

A
Т 163

На правах рукописи

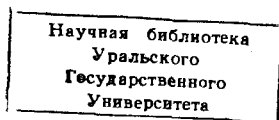
ТАЛУЦ Сергей Германович

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ
ЖЕЛЕЗА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Специальность 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника



Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук



Екатеринбург, 2001

Работа выполнена в Уральской государственной горно-геологической академии на кафедре физики.

Официальные оппоненты:

член корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук,
профессор Е.П. Романов

доктор физико-математических наук,
профессор П.С. Попель,

доктор технических наук,
профессор А.А. Попов

Ведущая организация:

Российский Федеральный Ядерный Центр –
Всероссийский НИИ технической физики,
г. Снежинск.

Защита состоится “ 13 ” декабря 2001 года в 15⁰⁰ часов
на заседании диссертационного совета Д 212.286.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора физико-математических наук в Уральском государственном университете им. А.М. Горького по адресу: 620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, ком. 248

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Уральского государственного университета им А.М. Горького

Автореферат разослан “ 5 ” ноября 2001 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
с.н.с.



Баранов Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследование теплофизических свойств переходных металлов и сплавов на их основе при высоких температурах представляет важную научную проблему, имеющую большую практическую значимость.

С практической точки зрения сведения о теплофизических свойствах металлов и сплавов важны для высокотемпературной техники – без них невозможно создание надежных аппаратов и конструкций в авиации, космической и лазерной технике, атомной энергетике, прогнозирование поведения материалов в экстремальных условиях. Исследования в высокотемпературной области необходимы для создания многих новых композиционных материалов на основе переходных металлов с лучшими или принципиально новыми физическими свойствами.

Измерение теплофизических свойств веществ в области высоких температур является сложной задачей, поскольку с одной стороны при этих условиях трудно обеспечить условия адиабатичности образца и корректно учесть его теплообмен с окружающей средой, а с другой стороны интенсивно происходят процессы окисления. Указанные факторы в значительной степени влияют на экспериментальные результаты, особенно вблизи температуры плавления. По этим причинам подобные исследования целесообразно проводить с использованием нестационарных методов измерения, использующих образцы малых размеров и обладающих повышенным быстродействием. Однако существующие нестационарные методы измерения теплофизических свойств металлов и сплавов не позволяют в процессе единого эксперимента выполнять высокотемпературные исследования теплофизических свойств веществ как в твердом, так и в жидком состояниях. Видимо, поэтому для переходных металлов и сплавов даже с относительно невысокими температурами плавления сведения о тепло- и температуропроводности и других теплофизических свойствах вблизи точки плавления как в твердом, так и в жидком состояниях противоречивы, либо отсутствуют. Это образует пробел в справочных данных о свойствах чистых переходных металлов и их сплавов, а также ограничивает возможности теоретического описания явлений переноса в этих веществах при высоких температурах. Кроме того, существующие нестационарные методы измерения высокотемпературных теплофизических свойств осуществляются с большим температурным шагом, что существенно снижает достоверность имеющихся экспериментальных данных, особенно вблизи магнитных и структурных фазовых переходов. Таким образом, дальнейшее развитие эксперимента в области высокотемпературных исследований связано как с решением многих методических проблем, так и с созданием прецизионных автоматизированных измерительных систем.

С научной точки зрения изучение комплекса кинетических и теплофизических свойств чистых переходных металлов и двойных металлических сплавов на их основе в широком интервале температур интересно тем, что эти металлы и сплавы являются удобными модельными объектами. Анализ экспериментальных данных о теплофизических и кинетических свойствах этих веществ при высоких температурах позволяет установить основные механизмы переноса и рассеяния тепла и заряда в этих условиях не только в чистых металлах, но и в указанных сплавах, а также проверить возможность применимости теоретических представлений, принятых в настоящее время для переходных металлов. Несмотря на это, даже для таких модельных объектов, какими являются двойные сплавы на основе железа (например, Fe-Co, Fe-Ni и Fe-Cr), практически отсутствуют экспериментальные данные об их тепло- и температуропроводности при высоких температурах, особенно вблизи температур структурных и магнитных фазовых превращений, а имеющиеся литературные данные о теплоемкости и удельном электросопротивлении малочисленны и противоречивы.

Данная работа, посвященная исследованию температуро- и теплопроводности в мало исследованной области температур, включающей точку плавления, имеет целью хотя бы частично заполнить пробел в экспериментальных характеристиках этих свойств переходных металлов при высоких температурах и поэтому является актуальной.

Цель работы состоит в экспериментальном исследовании теплофизических и кинетических свойств двадцати переходных металлов и трех систем двойных сплавов на основе железа при высоких температурах, включая области магнитных и структурных фазовых переходов, и анализе особенностей механизмов переноса тепловой энергии в этих веществах при указанных условиях.

Для реализации поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

- обосновать возможность применения динамического метода плоских температурных волн для исследования теплофизических свойств металлов и сплавов при высоких температурах, включая области существования жидкой фазы;
- создать автоматизированный измерительный комплекс для измерения температуропроводности металлов и сплавов динамическим методом плоских температурных волн, использующий для нагрева образцов и создания в них плоских температурных волн модулированный электронный пучок и осуществляющий обработку параметров сигнала на основе преобразований Фурье в автоматическом режиме;
- разработать методику измерения теплофизических свойств вблизи фазовых переходов с учетом времени релаксации термически активируемых процессов;

- выполнить комплексное исследование температуропроводности, теплопроводности и удельного электросопротивления всех переходных металлов (за исключением технеция, осмия и рутения), а также сплавов железо-хром, железо-никель и железо-кобальт в широком интервале высоких температур, включая жидкое состояние, и получить коэффициенты температуро- и теплопроводности, пригодные для использования в качестве табличных характеристик исследованных материалов.

Научная новизна. В диссертации:

- выполнено систематическое исследование температуропроводности, теплопроводности и удельного электросопротивления двадцати переходных металлов и сплавов железо-хром, железо-никель и железо-кобальт в широком интервале высоких температур, включая жидкое состояние;

- разработана специальная измерительная аппаратура, осуществляющая автоматизированную амплитудно-фазовую обработку параметров переменного температурного поля на основе преобразований Фурье в условиях быстрого нагрева (до 1000 К/с) образца в интервале температур 1000 – 4000 К с температурным шагом 1 – 3 К;

- предложена методика, позволяющая осуществлять измерения вблизи температур фазовых переходов с учетом времени релаксации термически активируемых процессов;

- выявлена закономерность немонотонного изменения температуропроводности переходных металлов в зависимости от атомного номера элемента вплоть до температур, превышающих точки их плавления на 50 – 100 К;

- показано, что с ростом температуры значения теплофизических свойств исследованных металлов сближаются;

- обнаружено аномальное изменение температуропроводности вблизи температур структурных фазовых переходов;

- показано, что аномальное поведение температуропроводности вблизи точек структурных фазовых переходов представляет собой релаксационный эффект, который был впервые обнаружен нами при измерениях температуропроводности тугоплавких металлов вблизи температуры плавления; результаты исследований этого эффекта при измерениях теплофизических характеристик металлов и сплавов вблизи температур структурных превращений могут быть качественно объяснены кластерной моделью фазовых переходов;

- выполненные исследования теплофизических свойств веществ с помощью динамического метода плоских температурных волн при нескольких частотах модуляции позволили экспериментально оценить время релаксации и количество зародышей новой фазы, образующих кластер.

- на основании полученных экспериментальных данных о теплофизических свойствах переходных металлов обоснован вывод о том, что наибо-

лее точно поведение кинетических коэффициентов большинства исследованных металлов при температурах выше 1000 К описывает двухполосная s-d модель Мотта; в то же время вблизи точки плавления теплофизические свойства этих металлов неплохо описываются и однозонной моделью;

- сделан вывод о том, что поведение теплофизических и кинетических свойств сплавов железо-хром, железо-кобальт и железо-никель в области высоких температур в значительной мере определяется сочетанием двух типов рассеяния электронов проводимости: двухзонного s-d рассеяния Мотта и однозонного рассеяния на разупорядоченных спинах;

- на основе полученных в работе экспериментальных данных о температуропроводности сплавов железа разработан метод определения точек магнитных и структурных фазовых превращений, позволивший проверить и уточнить диаграммы состояния сплавов железо-хром, железо-никель и железо-кобальт в области высоких температур.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

- в развитии динамического метода плоских температурных волн для исследования теплофизических свойств твердых и жидких металлов и сплавов;

- в создании автоматизированного измерительного комплекса, позволяющего выполнять экспериментальные исследования этих свойств в диапазоне температур 1000 – 4000 К при скоростях нагрева образцов до 1000 К/с и с температурным шагом 1 – 3 К;

- в получении справочных данных о теплофизических и кинетических свойствах металлов и сплавов, которые могут быть использованы при расчетах теплофизических характеристик композиционных материалов и тепловых режимов работы металлических конструкций и изделий при высоких температурах;

- в разработке способа определения температур фазовых превращений, позволяющего проверять и уточнять диаграммы состояния двойных металлических систем;

- в определении значений теплофизических характеристик двадцати переходных металлов и сплавов Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Co в интервале температур от 0.6 до 1.05 $T_{пл}$.

Работа выполнена в соответствии с планами госбюджетных научных работ Уральской государственной горно-геологической академии и является частью комплексного исследования, выполняемого на кафедре физики, посвященного изучению теплофизических свойств металлов, сплавов, диэлектриков и композиционных материалов при термобарическом воздействии на вещество.

Автор защищает:

- методику измерений температуропроводности металлов и сплавов динамическим методом плоских температурных волн при высоких температурах на созданном автоматизированном, высокочувствительном измерительном комплексе, позволяющем выполнять исследования температуропроводности металлов и сплавов в интервале температур 1000 – 4000 К с температурным шагом 1 – 3 К, скоростями нагрева до 10^3 К/с и частотах модуляции теплового потока от 4 до 1000 Гц, что дает возможность учитывать время релаксации термически активированных процессов;

- результаты экспериментального исследования теплофизических свойств двадцати переходных металлов IV – VIII групп и двойных металлических сплавов Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Co при высоких температурах, включая области структурных и магнитных фазовых превращений и область существования жидкой фазы;

- результаты исследования корреляции между электрическими и теплофизическими свойствами переходных металлов и сплавов на основе железа;

- закономерность изменения температуропроводности переходных металлов в зависимости от атомного номера элемента в диапазоне температур $0.5 - 1.05 T_{пл}$;

- результаты измерения температуропроводности вблизи структурных фазовых переходов;

- результаты исследования теплофизических свойств металлов при различных частотах модуляции теплового потока, что позволило экспериментально оценить параметры кластерной модели, время релаксации и количество зародышей новой фазы, образующих кластер;

- результаты анализа основных механизмов переноса тепловой энергии в переходных металлах IV – VIII групп;

- результаты анализа механизмов рассеяния, присутствующие в сплавах Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Co при высоких температурах;

- метод определения точек магнитных и структурных фазовых превращений на основе экспериментальных данных о температуропроводности, позволивший проверить и уточнить диаграммы состояния сплавов Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Co в области высоких температур.

Апробация работы.

Основные научные результаты и положения работы были доложены и обсуждены на 8-ой европейской конференции по теплофизическим свойствам веществ (Баден-Баден, 1982), 10-ой европейской конференции по теплофизическим свойствам веществ (Рим, 1986), Международной конференции по редкоземельным металлам (Цюрих, 1985), 7-ой всесоюзной теплофизической конференции (Ташкент, 1982), Втором всесоюзном со-

вещании по автоматизации теплофизических измерений (Москва, 1983), Всесоюзной научно-технической конференции по метрологическому обеспечению температурных и теплофизических измерений в области высоких температур (Харьков, 1983), Всесоюзной конференции “Актуальные вопросы теплофизики и физической гидродинамики (Новосибирск, 1985), конференции по актуальным проблемам атомной науки и техники (Свердловск, 1984), конференции по физическим свойствам сплавов переходных металлов (Свердловск, 1985), 12 всесоюзном совещании “Получение, структура, физические свойства и применение высокочистых монокристаллических тугоплавких и редких металлов” (Суздаль, 1987), 9 всесоюзной теплофизической школе “Новейшие исследования в области теплофизических свойств” (Тамбов, 1988), 4 всесоюзной школе “Современные проблемы теплофизики” (Новосибирск, 1988), Международной теплофизической школе “Теплофизические проблемы промышленного производства” (Тамбов, 1992), 2-ой международной конференции по теплофизическим свойствам веществ (США, Колорадо, Боулдер, 1997), Международной теплофизической школе “Теплофизические измерения в начале XXI века” (Тамбов, 2001).

Публикации.

Результаты исследований опубликованы в 33 статьях, 21 тезисах докладов и одном авторском свидетельстве.

Объем работы.

Диссертация изложена на страницах текста, включая 153 рисунка и 6 таблиц, состоит из введения, 6 глав, заключения и библиографического списка из 277 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулирована цель работы, указаны основные научные результаты, выносимые на защиту, и их практическая ценность.

В первой главе на основании имеющихся теоретических и экспериментальных сведений о переходных металлах сформулирована задача исследования. Отмечено, что до настоящего времени сведения о теплофизических свойствах переходных металлов в диапазоне температур от 1000 К до 3000 К носят разрозненный и часто противоречивый характер. Это связано с трудностью проведения высокотемпературного эксперимента и отсутствием измерительных средств, позволяющих проводить надежные исследования в этом диапазоне температур. Анализ нестационарных методов измерения теплофизических свойств веществ позволил сделать вывод о целесообразности использования для высокотемпературных исследований метода плоских температурных волн. При этом следует отдать предпочтение динамическому варианту метода плоских температурных волн.

Суть метода состоит в том, что на поверхность образца наряду с постоянной и гармонической составляющими теплового потока, создающими стационарный режим температурных волн, подается линейно нарастающая по времени составляющая, которая увеличивает среднюю температуру образца с заданной скоростью (рис.1). За счет этого можно уменьшить влияние на результаты измерений процессов окисления, испарения и других факторов, имеющих место при высоких температурах, и получать информацию в области температур, в которой металлический образец не может длительное время сохранять свою форму и состояние, т.е. вблизи фазовых и структурных превращений. Предложенная методика позволяет выполнять измерения в автоматизированном режиме до температур, включающих области существования твердой и жидкой фаз.

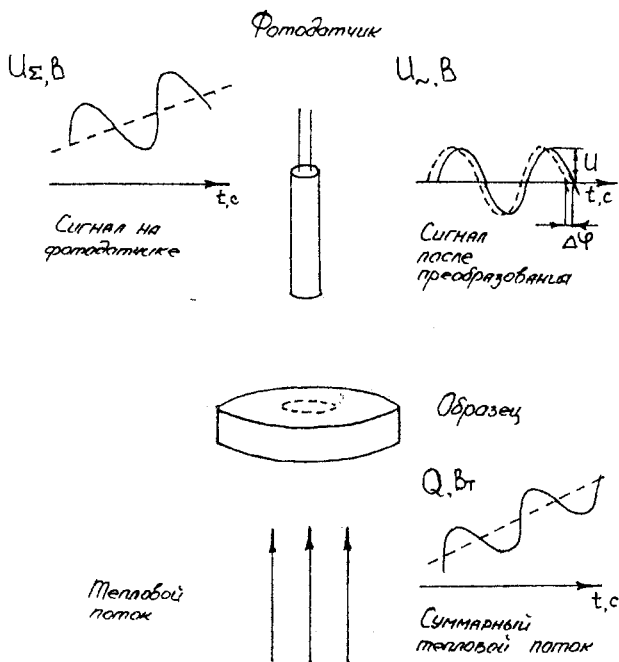
Анализ литературных данных показал, что при этих измерениях следует отдать предпочтение определению температуропроводности. В работе выполнен анализ полученного автором решения уравнения теплопроводности, и показана возможность применения динамического метода плоских температурных волн для измерения температуропроводности металлов и сплавов при темпах нагрева до 1000 К/с как в областях монотонного изменения температуропроводности, так и вблизи точек фазовых переходов. Если известна толщина образца δ и частота модуляции теплового потока ω , то в рамках динамического метода плоских температурных волн температуропроводность образца a определяется по сдвигу фаз φ между колебаниями температуры на стороне образца, противоположной нагреваемой, и колебаниями подводимой к этому образцу переменной тепловой мощности:

$$a = \frac{\omega \delta^2 (1+B)}{(1.41\varphi - 1.11)^2}, \quad (1)$$

где B - параметр, обусловленный динамическим изменением температуры образца. Соотношение (1) справедливо, если значение параметра Bi , характеризующего интенсивность теплообмена образца, не превышает 0.01.

Применение динамического метода плоских температурных волн для исследования теплофизических свойств металлов вблизи фазовых переходов вызвано необходимостью учета термически активируемых процессов, связанных с поглощением при температурах переходов определенных порций тепла и характеризующихся некоторым конечным временем установления равновесия. Это приводит к тому, что фазовый сдвиг температурных колебаний дополнительно зависит от частоты модуляции подводимой к образцу мощности.

В этом случае величина фазового запаздывания φ определяется следующим выражением:



Puc. 1

Структурная схема установки

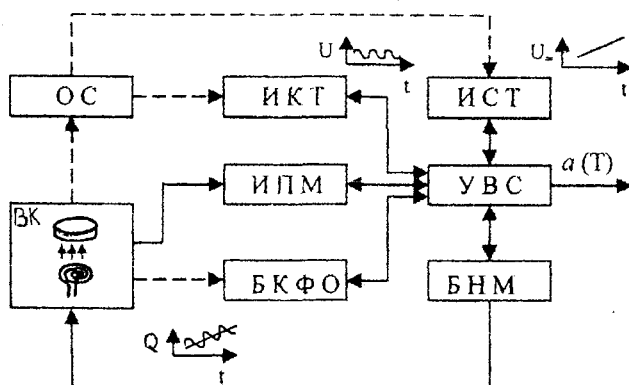


Рис. 2

$$\varphi = \frac{\varphi^*}{2} + \arctg \left[\operatorname{tg} \left(\chi^* \sin \frac{\varphi^*}{2} \right) \cdot \operatorname{cth} \left(\chi^* \cos \frac{\varphi^*}{2} \right) \right] , \quad (2)$$

$$\varphi^* = \arctg \left(\frac{1 + b + (\omega \tau_p)^2}{b \omega \tau_p} \right) ; \quad \chi^* = \sqrt{\frac{\omega}{|a(\omega)|}} \cdot \delta , \quad (3)$$

$$|a(\omega)| = \bar{a} \sqrt{\frac{1 + (\omega \tau_p)^2}{(1 + b)^2 + (\omega \tau_p)^2}} , \quad (4)$$

$$b = \frac{h}{C_p} \left(\frac{\partial \bar{L}}{\partial \Theta} \right)_T , \quad (5)$$

где $|a(\omega)|$ - температуропроводность двухфазной системы в случае воздействия на нее периодическим тепловым потоком с частотой ω ; C_p , a - средневзвешенные теплоемкость и температуропроводность двух фаз; h - скрытая теплота перехода; $L(T)$ - доля новой фазы в единице объема; τ_p - время, необходимое для установления равновесного соотношения фаз; θ - периодическая составляющая температуры.

Как видно из уравнений (2) - (5), фазовый сдвиг определяется не только частотой модуляции, толщиной образца и теплофизическими свойствами, но и параметрами h , τ_p и $\frac{\partial \bar{L}}{\partial \Theta}$, определяющими кинетику термически активированного процесса. Решение уравнений осложняется тем, что температуропроводность также зависит от выше перечисленных факторов и частоты модуляции.

Другими словами, задача определения температуропроводности вблизи фазовых переходов первого рода трансформируется в задачу определения величин τ_p и коэффициента b . Найти эти величины в случае наблюдаемого релаксационного процесса можно следующим образом. Из выражения (4) зависимость температуропроводности от частоты в случае $\omega \tau_p \rightarrow 0$ принимает вид:

$$a(\omega_0) = \frac{\bar{a}}{1 + b} . \quad (6)$$

При $\omega \tau_p \rightarrow \infty$ соответственно получим выражение:

$$a(\omega_\infty) = \bar{a} . \quad (7)$$

Тогда зависимость параметра b от температуры можно представить в виде:

$$b(T) = \frac{a_{\infty}(T) - a_0(T)}{a_0(T)}. \quad (8)$$

Таким образом, полученные соотношения (2) – (5) показывают, что проведение измерений температуропроводности методом плоских температурных волн при возможности изменения частоты модуляции в широком диапазоне позволяет определять не только теплофизические коэффициенты вблизи точек фазовых переходов, но и изучать механизм и кинетику таких переходов.

Динамический метод плоских температурных волн позволяет выполнять измерения теплофизических свойств металлов и сплавов как в твердом, так и в жидком состояниях, когда форма расплавленной центральной части образца еще сохраняется. Именно в этот промежуток времени необходимо выполнять измерения тепловых свойств жидкой фазы образца. Однако оставался открытым вопрос о форме этой части образца и времени ее сохранения. Проведенный анализ решения этой задачи показал, что в том случае, когда радиальный градиент температур в образце небольшой и того же порядка, что и градиент по толщине, жидкая пленка остается плоской практически до момента ее разрыва. При этом для тонких плоскопараллельных металлических образцов толщиной 0.5 – 1 мм время существования плоской жидкой пленки составляет значение от 0.05 до 0.5 с. Поэтому измерения теплофизических свойств жидкой фазы необходимо проводить за время $\tau \leq 0.01$ с. Если градиент температур по толщине образца значительно меньше радиального градиента, то поверхность раздела жидкой и твердой фаз будет близка к цилиндрической с постоянно увеличивающимся радиусом. Осевая симметрия сохраняется в процессе плавления. Выполненные эксперименты показывают, что время стабильного существования жидкофазной области в этом случае может достигать нескольких десятков секунд. Устойчивость пленки при этом нарушается в месте ее контакта с твердой фазой. Причиной утончения пленки и ее разрыва в этом случае может быть возникновение капиллярно-гравитационных волн с длинами $\Lambda \leq r$, где r – радиус пленки. Для волн, длина которых больше или равна капиллярной постоянной, уже нельзя пренебрегать влиянием силы тяжести. Сделанные в работе оценки показывают, что критический радиус пленки в этом случае для большинства металлов имеет значения 5 – 10 мм.

Далее в этой главе рассмотрены методы измерения температур при высокотемпературных исследованиях теплофизических свойств металлов и сплавов. Показано, что в динамическом режиме для этих целей удобно использовать специально созданный яркостный монохроматический пирометр, позволяющий выполнять измерения с температурным шагом в 1 К

со скоростью 1000 изм/с, обеспечивая при этом погрешность измерения $1.5 - 2.0 \%$ с разрешающей способностью 0.1% .

Во второй главе описана созданная автоматизированная, быстродействующая, высокочувствительная установка, позволяющая выполнять исследования температуропроводности металлов и сплавов динамическим методом плоских температурных волн в интервале температур 1000 – 4000 К с температурным шагом 1 – 3 К и скоростями нагрева до 10^3 К/с. Структурная схема этой установки приведена на рис.2. При ее создании был выбран модульный принцип построения, когда каждый блок связан только с управляющей вычислительной системой, и изменение функционирования одного блока не приводит к перестройке других блоков. Это обеспечивает высокую оперативность при создании аппаратных комплексов, а также позволяет модернизировать и расширять средства управления и сбора информации путем подключения новых функциональных модулей. Основными блоками установки являются: ВК- вакуумная камера с ячейкой, в которой крепится образец; БНМ- блок нагрева и модуляции, позволяющий изменять среднюю температуру образца и подводить к нему периодический тепловой поток; ОС- оптическая система для направления и фокусировки световых сигналов; ИКТ- измеритель коэффициента температуропроводности, обеспечивающий определение фазового сдвига за каждый период модуляции; ИСТ- измеритель средней температуры образца, осуществляющий определение спектральной светимости образца; ИПМ- измеритель подводимой мощности, обеспечивающий получение дополнительной информации о характере изменения температуры образца и моменте начала его разрушения; БКФО- блок контроля формы образца; УВС- управляющая вычислительная система, контролирующая работу всех блоков в процессе эксперимента, записывающая полученные данные и обрабатывающая их после окончания процесса измерений.

Функциональную схему установки условно можно разделить на пять уровней. Первый уровень – вакуумная камера и оптическая система. Основной ее частью является образец, который находится в заданных внешних условиях. При помощи оптической системы формируются сигналы, поступающие от него на измерительные устройства. Второй уровень – первичные преобразователи сигнала, исполнительные устройства, специальные схемы синхронизации. Третьим уровнем являются модули, выполненные в стандарте КАМАК, что обеспечивает простоту в замене блоков и построение сети измерительных и управляющих устройств. Обмен информацией эти модули ведут по стандартной магистрали КАМАК с контроллером, который является элементом следующего четвертого уровня. Пятый уровень включает в себя управляющие и обрабатывающие устройства. Использование стандарта КАМАК позволяет достаточно просто организовать программно–управляемый обмен информацией между модулями крейта и

микро-ЭВМ, необходимый для реализации автоматизированной работы комплекса. В качестве управляющего и обрабатывающего элемента используется микро-ЭВМ в состав которой входит центральный процессор и устройства, обеспечивающие связь между ним и периферийными устройствами.

Рассмотрим более подробно особенности отдельных блоков рис.2

Для нагрева образца и создания переменного теплового потока использовался метод электронного нагрева. Поэтому внутри вакуумной камеры имеется электронная пушка, выполненная по диодной схеме, причем образец является ее анодом. Оптическая система необходима для разделения светового пучка, излучаемого образцом, поскольку измерение его переменной и постоянных составляющих осуществлялось фотоприемными устройствами с различными характеристиками. В качестве разделителя использовался светоделительный кубик, состоящий из двух одинаковых оптических призм. Блок нагрева и модуляции обеспечивает нагрев образца от комнатной температуры до максимально возможной (в нашем случае это температура плавления исследуемого материала), а также создание в нем плоских температурных волн. Для проведения высокотемпературных измерений в динамическом режиме был разработан и изготовлен мощный высоковольтный источник постоянного тока. Он позволяет регулировать выходное напряжение от 200 до 2000 В со скоростями нарастания напряжения до 1000 В/с. При этом максимальная амплитуда модуляции на частотах до 5 кГц составляет не менее 300 В. Самой высокой температурой плавления, достигнутой в нашей установке, была температура плавления вольфрама, равная 3660 К, а амплитуда колебаний температуры в образцах составляла порядка десятых долей градуса Кельвина. Измеритель коэффициента температуропроводности обеспечивает регистрацию колебаний температуры на поверхности образца, противоположной нагреваемой, а также измерение фазового сдвига между этим сигналом и модулированным тепловым потоком. В качестве фотоприемного устройства использовались как германиевые, так и кремниевые фотодиоды. Для снижения нижней границы диапазона температур, а также для возможности измерений температуропроводности на любых частотах в диапазон от 1 Гц до 1000 Гц был разработан и создан специальный широкополосный измеритель. При частотах модуляции от 1 до 20 Гц каждый из фотоприемных устройств давал дополнительный фазовый сдвиг, который учитывался при обработке экспериментальных результатов. Для регистрации средней температуры образца выше 2000 К, когда использование термоэлектрического преобразователя невозможно, особенно вблизи точки плавления, был разработан и создан яркостный скоростной монохроматический пирометр с непосредственным измерением сигнала на приемнике излучения с ограниченным участком спектра. Для контроля изменения геометрической формы образца при плавлении в блоке БКФО применя-

лись скоростная киносъемка и телевизионная съемка. Вне зависимости от типа используемой съемки важной задачей являлась необходимость осуществления ее синхронизации с измерением температуропроводности. При киносъемке для синхронизации использовалась специально разработанная цифровая логическая схема. При съемке телевизионной камерой и записи изображения на видеомагнитофон для синхронизации применялись модернизированные стандартные блоки, которые позволяли осуществлять смешивание видеосигнала номера измерения с видеосигналом изображения образца в одном телевизионном кадре. Для определения подводимой к образцу мощности в блоке ИПМ одновременно фиксировались напряжение на катоде и сила тока, протекающего через образец. Измерения напряжения осуществлялись аналого-цифровыми преобразователями ФК71-2 крейта КАМАК, информация с выходов которых в ходе эксперимента записывается в ОЗУ микро-ЭВМ.

Далее в этой главе дается описание программного обеспечения работы установки, которое осуществляет выполнение управляющих и измерительных функций в ходе эксперимента, а также обработку полученных данных и выдачу результатов пользователю. Программное обеспечение состоит из программы обмена центрального процессора с оператором, программы обмена центрального процессора с модулями крейта КАМАК и программы обработки массивов данных.

Третья глава посвящена описанию порядка проведения измерений и оценке их погрешностей. В интервале температур от 1000 К до температуры на 500 – 600 К ниже точки плавления металлов и сплавов исследования температуропроводности выполнялись в режиме ступенчатого нагрева образцов, который осуществлялся автоматически с температурным шагом 10 градусов. Образцы металлов и сплавов представляли собой тонкие диски диаметром от 9 до 11 мм и толщиной от 0,15 до 0,30 мм с отклонениями от плоскопараллельности не более, чем 0,005 мм. Измерения толщины образцов производились с помощью оптического толщиномера ИЗВ-1, имеющего цену деления 1 мкм. Частоты модуляции переменного потока тепла для разных металлов и сплавов лежали в интервале от 10 Гц до 400 Гц, что позволяло с помощью созданной аппаратуры за время эксперимента (20 – 30 с) выполнять от 200 до 12000 измерений сдвигов фаз. Усреднение значений температуропроводности осуществлялось системой УВС (рис.2). Для контроля надежности полученных величин микро-ЭВМ вычисляла среднеквадратические отклонения. Надежное определение температуропроводности вблизи точки плавления возможно только в режиме быстрого нагрева образцов. Этот режим использовался и при определении температуропроводности в областях структурных переходов. При таких измерениях наибольшую сложность представляет определение средней температуры визируемого участка образца. Для этих целей использовался специально созданный яркостный монохроматический пирометр, позволяющий вы-

полнять измерения с температурным шагом 1 К со скоростью до 1000 изм/с. Реперными точками для калибровки пирометра были температура плавления образца и максимальная температура, которая достигалась при медленном нагреве и определялась при помощи стандартного пирометра ЛОП-72. Это обеспечивало возможность измерения температуропроводности образцов при скоростях нагрева до 1000 К/с вплоть до точки их плавления. Обычно нагрев образцов осуществлялся со скоростью 10 – 100 К/с. Это позволяло при скорости съема информации 50 – 150 изм/с получать значения температуропроводности исследуемого вещества с температурным шагом один-два градуса. Полученные данные обрабатывались блоком УВС, который, как и в случае режима медленного нагрева, выдавал экспериментальные результаты в виде графика зависимости $\alpha(T)$. Для дополнительной фиксации точки плавления применялись кино- и телесъемка. При телесъемке после каждого цикла приема информации на экране монитора высвечивался номер очередного измерения. Телевизионный сигнал записывался магнитофоном. Киносъемка производилась со скоростью 1000 – 1500 кадров в секунду.

Электронный пучок расплавлял центральную часть образца, которая находилась в расплавленном состоянии от 0.1 до 0.5 с. Затем образец менял свою форму и разрывался от центра к краям, образуя кольцо, причем масса образца до разрушения и после него была практически одинаковой. Для увеличения времени сохранения размеров и формы жидкой зоны подводимая к образцу мощность стабилизировалась и затем несколько уменьшалась. В этих экспериментах центральная часть образца после расплавления не разрывалась, а возвращалась в свое исходное кристаллическое состояние (см. рис.3).

В этой же главе описана установка для измерения удельного электросопротивления металлов и сплавов. Эти измерения выполнялись в интервале температур от 300 до 1700 К обычным четырехзондовым методом на длинных тонких образцах неизменного поперечного сечения в среде инертного газа (гелий) в квазистатическом режиме при скоростях нагрева 0.1 – 1.0 К/мин. Внесение некоторых конструктивных изменений в ранее существовавшую установку позволило несколько расширить ее возможности, а также облегчить работу экспериментатора.

Далее в диссертации подробно проанализированы погрешности измерения температуропроводности металлов и сплавов с помощью созданного измерительного комплекса, их удельного электросопротивления, а также расчетов теплопроводности λ исследованных веществ по результатам измерения их температуропроводности и литературным данным об их удельной теплоемкости C_p и плотности d согласно соотношению:

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot d. \quad (9)$$

Вид образца после проведения эксперимента :
черное пятно – расплавленная часть образца, толщина которого измерялась
после рекристаллизации

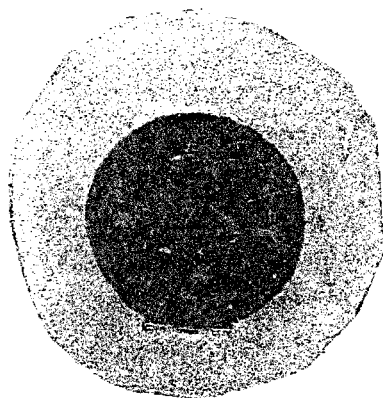


Рис. 3.

При расчетах погрешности измерения температуропроводности учитывались методическая погрешность метода плоских температурных волн, методическая погрешность динамического метода, погрешность определения частоты модулирующего напряжения, погрешность определения фазового сдвига, погрешность определения толщины образца. Методическая погрешность динамического метода рассчитывалась в каждом конкретном случае, так как она зависит от скорости нагрева, характера изменения температуропроводности и толщины образца. В нашем случае режим проведения экспериментов подбирался таким образом, чтобы методическая погрешность динамического метода, связанная с наличием параметра B в соотношении (1) не превышала 0.05 %. Выполненный анализ показал, что результирующая неисключенная погрешность измерения температуропроводности металлов и сплавов, находящихся в твердом состоянии, динамическим методом плоских температурных волн для доверительной вероятности $P = 0.95$ составляет 3.5 %. Суммарная ошибка измерения температуры образцов составляет 2.0 %. Наиболее существенное значение для определения температуропроводности жидкого металла имеет оценка погрешности в измерении его толщины. Специально выполненные исследования показали, что погрешность измерения температуропроводности в жидкой фазе, обусловленная изменением толщины образца, не превышает 1.5 – 2.0

%, причем форма жидкофазной области практически не оказывает влияния на величину погрешности.

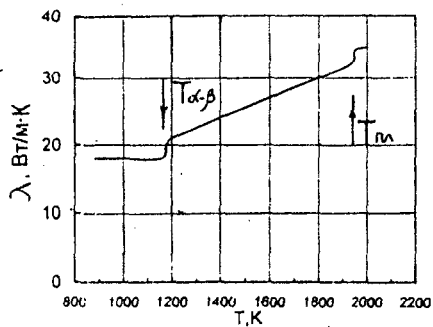
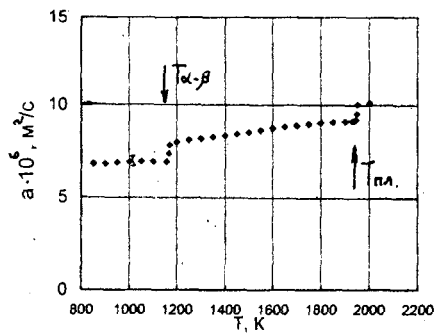
Общая погрешность определения теплопроводности составляет 5.0 – 7.0 %. Однако вблизи точки плавления для некоторых исследованных веществ имеющиеся литературные данные об их теплоемкости сильно различаются и поэтому вопрос об абсолютной погрешности теплопроводности в этом случае требует дополнительных исследований.

Суммарная относительная погрешность измерения удельного электропротивления четырех зондовым потенциометрическим методом в нашем случае не превышала 1.0 %.

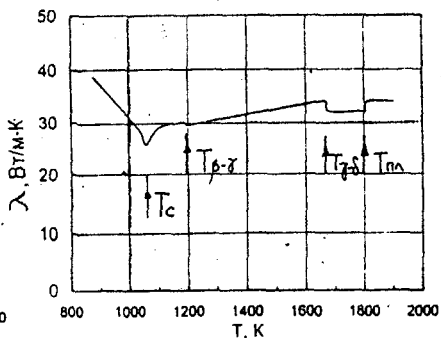
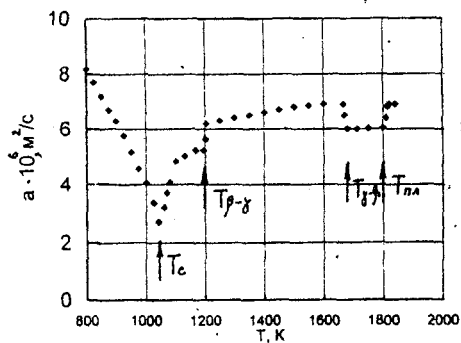
Указанные величины погрешностей соответствовали результатам калибровочных измерений.

В четвертой главе представлены результаты исследования тепло- и температуропроводности переходных металлов при высоких температурах, включая области структурных и магнитных фазовых превращений и область существования жидкой фазы. Объектами исследования являлись Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Gd, Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt. Измерения температуропроводности выполнялись динамическим методом плоских температурных на чистых поли- и монокристаллических образцах. Теплопроводность металлов определялась по соотношению (9). В качестве примеров на рис. 4 представлены результаты о температуропроводности и теплопроводности титана, железа и вольфрама. Экспериментальные данные о температуропроводности металлов вблизи точки их плавления в твердом и жидком состояниях были получены впервые. Из рис. 4 следует, что на политермах температуропроводности четко фиксируются точки структурных и магнитных фазовых превращений. Для всех исследованных металлов значения температур фазовых превращений, полученных по результатам измерения температуропроводности, соответствовали фазовым диаграммам элементов. Установлено, что вблизи температур магнитных фазовых превращений ферромагнетик – парамагнетик засисимости $\alpha(T)$ имеют минимум, а при структурных фазовых превращениях и плавлении температуропроводность переходных металлов изменяется скачкообразно. Экспериментальные данные для монокристаллических образцов свидетельствуют о том, что при приближении к температуре плавления наблюдается исчезновение анизотропии теплофизических свойств металлов. Также можно отметить, что выше 800 К наблюдается монотонное увеличение температуропроводности и теплопроводности с ростом температуры (исключая точки структурных переходов) для Ti (см. рис. 4), а также Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Sc, Gd, Pd, Pt и уменьшение для W (см. рис.4), Cr, Mo, Rh, Ir. Более сложный вид при высоких температурах имеют политермы температуро- и теплопроводности для металлов, обладающих

Температуропроводность и теплопроводность титана



Температуропроводность и теплопроводность железа



Температуропроводность и теплопроводность вольфрама

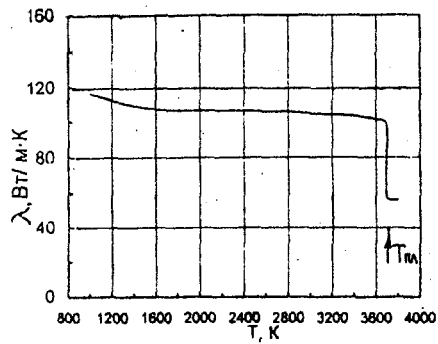
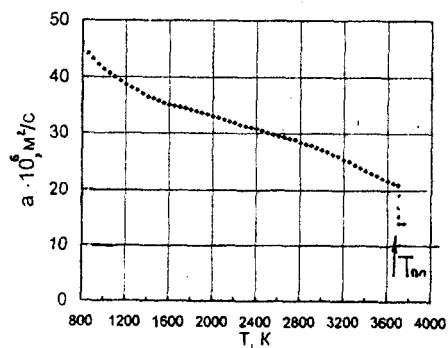


Рис. 4.

магнитным порядком: Fe, Co, Ni (см. рис.4). Несмотря на многочисленные попытки, не удалось измерить температуропроводность хрома и марганца вблизи температуры их плавления вследствие неустойчивости этих металлов при высоких температурах. В табл. 1 представлены экспериментальные данные о значениях температуропроводности исследованных металлов вблизи температуры плавления в твердом и жидком состояниях.

Таблица 1

Значение температуропроводности металлов вблизи температуры плавления в твердом (a_s) и жидком (a_L) состояниях ($a \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$)

	Sc	Ti	V	Fe	Co	Ni	Zr	Nb	Mo
a_s	10,6	9,4	11,1	6,01	10,0	15,7	14,3	21,1	17,4
a_L	9,81	11,6	10,4	7,18	8,01	12,2	16,5	18,2	13,3

	Rh	Pd	Gd	Hf	Ta	W	Re	Ir	Pt
a_s	22,0	23,5	11,8	12,7	19,9	22,0	13,8	21,0	21,7
a_L	13,5	20,4	10,2	14,8	17,6	14,0	12,2	15,3	15,2

Как следует из этой таблицы, для всех металлов, кроме Fe, Ti, Zr и Hf, при плавлении их температуропроводность уменьшается.

В пятой главе приведено качественное обсуждение основных механизмов переноса тепла и заряда в переходных металлах при высоких температурах. В начале этой главы рассмотрены особенности электронных явлений переноса для переходных металлов, не обладающих магнитным порядком при высоких температурах, и возможность применения s - d модели Мотта для описания их теплопроводности и удельного электросопротивления. Для этих целей были использованы полученные значения теплопроводности переходных металлов, а также выполнены оценки электронной (λ_e) и решеточной составляющих теплопроводности (λ_g), а также приведенной функции Лоренца $L(T) / L_0$.

Решеточная составляющая теплопроводности оценивалась по формуле Лейбфрида-Шлемана, а электронная составляющая рассчитывалась двумя способами: по закону Видемана-Франца со стандартным значением числа Лоренца и на основании оценок, выполненных в рамках s-d модели Мотта. Анализ полученных данных показал, что при температурах выше 1000 К двухполосная s-d модель Мотта качественно описывает поведение кинетических коэффициентов большинства исследованных переходных металлов, не обладающих магнитным порядком. Следует отметить, что для пе-

переходных металлов результаты расчета кинетических характеристик дают наиболее хорошее совпадение с экспериментальными данными при обобщении двухполосной модели проводимости Мотта на случай произвольной величины интенсивности взаимодействия электронов с рассеивателями и с учетом реалистических плотностей состояния этих металлов.

Исключение составляют металлы подгруппы титана. По-видимому, в этих металлах процессы рассеяния s - электронов в d - полосу с перенормировкой их эффективной массы оказывают на кинетику электронов проводимости существенно меньшее влияние, чем для других металлов. Другой возможной причиной неприменимости модели Мотта к металлам подгруппы титана может являться то, что уровень Ферми для титана, циркония и гафния лежит вблизи минимума плотности состояний, что приводит к большим погрешностям при расчетах их кинетических свойств в рамках этой модели. Следует отметить, что при приближении к точке плавления процессы s - d рассеяния начинают ослабевать и вблизи плавления теплофизические свойства этой группы металлов неплохо описываются в рамках однозонной модели рассеяния электронов проводимости.

Далее в этой главе обсуждаются теплофизические и кинетические свойства переходных металлов, обладающих магнитным порядком при высоких температурах. В настоящее время существуют два основных подхода к обсуждению теплофизических свойств магнитных металлов. Первый основан на коллективизированной модели, предполагающей существование нескольких зон проводимости и возможность переходов носителей из одной в другую вследствие рассеяния. Второй подход основан на однозонной модели рассеяния s - электронов, являющихся носителями тока, на магнитных неоднородностях, возникающих в результате флуктуаций спинов локализованных d - или f - электронов. Коллективизированная модель разработана на представлениях Мотта о рассеянии s - электронов в d -зону. Однако отличительной особенностью ферромагнитного металла от неферромагнитного является то, что вследствие обменного взаимодействия в ферромагнетике происходит смещение подполос для d - электронов с противоположно направленными спинами. В результате чего одна из указанных подполос может быть заполненной полностью или почти полностью, и, как следствие этого, рассеяние s - электронов в нее будет исключено или сильно ослаблено. Анализ данных о теплопроводности, ее электронной и решеточной составляющих, а также приведенной функции Лоренца позволяет сделать заключение о преимущественном влиянии одного из указанных механизмов рассеяния электронов на кинетические свойства железа, кобальта и никеля. Этот анализ показывает, что при высоких температурах перенос тепла и заряда в железе определяется совместным действием рассматриваемых механизмов рассеяния электронов. Теплофизические и кинетические свойства кобальта, как и в случае железа, опреде-

ляются совместным влиянием однозонного и двухзонного механизмов рассеяния электронов. Однако при температурах, превышающих 1400 К, основное влияние на перенос тепла и заряда в этом металле начинают оказывать процессы рассеяния электронов на магнитных неоднородностях, причем по мере возрастания температуры эти процессы рассеяния становятся упругими. Что касается никеля, то до температур порядка 600–700 К его теплофизические и кинетические свойства определяются сочетанием двухзонного и однозонного механизмов рассеяния электронов. Однако при более высоких температурах основное влияние на указанные свойства никеля, по-видимому, оказывает рассеяние электронов на магнитных неоднородностях, причем малое отличие приведенной функции Лоренца от единицы указывает на то, что это рассеяние является почти упругим.

В этой главе выполнен анализ температурных зависимостей температуропроводности вблизи фазовых переходов первого рода. Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в окрестностях структурных фазовых превращений температуропроводность изменяется аномальным образом (рис. 5). При этом такое поведение температуропроводности наблюдается в относительно узком интервале температур (50 – 100 К).

В диссертации показано, что данное явление представляет собой релаксационный эффект, являющийся своеобразным следствием размытия фазового перехода, а результаты исследования этого эффекта могут быть объяснены кластерной моделью фазовых переходов. Измерения температуропроводности металлов с помощью динамического метода плоских температурных волн при нескольких частотах модуляции (рис. 6) позволили экспериментально оценить параметры кластерной модели. Определение параметров релаксационного процесса в этом случае сводится к нахождению величины τ_p с помощью выражений (3), (4) и значений фазового сдвига. Так, для таких тугоплавких металлов, как ниобий и вольфрам, время релаксации составляет 0.008с и 0.003с соответственно. Отмечено, что с ростом температуры фазового перехода $T_{пер}$ уменьшается время релаксации и количество структурных единиц, из которых состоит зародыш новой фазы, а также увеличивается температурный интервал $\Delta T_{пер}$ размытия перехода по абсолютным значениям, хотя в процентном соотношении величина отношения $\Delta T_{пер}/T_{пер}$ остается практически неизменной и составляет 1.5 – 3 % и зависит лишь от чистоты исследованных металлов.

Полученные экспериментальные результаты и литературные данные показывают, что теплофизические свойства металлов одной подгруппы во многом подобны. Это, по-видимому, является следствием периодического закона Менделеева. В конце главы проанализировано влияние этого закона на теплофизические свойства переходных металлов не только по подгруп-

Температурные зависимости эффективной температуропроводности
вблизи фазовых и структурных переходов

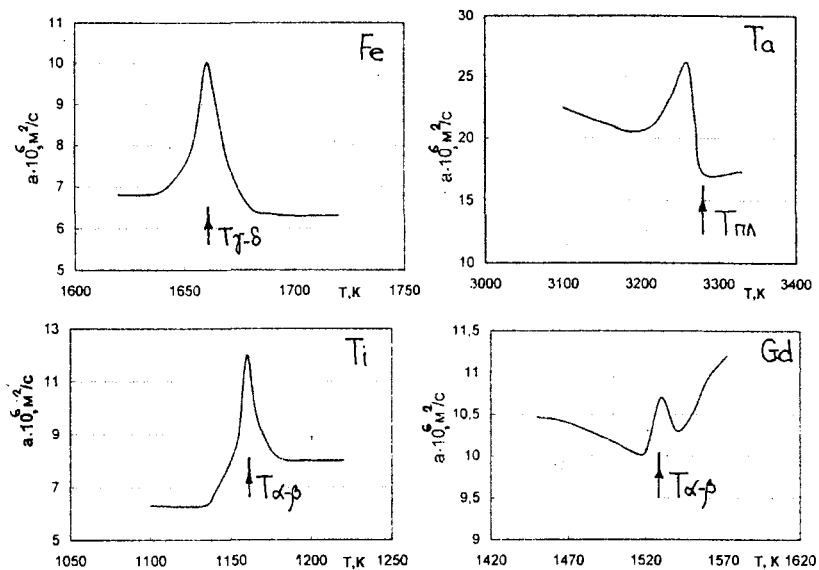


Рис. 5

Политермы температуропроводности ниобия вблизи температуры
плавления

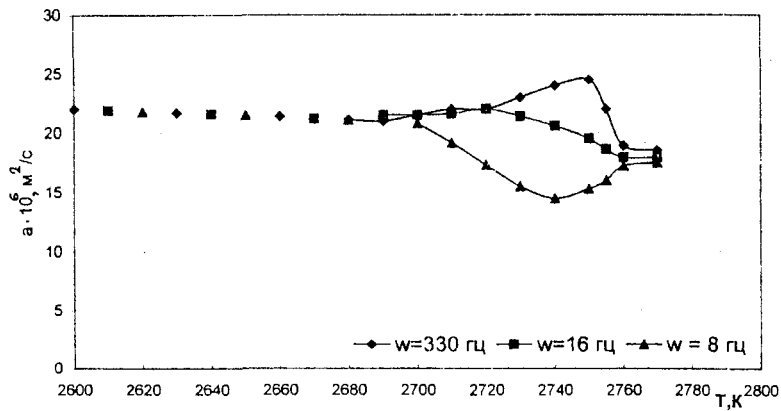


Рис. 6.

Температуропроводность металлов 3d, 4d, 5d - периодов

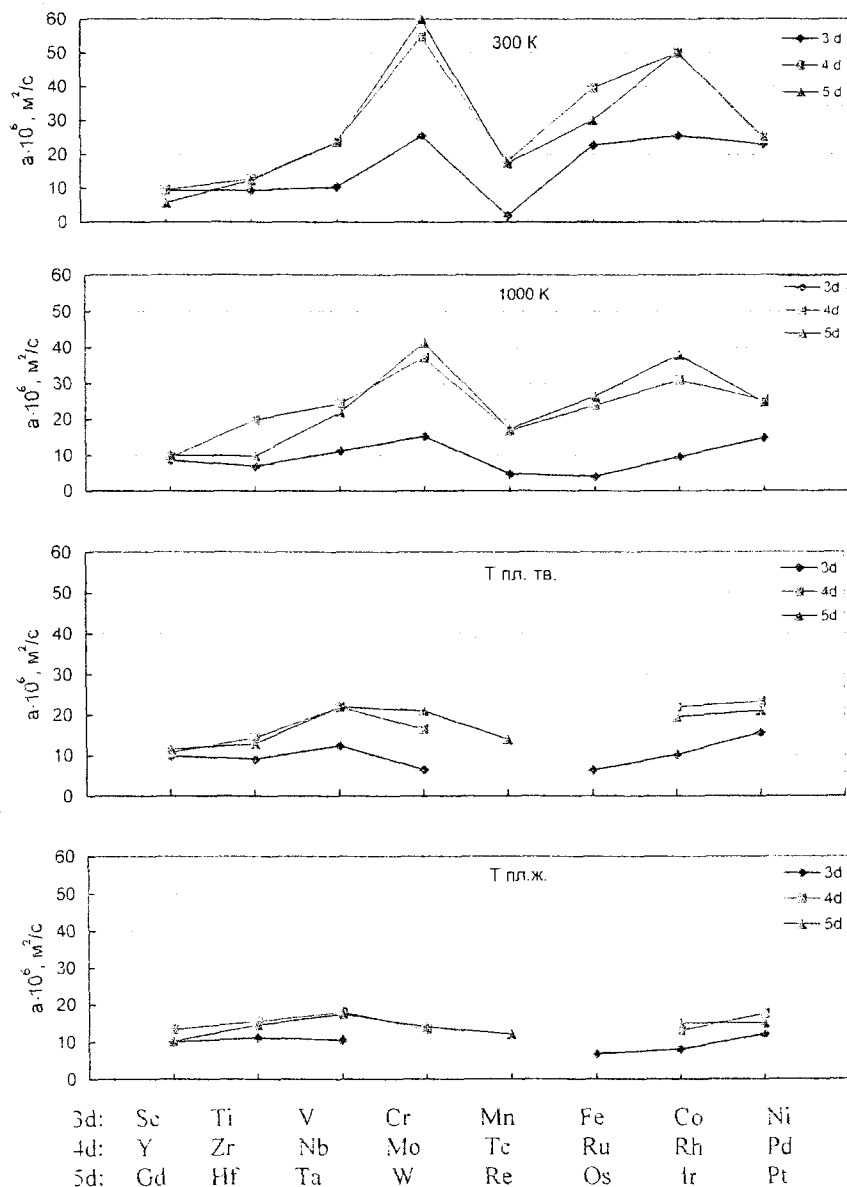


Рис. 7.

пам, но и по периодам (см. рис.7). При температуре 300 К с повышением номера элемента температуропроводность и теплопроводность металлов сначала начинают возрастать, достигая наибольшего значения для металлов подгруппы хрома (Cr, Mo, W). Добавление одного d- электрона для всех периодов приводит к тому, что температуропроводность и теплопроводность металлов подгруппы марганца (Mn, Tc, Re) значительно уменьшаются. Дальнейшее увеличение атомного номера элемента сопровождается возрастанием α и λ и для металлов подгруппы кобальта (Co, Rh, Ir) эти характеристики уже мало отличаются от температуропроводности и теплопроводности металлов подгруппы хрома. Добавление еще одного d-электрона приводит к тому, что температуропроводность и теплопроводность металлов всех периодов уменьшается (см. Ni, Pd, Pt). Из рис. 7 следует, что установленная закономерность в поведении теплофизических свойств переходных металлов с изменением атомного номера сохраняется не только при температуре 1000 К, но и вблизи температуры плавления. Анализ рис.7 позволяет сделать вывод о существовании закономерности, заключающейся в сближении значений теплофизических свойств переходных металлов при $T \rightarrow T_{пл}$. Особенно ярко это проявляется для температуропроводности: для большинства 3d-, 4d- и 5d- переходных металлов вблизи температуры плавления значения α составляют $(10 - 20) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, несмотря на то, что при 300 К диапазон значений температуропроводности для этих металлов значительно шире – $(5 - 60) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

В шестой главе описаны результаты исследования температуропроводности, теплопроводности и удельного электросопротивления сплавов железо–хром, железо–никель и железо–кобальт при высоких температурах. В начале главы описаны диаграммы состояний для этих сплавов, а также подготовка и аттестация образцов для высокотемпературных измерений. Все исследуемые сплавы были изготовлены и аттестованы в отделе прецизионных сплавов и монокристаллов Института физики металлов УрО РАН. В табл. 2–4 представлены составы исследуемых сплавов.

Таблица 2

Состав сплавов Fe-Cr

№ сплава	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Вес.% Cr	1.0	2.9	8.1	29.8	40.2	50.0	70.2	79.9	90.2	95.3	99.0

Таблица 3

Состав сплавов Fe-Ni

№ сплава	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
Вес.% Ni	1.0	1.9	3.0	4.9	9.5	19.4	29.3	43.6	50.8	79.9	89.9

Таблица 4

Состав сплавов Fe-Co

№ сплава	1	2	3	4	5	6	7	8
Вес.% Co	0.8	2.3	2.7	4.3	8.9	10.9	18.2	21.6
№ сплава	9	10	11	12	13	14	15	
Вес.% Co	30.8	51.2	68.4	75.8	92.8	96.6	99.1	

Температуропроводность всех сплавов измерялась динамическим методом плоских температурных волн, электросопротивление измерялось четырехзондовым потенциометрическим методом, а теплопроводность сплавов определялась по результатам измерения температуропроводности и литературным данным об их теплоемкости и плотности. На рис. 8 и 9 в качестве примеров представлены полученные экспериментальные данные о температуропроводности и удельном электросопротивлении сплавов Fe-Co составов 1–4. Как показали наши измерения, на политермах $\alpha(T)$ для всех исследованных сплавов четко фиксируются температуры магнитных и структурных фазовых превращений. Политермы $\rho(T)$ в этом плане менее информативны.

На рис. 10 приведены концентрационные зависимости температуропроводности и удельного электросопротивления для сплавов Fe-Cr, Fe-Ni и Fe-Co. Видно, что концентрационные зависимости этих свойств для всех систем сплавов хорошо коррелируют между собой. При высоких температурах можно отметить наличие аномалий ρ и α при добавлении небольших концентраций примесей легирующего элемента к железу, появление которых, возможно, связано с термо-временной обработкой сплавов.

Исследования кинетических свойств сплавов Fe-Cr, Fe-Ni и Fe-Co, добавочного электросопротивления ρ_r , вызванного легирующим элементом в сплаве ($\rho_r = \rho_{снл} - \rho_{осн}$, где $\rho_{снл}$ – сопротивление сплава, $\rho_{осн}$ – сопротивление матрицы), функции Лоренца, а также результаты расчетов концентрационных зависимостей остаточного электросопротивления сплавов и плотности электронных состояний d- электронов на уровне Ферми, полученных А.Г. Обуховым методом когерентного потенциала в рамках механизма s-d рассеяния Мотта, позволили сделать ряд предположений о механизмах рассеяния электронов в исследованных сплавах при высоких температурах. В ферромагнитном состоянии в сплавах железо-хром при концентрациях до 50 % Cr основной вклад в кинетику электронов проводимости вносит механизм s-d рассеяния. Однако этот процесс рассеяния с повышением концентрации хрома и температуры постепенно ослабевает, и при концентрациях порядка 60-70 % Cr и вблизи температуры Кюри вклады от двухзонного s-d рассеяния и однозонного механизма рассеяния электронов на спиновых неоднородностях становятся соизмеримыми.

Температурные зависимости температуропроводности сплавов Fe-Co

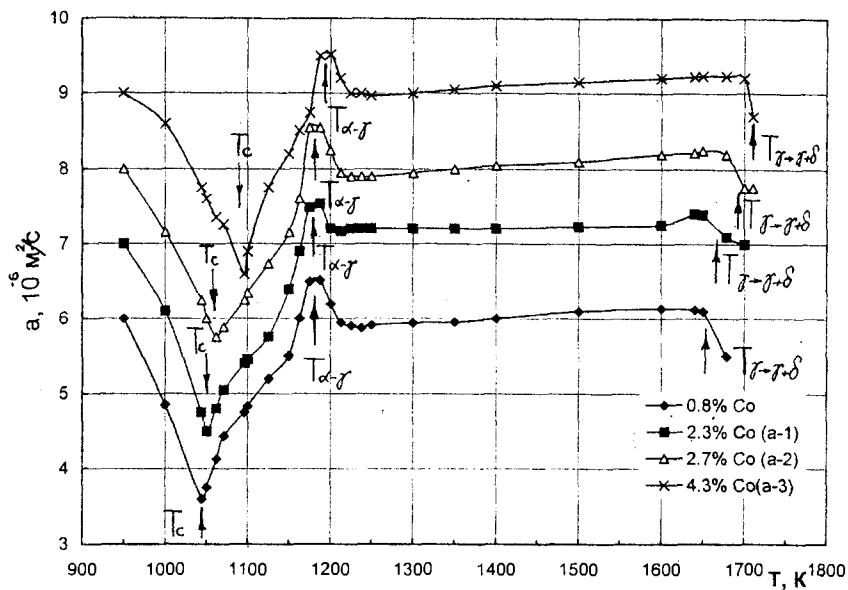


Рис. 8.

Удельное сопротивление сплавов Fe-Co

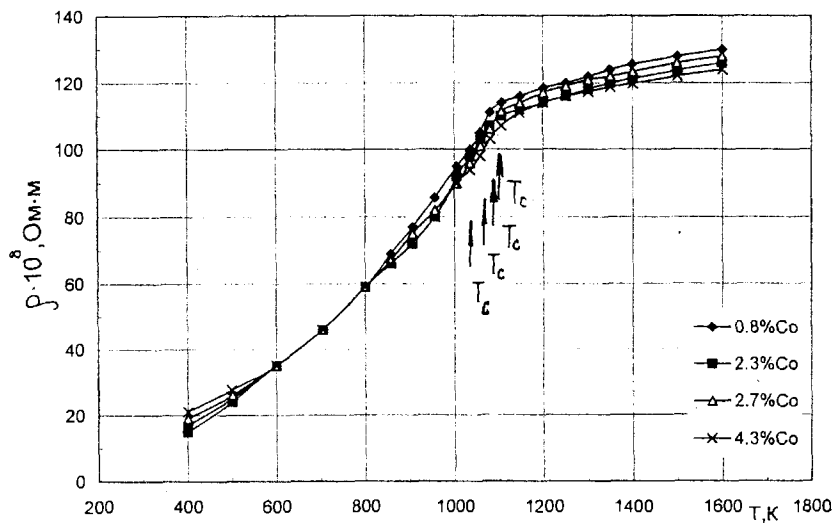


Рис. 9.

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления и температуропроводности сплавов Fe-Cr, Fe-Ni и Fe-Co

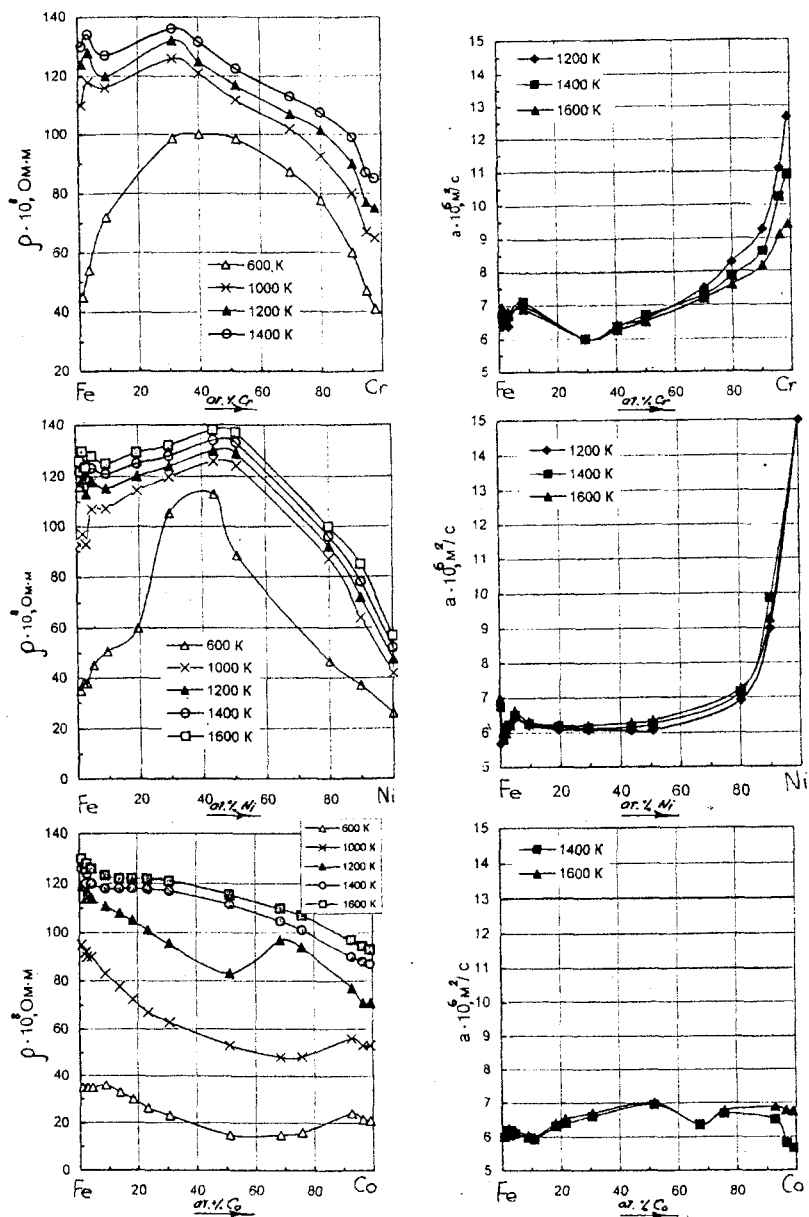


Рис.10.

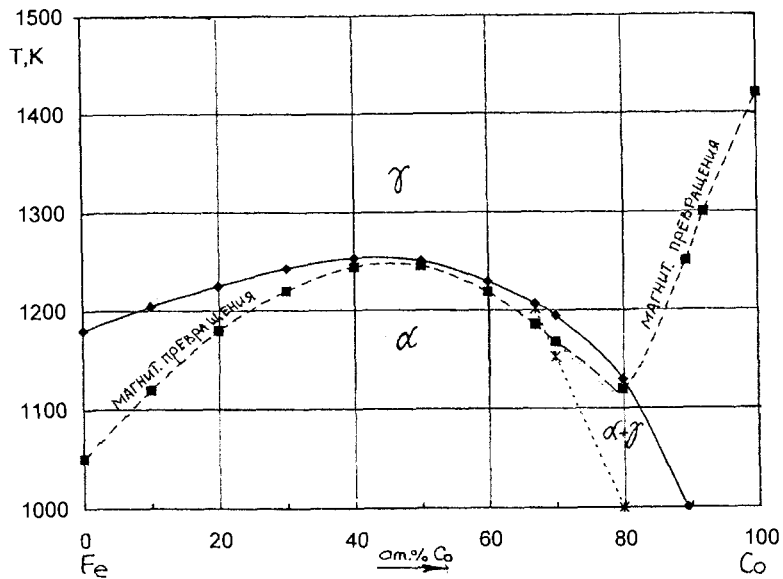
В парамагнитном состоянии механизм s - d рассеяния электронов все же оказывает некоторое влияние на кинетические свойства сплавов железо-хром, однако в этой области температур при всех концентрациях хрома основной вклад в кинетику электронов проводимости вносит однозонный механизм рассеяния электронов на спиновых неоднородностях. В сплавах железо-никель выше температуры Кюри механизм рассеяния электронов на спиновых неоднородностях также является существенным, хотя в сплавах с высоким содержанием никеля наряду с однозонным механизмом рассеяния электронов, по-видимому, также присутствует и механизм двухзонного s - d рассеяния. Для сплавов железо-кобальт в ферромагнитном состоянии для разных концентраций легирующего элемента и различных температур могут одновременно реализоваться оба рассматриваемых механизма рассеяния электронов, однако в парамагнитном состоянии основное влияние на кинетику электронов проводимости, как и в случае большинства других исследованных сплавов, начинает оказывать рассеяние электронов на спиновых неоднородностях.

Полученные экспериментальные результаты для сплавов Fe-Cr, Fe-Ni и Fe-Co показали, что изучение температурных зависимостей температуропроводности дает возможность получать информацию о температурах структурных и магнитных фазовых переходов (см. рис.8). Это позволяет изучать диаграммы состояния двойных систем. Данный способ определения критических температур был использован для проверки и уточнения фазовых диаграмм исследованных двойных металлических сплавов. Например, экспериментальные данные об аномалиях температуропроводности для системы Fe-Co, происходящих в районах структурных и магнитных фазовых превращений, показывают, что точки $\alpha - \gamma$ перехода и точки Кюри в сплавах середины диаграммы разнесены на 10 – 20 К. Несколько иначе по сравнению с общепринятой диаграммой выглядят линия магнитных превращений и $\alpha + \gamma$ область (рис.11).

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы:

1. Выполнено систематическое исследование температуропроводности, теплопроводности двадцати переходных металлов (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Gd, Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt) и сплавов Fe-Cr, Fe-Ni и Fe-Co в широком интервале высоких температур, включая жидкое состояние, а для двойных сплавов получены температурные зависимости удельного электросопротивления в интервале температур 300 – 1800 К. В результате проведенных исследований получены новые экспериментальные данные о закономерностях изменения теплофизических и кинетических свойств переходных металлов и двойных металлических сплавов вплоть до температур, превышающих точки их плавления на 50 – 100 К.

а) Диаграмма состояния системы Fe-Co,
полученная по данным теплофизических измерений



б) Диаграмма состояния системы Fe-Co,
(литературные данные)

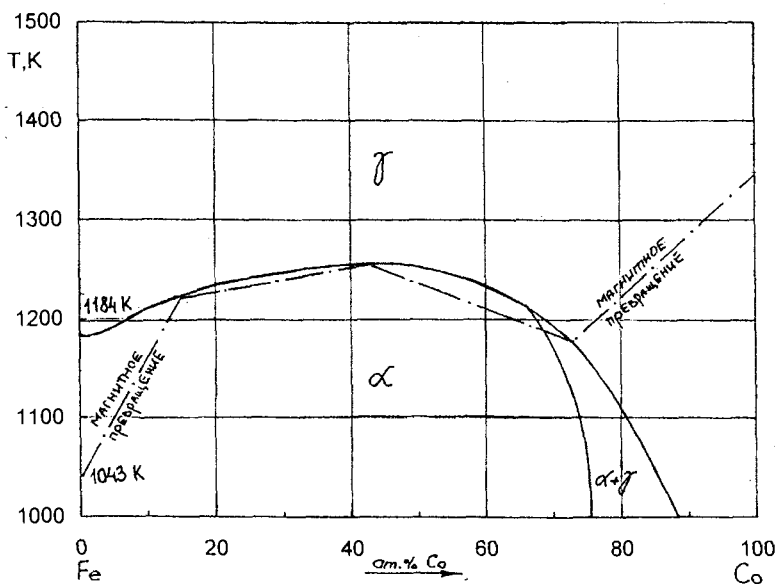


Рис. 11

2. Разработана методика измерения температуропроводности твердых тел вблизи фазовых переходов с учетом времени релаксации термически активируемых процессов.

3. На основе предложенного метода разработан и создан специализированный измерительный комплекс, осуществляющий автоматизированную амплитудно-фазовую обработку параметров переменного температурного поля, создаваемого в исследуемых металлических образцах модулированным потоком электронов, в условиях быстрого нагрева (до 1000 К/с) в интервале температур 1000 – 4000 К с температурным шагом 1 – 3 градуса Кельвина. Измерительный комплекс позволяет определять температуропроводность металлов и сплавов в твердом и жидком состояниях с погрешностью, не превышающей 3.5 %.

4. Выявлена закономерность немонотонного изменения температуропроводности переходных металлов в зависимости от атомного номера элемента вплоть до температур, превышающих точки их плавления на 50 – 100 К.

5. Показано, что с ростом температуры значения теплофизических характеристик исследованных металлов сближаются.

6. Обнаружено аномальное изменение температуропроводности вблизи температур структурных фазовых переходов.

7. Показано, что обнаруженное аномальное изменение представляет собой релаксационный эффект, который был впервые выявлен автором при измерениях температуропроводности тугоплавких металлов вблизи температуры плавления. Результаты экспериментальных исследований проведенных при измерениях теплофизических характеристик металлов и сплавов вблизи температур структурных превращений могут быть качественно объяснены кластерной моделью фазовых переходов.

8. Выполнена оценка времени релаксации и количества зародышей новой фазы, образующих кластер, на основании экспериментальных данных о теплофизических свойствах металлов, полученных с помощью динамического метода плоских температурных волн при нескольких частотах модуляции.

9. Установлено, что поведение кинетических коэффициентов, полученных экспериментально, для большинства переходных металлов при температурах от 1000 К до температур $0.8 T_{пл}$ может быть описано в рамках двухполосной s-d модели Мотта. Вблизи точки плавления (в интервале $0.8-1.05 T_{пл}$) теплофизические свойства этих металлов в хорошем приближении описываются однозонной моделью.

10. Экспериментальные данные о теплофизических и кинетических свойствах сплавов железо-хром, железо-кобальт и железо-никель позволяют сделать вывод о том, что поведение этих свойств в области высоких температур в значительной мере определяется сочетанием двух типов рассеяния электронов проводимости: двухзонного s-d рассеяния Мотта и одно-

зонного рассеяния на разупорядоченных спинах. Однако, вблизи температур плавления сплавов, как и в случае переходных металлов, основное влияние на кинетику электронов проводимости начинают оказывать процессы их однозонного рассеяния.

11. Разработан метод определения температур магнитных и структурных фазовых превращений на основе экспериментальных данных о температуропроводности, позволивший проверить и уточнить диаграммы состояния сплавов железо-хром, железо-никель и железо-кобальт в области высоких температур.

Основные результаты диссертации изложены в работах:

1. Гельд П.В., Ильиных С.А., Талуц С.Г., Зиновьев В.Е. Температуропроводность и теплопроводность твердого и жидкого титана. - ДАН СССР, 1982, т.267, №8, с.602-604.
2. Зиновьев В.Е., Гельд П.В., Ивлиев А.Д., Ильиных С.А., Талуц С.Г. и др. Комплекс методов для исследования теплофизических свойств металлов при высоких температурах, включая близкие к точке плавления. - Тезисы основных докладов VII-й Всесоюзной конференции по теплофизическим свойствам веществ. Ташкент, 1982, с. 178-180.
3. Zinov'ev V.E., Geld P.V., Ilynikh S.A., Ivliev A.D., Talutz S.G. Zagrebin L.D. Behaviour of thermophysical properties of transition metals near of phase transitions of first kind. - Тезисы основных докладов 8-й Европейской конференции по теплофизическим свойствам веществ. Баден-Баден, 1982, с.277-278.
4. Зиновьев В.Е., Ильиных С.А., Талуц С.Г., Полев В.Ф. Автоматизированная установка для субсекундного измерения температуропроводности металлов при высоких температурах. -Тезисы докладов Всесоюзной научно – технической конференции “Метрологическое обеспечение температурных и теплофизических измерений в диапазоне высоких температур”, Харьков, 1983, с. 199-200.
5. Сперелуп В.И., Талуц С.Г., Зиновьев В.Е. Измерение Электрических и термоэлектрических характеристик металлов при высоких температурах. - Тезисы докладов Всесоюзной научно – технической конференции “Метрологическое обеспечение температурных и теплофизических измерений в диапазоне высоких температур”, Харьков, 1983, с. 215-217.
6. Ильиных С.А., Талуц С.Г., Зиновьев В.Е., Баутин С.П. Измерение температуропроводности в режиме субсекундного нагрева. Железо вблизи точки плавления. - ТВТ, 1984, т.22, №4, с.709-714.
7. Талуц С.Г., Зиновьев В.Е., Полев В.Ф., Ильиных С.А. - Температуропроводность и теплопроводность молибдена в твердом и жидком состояниях. - ФММ, 1984, т.58, вып.3, с.617-619.

8. Талуц С.Г., Внуковский Н.И., Барышев Е.Е., и др. Теплофизические свойства жаропрочных сплавов. – Тезисы докладов научно – технической конференции «Актуальные проблемы атомной науки и техники», Свердловск, 1984, с.21- 23.
9. Зиновьев В.Е., Талуц С.Г. Температуропроводность и теплопроводность вольфрама в твердом и жидком состояниях. - ФММ, 1985, т.59, вып.1, с.79-84.
10. Талуц С.Г., Полев В.Ф., Черанев В.И. Динамические измерения теплофизических свойств переходных металлов вблизи точки плавления. – Тезисы докладов научно – технической конференции «Физические свойства переходных металлов», Свердловск, 1985, с. 68.
11. Полев В.Ф., Талуц С.Г., Орлов А.П. Автоматизированная установка для динамических измерений температуропроводности металлов при высоких температурах. - Тезисы докладов научно-технической конференции «Физические свойства переходных металлов», Свердловск, 1985, с. 67
12. Zinov'ev V.E., Ivliev A.D., Polev V.F., Kurichenko A.A., Talutz S.G. Kinetic and Thermophysical properties of rare – earth metals near melting point. – Тезисы докладов на международной конференции по редкоземельным элементам, Цюрих, 1985, с. 10
13. Зиновьев В.Е., Полев В.Ф., Ильиных С.А., Зиновьева Г.П., Талуц С.Г. Аномалии кинетических и тепловых свойств металлов подгруппы титана в твердом и жидком состояниях. ФММ, 1985, т.60, вып.1, с.47-53.
14. Зиновьев В.Е., Полев В.Ф., Талуц С.Г. Поведение температуропроводности и теплопроводности тугоплавких металлов вблизи точки плавления. – Тезисы докладов Всесоюзного совещания «Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации», Свердловск, 1985, с. 201-202.
15. Талуц С.Г., Добряк В.А., Полев В.Ф. и др. Автоматизированные измерения температуропроводности твердых и жидких тугоплавких металлов при больших скоростях нагрева. – в кн. «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики», Новосибирск, 1985, с.109-113.
16. Зиновьев В.Е., Полев В.Ф., Талуц С.Г. . Температуропроводность и теплопроводность жидких тугоплавких металлов вблизи точки плавления. – Тезисы научных сообщений VI Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск, 1986, с. 33-35.
17. Талуц С.Г., Зиновьев В.Е., Власов Б.В. Высокотемпературная тепло – и температуропроводность чистого монокристаллического вольфрама. – Тезисы VIII Всесоюзной конференции по методам получения и анализа высокочистых веществ. Горький, 1988, с. 202 –203.
18. Zinoviev V.E., Taluts S.G. Thermal diffusivity and thermal conductivity of solid and liquid W, Mo, Ta and Y. – 10-th ETPC, Rome, 1986, p. F7

19. Зиновьев В.Е., Талуц С.Г., Полев В.Ф., Гельд П.В. Аномалии температуропроводности и теплопроводности ванадия, ниобия и тантала вблизи точки плавления. - ФТТ, 1986, №9, с.2914-2917.
20. Зиновьев В.Е., Полев В.Ф., Талуц С.Г. и др. Температуропроводность и теплопроводность 3d-переходных металлов в твердом и жидком состояниях. - ФММ, 1986, т.61, с.1128-1135.
21. Зиновьев В.Е., Талуц С.Г., Полев В.Ф., Ильиных С.А., Калмыков А.А., Орлов А.П., Добряк В.А. Аппаратура для динамических автоматизированных измерений теплофизических характеристик в интервале температур 600 - 4000 К. - Измерительная техника, 1987, №1, с.64-66
22. Талуц С.Г., Бочаров В.И., Полев В.Ф. и др. Автоматизированный комплекс для исследования кинетических свойств твердых тел при высоких термодинамических параметрах. - Информационный листок о научно - техническом достижении № 86 - 97, Свердловск, 1987.
23. Сперелуп В.И., Талуц С.Г., Полев В.Ф., Кореновский Н.И. Автоматизированная установка и результаты исследования удельного электросопротивления и коэффициента термоэдс монокристаллических иридия и родия при высоких температурах. - Сб. «Физические свойства металлов и сплавов», 1987, вып.6, изд. УПИ, с.117-123.
24. Талуц С.Г., Власов Б.В., Полев В.Ф. Автоматизированная установка для измерения температуропроводности и теплоемкости твердых тел в интервале температур 1000 - 4000 К. - Тезисы докладов Всесоюзной научно - технической конференции «Методы и средства теплофизических измерений», Севастополь, 1987, с. 91 -92.
25. Талуц С.Г., Зиновьев В.Е., Тагирова Д.М. и др. Тепло - и Температуропроводность в твердом и жидком состоянии. Тезисы докладов XI-го Всесоюзного совещания «Получение, Структура, физические свойства и применение высокочистых и монокристаллических тугоплавких и редких металлов», Суздаль, 1987, с.50.
26. Кореновский Н.Л., Талуц С.Г., Сперелуп В.И., и др. Кинетические и теплофизические свойства монокристаллов иридия и родия при высоких температурах. - Тезисы докладов XI-го Всесоюзного совещания «Получение, Структура, физические свойства и применение высокочистых и монокристаллических тугоплавких и редких металлов», Суздаль, 1987, с.42.
27. Талуц С.Г., Полев В.Ф., Зиновьев В.Е. и др. Температуропроводность и теплопроводность монокристаллов тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена, ванадия, ниобия и тантала) от 1000 К до температуры плавления. - Тезисы докладов XI-го Всесоюзного совещания «Получение, Структура, физические свойства и применение высокочистых и монокристаллических тугоплавких и редких металлов», Суздаль, 1987, с.49.
28. Зиновьев В.Е., Старостин А.А., Талуц С.Г. Измерения теплофизических свойств переходных металлов при высоких и сверхвысоких температу-

- рах. – Тезисы девятой Всесоюзной теплофизической школы «Новейшие исследования в области теплофизических свойств», Тамбов, 1988, с. 115-116.
29. Горбатов В.И., Ильиных С.А., Смотрицкий А.В., Талуц С.Г. Применение динамического метода измерения температуропроводности для исследования свойств композиционных материалов. – Тезисы докладов 1V-й Всесоюзной школы «Современные проблемы Теплофизики», Новосибирск, 1988, с.61-62.
30. Горбатов В.И., Ильиных С.А., Талуц С.Г., Зиновьев В.Е. Измерение температуропроводности в режиме субсекундного нагрева. Расчет динамической поправки. - Инж.-физ. Журн. 1988, т.55, №3, с.485-490
31. Талуц С.Г. Измерение температуропроводности тугоплавких металлов вблизи точки плавления. - Расплавы, 1988, т.2, вып.2, с.8-13.
32. Талуц С.Г., Полев В.Ф., Зиновьев В.Е., Тагирова Д.М., Насыров Р.Ш. Температуро- и теплопроводность монокристаллов высокочистых тугоплавких металлов от 1000 К до температуры плавления. Высокочистые вещества, 1988, №3, с.206-211.
33. Zinov'ev V E, Ivliev A D, Korshunov I G, Zagrebin L D, Bocharov V I, Starostin A A, Taluts S G. Quasistationaty measurement of thermophysical properties at high temperatures and high pressures. - High Temperatures - High Pressures, 1989, v.21, p.431-435.
34. Kurichenko A A, Taluts S G, Korshunov I G, Ivliev A D, Zinov'ev V E Thermal diffusivity and thermal conductivity of molybdenum and molybdenum - titanium bimetal at high temperatures. - High Temperatures - High Pressures, 1989, v.21, p.437-439
35. Талуц С.Г., Зиновьев В.Е., Манжуев В.Е. и др. Измерение температуропроводности твердых и жидких тугоплавких металлов и сплавов в области метастабильных состояний. - Тезисы докладов Второго Всесоюзного совещания «Метастабильные фазовые состояния – теплофизические свойства и кинетика релаксации».Свердловск, 1989, с. 120-121.
36. Власов Б.В., Талуц С.Г., Кочнев Д.В. Регулируемый высоковольтный источник для электронного нагрева. ПТЭ, 1989, №3, с.212-213.
37. Власов Б.В., Талуц С.Г., Зиновьев В.Е., Манжуев В.М., Тагирова Д.М. Температуропроводность и теплопроводность монокристаллического рения при высоких температурах в твердом и жидком состояниях. - ФММ, 1990, №8, с.195-197.
38. Манжуев В.М., Талуц С.Г., Сандакова М.И., Власов Б.В., Зиновьев В.Е. Температуропроводность и электропроводность сплавов железо - никель при высоких температурах. Аномалии при фазовых переходах. - ФММ, 1990, №10, с.201-204..
39. Власов Б.В., Талуц С.Г., Зиновьев В.Е., Кореновский Н.И., Полякова В.П. Кинетические свойства иридия, родия, палладия и платины. - ФММ, 1992, №10, с.89-99.

40. Власов Б.В., Талуц С.Г., Баиров А.Н. Динамический метод температурных волн для измерения теплофизических свойств металлов и сплавов при высоких температурах. Тезисы докладов Международной теплофизической школы «Теплофизические проблемы промышленного производства», Тамбов, 1992, стр 70.
41. Вандышева И.В., Зиновьев В.Е., Талуц С.Г. и др. Электрические, теплофизические и магнитные свойства многокомпонентных сплавов на основе системы Fe – С вблизи точки Кюри. – ФММ, 1993, т. 75, вып. 4, с. 84-87.
42. Зиновьев В.Е., Талуц С.Г., Камашев М.Г., Власов Б.В., Полякова В.П., Кореновский Н.И., Чупина Л.И., Загребин Л.Д. Теплофизические свойства и функции Лоренца меди и серебра при средних и высоких температурах. - ФММ, 1994, т.77, вып.5, с.64-72.
43. Зиновьев В.Е., Пушкарева Н.Б., Шихов Ю.А., Манжуев В.М., Талуц С.Г., Горбатов В.И., Власов Б.В., Сандакова М.И. Электрические и теплофизические свойства сплавов железо-кобальт в интервале 4,2 - 1800 К. - ФММ, т.79, вып.5, 1995, с.47-59.
44. Зиновьев В.Е., Талуц С.Г., Пушкарева Н.Б. и др. Методика и аппаратура для измерения температуропроводности жидких и твердых металлов методом плоских температурных волн. Тезисы докладов Второй Международной теплофизической школы «Повышение эффективности теплофизических исследований технологических процессов промышленного производства и их метрологического обеспечения», Тамбов, 1995, с. 116.
45. Зиновьев В.Е., Крестьянов В.И., Вестфальский Е.А., Талуц С.Г., Вандышева И.В., Коршунов И.Г. Температуропроводность и электропроводность чугунов при высоких температурах. - Металлы, 1996, №2, с.17-22.
46. Зиновьев В.Е., Коршунов И.Г., Талуц С.Г., Власов Б.В., Старостин А.А., Пушкарева Н.Б. Температуропроводность и теплопроводность гадолиния в твердом и жидком состояниях. - ФММ, 1996, т. 81, вып.2, с.163-165.
47. Горбатов В.И., Талуц С.Г. Форма жидкой фазы образца при измерении теплофизических свойств металлов методом плоских температурных волн. - Расплавы, 1996, №6, с.13-17.
48. Зиновьев В.Е., Коршунов И.Г., Пушкарева Н.Б., Талуц С.Г., Манжуев В.М. Электрические и теплофизические свойства сплавов железо-никель при высоких температурах. - ФММ, 1998, т.85, вып.1, с.71-76.
49. Зиновьев В.Е., Талуц С.Г., Пушкарева Н.Б. и др. Теплофизические свойства Fe, Co и сплавов Fe-Co в диапазоне температур 4.2 – 1800 К. Тезисы докладов 13 Международной конференции по теплофизическим свойствам. Боулдер, США, 1997, с. 252

50. Талуц С.Г., Горбатов В.И.. Температуропроводность ниобия в окрестности перехода твердая фаза-жидкость. - ФММ, 1998, т.85, вып.1, стр.85-89.
51. Коршунов И.Г., Пушкарева Н.Б., Талуц С.Г., Горбатов В.И. Температуропроводность сплавов железо-хром при высоких температурах. - ФММ, т.85, вып.3, 1998, с.182-185.
52. Пушкарева Н.Б., Талуц С.Г., Садырева О.В. Теплопроводность и электросопротивление сплавов железо-хром при высоких температурах. – Сборник статей УГТУ-УПИ «Физические свойства металлов и сплавов», Екатеринбург, 2000, с. 50-58.
53. Sadiyeva O.V., Lapshova Yu.T., Korshunov I.G., Taluts S.G. et.al. Electrical and Thermal Properties of Ni – Co Alloys at 300 – 1700 K. – The Physics of Metals and Metallography, vol. 89, № 2, 2000, pp. 206 – 209.
54. Пушкарева Н.Б., Талуц С.Г., Полев В.Ф. и др. Теплопроводность и электросопротивление сплавов железо – хром при высоких температурах. – ФММ, 2000, т. 90, № 4, с.54-58.
55. Зиновьев В.Е., Докучаев В.Е., Ильиных С.А., Талуц С.Г. Способ измерения коэффициента истинной температуропроводности. – Авторское свидетельство № 1264693, Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий, 1986.

Подписано в печать 28.08.2001 г. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Объем 2 п.л. Тираж 100 экз. Зак. № 90
Информационно-издательский центр «Уральская
государственная горно-геологическая академия»
620144, Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30.