

УДК: 536; 541.11

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛЯ Ni_2B , $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$, $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$
ПО ДАННЫМ О КОМПОНЕНТАХ
© 2024 г. С. В. Терехов***

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Россия

**e-mail: svlter@yandex.ru*

Поступила в редакцию 21.11.2023

После доработки 05.04.2024

Принята к публикации 12.05.2024

Замена традиционных материалов аморфными сплавами и эксплуатация изделий из них определяются структурной, временной и температурной устойчивостью неупорядоченных сред. В частности, тепловая стабильность аморфного сплава напрямую зависит от его теплофизических характеристик. Поэтому в статье продемонстрированы применимость правила смешения компонентов и использование их данных по теплофизическим свойствам в кристаллическом состоянии для оценки аналогичных характеристик сплавов из групп металл – металлоид и переходный металл – переходный металл в аморфной фазе. Установлено, что для группы переходный металл – переходный металл оценка теплоемкости аморфных сплавов никеля дает лучшее приближение к экспериментально установленным величинам, чем для сплава из группы металл – металлоид. Причинами расхождения оценки и экспериментальных данных для сплава из группы металл-металлоид, возможно, являются ковалентность связи атомов, в отличие от металлической связи для сплавов из группы переходный металл – переходный металл, меньший размер атомов металлоида, их большая подвижность и влияние на измельчение зерен сплава. Расчетами подтверждено существование наблюдаемого при экспериментальных исследованиях эффекта наследования аморфным сплавом особенностей температурных зависимостей ряда теплофизических свойств компонентов.

Ключевые слова: аморфные сплавы никеля, теплоемкость, коэффициент теплового линейного расширения, теплопроводность, температуропроводность.

DOI: 10.31857/S0235010624040011

ВВЕДЕНИЕ

Современное промышленное производство новых материалов базируется на использовании ресурсо- и энергосберегающих технологий. Они позволяют получать дешевые по материальным затратам аналоги традиционных сплавов. К таким заменителям относятся, в частности, аморфные и кристаллические сплавы никеля Ni_2B , $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$, $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$, $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ и другие.

Зачастую при изготовлении изделий из твердых материалов решающими характеристиками являются теплопроводность λ , температуропроводность a , теплоемкость C_p и коэффициент линейного теплового расширения α . Поэтому получение сплавов никеля в аморфном состоянии (например, методом сверхскоростного охлаждения их расплавов) и замена ими традиционных материалов нуждаются в предварительном определении их теплофизических свойств. Знание этих характеристик позволит выбирать оптимальный состав аморфного сплава с требуемыми параметрами материала. Следует заметить, что способ получения (золь-гель метод, сверхбыстрая закалка и т.д.) системы с неупорядоченной структурой может влиять на теплофизические свойства.

В работах [1–3] приведены данные по теплофизическим свойствам компонентов вышеуказанных сплавов, по которым в научной литературе содержатся скудные данные. Так, в работах [4–7] в низкотемпературной области (до ~ 300 K) экспериментально исследованы теплоемкости сплавов Ni_2B [4], $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$ и $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ [5], $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ [6,7], а также сплавы никеля с цирконием при разных содержаниях последнего [8]. В работе [9] применение правила смешения компонентов позволило получить достаточно адекватную оценку (по крайней мере, в низкотемпературной области) теплоемкости сплава $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$.

В теориях растворов [10] и химических соединений для получения системы с заданным составом применяют правило смешения [11,12]: $A = n_1A_1 + n_2A_2$, $n_1 + n_2 = 1$, где n_i ($i = 1,2$) – массовые доли компонентов. Это правило применимо к любой физической величине, описывающей свойства раствора и его компонентов. Оно задает прямую линию на диаграмме свойство – состав при переходе от свойств одного чистого компонента к другому при изменении состава системы. Особо следует отметить установленный экспериментально [13–16] эффект наследования сплавами некоторых особенностей поведения температурных зависимостей теплофизических свойств компонентов.

Одной из важных теплофизических характеристик вещества является его теплоемкость. Поэтому на ее примере рассмотрим сглаживание рядом моделей экспериментальных данных по изменению теплоемкости материала от температуры при постоянном давлении. «Аппроксимацию экспериментальных данных проводят разными способами: с использованием комбинаций функций Дебая и Эйнштейна, с помощью сплайн-функций, полиномиальных зависимостей и др.» [17, с. 8]. Модели Эйнштейна, Дебая [18, 19] и их модификации [20–23] плохо описывают экспериментальные данные в области достаточно высоких температур. Эти модели утверждают выход кривой теплоемкости на предельную прямую закона Дюлонга – Пти $C_p(T) = 3R$ ($R = 8.314$ Дж/(моль·K)), а эксперимент демонстрирует увеличение теплоемкости [24, 25] с ростом температуры для многих металлов, оксидов, карбидов и других материалов. Это связано с тем, что указанные модели учитывают только электронную и решеточную составляющие теплоемкости и игнорируют присутствие в веществе подсистем квазичастиц [26]. Упорядочение в них может происходить с выделением тепла, что проявляется на графиках теплоемкости в виде скачков (структурные переходы), округлых (фазовые переходы I рода) или острых (фазовые переходы II рода) пиков и ям, а также их чередования (полиморфные превращения). Их описание невозможно в рамках электрон-фононных моделей.

Отсутствие фазовых переходов позволяет сглаживать экспериментальные данные аппроксимирующими степенными или полиномиальными функциями [27–29]. При их использовании возникают проблемы, связанные с отсутствием одной аппроксимирующей функции для диапазона от абсолютного нуля температуры до температуры плавления, со сшивкой функций в предельных точках температурных интервалов и так далее. Кроме того, такой подход также неадекватно описывает температурные зависимости теплоемкостей вещества при наличии фазовых переходов [27, 30].

Теоретические затруднения при расчете температурной зависимости теплоемкости материала были успешно преодолены в модели двухфазной локально-равновесной области [31]. На данный момент она является единственным построением, позволяющим рассчитывать теплоемкости веществ как при отсутствии фазовых переходов, так и при их наличии. Описанная ситуация с расчетом температурной зависимости теплоемкости затрагивает и другие теплофизические свойства вещества.

В этой связи целью данной работы является восполнение пробела по теоретическому исследованию сплавов Ni_2B , $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$, $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ хотя бы на основе оценочных расчетов при использовании массивов данных о компонентах [3] и правила их смешения [11, 12].

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛЯ

1. Теплофизические свойства бора.

Использование соотношений модели двухфазной локально-равновесной области [31] позволяет адекватно рассчитывать теплоемкости и коэффициенты линейного теплового расширения по формулам [9, 32, 33]:

$$C_p = k_1 T + k_2 x + k_3 T u, \quad (1)$$

$$\alpha \cdot 10^6 = q_1 T + q_2 y + q_3 T w, \quad (2)$$

где T – температура по шкале Кельвина, x и y – объемные доли новой фазы, определяемые по формулам:

$$x = \{1 - \text{th}[a_0(T_x / T - 1)]\} / 2, \quad (3)$$

$$y = \{1 - \text{th}[b_0(t_x / T - 1)]\} / 2, \quad (4)$$

$u = dx/dT$ ($w = dy/dT$) – первая производная от объемной доли x (y) по температуре.

Модель [31] представляет собой аппроксимацию реального вещества совокупностью двухфазных локальных областей, которые находятся в термодинамическом равновесии с ближайшим окружением. Сосуществование двух идеальных фаз с разными степенями порядка позволяет минимизировать энергию Гиббса по параметру порядка и получить формулу вида (3). Использование частных (при неизменном фазовом составе) и полных (при учете зависимости фазового состава от температуры) производных от энергии Гиббса по температуре приводят к формулам типа (1) для случаев локальной (базисной; первые два слагаемых в (1))

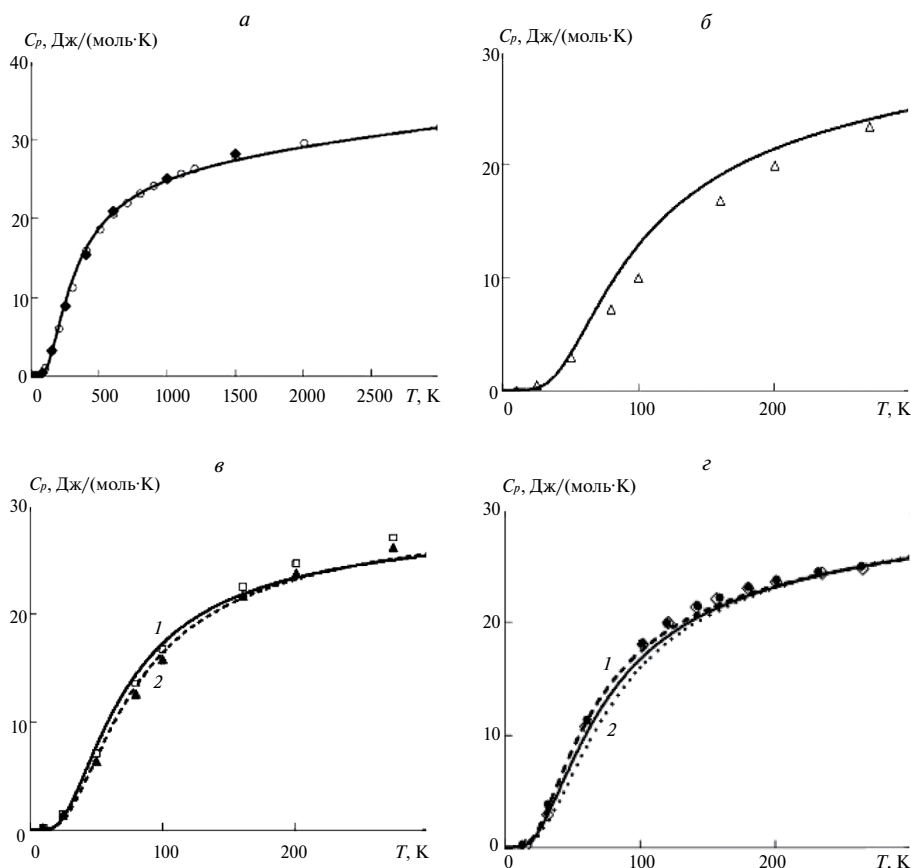


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости кристаллического бора В (а; о – данные [1], ◆ – [2]) и оценки (—) поведения теплоемкостей сплавов Ni_2B (б; Δ – [4]), $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$ (в; $\square$ – [5]), $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ (г; $\blacktriangle$ – [5]) и $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ [9] (г; • – аморфное состояние, $\diamond$ – кристаллическое состояние [6]; 1 – оценка теплоемкости интерметаллида NiZr_2 , 2 – оценка теплоемкости соединения Ni_2Zr) в низкотемпературной области.

и субстанциональной теплоемкостей соответственно. По формулам (1)–(4) были рассчитаны температурные зависимости теплоемкости и коэффициенты линейного теплового расширения никеля [3, 9] и бора.

Коэффициенты модели для кристаллического бора В вычислены при оптимальном согласовании теоретической кривой с экспериментальными данными: теплоемкость – $k_1 = 0.0017$, $k_2 = 40.4$, $k_3 = 0$ Дж/(моль·К), $a_0 = 0.4$, $T_x = 643$ К; коэффициент линейного теплового расширения – $q_1 = 0$ К⁻², $q_2 = 9.6$ К⁻¹, $q_3 = 0$ К⁻¹, $b_0 = 0.92$, $t_x = 7$ К. На рис. 1а показано изменение теплоемкости, а на рис. 2а – коэффициент линейного теплового расширения бора с повышением температуры. В табл. 1 приведены теплофизические свойства никеля Ni [3, 9] (данные по ниобию см. в [3]), а в таблице 2 – бора В.

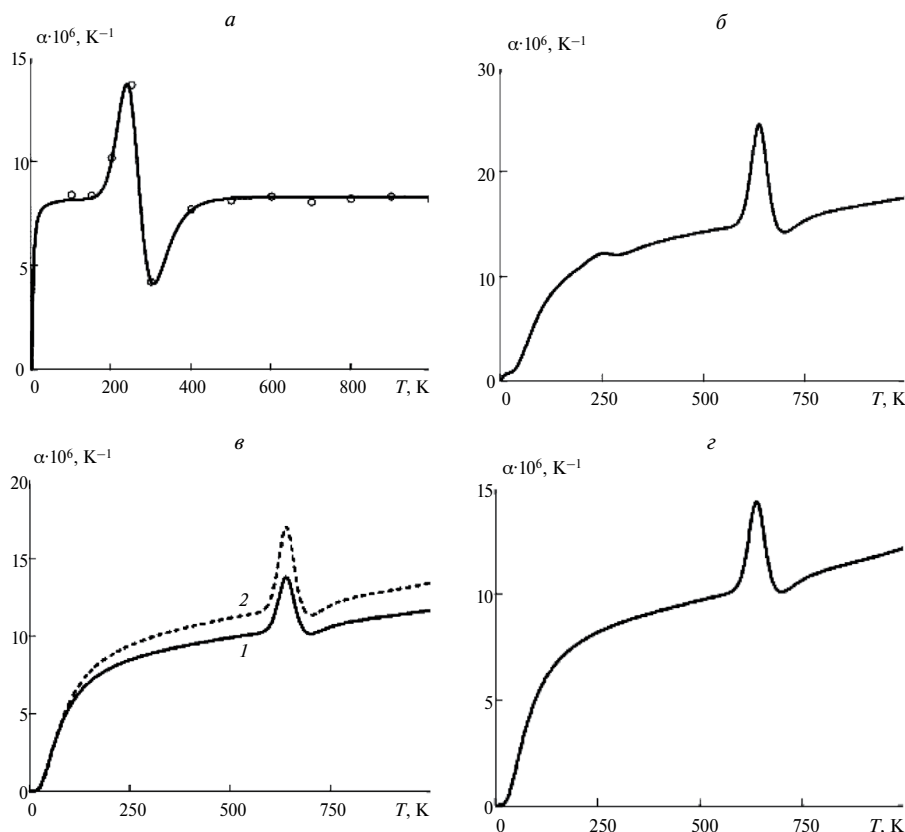


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения кристаллического бора В (а; $\circ$ – восстановленные по плотности бора [1] значения) и оценки (—) поведения коэффициентов линейного теплового расширения сплавов Ni_2B (б), $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$ (1), $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ (2) и $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ [9] (г).

2. Сплавы Ni_2B , $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$, $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$

Для определения теплофизических характеристик сплавов воспользуемся данными по аналогичным свойствам компонентов (теплофизические параметры металлов приведены в [3]) и правилом смешения [11, 12] никеля с бором и ниобием. Пусть свойства A_i ($i = 1, 2$) определяют аналогичное свойство A сплава и дают в него вклад, прямо пропорциональный их массовой доле n_i ($i = 1, 2$). Тогда, по правилу смешения (по формуле сплава Ni_2B : $n_1 = 0.916$, $n_2 = 0.084$; $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$: $n_1 = 0.332$, $n_2 = 0.668$; $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$: $n_1 = 0.508$, $n_2 = 0.492$),

$$A = n_1 A_1 + n_2 A_2. \quad (5)$$

Оценка теплофизических свойств аморфного сплава Ni_2B проводилась с использованием табл. 1 и 2 по соотношению (5), результаты вычислений для теплоемкости приведены на рис. 1б, а для коэффициента линейного теплового

Таблица 1. Теплофизические свойства никеля Ni

T , К	λ [16], Вт/(м·К)	c_p , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	ρ , г/моль	$a \cdot 10^6$, м ² /с	$a \cdot 10^6$ [16]	$a \cdot 10^6$ [1]
100	164 [1]	238	6.61	8944	77.01	–	78.9
200	107 [1]	387	11.04	8938	30.92	–	31.3
300	90.4	442	12.80	8908	22.95	22.9	22.9
400	79.7	482	13.91	8870	18.65	18.7	18.9
500	72.1	528	14.78	8829	15.46	15.6	15.5
600	63.3	593	17.14	8772	12.18	12.2	12.6
700	60.9	543	14.75	8752	12.81	13.3	14.3
800	64.3	544	16.75	8689	13.61	14.0	14.5
900	66.2	552	17.60	8633	13.89	14.1	14.6
1000	71.5	562	18.36	8576	14.84	14.8	14.9

Таблица 2. Теплофизические свойства бора В

T , К	λ [18, с. 24], Вт/(м·К)	c_p , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	ρ , г/моль	$a \cdot 10^6$, м ² /с	$a \cdot 10^6$ [18]
100	190.0	65.4	8.40	2342	1240.5	818
200	55.1	590	10.16	2337	40.0	42
300	27.0	1138	4.24	2331	10.2	11.2
400	16.8	1510	7.68	2325	4.8	5.7
500	12.5	1758	8.11	2319	3.1	3.7
600	10.6	1932	8.29	2313	2.4	2.8
700	9.81	2061	8.05	2307	2.1	2.4
800	9.6	2162	8.19	2302	1.93	2.1
900	9.69	2242	8.29	2296	1.88	2.0
1000	9.85	2310	8.17	2291	1.86	1.9

Таблица 3. Теплофизические свойства сплава Ni₂B

T , К	λ , Вт/(м·К)	c_p , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	ρ , г/моль	$a \cdot 10^6$, м ² /с
100	166.2	100	6.74	8390	198.1
200	102.6	166	10.95	8383	73.7
300	85.1	193	12.08	8355	52.8
400	74.4	213	13.38	8321	42.0
500	67.1	234	14.23	8282	34.6
600	58.9	262	16.39	8229	27.3
700	56.6	242	14.21	8211	28.5
800	59.7	243	16.04	8152	30.1
900	61.5	247	16.82	8101	30.7
1000	66.3	252	17.51	8048	32.7

Таблица 4. Теплофизические свойства сплава $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$

T, K	$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	$c_p, \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\rho, \text{г/моль}$	$a \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$
100	87.2	228	5.47	8711	43.9
200	68.9	323	7.94	8702	24.5
300	65.8	356	8.89	8681	21.3
400	63.3	377	9.48	8656	19.4
500	62.1	399	9.93	8629	18.0
600	59.7	399	10.85	8596	17.4
700	59.4	409	10.18	8576	16.9
800	61.1	411	10.96	8540	17.4
900	62.6	417	11.35	8506	17.6
1000	65.3	424	11.71	8472	18.2

Таблица 5. Теплофизические свойства сплава $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$

T, K	$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	$c_p, \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\rho, \text{г/моль}$	$a \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$
100	107.4	210	5.77	8772	58.3
200	79.0	297	8.76	8764	30.4
300	72.2	328	9.92	8741	25.2
400	67.6	347	10.64	8713	22.4
500	64.7	368	11.21	8682	20.3
600	60.6	368	12.51	8643	19.1
700	59.8	377	11.39	8622	18.4
800	61.9	379	12.49	8579	19.0
900	63.5	384	13.00	8540	19.4
1000	66.9	391	13.46	8499	20.1

расширения – на рис. 2б (Табл. 3). В работе [3] расчет для никеля проводился с использованием экспериментальных данных [34, 35], практически совпадающими с результатами, приведенными в базах [36] и [37]. Коэффициент теплового линейного расширения бора был восстановлен по данным его плотности [1]. Полученные числовые значения теплофизических характеристик неплохо согласуются с литературными данными [1, 34, 38], в том числе по температуропроводности a , показанными в тех же таблицах. Оценки аналогичных величин аморфного сплава Ni_2V отображены в таблице 3. Цифровой материал показывает, что по ряду теплофизических свойств Ni_2V соответствует тепловому поведению никеля, за исключением температуропроводности. Она превышает такие же значения для компонентов в несколько раз, это указывает на высокую подвижность атомов в сплаве.

Известные значения теплопроводности λ при различных температурах позволяют вычислить температуропроводность a сплава при этих температурах согласно соотношению (см., например, [38, с. 58]):

$$a = \lambda / (c_p \cdot \rho), \quad (6)$$

где $c_p = C_p/m_a$ (Дж/(кг·К)) — изобарная удельная теплоемкость, m_a (10^{-3} кг/моль) — атомная (молекулярная) масса металла (сплава), ρ (кг/м³) — плотность. Вычисления температуропроводности a сплавов по формуле (6) сведены для сплавов в таблицы 3–5.

Рис. 1 и 2 показывают, что используемая модель достаточно хорошо описывает температурные зависимости теплоемкости (рис. 1а) и коэффициента линейного теплового расширения (рис. 2а) металлоида. Отклонения теоретической оценки для теплоемкости аморфного сплава Ni₂B (рис. 1б) от экспериментальных значений, по-видимому, связаны с ковалентным типом связи атомов металла и металлоида [40, с. 1074] в сплаве и с резким различием в массах атомов [4], их, например, металлических радиусах (B – 0.098 нм, Ni – 0.124 нм [41, с. 20]) и подвижностях, а также со склонностью атомов бора к измельчению зерен сплава, т.е. к возрастанию поверхностной энергии сплава. Отметим, что рис.1г и рис.2г позаимствованы из [9] как пример аморфного сплава переходный металл – металл.

В остальных аморфных сплавах (рис.1в, г) связи между атомами принадлежат к металлическому типу, что способствует лучшей оценке характеристик сплавов. Подвижности атомов в аморфных сплавах Ni₄₄Nb₅₆, Ni₆₂Nb₃₈ и Ni_{0.333}Zr_{0.667} на порядок ниже, чем в аморфном сплаве Ni₂B [40]. При нагреве никель-ниобиевого сплава происходит переход из аморфного состояния в кристаллическое, при этом экспериментально наблюдают три экзотермических пика, что указывает на протекание структурных превращений [39, 40]. На рис. 1в видно, что оценочная линия теплоемкости сплава Ni₄₄Nb₅₆ лежит выше линии теплоемкости аморфного сплава Ni₆₂Nb₃₈, что подтверждается данными [5]. На рис. 1г оценка теплоемкости сплава Ni_{0.333}Zr_{0.667} лежит между оценками теплоемкостей соединения Ni₂Zr и интерметаллида NiZr₂, т.е. увеличение содержания никеля приводит к снижению теплоемкости сплава системы Ni–Zr. Таким образом, рис.1 демонстрирует применимость предлагаемого подхода (в сочетании с экспериментальными данными) для проведения предварительного анализа теплофизических свойств нового аморфного сплава, по крайней мере, его теплоемкости при разных температурах.

Рис. 2б–г, с учетом данных по никелю [3], указывает на возможность наследования аморфными сплавами его свойств в области температур 600–700 К. В этой области (при температуре 633 К) в никеле происходит магнитный фазовый переход. Наличие этого пика на температурных зависимостях коэффициентов линейного теплового расширения аморфных сплавов необязательно ввиду различий их химических составов и требует экспериментальной проверки, так как до него возможен переход из аморфного состояния в кристаллическое. Отметим, что, в отличие от теплоемкости, линейное тепловое расширение у сплава Ni₆₂Nb₃₈ выше, чем у сплава Ni₄₄Nb₅₆ (рис. 2в).

Подобные расчеты были проведены также для других теплофизических свойств аморфных сплавов Ni₄₄Nb₅₆ и Ni₆₂Nb₃₈, вычисленные величины указаны в таблицах 4 и 5 соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты дополняют имеющиеся экспериментальные данные по теплофизическим характеристикам исследованных аморфных сплавов на основе

никеля. Они не только восполняют пробелы в информации на экспериментально не исследованных температурных интервалах, но и позволяют получить новые данные о тепловых свойствах систем никель–бор и никель–ниобий. Использование правила смешения компонентов для прогностического расчета соответствующих величин сплавов обусловлено получением систем с заданным составом и изменением их теплофизических свойств от значений величин для первого компонента к значениям второго компонента в зависимости от характеристики сплава (концентрации атомов, объемной доли фазы, массового состава сплава и т.д.).

Оценочные вычисления температурных зависимостей тепловых свойств сплавов с использованием соотношений модели двухфазной локально-равновесной области показали лучшее согласие с экспериментальными данными для сплавов никель — ниобий, чем для системы никель — бор. Это связано с ковалентным типом связи между атомами никеля и бора, малым размером атомов бора, их высокой подвижностью и влиянием на размер зерен сплава. Для сплавов никеля с ниобием металлическая связь между разнородными атомами и их более слабая подвижность способствуют лучшей оценке теплофизических величин. В процессе проведения вычислений подтверждено существование экспериментально обнаруженного эффекта наследования сплавами некоторых особенностей теплового поведения компонентов.

Таким образом, прогнозирование теплофизических и других свойств разрабатываемого сплава позволяет не только сэкономить ресурсы исходных материалов, но и снизить энергозатратность производства аморфных сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелудяк Ю.Е., Кашпоров Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. М.: НПО «Информация и технико-экономические исследования», 1992.
2. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.
3. Терехов С.В. Тепловые свойства металлов.: Справочник. Донецк: ДонФТИ им. А.А. Галкина. 2023.
4. Панова Г.Х., Хлопкин М.Н., Черноплеков Н.А., Шиков А.А. Влияние аморфизации на электронную и колебательную теплоемкость сплава Ni_2B // Физика твердого тела. 2002. **44**. № 7. С. 1168–1173.
5. Панова Г.Х., Сырых Г.Ф., Хлопкин М.Н., Шиков А.А. Колебательные и электронные свойства аморфных систем $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$, $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ и $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ (из измерений теплоемкости) // Физика твердого тела. 2003. **45**. № 4. С. 577–581.
6. Гавричев К.С., Горбунов В.Е., Шарпатая Г.А. и др. Термодинамические свойства сплава $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ в аморфном и кристаллическом состояниях // Неорганические материалы. 2004. **40**. № 6. С. 703–708.
7. Гавричев К.С., Голушина Л.Н., Горбунов В.Е. и др. Теплоемкость и абсолютная энтропия сплавов Ni–Zr // Доклады Академии наук. 2003. **393**. № 5. С. 639–643.
8. Smith J.F., Jiang Q., Lück R., Predel B. The heat capacities of solid Ni–Zr alloys and their relationship to the glass transition // Journal of Phase Equilibria. 1991. **12**. № 5. Р. 538–545.
9. Терехов С.В. Прогнозирование теплофизического поведения аморфных сплавов $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ и $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ по свойствам металлов // Расплавы. 2023. № 5. С. 479–490.

10. Герасимов Я.И., Гейдерих В.А. Термодинамика растворов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980.
11. Kontogeorgis G., Folas G. Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories. Wiley. 2010.
12. Кингери У.Д. Введение в керамику. М.: Стройиздат, 1967.
13. Попель П.С., Сидоров В.Е., Бродова И.Г. и др. Влияние термической обработки исходного расплава на структуру и свойства кристаллических слитков или отливок // Расплавы. 2020. № 1. С. 3–36.
14. Попель П.С., Сидоров В.Е., Кальво-Дальборг М. и др. Влияние термической обработки жидкого сплава на его свойства в расплавленном состоянии и после аморфизации // Расплавы. 2020. № 3. С. 223–245.
15. Бельтюков А.Л., Русанов Б.А., Ягодин Д.А. и др. Релаксация в аморфизирующемся расплаве Al–La // Расплавы. 2022. № 5. С. 485–493.
16. Русанов Б.А., Сидоров В.Е., Петрова С.А. и др. Влияние редкоземельных металлов на плотность сплава Co–Fe–Si–B–Nb в кристаллическом и жидком состояниях // Расплавы. 2021. № 4. С. 432–440.
17. Успенская И.А., Дружинина А.И., Жирякова М.В. и др. Задачи практикума по физической химии. Расчет термодинамических функций по результатам измерений теплоемкости методом адиабатической вакуумной калориметрии. М.: МГУ, 2019.
18. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. М.: Высшая школа, 2000.
19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Физматлит, 2002.
20. Рехвиашвили С.Ш. К вопросу о теплоемкости нанокристаллических веществ // Письма в ЖТФ. 2004. **30**. № 22. С. 65–69.
21. Кузнецов В.М., Хромов В.И. Фрактальное представление теории Дебая для исследования теплоемкости макро- и наноструктур // ЖТФ. 2008. **78**. № 11. С. 11–16.
22. Алиев И.Н., Резник С.В., Юрченко С.О. О фрактонной модели тепловых свойств наноструктур // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2008. № 4. С. 54–61.
23. Рехвиашвили С.Ш. Теплоемкость твердых тел фрактальной структуры с учетом ангармонизма колебаний атомов // ЖТФ. 2008. **78**. № 12. С. 54–58.
24. Dorogokupets P.I., Sokolova T.S., Danilov B.S., Litasov K.D. Near-absolute equations of state of diamond, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, and W for quasi-hydrostatic conditions // Geodyn. & Tectonophys. 2012. **3**. № 2. P. 129–166.
25. Gamsjäger H., Bugajski J., Gajda T. et al. Errata for the 2005 review on the chemical thermodynamics of nickel. In: Mompean F.J., Illemassune M. (Eds.) Chemical Thermodynamics. Vol. 6. Nuclear Energy Agency Data Bank, Organisation for Economic Cooperation and Development. The Netherlands. Amsterdam: Elsevier. 2005.
26. Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. М.: Физматлит. 2005.
27. Ходаковский И.Л. О новых полуэмпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объемного коэффициента термического расширения минералов // Вестник ОНЗ РАН. 2012. **4**. NZ9001.
28. Saunders N., Miodownik A.P. CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide, V. 1. Pergamon: Elsevier Science Ltd. 1998.
29. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B. Computational Thermodynamics: The Calphad Method. Cambridge: Cambridge University Press. 2007.
30. Гилев С.Д. Малопараметрическое уравнение состояния алюминия // Теплофизика высоких температур. 2020. **58**. № 2. С. 179–187.
31. Терехов С.В. Термодинамическая модель размытого фазового перехода в металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ // Физика и техника высоких давлений. 2018. **28**. № 1. С. 54–61.

32. Терехов С.В. Тепловые свойства вещества // Физика и техника высоких давлений. 2022. **32**. № 3. С. 21–34.
33. Терехов С.В. Расчет базисной линии теплоемкости вещества в модели двухфазной области при отсутствии фазовых и других переходов // Неорганические материалы. 2023. **59**. № 4. С. 468–472.
34. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия. 1989.
35. Новицкий Л.А., Кожевников И.Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник. М.: Машиностроение. 1975.
36. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. ChemNet (Россия). Доступ: <https://www.chem.msu.su/Zn/> (дата обращения 27.06.2024).
37. NIST-JANAF Thermochemical Tables. NIST Standard Reference Database 13. Available at: <https://janaf.nist.gov/> (accessed 27.06.2024). <https://doi.org/10.18434/T42S31>.
38. Пелецкий В.Э., Чеховской В.Я., Бельская Э.А. и др. Теплофизические свойства титана и его сплавов: Справочник. М.: Металлургия. 1985.
39. Спивак Л.В. Калориметрические эффекты при кристаллизации аморфного сплава $Nb_{60}Ni_{40}$ // Вестник Пермского университета. 2015. № 1(29). С. 60–64.
40. Спивак Л.В., Щепина Н.Е. Калориметрические эффекты при структурно-фазовых превращениях в металлах и сплавах // Физика металлов и металловедение. 2020. **121**. № 10. С. 1059–1087.
41. Стась Н.Ф. Справочник для изучающих общую и неорганическую химию. Ротапринт. Томск: ТПУ. 1998.

PREDICTION OF THE THERMAL-PHYSICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS NICKEL ALLOYS Ni_2B , $Ni_{44}Nb_{56}$, $Ni_{62}Nb_{38}$ ACCORDING TO COMPONENT DATA

S. V. Terekhov

Donetsk Institute of Physics and Technology A.A. Galkina, Donetsk, Russia
**e-mail: svlter@yandex.ru*

The replacement of traditional materials with amorphous alloys and the operation of products made from them are determined by the structural, temporal and temperature stability of disordered environments. In particular, the thermal stability of an amorphous alloy directly depends on its thermophysical characteristics. Therefore, the article demonstrates the applicability of the rule of mixing components and the use of their data on thermophysical properties in the crystalline state to evaluate similar characteristics of alloys from the metal – metalloid and transition metal – transition metal groups in the amorphous phase. It has been established that for the transition metal – transition metal group, the assessment of the heat capacity of amorphous nickel alloys gives a better approximation to the experimentally established values than for an alloy from the metal – metalloid group. The reasons for the discrepancy between the assessment and experimental data for an alloy from the metal – metalloid group are possibly the covalency of the atomic bonds in contrast to the metallic bond for alloys from the transition metal – transition metal group, the smaller size of the metalloid atoms, its greater mobility and the effect on the refinement of alloy grains. The possibility of an amorphous alloy inheriting some properties of one of the components is indicated, which requires experimental verification.

Keywords: amorphous nickel alloys, heat capacity, linear thermal expansion coefficient, thermal conductivity, thermal diffusivity.

REFERENCES

1. Sheludyak Yu.Ye., Kashporov L.Ya., Malinin L.A., Tsalkov V.N. Teplofizicheskiye svoystva komponentov goryuchikh sistem [Thermophysical properties of components of combustible systems]. Moscow: NPO «Informatsiya i tekhniko-ekonomicheskkiye issledovaniya». 1992. [In Russian].
2. Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskiy A.M. i dr. Fizicheskiye velichiny [Physical quantities]: Spravochnik. Moscow: Energoatomizdat. 1991. [In Russian].
3. Terekhov S.V. Teplovyye svoystva metallov [Thermal properties of metals]. Spravochnik. Donetsk: DonFTI im. A.A. Galkina. 2023. [In Russian].
4. Panova G.Kh., Khlopkin M.N., Chernoplekov N.A., Shikov A.A. Vliyaniye amorfizatsii na elektronnyy i kolebatel'nyy teployemkost' splava Ni_2B [The influence of amorphization on the electronic and vibrational heat capacity of the Ni_2B alloy] // Fizika tverdogo tela. 2002. **44**. № 7. P. 1168–1173. [In Russian].
5. Panova G.Kh., Syrykh G.F., Khlopkin M.N., Shikov A.A. Kolebatel'nyye i elektronnyye svoystva amorfnnykh sistem $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$, $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ i $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ (iz izmereniy teployemkosti) [Vibrational and electronic properties of amorphous systems $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$, $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ and $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ (from heat capacity measurements)] // Fizika tverdogo tela. 2003. **45**. № 4. P. 577–581. [In Russian].
6. Gavrichev K.S., Gorbunov V.E., Sharpataya G.A. i dr. Termodinamicheskie svoystva splava $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ v amorfnom i kristallicheskom sostoyaniyah [Thermodynamic properties of the $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ alloy in amorphous and crystalline states] // Neorganicheskie materialy. 2004. **40**. № 6. P. 703–708. [In Russian].
7. Gavrichev K.S., Golushina L.N., Gorbunov V.E. i dr. Teploemkost' i absolyutnaya entropiya splavov Ni–Zr [Heat capacity and absolute entropy of Ni–Zr alloys] // Doklady Akademii nauk. 2003. **393**. № 5. P. 639–643. [In Russian].
8. Smith J.F., Jiang Q., Lück R., Predel B. The heat capacities of solid Ni–Zr alloys and their relationship to the glass transition // Journal of Phase Equilibria. 1991. **12**. № 5. P. 538–545.
9. Terekhov S.V. Prognozirovaniye teplofizicheskogo povedeniya amorfnnykh splavov $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ i $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ po svoystvam metallov [Prediction of the thermophysical behavior of amorphous alloys $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ and $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ based on the properties of metals] // Rasplavy (Melts). 2023. № 5. P. 479–490. [In Russian].
10. Gerasimov Ya.I., Gejderih V.A. Termodinamika rastvorov [Thermodynamics of solutions]. Moscow: Izd-vo Mosk. un-ta. 1980. [In Russian].
11. Kontogeorgis G., Folas G. Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories. Wiley. 2010.
12. Kingeri W.D. Vvedeniye v keramiku [Introduction to ceramics]. Moscow: Stroyizdat. 1967. [In Russian].
13. Popel P.S., Sidorov V.E., Brodova I.G. i dr. Vliyanie termicheskoy obrabotki isxodnogo rasplava na strukturu i svoystva kristallicheskikh slitkov ili otlivok [Effect of heat treatment of the initial melt on the structure and properties of crystalline ingots or castings] // Rasplavy (Melts). 2020. № 1. P. 3–36. [In Russian].
14. Popel P.S., Sidorov V.E., Kal'vo-Dal'borg M. i dr. Vliyanie termicheskoy obrabotki zhidkogo splava na ego svoystva v rasplavennom sostoyanii i posle amorfizatsii [Effect of heat treatment of liquid alloy on its properties in the molten state and after amorphization] // Rasplavy (Melts). 2020. № 3. P. 223–245. [In Russian].

15. Bel'tyukov A.L., Rusanov B.A., Yagodin D.A. i dr. Relaksaciya v amorfiziruyushhemsya rasplave Al–La [Relaxation in the amorphizing Al–La melt] // *Raspavy (Melts)*. 2022. № 5. P. 485–493. [In Russian].
16. Rusanov B.A., Sidorov V.E., Petrova S.A. i dr. Vliyaniye redkozemel'ny'kh metallov na plotnost' splava Co–Fe–Si–B–Nb v kristallicheskom i zhidkom sostoyaniyakh [Influence of rare earth metals on the density of Co–Fe–Si–B–Nb alloy in crystalline and liquid states] // *Raspavy (Melts)*. 2021. № 4. P. 432–440. [In Russian].
17. Uspenskaya I.A., Druzhinina A.I., Zhiryakova M.V. i dr. Zadachi praktikuma po fizicheskoy khimii. Raschet termodinamicheskikh funktsiy po rezul'tatam izmereniy teploemkosti metodom adiabaticheskoy vakuumnoy kalorimetrii [Objectives of the workshop in physical chemistry. Calculation of thermodynamic functions based on the results of heat capacity measurements by the method of adiabatic vacuum calorimetry]. Moscow: MGU. 2019. [In Russian].
18. Pavlov P.V., Khokhlov A.F. Fizika tverdogo tela. [Solid State Physics]. Moscow: Vysshaya shkola. 2000. [In Russian].
19. Landau L.D., Lifshits E.M. Statisticheskaya fizika. [Statistical physics]. Moscow: Fizmatlit. 2002. [In Russian].
20. Rexviashvili S. Sh. K voprosu o teploemkosti nanokristallicheskikh veshchestv [To the question of heat capacity of nanocrystalline substances] // *Technical Physics Letters*. 2004. **30**. № 22. P. 65–69. [In Russian].
21. Kuznecov V.M., Khromov V.I. Fraktal'noye predstavleniye teorii Debaya dlya issledovaniya teploemkosti makro- i nanostruktur [Fractal representation of Debye theory for the study of heat capacity of macro- and nanostructures] // *Technical Physics*. 2008. **78**. № 11. P. 11–16. [In Russian].
22. Aliev I.N., Reznik S.V., Yurchenko S.O. O fraktonnoy modeli teplovyykh svoystv nanostruktur [On fraction model of thermal properties of nanostructures] // *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser. Estestvennye nauki*. 2008. № 4. P. 54–61. [In Russian].
23. Rexviashvili S. Sh. Teploemkost' tverdykh tel fraktal'noy struktury s uchetom angarmonizma kolebaniy atomov [Heat capacity of solids of fractal structure taking into account anharmonicity of atomic vibrations] // *Technical Physics*. 2008. **78**. № 12. P. 54–58. [In Russian].
24. Dorogokupets P.I., Sokolova T.S., Danilov B.S., Litasov K.D. Near-absolute equations of state of diamond, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, and W for quasi-hydrostatic conditions // *Geodyn. & Tectonophys.* 2012. **3**. № 2. P. 129–166.
25. Gamsjäger H., Bugajski J., Gajda T. et al. Errata for the 2005 review on the chemical thermodynamics of nickel. In: Mompean F.J., Illemassune M. (Eds.) *Chemical Thermodynamics*. Vol. 6. Nuclear Energy Agency Data Bank. The Netherlands. Amsterdam: Elsevier. 2005.
26. Brandt N.B., Kul'bachinskij V.A. Kvazichasticy v fizike kondensirovannogo sostoyaniya. [Quasiparticles in condensed matter physics]. Moscow: Fizmatlit. 2005. [In Russian].
27. Khodakovskij I.L. O novykh poluempiricheskikh uravneniyakh temperaturnoy zavisimosti teploemkosti i ob'emnogo koeffitsienta termicheskogo rasshireniya mineralov [About new semi-empirical equations of temperature dependence of heat capacity and volume coefficient of thermal expansion of minerals] // *Vestnik ONZ RAN*. 2012. **4**. NZ9001. [In Russian].
28. Saunders N., Miodownik A.P. CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide, V. 1. Pergamon: Elsevier Science Ltd, 1998.
29. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B. Computational thermodynamics: The Calphad method. Cambridge: Cambridge university press the Edinburgh building. 2007.
30. Gilev S.D. Maloparametricheskoye uravneniye sostoyaniya alyuminiya [Small-parameter equation of state of aluminum] // *High Temperature*. 2020. **58**. № 2. C. 179–187.
31. Terekhov S.V. Termodinamicheskaya model' razmytogo fazovogo perekhoda v metallicheskom stekle $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$. [Thermodynamic model of a diffuse phase transition in metallic glass $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$] // *Fizika i tekhnika vysokikh davleniy*. 2018. **28**. № 1. P. 54–61. [In Russian].

32. Terekhov S.V. Teplovye svojstva veshchestva [Thermal properties of matter] // Fizika i tekhnika vysokih davlenij. 2022. **32**. № 3. P. 21–34. [In Russian].
33. Terekhov S.V. Raschet bazisnoj linii teploemkosti veshchestva v modeli dvuhfaznoj oblasti pri otsutstvii fazovyh i drugih perekhodov. [Calculation of the base line of the heat capacity of a substance in the model of a two-phase region in the absence of phase and other transitions] // Neorganicheskie materialy. 2023. **59**. № 4. P. 468–472. [In Russian].
34. Zinov'ev V.E. Teplofizicheskie svojstva metallov pri vysokih temperaturah. [Thermophysical properties of metals at high temperatures] Moscow: Metallurgiya. 1989. [In Russian].
35. Novickij L.A., Kozhevnikov I.G. Teplofizicheskie svojstva materialov pri nizkih temperaturah. Spravochnik. [Thermophysical properties of materials at low temperatures. Directory]. Moscow: Mashinostroenie. 1975. [In Russian].
36. Termodinamicheskie svojstva individual'nykh veshchestv [Thermodynamic properties of individual substances] ChemNet (Russia). Available at: <https://www.chem.msu.su/Zn/> (accessed 27.06.2024).
37. NIST-JANAF Thermochemical Tables. NIST Standard Reference Database 13. Available at: <https://janaf.nist.gov/> (accessed 27.06.2024). <https://doi.org/10.18434/T42S31>.
38. Peleckij V.E., Chehovskoj V. Ya., Bel'skaya E.A. i dr. Teplofizicheskie svojstva titana i ego splavov. Spravochnik. [Thermophysical properties of titanium and its alloys. Directory] / Moscow: Metallurgiya. 1985. [In Russian].
39. Spivak L.V. Kalorimetricheskie efekty pri kristallizacii amorfnogo splava $Nb_{60}Ni_{40}$. [Calorimetric effects during crystallization of the amorphous alloy $Nb_{60}Ni_{40}$] // Vestnik Permskogo universiteta. 2015. № 1(29). P. 60–64. [In Russian].
40. Spivak L.V., Shchepina N.E. Kalorimetricheskie efekty pri strukturno-fazovyh prevrashcheniyah v metallah i splavah [Calorimetric effects during structural-phase transformations in metals and alloys] // Fizika metallov i metallovedenie. 2020. **121**. № 10. P. 1059–1087. [In Russian].
41. Stas' N.F. Spravochnik dlya izuchayushchih obshchuyu i neorganicheskuyu himiyu. [Handbook for students of general and inorganic chemistry] Rotaprint. Tomsk: TPU. 1998. [In Russian].