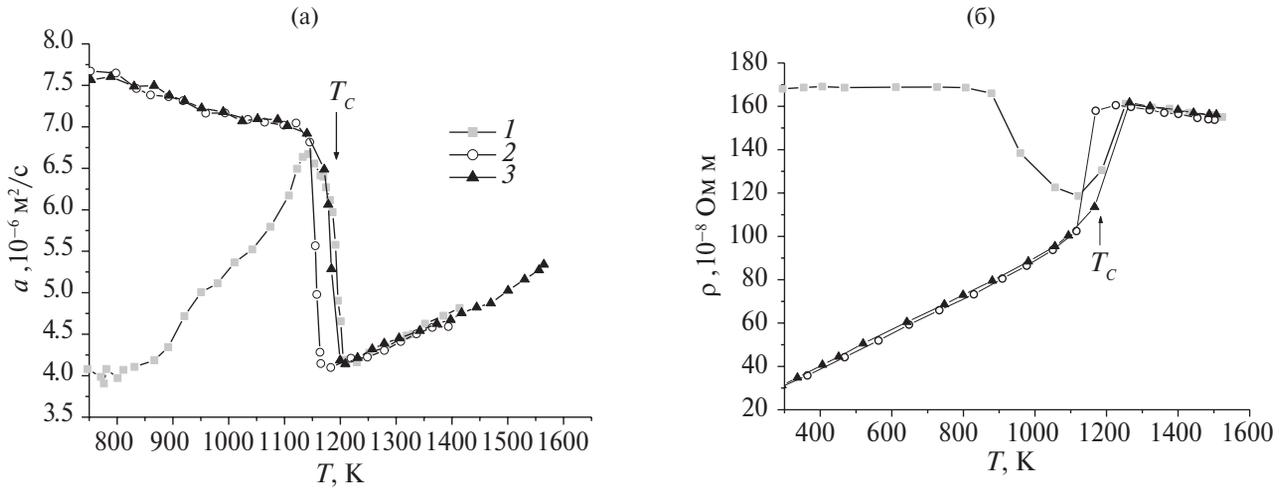


Рис. 2. Температуропроводность (а) и удельное электросопротивление (б) сплава  $\text{Ni}_2\text{V}$  (Ni–33 ат. % V): 1 – неотожженный образец, нагрев; 2 – охлаждение; 3 – отожженный образец, нагрев.

вает резкое снижению примерно на 30%, а далее происходит подъем практически до прежнего значения. При этом отжиг образца и дальнейший нагрев приводят к появлению иной зависимости: в высокотемпературной области  $\rho$  снижается (рис. 2б).

При комнатной температуре удельное электросопротивление неотожженного образца примерно в пять раз превышает  $\rho$  отожженного. Выше 1230 K происходит структурное превращение – сплав  $\text{Ni}_2\text{V}$  переходит в неупорядоченную фазу (твердый раствор). Превращение характеризуется гистерезисом примерно 30 K (рис. 2). Это свидетельствует о том, что данный переход является переходом первого рода [6].

Третья группа материалов, в свойствах которых заметны отжиговые эффекты, соответствует упорядоченной фазе  $\text{NiV}_3$ . Рассматриваемые ки-

нетические характеристики ее представлены на рис. 3. По мере нагрева в окрестности температуры 1200 K происходит фазовый переход в новое состояние, точная характеристика которого не установлена. При температурах выше 1500 K начинаются процессы предплавления. Поведение свойств данного вещества соответствует в целом поведению свойств переходных металлов, однако главной особенностью является то, что проводимость закаленного образца оказывается выше, чем отожженного.

### ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические свойства промежуточных фаз сплавов NiV обнаруживают ряд особенностей, часть из которых вписывается в общую теорию явлений переноса в переходных металлах [7–9],

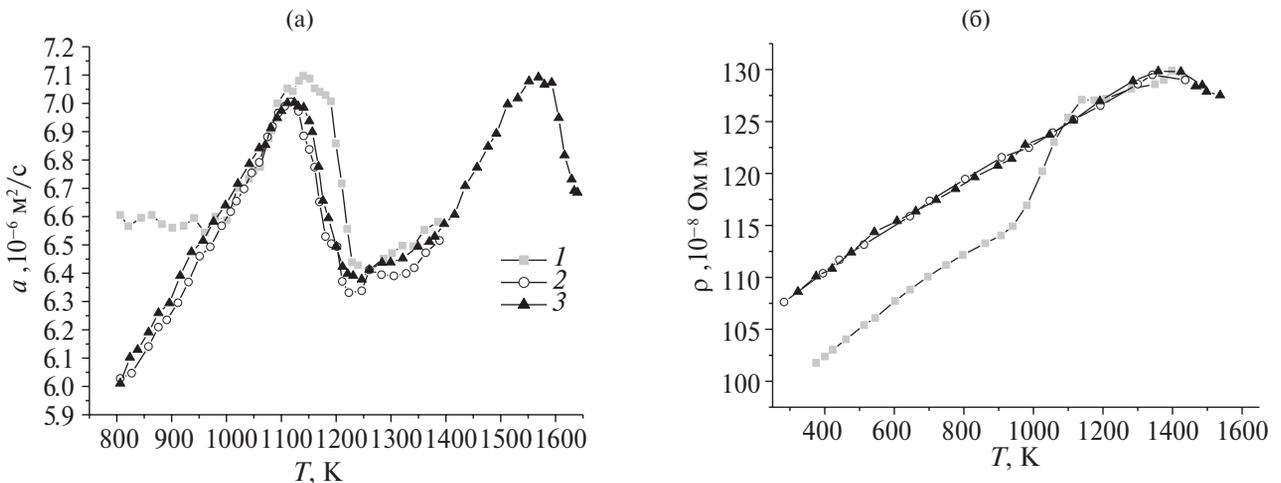


Рис. 3. Температуропроводность (а) и удельное электросопротивление (б) сплава  $\text{NiV}_3$  (Ni–76 ат. % V): 1 – неотожженный образец, нагрев; 2 – охлаждение; 3 – отожженный образец, нагрев.

а часть — нет. Прежде всего, отметим тот факт, что сопротивление закаленных образцов  $\text{Ni}_3\text{V}$  и  $\text{Ni}_2\text{V}$  оказывается больше, чем отожженных. В основном причина этого связана с высокотемпературным структурным беспорядком, отражающимся на энергетической структуре коллективизированных электронов [10]. Структура рассматриваемых фаз в отожженном состоянии достаточно сложна [2, 11–14]. Структурные деформации, возникающие при закалке, уменьшают длину свободного пробега носителей заряда и энергии, приводя к росту рассеяния.

Важно отметить, что при рассматриваемых температурах перенос заряда и энергии в данных сплавах осуществляется электронами. Действительно, опираясь на закон Видемана–Франца [7, 8], можно рассчитать электронную компоненту теплопроводности (рис. 4). При проведении расчетов, как и в работе [1], использовались данные о теплоемкости, полученные методом температурных волн (относительные величины) и методом дифференциального термического анализа (ДТА) на приборе «Netzsch STA 449 C Jupiter» (абсолютные значения для привязки результатов относительных измерений). Плотность сплава оценивалась расчетным путем по аддитивному правилу.

Как следует из рис. 4, вклад решетки невелик (не более 15%). Следовательно, структурный беспорядок увеличивает в основном рассеяние электронов. Рассматриваемые температуры превышают дебаевские [15], поэтому при анализе процессов рассеяния используются высокотемпературные приближения соответствующих моделей. Естественно, в данной ситуации целесообразно проводить анализ удельного электропроводности.

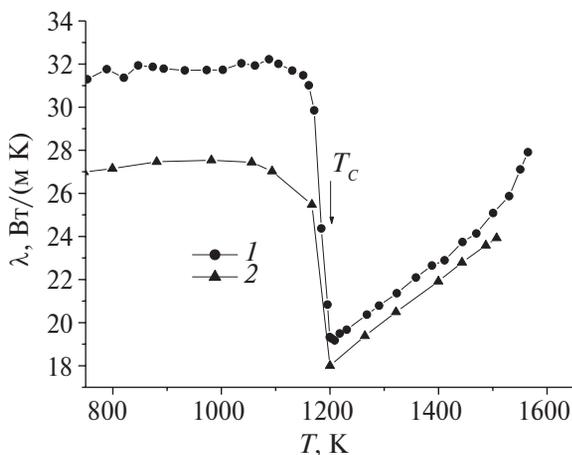


Рис. 4. Теплопроводность сплава  $\text{Ni}_3\text{V}$  ( $\text{Ni}$ –33 ат. %  $\text{V}$ ) неотожденного образца: 1 — общая теплопроводность, 2 — электронная компонента теплопроводности.

Электрическое сопротивление в рассматриваемых сплавах создается двумя механизмами рассеяния: примесным и фоновым. Примесное сопротивление обусловлено статическими дефектами, рассеяние на которых осуществляется упруго. Соответствующий вклад не зависит от температуры [7, 8].

Фоновое сопротивление имеет явную температурную зависимость [7, 8]. Теория и эксперимент показывают, что длина свободного пробега носителей уменьшается при нагреве, вследствие чего удельное электросопротивление при высоких температурах становится пропорционально температуре  $T$  [7].

Кроме того, в переходных металлах важный вклад в усиление рассеяния вносят процессы, при которых электроны из  $s$ -состояний попадают в  $d$ -состояния. За счет них возрастает величина сопротивления и изменяется вид температурной зависимости. Наиболее просто учесть эти процессы можно в модели Мотта [7, 10]. Аналитически роль данных процессов можно описать, если ввести множитель, увеличивающий сопротивление проводника в  $N_d(\eta)/N_s(\eta)$  раз, где  $N_d(\eta)$  и  $N_s(\eta)$  — плотности состояний  $d$ - и  $s$ -электронов при энергии, равной химическому потенциалу  $\eta$  [1, 7, 10]. Величины плотностей состояний зависят от многих факторов, в частности от температуры, изменения взаимного расстояния между структурными элементами вещества и др. Таким образом, в целом температурная зависимость фоновое сопротивление должна описываться соотношением

$$\rho \sim TN_d(\eta)/N_s(\eta).$$

Множитель  $N_d(\eta)/N_s(\eta)$  следует учитывать и при примесном рассеянии. Однако из-за того, что примесное рассеяние в чистых металлах мало, эту поправку обычно не рассматривают. В сплавах она может оказаться заметной.

Политермы  $\rho(T)$  для закаленного и отожженного сплавов  $\text{Ni}_3\text{V}$  имеют явную температурную зависимость (см. рис. 1б). Следовательно, основной причиной рассеяния электронов являются фононы. Характер взаимодействия носителей заряда и фононов в процессе разупорядочения (перехода в состояние твердого раствора) качественно остается прежним, параметры фоновое спектра при разупорядочении изменяются не сильно [16].

Роль примесного рассеяния сводится к тому, что к фоновому сопротивлению добавляется постоянный вклад, из-за чего политерма  $\rho(T)$  закаленного сплава смещается в область больших значений. При нагреве, начиная с температуры примерно 1000 К, происходит отжиг образца, и вклад от рассеяния на статических дефектах постепенно снижается до нуля (см. рис. 1).

Фононный вклад, тем не менее, является основным. Положительная (в целом) кривизна политерма объясняется возрастанием величины  $N_d(\eta)/N_s(\eta)$  при нагреве. Это свидетельствует о том, что уровень химического потенциала коллективизированных электронов приходится на минимум плотности состояния  $d$ -электронов [1], вследствие чего при нагревании отношение  $N_d(\eta)/N_s(\eta)$  увеличивается [10]. Удельное электросопротивление сплава при комнатных температурах невелико, что также является следствием того, что химический потенциал соответствует минимуму  $N_d(\eta)$ .

В состоянии твердого раствора в сплаве  $Ni_3V$  происходит снижение величины сопротивления при повышении температуры (рис. 16). Данное явление указывает на то, что разупорядочение существенно отражается на параметрах энергетического спектра электронов. Химический потенциал перестает соответствовать минимуму плотности состояний  $d$ -электронов. Анализ показывает [10], что в данной ситуации отношение  $N_d(\eta)/N_s(\eta)$  уменьшается с ростом температуры [17]. На значительные изменения плотности состояний при переходе порядок–беспорядок ( $T = 1320$  К) указывает и яркая аномалия температуропроводности (см. рис. 1а).

В отношении сплава  $Ni_2V$  ситуация оказывается иной (рис. 26). Она не соответствует общим представлениям о кинетических свойствах переходных металлов. Независимая от температуры величина удельного электросопротивления сплава свидетельствует о стабильности рассеяния. Величина  $\rho$  существенно превышает значения этого параметра для чистых  $Ni$  и  $V$ . Вид температурной зависимости позволяет сделать вывод о том, что фононный вклад не проявляет себя. Можно предположить, что структурный беспорядок в закаленном образце настолько уменьшил длину свободного пробега электронов, что колебания решетки не оказывают на нее влияния [7, 8, 18]. При повышении температуры по мере протекания отжига процессы структурный беспорядок снижается и постепенно «включается» фононный вклад. Вследствие этого  $\rho$  сначала уменьшается до значения, соответствующего отожженному образцу, а затем возрастает, как и в отожженном образце (рис. 26). В состоянии твердого раствора  $\rho$  снижается по той же причине, что и в сплаве  $Ni_3V$ .

В сплаве  $NiV_3$  рассеяние носителей заряда и энергии происходит под действием фононов, вследствие чего политермы имеют явные температурные зависимости (см. рис. 3). По мере нагрева при температуре примерно 1173 К происходит переход от фазы  $NiV_3$  к фазе, не получившей определенного обозначения [2, 11, 19]. Свойства

сплава в высокотемпературной фазе оказываются такими, что температуропроводность устанавливается на уровне  $(6.5-6.7) \times 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с. Данная величина соответствует значению в закаленном состоянии (см. рис. 3а). При дальнейшем нагреве происходит возрастание  $a$  и замедление роста  $\rho$  (см. рис. 3б). Процессы предплавления (выше 1550 К) приводят к снижению  $a$  и  $\rho$ .

Отмеченные обстоятельства позволяют считать, что плотность состояний тяжелых электронов в высокотемпературной фазе снижается по сравнению с фазой  $NiV_3$ . Процесс закаливания, происходящий достаточно быстро, фиксирует данное состояние, обеспечивая сравнительно высокую проводимость закаленного сплава. Особенности этого процесса требуют дальнейшего изучения.

Теперь исследуем влияние отжига на всю группу сплавов. Учитывая, что и тепловой и электрический перенос обеспечиваются в основном электронами, рассмотрим концентрационные зависимости удельного электросопротивления (рис. 5). Наиболее отчетливо влияние закаливания образцов проявляется вблизи комнатной температуры (300 К). В областях существования твердых растворов эффект закаливания не заметен. Следовательно, твердые растворы  $NiV$  закалке не подвержены.

В области существования  $\sigma$ -фазы (вблизи 67 ат. % V) эффект закаливания также не проявился. Возможно, это связано с большим структурным беспорядком, свойственным  $\sigma$ -фазе. Из-за этого процесс закалки оказался несущественным и не уменьшил длину свободного пробега носителей [8, 18]. Как показал эксперимент, удельное электросопротивление сплава  $Ni-62$  ат. % V аномально велико и имеет постоянное значение в интервале температур от ком-

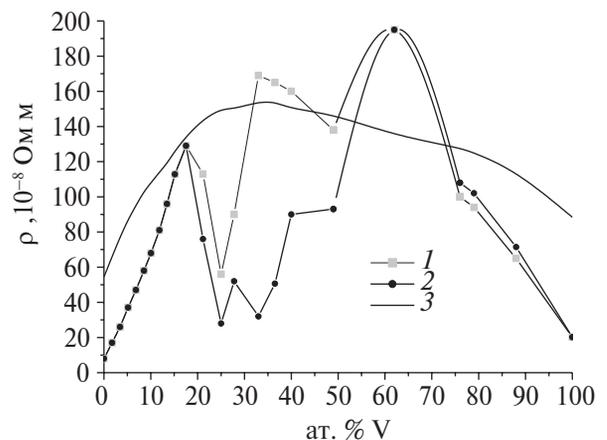


Рис. 5. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления сплавов системы  $NiV$ : 1 – неотожженные образцы, 300 К; 2 – отожженные образцы, 300 К; 3 – 1500 К.

натных до 1000 К [1]. Все это указывает на то, что причиной рассеяния электронов в данном сплаве являются не фононы, а статические дефекты.

Наиболее значительные отклонения свойств закаленных образцов от отожженных наблюдаются для концентраций, при которых образуются промежуточные фазы  $Ni_3V$ ,  $Ni_2V$  и  $NiV_3$ , рассмотренные выше.

Концентрационная зависимость удельного электросопротивления при 1500 К приобретает вид, характерный для твердых растворов [1, 7].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы закалки–отжига по-разному влияют на сплавы  $NiV$  различного состава. Твердые растворы и  $\sigma$ -фаза влиянию данных процессов не подвержены. Наиболее заметны изменения кинетических характеристик для сплавов  $Ni_2V$ , в меньшей степени – для сплавов  $Ni_3V$  и  $NiV_3$ . Проводимость сплавов обеспечивается электронным механизмом и ограничена рассеянием электронов на примесях (структурных неоднородностях) и фононах. Процесс закаливания образцов привел к тому, что в сплавах  $Ni_2V$  основным процессом, определяющим  $\rho$ , стало рассеяние на примесях. Этот же механизм рассеяния определяет и сопротивление  $\sigma$ -фазы. В остальных случаях основным является фононный механизм рассеяния электронов в закаленных и отожженных образцах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахтямов Э.Р., Горбатов В.И., Ивлиев А.Д., Полев В.Ф., Куриченко А.А. Высокотемпературные теплофизические свойства сплавов системы никель–ванадий в твердом состоянии // ТВТ. 2023. Т. 61. № 1. С. 42.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Спр. Т. 3. Кн. 1 / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
3. Ивлиев А.Д., Чернокутов М.Ю., Мешков В.В. Методика экспериментального определения электрического сопротивления металлических проводников в диапазоне температур от 300 К до 2000 К. ГСССД. Аттестат № 274. Деп. в ФГУП «ВНИИМС» 26.06. 2018. № 266–2018 кк.
4. 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 «СТАНДАРТИН-ФОРМ» 20.03.2013. № 902а–2013 кк.
5. Ивлиев А.Д. Метод температурных волн в теплофизических исследованиях // ТВТ. 2009. Т. 47. № 5. С. 771.
6. Уайт Р., Джейбелл Т. Дальний порядок в твердых телах. Перев. с англ. М.: Мир, 1982. 448 с.
7. Займан Дж. Электроны и фононы. Перев. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 488 с.
8. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. Перев. с англ. М.: Мир, 1979. 286 с.
9. 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.
10. Обухов А.Г., Волошинский А.Н. Кинетические явления в металлах и сплавах. Екатеринбург: Изд-во УрГУПС, 1998. 297 с.
11. 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.
12. Устиновщиков Ю.И. Диффузионные фазовые превращения в сплавах // УФН. 2014. Т. 184. № 7. С. 723.
13. Коновалов М.С. Упорядоченная фаза  $Ni_4V$  в сплаве Ni–25 at%V // Хим. физика и мезоскопия. 2011. Т. 13. № 3. С. 400.
14. Singh J.B., Sundararaman M., Mukhopadhyay P. Evolution and Thermal Stability of  $Ni_3V$  and  $Ni_2V$  Phases in a Ni–29 at % V Alloy // Metall. Mater. Trans. A. 1998. V. 29A. P. 1883.
15. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
16. Nagel L.J., Fultz B. Vibrational Entropy and Microstructural Effects on the Thermodynamics of Partially Disordered and Ordered  $Ni_3V$  // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. № 5. P. 2903.
17. Ахтямов Э.Р., Горбатов В.И., Полев В.Ф., Коршунов И.Г. Электросопротивление и термоЭДС сплавов  $Ni_{75}V_{25}$ ,  $Ni_{72}V_{28}$  и  $Ni_{67}V_{33}$  (ат. %) при высоких температурах // ФММ. 2017. Т. 118. № 6. С. 576.
18. Ивлиев А.Д. Передача тепла в твердых металлах при высоких температурах // Междун. теплофиз. школа (МТФШ-13) «Теплофизика и информационные технологии». Матер. 13-й Междун. теплофиз. школы. 17–20 окт. 2022. Душанбе, Таджикистан. Душанбе: ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2022. С. 185.
19. Smith J.F., Carlson O.N., Nash P.G. The Ni–V (Nickel–Vanadium) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 3. № 3. P. 342.