УДК 544.344.015.4-17

**КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ Ni-V. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

**Ю. А. Абзаев1, А.А. Клопотов1, Сыртанов М.С., Г.Г. Волокитин1, Н.И. Каракчиева3,**

**В.Ю. Лавров1**

*1Томский государственный архитектурно-строительный университет (Томск)*

*2Национальный исследовательский Томский политехнический университет (Томск)*

*3Национальный исследовательский Томский государственный университет (Томск)*

*klopotovaa@tsuab.ru*

*Проведено рентгеноструктурное исследование сплава состава Ni-29 ат.%V и установлено, что основными фазами являются интерметаллические соединения Ni3V и Ni2V. В первые, на основе теоретических расчетов, проведенных в рамках квазигармонического приближения, получены температурные зависимости свободной энергии Гельмгольца, энтропии и теплоемкости в температурном интервале от 0 до 970 К в соединениях Ni3V и Ni2V. Установлено, что зависимость коэффициента упаковки от концентрации ψ имеет ступенчатый характер.*

**CRYSTALLOGRAPHIC AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF Ni-V SYSTEM COMPOUNDS. X-RAY STRUCTURAL STUDYЮ.**

**A. Abzaev**1**, A.A. Klopotov**1**, M.S. Syrtanov**2**, G.G. Volokitin**1**, N.I. Karakchieva**2**, V.Yu. Lavrov**1

*1 Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk)*

*2 National Research Tomsk state university (Tomsk)*

*3 National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk)*

*klopotovaa@tsuab.ru*

*An X-ray diffraction study of an alloy of composition Ni-29 at.% V was carried out and it was found that the main phases are intermetallic compounds Ni3V and Ni2V. First, based on theoretical calculations carried out within the framework of the quasi-harmonic approximation, the temperature dependences of Helmholtz free energy, entropy and heat capacity in the temperature range from 0 to 970 K in Ni3V and Ni2V compounds were obtained. It has been established that the dependence of the production coefficient on the brain has a stepwise character.*

**1. Введение**

Сплавы на основе переходных металлов обладают уникальным комплексом физико-механических свойств и это позволяет их широко использовать в качестве конструкционных материалов в различных отраслях техники. Это связано с тем, что эти сплавы обладают хорошим комплексом физических и механических свойств при высоких температурах. Особенностью этих сплавов является ограниченная взаимная растворимость с образованием в них интерметаллических соединений как с узкими, так и широкими областями гомогенности [1]. Все это приводит к тому, что структурно-фазовые состояния сплавов сильно зависят от концентрации компонентов и как следствие свойства сплавов значительно отличаться. В тоже время важно иметь информацию о стабильности различных интерметаллических структур и условий их образования. В этом аспекте современные подходы на основе кристаллохимии и кристаллофизики дают возможность проводить предварительные оценки условий стабильности соединений на основе использования для анализа размерного, электронного и термодинамических параметров [2].

В этом отношении сплавы системы Ni-V являются очень интересными объектами для исследований. В сплавах этой системы различные режимов термообработки приводят к сложным и не понятным структурным изменениям [3 – 6]. На равновесной диаграмме состояния в системе [1] по эвтектоидной реакции происходит образование из неупорядоченного твердого раствора (в области температуры ниже 1181 К и в области составов от 27 до 33 ат. % V) равновесной двухфазной смеси из соединений Ni3V и Ni2V (рис. 1). В [7] установлено, что в области состава Ni–25 ат. % V была установлена новая упорядоченная тетрагональная объемно-центрированная фаза Ni4V со структурой *D*1*а* (cимвол Пирсона *tI*10, пр. гр. *I*34/*m*). Появление этой промежуточной метастабильной фазы необходимо, чтобы при понижении температуры из высокотемпературной области произошел фазовый переход А1 → *D*022. Поскольку, согласно [8], кристаллографически невозможен прямой переход *Fm*3*m* → *I*4/*mmm* [8].

В связи с выше изложенным представляется актуальным провести поиск корреляции между строением диаграммы состояния системы Ni-V и особенностями проявления кристаллогеометрических и термодинамических параметров бинарных соединений на основе никеля и ванадия, а также провести рентгеноструктурные исследования сплава Ni−29 ат.%V.

**2. Материалы и методика эксперимента**

Сплав состава Ni-29 ат.%V выплавлен из анодного никеля НПА2 чистотой 99.7% и ванадия ВнМ-2 чистотой 99.5 ат.% в печи сопротивления атмосфере аргона. Образцы вырезаны из гомогенизированного слитка электроискровым методом.

****

Рис. 1. Дифрактограмма сплава Ni-29 ат.%V, снятая с использованием монохроматизированного CuKα

Рентгеноструктурные исследования сплав проводили на дифрактометре Shimadzu 7000 в монохроматизированном CuKα излучении по схеме Брегга – Брентано, с шагом 0.03±, временем экспозиции в точке 0.5 сек и угловом диапазоне 2Θ от 10о до 90о. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 40 кВ, ток пучка 30 мА. Съемки производились при комнатной температуре.

**3. Результаты эксперимента**

На рис. 1 приведена дифрактограмма исследуемого сплава. На основе качественного фазового анализа в коде Match с использованием для расшифровки кристаллографической базы COD [3] установлено, что исследуемый сплав является двухфазным и состоит из упорядоченных фаз Ni3V и Ni2V. Для этих фаз были получены наибольшие критерии согласия FoM $≈0.8 и 0.77 $ соответственно.

**4. Методы расчета термодинамических параметров и результаты**

Расчеты из первых принципов в рамках модели Дебая и квазигармонического приближения (QHA) на основе функционала электронной плотности выполнены в коде Phonopy [1] с интерфейсом VASP. В коде VASP решение уравнений Кона-Шема было реализовано методом плоских волн. Были использованы псевдопотенциалы PAW для атомов Ni, V с параметризацией PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) в приближении обобщенного градиента (GGA). На предварительном этапе было проведено исследование равновесного объема решеток с помощью уравнения состояния (1). Термодинамическое уравнение состояния (EOS), связывающее внутреннюю энергию, давление и объем решетки, играет

|  |  |
| --- | --- |
| D:\Статьи 0 2024\Cv-s-F от T.tif | **D:\! Конференции 28-02-24\Хабаровск Тезисы NiV\Статья NiV\Рис. 3\+Ni-V СтрукСжат+Пси 29-08-24.TIF** |
| *а* |
| *D:\Статьи 0 2024\Рисунок2.TIF* |
| *б* |
|  |
| *в* |
| Рис. 2. Температурные зависимости термодинамических свойств сплава Ni−29 ат.%V: *a* − свободная энергия, вычесленная в рамках модели Дебая; *б* − энтропия; *в* − удельная теплоемкость. 1 – соединение Ni2V; 2 – соединение Ni3V; 3 – сплав состава Ni−29 ат.%V | Рис. 3. Равновесная диаграмма состояния системы Ni-V (*a*) [1], концентрационные зависимости атомных объемов (б), сверхструктурного сжатия (*в*), коэффициентов упаковки (*г*) системы Ni-V. Δ, − из параметров элементарных ячеек соединений; Ο − из параметров элементарных ячеек твердых растворов; \* − состав исследуемого сплава |

важную роль в предсказании структурных, термодинамических свойств материалов при различных температурах. В работе было использовано уравнение EOS в формулировке Vinet [10].

 $F=F\_{o}+\frac{BV\_{o}}{C^{2}}(1-(1+C(ν^{\frac{1}{2}}-1))e^{C(V\_{n}^{0.5}-1)})$, (1)

где $V\_{n}= \frac{V}{V\_{o}}$, *Vo* и *F*o объем и энергия решеток при нулевом давлении соответственно. Значение объемного модуля упругости *B* и его производная по давлению $B\_{p}^{'}$ были найдены аппроксимацией (1) зависимости энергии от объема. Указанные зависимости были определены в коде Vaspkit [2]. В рамках QHA приближения свободная энергия Гельмгольца записывается в виде [1]

 $F\left(V,T\right)=E\_{o}\left(V\right)+F\_{vib}\left(V,T\right)+F\_{elec}(V,T)$ (2)

где *E*oэнергия решетки при 0 K, *Fvib* , *Fele*c  – фононный и электронный вклады в свободную энергию, *V* – текущий объем решетки.

Результаты расчетов термодинамических параметров приведены на рис. 2. Видно, что с увеличением температуры происходит рост стабильности соединений, что проявляется в увеличении отрицательных значений свободной энергии соединений Ni2V и Ni3V (рис. 2 *а*). В высокотемпературной области теплоемкость соединения Ni2V почти на 30% больше, чем для соединения Ni3V (рис. 2 *б*). Также установлено, что наиболее интенсивно, начиная с температуры 250 К, происходит рост значения энтропии в соединении Ni3V, чем в соединении Ni2V.

На рис. 3 представлена диаграмма состояния системы Ni−V и концентрационные зависимости атомных объемов, относительной величины сверхструктурного сжатия и плотности упаковки для кристаллических структур в бинарной системе Ni−V. На зависимости атомного объема от концентрации для структур в системе Ni−V хорошо проявляется отклонение от закона Зена [2] в отрицательную сторону, то есть происходит сжатие атомного объема, приходящегося на один ион в элементарной ячейки соединений на диаграммах состояния приводит и изменению свойств сплавов на концентрационных зависимостях и имеют место сингулярные точки (наблюдаются максимума или минимумы), соответствующие переломам на зависимостях.

Зависимость коэффициента упаковки от концентрации ψ имеет ступенчатый характер (рис. 3 *г*). Это связано с тем, что Ni имеет ГЦК решетку с более высоким значением коэффициента упаковки, чем у ОЦК решетки, которую имеет V. При этом верхняя «ступенька» на концентрационной зависимости ψ имеет более высокое значение, чем коэффициент упаковки для однокомпонентного металла с ГЦК решеткой. Приведенная зависимость ψ от концентрации отражает особенность образования соединений в системе Ni−V: коэффициент упаковки ψ=const на широком концентрационном интервале. Такая концентрационная зависимость ψ для бинарных систем является не типичной [2].

Полученные термодинамические и кристаллографические данные соединений $Ni\_{2}V$ и $Ni\_{3}V$ и достоверность расчетных данных позволяют их использовать в алгоритмах проектирования новых конструкционных материалов на основе никеля и ванадия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2023-0003).

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т.1,2,3-2. М.: Машиностроение. 1996-2000.

2. Клопотов А.А., Потекаев А.И., и др. Кристаллогеометрические и кристаллохимические закономерности образования бинарных и тройных соединений на основе титана и никеля. Томск: ТПУ. 2011. - 312 с.

3. Singh J.B., Sundararaman M., Baneriee S. et. al. Evolution of order in melt-spun Ni-25 at.% V alloys // Acta Materialia. 2005. V53. P.1135-1152.

4. Suzuki A., Kojima H., Matsuo T. et. al. Alloying effect on stability of multi-variant structure of Ni3V at elevated temperatures // Intermetallics. 2004. V.12. P.969-975.

5. Hagihara K., Mori M., Kishimoto T. et. al. Influence of heat-treatment on microstructure and plastic deformation behavior in Ni3V single crystals with the D022 structure // J. Physics: Conference Series. 2009. V.165. №012004. P.1-4.

6. Kaneno Y., Soga W., Tsuda H. et. al. Microstructural evolution and mechanical property in dual two-phase intermetallic alloys composed of geometrically close-packed Ni3X (X: Al and V) containing Nb // Journal Materials Science. 2008. V.43. P.748-758.

7. Коновалов М.С. Упорядоченная фаза Ni4V в сплаве Ni–25 ат. % V // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13. № 3. С. 400–405.

8. Устиновщиков Ю.И. Диффузионные фазовые превращения в сплавах // Успехи физических наук. 2014. Т. 184. № 7. С. 723–737.

9. Электронный доступ: www.crystallography.net/search.html.

10. Togo A. First-principles Phonon Calculations with Phonopy and Phonopy //J. Phys. Soc. Jpn. 2023. Vol.92. 012001-1-21.