

# Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

V. E. Zinov'ev, P. V. Geld, S. A. Il'inykh,  
V. I. Sperelup, N. L. Korenovskii, Anisotropy of  
kinetic-properties of rhenium at high-temperatures,  
*TVT*, 1982, Volume 20, Issue 3, 481–485

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt6366>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that  
you have read and agreed to these terms of use

<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.9.168

April 21, 2025, 21:31:35



УДК 536.2

АНИЗОТРОПИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕНИЯ  
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ*Зиновьев В. Е., Гельд П. В., Ильиных С. А.,  
Сперелун В. И., Кореновский Н. Л.*

Представлены результаты измерений электросопротивления (290–1600 К) и температуропроводности (900–2600 К) монокристаллического рения вдоль гексагональной оси и перпендикулярно ей. Для этих же направлений получены сведения о высокотемпературной теплопроводности. Показано, что различие литературных данных по кинетическим свойствам во многом обусловлено неопределенностью текстуры поликристаллических образцов. Сравнение кинетических свойств вольфрама, рения и осмия показало, что при высоких температурах их электро- и теплопроводность становится близкими, что обусловлено эффектами, связанными с малыми длинами свободного пробега электронов.

Рений относится к «классическим» тугоплавким металлам, исследованию высокотемпературных теплофизических свойств которого посвящены работы [1–5]. Тем не менее вопросы об их анизотропии, а также температурной зависимости такого важнейшего свойства, как теплопроводность, остаются пока недостаточно изученными. В частности, до сих пор не проводилось достаточно полных прямых измерений его кинетических свойств вдоль основных кристаллографических направлений, а сведения о теплопроводности поликристаллических образцов при температурах выше 1000 К по данным разных авторов (см. [1–5]) отличаются почти в два раза.

В связи с этим предприняты исследования температурных зависимостей электросопротивления  $\rho$  и температуропроводности  $a$  ориентированных монокристаллических образцов рения. Для них же с использованием литературных данных получена температурная зависимость коэффициента теплопроводности  $\lambda$ .

Монокристаллы рения, выращенные методом бестигельной зонной плавки, характеризовались отношением электросопротивлений  $\rho_{293\text{K}}/\rho_{4,2\text{K}}=62$  и пикнометрической плотностью при 295 К — 21,025 г/см<sup>3</sup>. Образцы для исследования электросопротивления в виде параллелепипедов размерами  $\sim 2 \times 2 \times 25$  мм<sup>3</sup> вырезались электроискровым методом вдоль гексагональной оси и перпендикулярно ей (погрешность ориентировки  $\sim 3^\circ$ ). Образцы для исследований температуропроводности представляли собой диски толщиной  $\sim 0,3$  и диаметром  $\sim 8$  мм с такой же ориентацией осей.

Температуропроводность измерялась методом плоских температурных волн с применением аппаратуры, описанной ранее (см. [4]). Измерения проводились в вакууме  $\sim 10^{-6}$  мм рт. ст., время изотермической выдержки составляло  $\sim 1$  мин. Через каждые 200 К температура снижалась до исходной с целью установления возможного испарения или окисления образца и различия этих измерений с начальными. В исследуемых образцах до 2400 К таких изменений не обнаружено.

Температура отнесения измерялась термопарами ВР5/ВР20 диаметром 0,05 мм, приваренными к плоскости образцов вблизи края. Погрешность измерения температуры отнесения  $\sim 1\%$  (см. [6, 7]), а амплитуда колебаний температуры 0,2–1 К [7].

Погрешность измерения коэффициента температуропроводности включала следующие основные составляющие: аппаратную погрешность измерения фазового сдвига (систематическая погрешность 1,3% при случайной погрешности (разрешающей способности) 0,5–0,2% [7]); по-

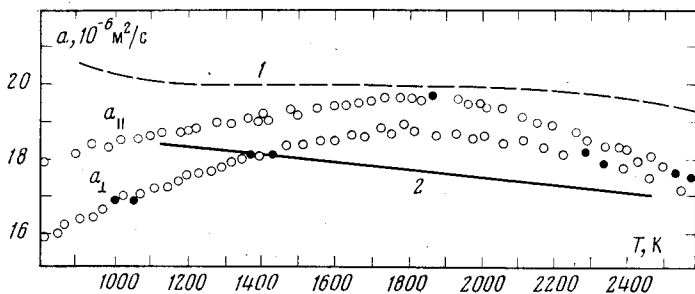


Рис. 1. Зависимость температуропроводности монокристаллического германия от температуры: 1 — данные [1]; 2 — [2]. Светлые точки — прямой температурный ход; темные — обратный

грешность измерения частоты модуляции 0,02%; погрешность, связанную с геометрическими неточностями (непараллельность и колебания толщины), 1,5%; неопределенность, связанную с погрешностью учета изменения толщины образцов вследствие термического расширения, 0,15–0,2%.

Электросопротивление исследовалось в вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст. четырехзондовым методом [6]. В таблице указаны значения удельного электросопротивления до и после опытов. Погрешность измерения удельного сопротивления определялась, главным образом, геометрическим фактором. Измерения поперечных размеров проводились толщиномером ИЗВ-1

#### Кинетические свойства германия

T, K	$\rho, 10^{-8}$ Ом·м			$a, 10^{-6}$ м <sup>2</sup> /с		$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	
	$\rho_{\parallel}$	$\rho_{\perp}$	$\rho_{\text{ср}}^2$	$a_{\parallel}$	$a_{\perp}$	$\lambda_{\parallel}$	$\lambda_{\perp}$
300	17,63 <sup>1</sup>	21,02 <sup>1</sup>	19,88 <sup>1</sup>	—	—	—	—
400	24,01	26,75	25,50	—	—	—	—
500	31,1	34,4	33,4	—	—	—	—
600	37,5	42,7	41,0	—	—	—	—
700	44,2	50,2	48,2	—	—	—	—
800	50,2	57,0	54,7	17,9	15,8	55,6	49,1
1000	60,1	69,0	66,0	18,3	16,7	58,2	53,1
1200	68,2	78,9	74,7	18,7	17,5	61,2	57,3
1400	75,7	84,0	81,2	19,1	18,0	64,1	60,4
1600	81,0	89,5	87,7	19,4	18,5	66,1	63,0
1800	—	—	—	19,6	18,7	68,4	65,3
2000	—	—	—	19,4	18,6	69,1	66,2
2200	—	—	—	18,8	18,2	68,3	66,1
2400	—	—	—	18,2	17,7	67,6	65,7
2600	—	—	—	17,5	17,1	66,3	64,8

<sup>1</sup> Значения удельного электросопротивления при 300 К после нагрева до 1600 К  $\rho_{\parallel} = 17,72 \cdot 10^{-8}$  Ом·м,  $\rho_{\perp} = 21,10 \cdot 10^{-8}$  Ом·м,  $\rho_{\text{ср}} = 19,97 \cdot 10^{-8}$  Ом·м.

<sup>2</sup>  $\rho_{\text{ср}} = \sqrt{2/3} \sqrt{\rho_{\perp} + 1/2 \rho_{\parallel}}$ .

с погрешностью  $\sim 1$  мкм, результаты усреднялись на основе 25–30 измерений полированных после электроискровой резки образцов. Погрешность результата составляла  $\sim 1,4\%$  для  $\rho_{\parallel}$  и  $1,55\%$  для  $\rho_{\perp}$  при разрешающей способности в измерениях температуры 0,1%.

Результаты исследования коэффициента температуропроводности германия в диапазоне температур 900–2500 К (с учетом термического расширения образцов) на рис. 1 сопоставляются с предварительными данными [1] и результатами [2]. В целом эти данные согласуются удовлетворительно (на фоне имеющегося в литературе различия данных по теплопроводности). Однако следует указать, что предлагаемые результаты заметно уточняют предварительные данные на низкотемпературном участке, поскольку в прежнем варианте измерительной аппаратуры быстрое падение сигнала увеличивало «зону нечувствительности» и уменьшало разрешаю-

щую способность (в [1] при 1400 К она составляла лишь 0,5–1%, а при 900 К уже ~3%). Отметим, что измерения проводились в большем вакууме, и не исключено, что это тоже внесло свой вклад в изменение результатов (отличие [1] от предлагаемых результатов при 1000 К составляет 12% и несколько выходит за рамки указанных в [1] и данной работе суммарных погрешностей). При 1600–2200 К сходимости результатов заметно лучше, хотя последние измерения четко выявляют экстремальный характер зависимости  $a(T)$  с пологим максимумом в пределах 1750–1850 К.

На рис. 2 представлены результаты исследований температурной зависимости электросопротивления рения вдоль гексагональной оси и перпендикулярно к ней (без учета термического расширения образцов), а также некоторые литературные данные [2–5, 8–10]. Видно, что результаты данной работы по  $\rho_{\parallel}$  и  $\rho_{\perp}$  как бы «обрамляют» другие результаты, что указывает на недостаточную информативную ценность данных, полученных для поликристаллического металла ГПУ-структуры при неизвестной текстуре и термической обработке, поскольку погрешность измерений в таких случаях может быть соизмерима с погрешностью за счет анизотропии соответствующих свойств [6]. Важно отметить, что выше 600 К наблюдается четкая тенденция к уменьшению температурного коэффициента электросопротивления, а выше 1000 К — и его анизотропии.

На рис. 3 показаны результаты расчета теплопроводности монокристаллического рения при высоких температурных при использовании данных по плотности [10] и теплоемкости [11] (результаты, обобщенные в справочниках [12, 13] и [11], отличаются не более чем на 5%). Там же нанесены данные других авторов. Из сопоставления видно две группы результатов, из которых первые [1–3, 5] лежат на 15–50% выше вторых [4, 9, 14, 15]. Отметим, что первые получены для монокристаллов, а последние — на поликристаллических, как правило, проволочных образцах относительно невысокой чистоты. Такое различие не может быть объяснено только влиянием анизотропии кристаллической решетки и свидетельствует о присутствии неучтенных систематических погрешностей. На меньшую достоверность данных [4, 9, 14, 15] указывает то, что они оказываются заметно меньше электронной, составляющей теплопроводности  $\lambda_e$ , оцененной с помощью стандартного закона Видемана — Франца — Лоренца, что не характерно для переходных металлов (см. обзор [6]).

Таким образом, рений характеризуется положительным температурным коэффициентом теплопроводности и ее электронной составляющей, а также отрицательными значениями  $\partial^2\rho/\partial T^2$  и этим отличается от вольфрама и осмия. Важно отметить, что осмий и рений весьма схожи не только по кристаллической структуре, но и по характеру поверхности Ферми [16, 17]. Различие поверхностей Ферми состоит, главным образом, лишь в том, что дырочный лист у рения замкнут в отличие от осмия. Возможно, это является причиной большего сопротивления рения при средних температурах, поскольку эти листы поверхности Ферми дают основной вклад в сопротивление [16].

Из сравнения кинетических свойств рения и осмия следуют две характерные особенности: для обоих исчезает анизотропия и, более того, при высоких температурах сопротивление и теплопроводность сближаются. Ранее указывалось, что одной из причин уменьшения анизотропии электро-, тепло- и температуропроводности может быть рост неопределенности фермиевских характеристик вследствие уменьшения длины свободного пробега электронов [6, 16]. Действительно, для рения при 2000 К длина свободного пробега, оцененная, как и в [16, 18], составляет ~7 Å, что приводит к неопределенности фермиевского импульса  $\delta k_F = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$  и соответственно  $\delta k_F/k_F = 0,1-0,2$ . Но при такой неопределенности становится неизбежным «пробой» дырочных листов поверхности Ферми рения, которая становится теперь практически неотличимой от таковой для осмия, что и приводит к сходимости их кинетических свойств.

Интересно сравнить свойства рения с вольфрамом, имеющим уже кубическую решетку [8]. Из данных рис. 2, 3 следует, что, несмотря на су-

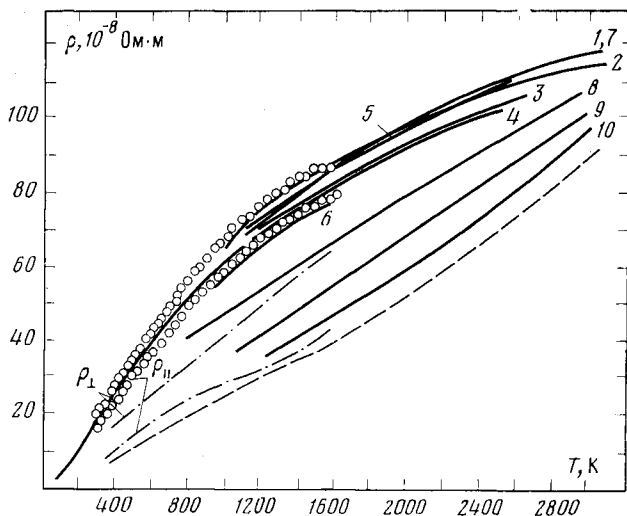


Рис. 2. Зависимость электросопротивления монокристаллического рения от температуры: 1-7 — данные [8, 4, 3, 5, 2, 9, 10] соответственно (точки — результаты авторов). Пунктир — электросопротивление вольфрама [10]; штрихпунктир — осмия; 8-10 — сплавов вольфрам — рений [7, 19] (см. также ссылки в [1]) с содержанием 20, 10, 5% Re соответственно

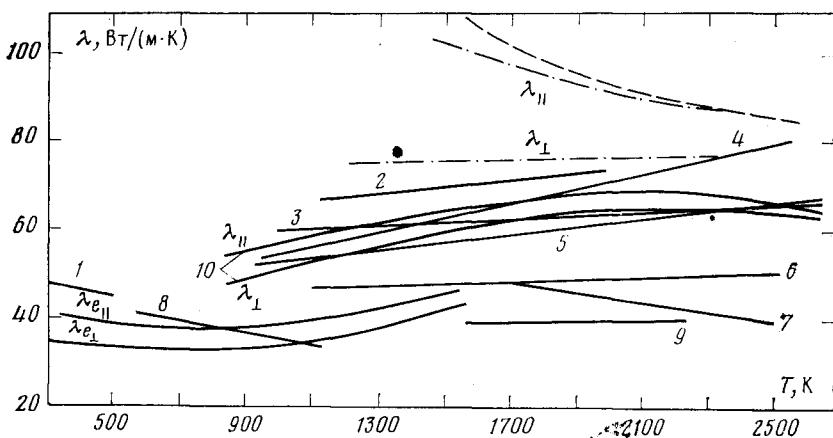


Рис. 3. Теплопроводность  $\lambda$  и ее электронная составляющая  $\lambda_e$  монокристаллического рения при высоких температурах: 1-9 — данные [13, 1-3, 5, 4, 14, 9, 15] соответственно; 10 — данные авторов. Пунктир — теплопроводность вольфрама [10], штрихпунктир — осмия [16]

ущественное различие электросопротивления и теплопроводности при низких и средних температурах, выше 2300–2500 К они вновь становятся близкими. Более того, поскольку двойные сплавы этих металлов (по крайней мере, W-Re) имеют промежуточные между металлами кинетические характеристики, то для совокупности температурных зависимостей этих соседних металлов и их сплавов характерна «сходящаяся» картина температурных зависимостей электросопротивления и теплопроводности. Этот эффект становится заметным в области, где электросопротивление достигает значений 80–120 мкОм·см. При этом длина свободного пробега становится соизмеримой с межатомным расстоянием и меньше расстояния между примесями, что и приводит к «демпфированию» примесного вклада и существенному отклонению от правила Матиссена.

Таким образом, в переходных металлах и их сплавах при высоких температурах наблюдается интересное явление: в идеальной, с точки зрения среднего расположения атомов, кристаллической решетке [9] электроны рассеиваются, как в разупорядоченной «аморфной» структуре. Возникающее «промежуточное состояние» приводит к тому, что с точки

зрения характера рассеяния электронов чистый металл, сплав и даже расплав становятся неразличимыми.

Уральский политехнический институт,  
г. Свердловск

Поступила в редакцию  
6.VII.1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Зиновьев В. Е., Машаров С. И., Гельд П. В.* Кинетические свойства рения при высоких температурах.— ФТТ, 1973, т. 15, № 12, с. 1281.
2. *Арутюнов А. В., Филиппов Л. П.* Тепловые свойства рения.— ТВТ, 1970, т. 8, № 5, с. 1095.
3. *Логунов А. В.* Теплофизические свойства монокристаллического рения в области высоких температур.— ТВТ, 1972, т. 10, № 5, с. 983.
4. *Вергоградский В. А., Чеховской В. Я.* Теплофизические свойства рения при высоких температурах.— ТВТ, 1973, т. 11, № 1, с. 84.
5. *Peletskii V. E., Sobol Ya. G., Amasovich E. S.* Thermal conductivity of rhenium.— High Temp.— High Press., 1973, v. 5, p. 9.
6. *Зиновьев В. Е., Коршунов И. Г.* Теплопроводность и температуропроводность переходных металлов при высоких температурах Ч. 1. Обзор экспериментальных данных. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ.— ТФЦ ИВТАН СССР, 1978, № 1, с. 120; Ч. 2. Особенности механизмов рассеяния электронов и фононов, 1979, № 4, с. 121.
7. *Иселиев А. Д., Зиновьев В. Е.* Измерение температуропроводности и теплоемкости методом температурных волн с использованием излучения ОКГ и следящего амплитудно-фазового приемника.— ТВТ, 1980, т. 18, № 3, с. 532.
8. *Пелецкий В. Э.* Электросопротивление рения в области температур 300–3000 К.— В кн.: Исследование и применение сплавов рения; М.: Наука, 1975, с. 75.
9. *Львов С. Н., Малько П. И., Немченко Ф. В.* О температурной зависимости электро- и теплопроводности рения и металлов платиновой подгруппы.— ФММ, 1971, т. 31, с. 108.
10. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства / Под ред. В. Г. Самсонова; М.: Металлургия, 1976, с. 600.
11. *Филиппов Л. П., Эльдаров Ф. Г.* О теплоемкости рения при высоких температурах.— ИФЖ, 1977, т. 32, № 2, с. 292.
12. Selected constant metals. Thermal and mechanical data.— Ed. by Algrain P., Pergamon Press, 1969.
13. Selected values of the thermodynamic properties of elements.— Ed. by Hultgren R., Ohio, Metals Park, 1973.
14. *Hoch M., Jun C. K.* Thermal conductivity of rhenium — *Chimia*, 1967, v. 21, p. 290.
15. *Рудкин Р. Л., Паркер Дж., Дженкинс П. Дж.* Измерение коэффициента температуропроводности металлов при высоких температурах.— В кн.: Измерения температур в объектах новой техники; М.: Мир, 1965, с. 173.
16. *Зиновьев В. Е., Савицкий Е. М., Гельд П. В. и др.* Анизотропия кинетических свойств осмия при высоких температурах.— ТВТ, 1978, т. 16, № 5, с. 971.
17. *Крокнелл А., Уонг К.* Поверхность Ферми; М.: Атомиздат, 1978, с. 352.
18. *Займан Дж.* Электроны и фононы; М.: ИЛ, 1961, с. 488.
19. *Вергоградский В. А., Чеховской В. Я.* Электросопротивление сплавов вольфрам-рений при высоких температурах.— Порошковая металлургия, 1972, № 10, с. 68.