

О СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ НЕКОТОРЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

**Г.В. Тягунов, Е.Е. Барышев, А.Г. Тягунов,
И.В. Вандышева, Н.А. Зайцева, В.С. Мушников**

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия*

Рассмотрены различные модели строения металлических расплавов. Учитывая данные современных исследований, можно считать, что структура жидкости сложна и состоит из различных атомных ассоциаций. Ими являются кластеры и межкластерное пространство. Между отдельными структурными составляющими четко выраженные границы отсутствуют. Межкластерные разрывы представляют собой щели шириной около 0,1 нанометра, раскрывающиеся и закрывающиеся при расхождении и схождении кластеров в процессе тепловых колебаний. Термодинамические расчеты позволяют определить количество кластеров и атомов в кластере и другие характеристики структурных параметров, а также найти их температурные зависимости. Предложенный подход к анализу структуры и свойств приводит к новой информации о состоянии металлических расплавов. В частности, известно, что такие свойства, как кинематическая вязкость, плотность и поверхностное натяжение существенно зависят от величины и количества кластеров, а также характеристик межкластерного пространства. Кроме того, политермы рассчитанных параметров адекватно отражают характер температурных зависимостей свойств. В работе изучены образцы чистого никеля и четырех жаропрочных сплавов. Характеристики структуры исследованных жаропрочных сплавов оказались близки по величине и виду температурной зависимости. Данные по жидкому никелю описываются аналогичной температурной зависимостью и незначительно отличаются от жаропрочных никелевых сплавов. Вид температурных зависимостей свойств жаропрочных никелевых сплавов существенно отличается от закономерностей, характерных для чистого металла. Политермы кинематической вязкости, плотности и поверхностного натяжения жаропрочных никелевых сплавов изменяются незакономерно и характеризуются гистерезисом, т. е. несовпадением величины свойств при нагреве и охлаждении. Политермы удельного сопротивления в температурном интервале «солидус–ликвидус» жаропрочных никелевых сплавов изменяется на 3–4 % практически скачкообразно. Использование различных существующих моделей строения металлических жидкостей позволяет расширить возможности обсуждения представлений о структуре и свойствах изучаемого объекта и раскрытия существенных его особенностей.

Ключевые слова: жидкий металл, жаропрочный сплав, строение, кластер, межкластерное пространство, свойства.

Интенсивное развитие мировой материаловедческой науки в последние десятилетия во многом связано с разработкой ранее неизвестных атомных композиций, обладающих эксклюзивными физико-химическими и механическими свойствами. Однако не менее актуальными остаются научные и технологические проблемы производства традиционных жаропрочных, радиационно- и коррозионно-стойких сталей и сплавов на основе железа, кобальта, никеля, хрома и других металлов. Такая задача обусловлена постоянно возрастающими требованиями к качеству изделий из этих материалов.

Появление новых теоретических идей,

методов и методик исследований позволяет расширить существующие представления о строении вещества и использовать полученные результаты при разработке составов и технологий производства материалов.

Эффективность научного поиска, как правило, определяется глубиной понимания атомного и электронного строения, а также особенностей межчастичного взаимодействия компонентов конденсированного состояния [1–3]. Поскольку изготовление металлических материалов в основном связано с плавлением компонентов шихты, то первостепенное внимание следует уделять изучению состояния расплава и развитию модельных представлений струк-

турирования металлических жидкостей. Качественный скачок в этом разделе знаний сделан в начале XX века благодаря развитию рентгено- и нейтронографии [4–10].

Первые систематические рентгенографические исследования структуры жидких металлов выполнены под руководством В.И. Данилова [11, 12]. В этих и других работах авторам удалось установить сходство атомных структур ближнего порядка твердых и жидких металлов вблизи температуры плавления и описать процесс «разрушения структуры» при последующем нагреве. Последнее явилось началом отхода от господствующих тогда представлений о близости структуры жидких металлов к хаотическому строению газов, изложенных Ван-дер-Ваальсом в работе [13], и появлению двух направлений развития теории жидкого состояния: квазигазового и квазикристаллического.

Не останавливаясь на подробном анализе теорий и моделей квазигазового направления, отметим лишь, что, по мнению их авторов, структурной единицей вещества является молекула или атом, а идеальной моделью расплава – моноатомная жидкость. Приверженцы квазикристаллических теорий и моделей считают, что структура жидкости сложна и состоит из различных атомных ассоциаций, т. е. структурными единицами расплава являются не отдельные атомы, а различные по составу микрогруппировки [4, 14, 15]. При этом роль и значение отдельных атомов в строении жидкостей не отрицается, но вводится следующий иерархический уровень структуры агрегатного состояния.

Развитие этого направления в принципе началось с публикации работ Стюарта [4, 5], в которых впервые введено понятие «сиботаксис», т. е. короткоживущий микрокристалл, являющийся элементом структуры жидкости. В дальнейшем, в частности в работах В.И. Архарова и И.А. Новохатского, а также их учеников В.И. Ладьянова, В.З. Кисунько и других, жидкость рассматривается как динамический аналог поликристалла с двумя составляющими – кластерами и межкластерной разориентированной зоной. Расположение частиц в кластерах и их тепловое движение подобны кристаллическим твердым телам. Взаимное расположение частиц и характер их теплового движения в разупорядоченной зоне – хаотичные. Между отдельными структурными составляющими четко выраженные границы отсутствуют [16].

Сторонники рассматриваемой модели считают, что кластеры существуют только до определенных температур, после нагрева до которых жидкость становится моноатомной. Предлагаются варианты расчета этих температур, как физических констант данного вещества.

Представления о квазихимической модели микронеоднородного строения жидкости предложены Б.А. Баумом [17] и получили дальнейшее развитие в его трудах и работах многочисленных учеников [3, 18]. Эта модель учитывает следующие существенные моменты: равноправие колебательного и трансляционного движения частиц жидкости; существенную роль сил межчастичного притяжения в формировании конденсированного состояния – жидкого или твердого; симметрию силового поля атомов, которая не претерпевает радикальных изменений при плавлении; неравенство энергий взаимодействия различных по природе атомов. Последнее является основой понимания причин возникновения кластеров разного состава и строения, обладающих неодинаковой устойчивостью во времени. Причем самые устойчивые кластеры или микрогруппировки образованы атомами, обладающими наибольшей энергией взаимодействия между собой. В этом смысле модель и является квазихимическим вариантом микронеоднородного строения расплавов.

Применение такой модели наиболее целесообразно, считает Г.Н. Еланский [2], прежде всего в тех случаях, когда важны не столько общие свойства объекта, сколько отличительные его особенности или когда в многокомпонентных расплавах процессы установления равновесия, вызванные изменением состава или температуры, протекают значительно медленнее, чем изменения внешних условий. Это ведет к возникновению и более длительному существованию неравновесных состояний структуры.

По мнению П.С. Попеля, за последние 50–60 лет появились обширные данные, в соответствии с которыми металлические расплавы отнесены к сложным динамическим системам. Структурное состояние их описывается различными моделями не только микронеоднородного, но и микрогетерогенного строения; параметры которых зависят от химического состава, температуры и внешнего воздействия. Несомненным успехом авторского коллектива являются оригинальные ис-

следования и блестящее описание полученных результатов [19, 20].

Математический анализ процесса плавления позволил И.В. Гаврилину разработать и обосновать свой вариант модели строения расплавов, заключающийся в следующем [21, 22]: структура жидких металлов состоит из колеблющихся кластеров, межкластерных разрывов и активированных атомов. Элементы структуры непрерывно взаимодействуют между собой. Автор считает, что кластеры – это микрогруппировки атомов, наследующие из твердого состояния характер ближнего упорядочения и моновакансии. Последние, по данным Я.И. Френкеля, играют значительную роль в колебательном движении атомов и кластеров.

Межкластерные разрывы представляют собой щели шириной около 0,1 нанометра, раскрывающиеся и закрывающиеся при расхождении и схождении кластеров в процессе каждого периода тепловых колебаний.

Активированные атомы располагаются на открытой поверхности кластеров и имеют как минимум одну свободную связь. Увеличение числа свободных связей повышает степень активации. Такие атомы не образуют самостоятельную структурную зону и отличаются тем, что на период нахождения на открытой поверхности обладают дополнительной энергией и относительной свободой перемещения по поверхности кластера или между кластерами. Количество активированных атомов может служить степенью разупорядочения и мерой активности жидкого металла по сравнению с твердым.

Методика термодинамических расчетов И.В. Гаврилина [22] позволяет определить количество кластеров (n) и атомов в кластере (N), объем межкластерных разрывов ($V_{\text{мкр}}$), величину единичной ($S_{\text{мкр}}$) и суммарной

($\Sigma S_{\text{мкр}}$) площади межкластерных разрывов, количество активированных атомов (C_a), а также найти температурные зависимости этих структурных параметров.

Предложенный И.В. Гаврилиным подход к анализу структуры и свойств приводит к новой информации о состоянии металлических расплавов. В частности, в работе [23] показано, что такие свойства жидкого железа, как кинематическая вязкость, плотность и поверхностное натяжение существенно зависят от величины и количества кластеров, а также характеристик межкластерного пространства. Кроме того, политермы рассчитанных параметров адекватно отражают характер температурных зависимостей свойств.

Продолжением начатых нами исследований [2] является изучение образцов никеля и очень сложных по составу жаропрочных сплавов, содержащих не менее 60 мас.% никеля (табл. 1).

Состав каждого сплава имеет свою специфику, отличительной особенностью является концентрация хрома, молибдена, вольфрама и титана. Весьма близки по легированию сплавы ЖС26 и ЖС32. Однако последний содержит по 4 мас. % тантала и рения. По данным работы [24] элементы VI периода таблицы Д.И. Менделеева могут оказать существенное влияние на смещение уровня Ферми, повышение концентрации электронов проводимости и снижение степени ковалентности межатомных связей.

Такие изменения тонкой структуры вещества, как правило, способствуют увеличению проводимости. Действительно, нижеприведенные результаты наших исследований свидетельствуют о снижении уровня электросопротивления сплава ЖС32, легированного танталом и рением.

Таблица 1
Химический состав и теплофизические характеристики изучаемых сплавов

Марка сплава	Концентрация элементов, мас. %											$\Delta H_{\text{пл}}$, ккал/моль	$\Delta H_{\text{исп}}$, ккал/Моль
	C	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Nb	V	Ta	Re		
ЖС6У	0,15	8,5	9,8	1,8	10,0	5,5	2,5	–	–	–	–	4,6	100,1
ЖС26	0,15	5,0	9,0	1,1	10,5	5,8	1,1	1,6	1,0	–	–	4,5	98,7
ЖС32	0,15	5,0	9,0	0,7	8,5	6,0	–	1,6	–	4,0	4,0	4,75	102,2
ЖСЗДК	0,10	12,5	9,0	4,7	4,3	4,2	2,8	–	–	–	–	4,54	106,1
Ni												4,22	89,4

Разработанная И.В. Гаврилиным [17] процедура термодинамических расчетов параметров структуры жидкого металла основана на использовании данных об изменении теплоты плавления ($\Delta H_{пл}$) и теплоты испарения ($\Delta H_{исп}$). Для никеля такие справочные данные известны, а для многокомпонентных сплавов используют аддитивный метод [2, 16, 21, 22]. Найденные таким методом величины $\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{исп}$ указаны в табл. 1.

Результаты выполненных расчетов приведены на рис. 1. Отметим их следующие особенности. Характеристики структуры четырех исследованных жаропрочных сплавов оказались близки по величине и виду температурной зависимости. Поэтому на рис. 1 они отображены в виде средней сплошной линии. Данные по жидкому никелю (пунктирная линия) описываются аналогичной температурной зависимостью и незначительно отличаются от жаропрочных никелевых сплавов.

Физическая сущность политерм не вызывает сомнений и отражает существующие представления о структурировании расплавов. Действительно, с ростом температуры величина кластеров ($r_{кл}$) уменьшается, число их (n) растет, а среднее количество атомов (N) в каждом кластере становится меньше. При этом объем межкластерного пространства ($V_{мкпр}$) или разрывов ($V_{мкр}$) с ростом температуры увеличивается, площадь единичного межкластерного разрыва ($S_{мкр}$) становится меньше, а количество активированных атомов (C_a), т. е. атомов, имеющих хотя бы одну свободную связь, возрастает.

Расхождения с показателями характеристик никеля связаны с наличием большого количества в сплавах кластерообразующих элементов, создающих атомные ансамбли, значительно отличающиеся по составу и взаимодействию между собой.

Политермы физико-химических свойств жидкого никеля хорошо известны и их характер, как правило, соответствует классическим зависимостям. Так, например, кинематическая вязкость, плотность и поверхностное натяжение с ростом температуры (t) уменьшаются; удельное электросопротивление растет по закону Дебая, т. е. увеличивается пропорционально t , а изменение магнитной восприимчивости не противоречит закономерностям Кюри–Вейса. Гистерезис политерм нагрева и охлаждения изученных свойств никеля отсутствует [25].

Вид температурных зависимостей свойств жаропрочных никелевых сплавов существенно отличается от закономерностей, характерных для чистых металлов, как и большинство политерм промышленных многокомпонентных расплавов на основе железа и никеля. Основные экспериментальные результаты исследований рассмотрены в работах [25, 26]. Появление новых данных способствует расширению представлений о формировании их структуры и свойств.

Политермы кинематической вязкости, плотности и поверхностного натяжения жаропрочных никелевых сплавов изменяются незакономерно и характеризуются гистерезисом, т. е. несовпадением величины свойств при нагреве и охлаждении. Однако политермы удельного электросопротивления (ρ) отличаются большей оригинальностью, заключающейся в следующем. В температурном интервале «солидус-ликвидус» электросопротивление жаропрочных никелевых сплавов изменяется на 3–4 % практически скачкообразно (рис. 2). Дальнейшее повышение температуры сопровождается незначительным ростом ρ изученных сплавов, т. е. таким же, как и при нагреве железа, никеля, кобальта и других металлов, что не противоречит известным положениям Дебая.

Однако для изученных сплавов монотонная зависимость сохраняется до определенной для каждого сплава аномальной температуры ($t_{ан}$). При этом величина интервала $\Delta t_{ту} = t_{ан} - t_{л}$, по нашему мнению, отражает термическую устойчивость первичной неравновесной структуры расплава, формирующейся после плавления исходных шихтовых материалов.

Интенсивное увеличение удельного электросопротивления, сигнализирующее о существенном изменении структуры расплава, начинается от $t_{ан}$ и продолжается по сложной зависимости $\rho(t)$ до критической температуры (t_k), т. е. температуры установления равновесия.

Температурный интервал между $t_{ан}$ и t_k характеризует интенсивность перестройки структуры расплава в равновесное состояние, т. е. $\Delta t_{ин} = t_k - t_{ан}$. Экспериментальное определение величины t_k является сложной задачей. Значительно проще определяется температура гистерезиса политерм свойств в процессе нагрева и охлаждения. В этом случае $\Delta t_{ин}$ определяется из выражения $\Delta t_{ин} = t_r - t_{ан}$.

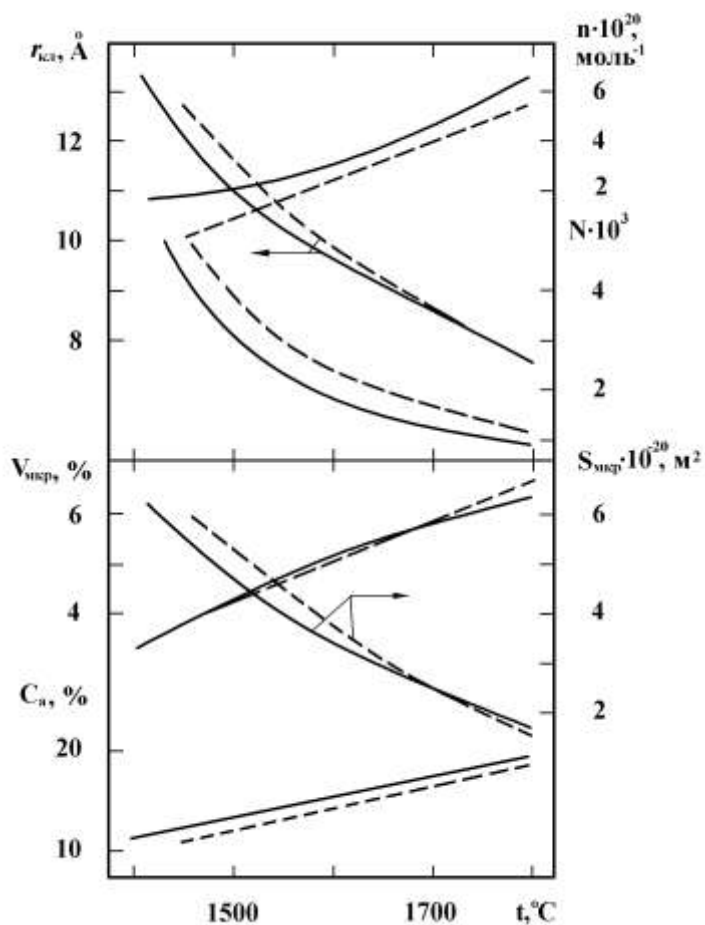


Рис. 1. Температурные зависимости параметров кластерной структуры жидкого никеля (пунктир) и жаропрочных никелевых сплавов: $r_{кл}$ – радиус кластеров; n – количество кластеров в одном грамм-атоме расплава; N – среднее количество атомов в кластере; $V_{мкр}$ – объем межкластерного пространства; $S_{мкр}$ – площадь единичного разрыва; C_a – концентрация или доля активированных атомов

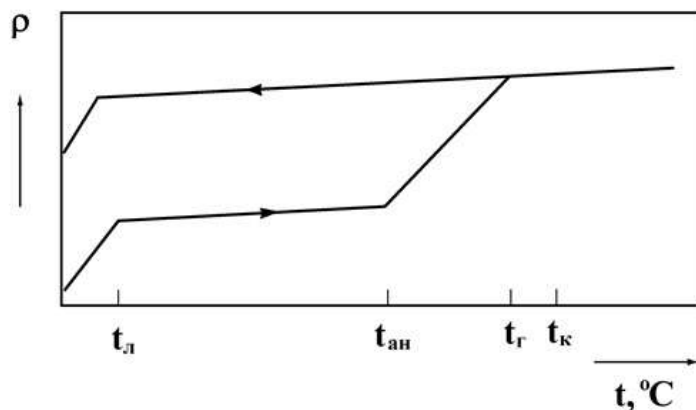


Рис. 2. Типовая зависимость удельного электросопротивления (ρ) жаропрочных никелевых сплавов от температуры при нагреве и охлаждении

Поскольку величина $\Delta t_{ип}$ зависит от качественного и количественного состава сплавов и значительно различается в многочисленных исследованных нами композициях [25, 26], то определенной оценкой наблюдаемых экстремальных процессов служит коэффициент интенсивности структурной перестройки, определяемый отношением $K_{ипс} = \Delta\rho/\Delta t_{ип}$. При этом $\Delta\rho$ представляет собой разницу между величинами электросопротивления, зафиксированными на политемах нагрева и охлаждения при аномальной температуре ($t_{ан}$).

Вид температурных зависимостей физико-химических свойств расплавов при охлаждении (в частности см. рис. 2) свидетельствует о сохранении ими равновесного структурного состояния вплоть до температур кристаллизации. Отмеченное неоднократно подтверждено данными рентгеноструктурных исследований жидких жаропрочных никелевых сплавов.

Совокупность многочисленных экспериментальных данных и обсуждение полученных результатов позволили коллективу авторов сформулировать аргументированную заявку и получить патент на изобретение [27].

На рис. 3 показан характер изменения

электросопротивления изученных жаропрочных никелевых сплавов в обсуждаемом температурном интервале. Для наглядности температурная шкала отдельных сплавов смещена, что позволило представить информацию на одном рисунке и визуально убедиться в значительном различии их по величине ρ .

Рис. 3 также содержит информацию о температурной зависимости радиуса кластера ($r_{кл}$) жидких жаропрочных никелевых сплавов, вытекающей из представлений, развиваемых в работах [21, 22], и результатов наших рентгеновских исследований. Используемый подход описан нами в работе [23], посвященной анализу структуры жидкого железа.

В целом представленные на рис. 3 данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Пропорциональность закону Дебая $\rho \sim t$ для жаропрочных никелевых сплавов соблюдается, но на температурном участке $t_{ан} - t_k$ необходимо введение иного степенного коэффициента при t .

2. Повышение температуры в интервале $t_{ан} - t_r$ (или t_k) приводит к интенсивному росту удельного электросопротивления и резкому уменьшению радиуса кластеров.

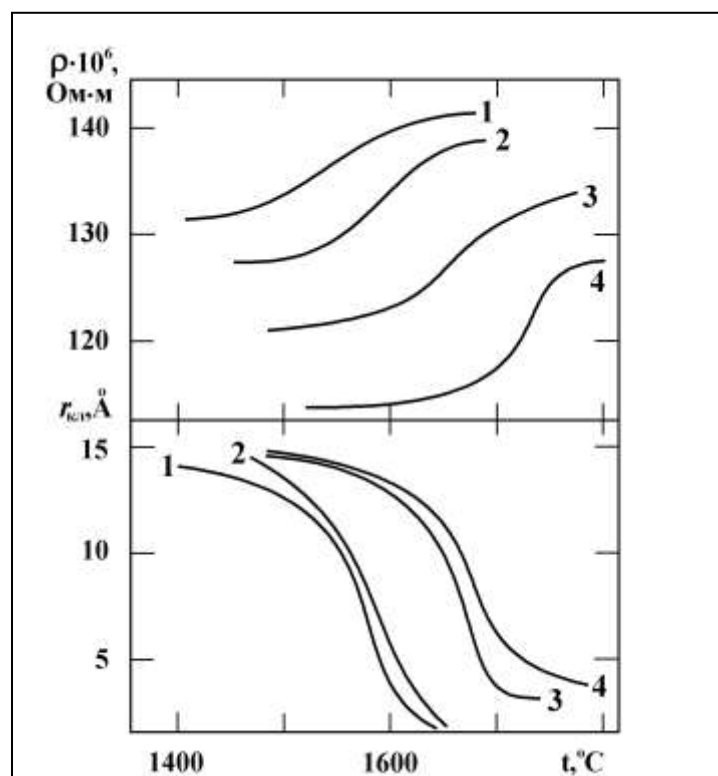


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления и радиуса кластеров жидких жаропрочных никелевых сплавов: 1 – ЖС26, 2 – ЖС32, 3 – ЖС6У, 4 – ЖСЗДК; температурная шкала сдвинута для сплава 2 на 50 °С, для сплава 3 на 100 °С, для сплава 4 на 150 °С

3. Нагрев выше t_r сопровождается значительным уменьшением температурных коэффициентов ρ и $r_{кл}$. По величине эти коэффициенты приближаются к нулю.

Вполне естественно возникает вопрос: с изменением каких структурных параметров жаропрочных никелевых сплавов связаны отмеченные выше особенности? Сопоставление результатов термодинамических расчетов параметров структуры (рис. 1) и экспериментальных данных (рис. 2) привело к выводу об отсутствии влияния характеристических показателей агрегатного состояния на величину и вид температурных зависимостей удельного электросопротивления жаропрочных никелевых сплавов.

По мнению Н. Мотта, Т. Фабера, Дж. Займана и других ученых, электросопротивление переходных металлов при высоких температурах в основном определяется состоянием электронной подсистемы. Однако им не удалось убедительно доказать преимущества s - или гибридной $s-d$ -моделей, а также достигнуть взаимного согласия их взглядов.

Известно, что основным механизмом электросопротивления проводников является рассеяние электронов проводимости при взаимодействии с фононами. Последнее характеризуется смещением атомов из положения равновесия в процессе их колебаний. Энергия фонона определяется произведением постоянной Планка и частоты колебаний атомов. Колебательная энергия кластера приближенно равна сумме энергий фононов. Следовательно, определяющим фактором рассеяния электронов проводимости является число фононов (N_ϕ).

Среднее число фононов, обладающих некоторой энергией (E), можно рассчитать по формуле

$$N_\phi = \frac{1}{\left(e^{\frac{E}{kT}} - 1 \right)}, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура. Из формулы видно, что число фононов не является постоянной величиной и увеличивается с ростом температуры.

Кроме того, неравновесные границы кластеров обладают повышенной энергией. Дальнейшее поле напряжений таких границ характеризуется тензором деформации, компоненты которого внутри кластера пропорциональны величине $r^{-1/2}$, где r – расстоя-

ние до границ кластера. Следовательно, поле напряжений приводит к возникновению упругих искажений структуры ближнего упорядочения, которое располагается максимально близко к границам раздела. Поэтому атомы границ раздела обладают более высокой динамической подвижностью [28–30].

В процессе релаксации, связанной с переходом структуры расплава в равновесное состояние, испускание фононов возбужденными атомами обеспечивает сток энергии, запасенный электронами, что неизбежно отражается на величине и характере изменения таких свойств, как электросопротивление и магнитная восприимчивость, значительно зависящих от состояния микроструктуры.

Таким образом, повышение температуры расплава в интервале $t_{ан} - t_r$ способствует повышению числа фононов, интенсивному уменьшению радиуса кластеров, увеличению межкластерного пространства и протяженности границ раздела, что в совокупности способствует значительному росту величины электросопротивления и термического коэффициента ρ .

Однако, по данным авторов [31–33], влияние упругих напряжений на микроструктуру наноматериалов снижается с уменьшением размера элементов структуры.

Приведенные на рис. 4 данные показывают, что на зависимости $\ln\left(\frac{\rho}{\rho_{t_{ан}}}\right) = f\left(\frac{1}{r_{кл}}\right)$ изученных жаропрочных никелевых сплавов наблюдается излом. При последующем уменьшении размера кластеров электросопротивление жаропрочных никелевых сплавов растет медленнее, а вблизи критической температуры величина коэффициента $d\rho/d\rho$ приближается к нулю. Точка перегиба соответствует размеру кластеров меньше 1 нм, а такие структуры создают возможности для проявления новых физических и функциональных свойств [33].

Согласно [33] одной из причин интенсивного роста удельного электросопротивления, а затем резкого уменьшения температурного коэффициента ρ , является частичная локализация электронов. В небольшом температурном интервале выше $t_{ан}$ радиус кластеров становится меньше длины свободного пробега электронов.

Известно, что именно локализация электронов влияет на электропроводность сильнее, чем увеличение рассеяния носителей за-

ряда на фонах и различных несовершенствах структуры, так как приводит к уменьшению концентрации носителей заряда.

Таким образом, при нагреве различных по составу жаропрочных сплавов выше $t_{ан}$ в небольшом температурном интервале наблюдается интенсивное увеличение ρ , связанное с уменьшением радиуса кластеров, снижением уровня упругих напряжений, повышением локализации электронов и уменьшением концентрации носителей заряда. Отмеченное способствует формированию термически устойчивой структуры расплава. Действительно, по данным рис. 4 видно, что электросопротивление жаропрочных никелевых сплавов при охлаждении изменяется незначительно.

Вид графиков, приведенных на рис. 3 и 4, аналогичен кинетическим кривым изменения доли превращенного объема нанокристаллов в процессе кристаллизации, построенным авторами работы [24] по экспериментальным данным измерения электросопротивления. Двухстадийный процесс характеризуется, в частности, показателем Аврами (n), значения которого определяются механизмом изучаемых процессов [34]. Снижение n на завершающих этапах перестройки структуры обусловлено, по мнению авторов работы [35], уменьшением скорости диффузионных процессов в межкластерном пространстве и формированием равновесных кластеров.

Общепринятые теории кристаллизации и затвердевания (термодинамическая, гетерофазных флуктуаций, статистическая или вероятностная) на различных этапах своего развития предпочитают рассматривать в основном атомарный механизм процесса фазового перехода. Однако известно, что частицы (атомы или молекулы) несут только химические признаки вещества, но не характеризуют агрегатное состояние: жидкое или твердое.

Согласно положениям синергетики И. Пригожина любая система имеет иерархические уровни и процессы, происходящие в системе, осуществляются на различных уровнях одновременно. Поэтому атомарный механизм зарождения и роста кристаллов очевиден, но является лишь одним из возможных структурных уровней реализации процесса кристаллизации.

Академики А.В. Шубников [36] и В.И. Данилов [11] в своих работах неоднократно описывали процесс кристаллизации с участием атомных блоков, размеры которых В.И. Данилов предложил определять по данным рентгеноструктурных исследований [12]. Идеи присоединения при кристаллизации многоатомных комплексов придерживался также Р.А. Джонсон [37]. Кластерные структуры оказались термодинамически более выгодными, поскольку зарождение и рост кристаллов ускоряется.

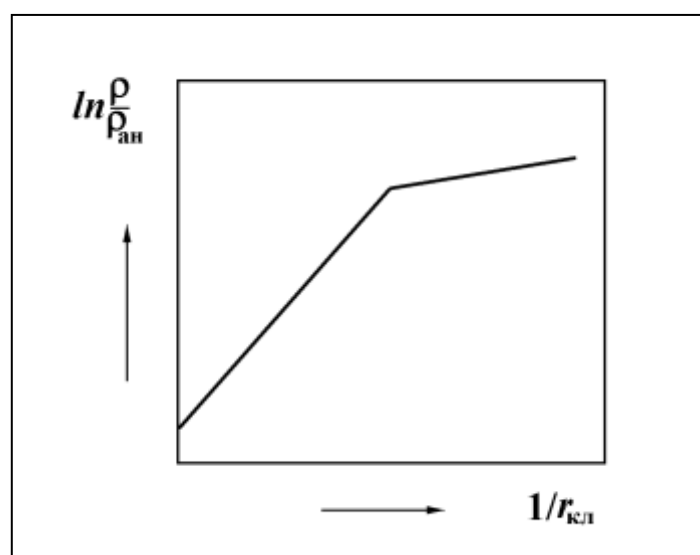


Рис. 4. Характерный графический вид зависимости $\ln\left(\frac{\rho}{\rho_{ан}}\right) = f\left(\frac{1}{r_{кл}}\right)$ для изученных жаропрочных никелевых сплавов: точка перегиба для сплава ЖСЗДК находится при $r_{кл} = 3,3 \text{ \AA}$; ЖС6У – $3,8 \text{ \AA}$; ЖС32 – $4,5 \text{ \AA}$ и ЖС26 – $7,0 \text{ \AA}$

Многокомпонентные промышленные сплавы обладают сложным иерархическим строением, и каждый уровень вносит свой вклад в любое свойство суммарной системы. При этом значительная неоднородность структуры и свойств, как правило, не связаны только лишь с процессами кристаллизации, а являются следствием неполного смешения компонентов сплава в жидком состоянии на стадии формирования кластеров.

Устойчивость структуры расплава при охлаждении до температур кристаллизации обеспечивается соблюдением технологии высокотемпературной обработки расплава (ВТОР) в процессе выплавки, вытекающей из анализа результатов исследований, рассмотренных выше. Основными факторами устойчивости структуры является уменьшение размерных параметров кластеров, их однородное распределение, повышение объема межкластерного пространства и площади межкластерных разрывов, а также увеличение количества активированных атомов [22].

Такие изменения структуры способствуют ускорению процессов диффузии атомов, что увеличивает вероятность осуществления равновесного распределения элементов внутри кластеров и между кластерами. Кроме того, создаются более благоприятные условия конвективного перемешивания, в процессе которого достигается более однородное распределение различных по составу и структуре кластеров по объему расплава.

По данным различных исследователей, обобщенных в монографиях [25, 26], позитивная роль технологии ВТОР в формировании структуры твердого металла состоит в более полном распаде γ -твердого раствора, увеличении количества в процессе распада упрочняющей γ' -фазы в форме правильных кубоидов, равномерном распределении частиц этой фазы по сечению дендрита и росту коэффициента ее легированности, повышении однородности тонкой структуры γ -твердого раствора, увеличении степени когерентности между γ - и γ' -фазами и повышении термостабильности сплавов. Кроме того, снижается суммарная угловая разориентация блоков в монокристаллических изделиях с 4° до 2° , а совершенство структуры в таких отливках сохраняется по всей их длине.

По данным промышленных предприятий технология с использованием высокотемпературной обработки расплавов позволяет суще-

ственно уменьшить неравновесный интервал кристаллизации и увеличить переохлаждение, что способствует повышению скорости затвердевания, измельчению дендритной структуры, пересыщению γ -твердого раствора легирующими элементами и снижению ликвационной неоднородности.

В жаропрочных никелевых сплавах карбидные колонии нередко формируются в виде «китайских иероглифов». Неблагоприятная форма и низкая термическая стабильность таких образований концентрируют напряжения в сплавах и ухудшают их свойства. В металле ВТОР технологии уменьшается общее количество карбидов, а вместо колоний формируются одиночные карбиды октаэдрической формы.

Наблюдаемое укрупнение зерна некоторых жаропрочных никелевых сплавов не снижает уровень механических свойств твердого металла. При этом прочностные свойства металла ВТОР-технологии возрастают на 10–25 %, пластичность в 2–3 раза, ударная вязкость в 1,5–3 раза, предел длительной прочности на 10–20 %, длительность эксплуатации деталей на 15–20 %.

Более благоприятная зеренная и карбидная структура создается при совместном использовании ВТОР и тугоплавких дисперсных соединений (ТДС) в качестве модификаторов.

Однако обращаем внимание на произвольный перенос технологических режимов, разработанных для определенных сплавов и условий их выплавки, на любые иные материалы. Такой подход малоэффективен и нередко приводит к негативной оценке научно обоснованных технологий. Отметим также, что наиболее эффективно использование ВТОР наблюдается при производстве непосредственно литых деталей, а не путем переплава шихтовой болванки, выплавленной заранее по технологии с ВТОР. По видимому, какая-то структурная составляющая расплава не передается твердому жаропрочному никелевому сплаву при затвердевании больших заготовок. Загадки кристаллизации и термообработки твердого металла еще предстоит изучать в рамках взаимосвязи двух конденсированных состояний как фундаментальной научной проблемы.

Литература

1. Mott, N.F. *Electrons in Disordering Structures* / N.F. Mott. // *Advances in Physics*

- (*Phil. Mag. Suppl.*). – 1967. – Vol. 16, no 61. – P. 49.
2. Еланский, Г.Н. *Строение и свойства расплавов* / Г.Н. Еланский, Д.Г. Еланский. – М.: МГВМИ, 2006. – 228 с.
 3. *Свойства металлических расплавов* / В.С. Цепелев, В.В. Конашков, Б.А. Баум и др. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. – Ч. 1. – 358 с.; Ч. 2. – 383 с.
 4. Stewart, G.W. *X-ray diffraction in liquids* / G.W. Stewart // *Reviews of Modern Physics*. – 1930. – V. 2, No 1. – Pp. 0116–0122.
 5. Benz, C.A. *The cybotactic condition of isopentane in the region of the critical point* / C.A. Benz, G.W. Stewart // *Physical Review*. – 1934. – V. 46, No 8. – Pp. 0703–0706.
 6. Kirkwood, J.G. *Statistical mechanics of fluid mixtures* / J.G. Kirkwood // *Journal of Chemical Physics*. – 1935. – V. 3, № 5. – P. 300–313.
 7. Kirkwood, J.G. *Statistical mechanics of liquid solutions* / J.G. Kirkwood // *Chemical Reviews*. – 1936. – V. 19, No 3. – P. 275–307.
 8. Bernal, J.D. *An attempt at a molecular theory of liquid structure* / J.D. Bernal // *Transaction of the Faraday Society*. – 1937. – V. 33, No 1. – P. 0002–0007.
 9. Bernal, J.D. *Geometry of the structure of monoatomic liquids* / J.D. Bernal // *Nature*. – 1960. – V. 185, No 4706. – P. 68–70.
 10. Gingrich, N.S. *The diffraction of x-rays by liquid elements* / N.S. Gingrich // *Review of Modern Physics*. – 1943. – V. 15, No 1. – P. 0090–0110.
 11. Данилов, В.И. *Строение и кристаллизация жидкостей* / В.И. Данилов. – Киев: АН УССР, 1937. – 392 с.
 12. Данилов, В.И. *Рентгеноструктурные исследования жидких металлов* / В.И. Данилов, А.В. Радченко // *Физика твердого тела*. – 1937. – 12. – С. 756.
 13. Вилсон, Д.Р. *Структура жидких металлов* / Д.Р. Вилсон. – М.: Металлургия, 1973. – 221 с.
 14. Уббелоде А.Р. *Расплавленное состояние вещества* / А.Р. Уббелоде. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.
 15. Вертман А.В. *Свойства расплавов железа* / А.В. Вертман, А.М. Самарин. – М.: Наука, 1969. – 255 с.
 16. Архаров, В.И. *Микрогетерогенное строение жидких металлов* / В.И. Архаров, И.А. Новохатский // *Доклады АН СССР*, 1969. – 188, № 5. – С. 1069.
 17. Баум, Б.А. *Металлические жидкости – проблемы и гипотезы* / Б.А. Баум. – М.: Наука, 1979. – 120 с.
 18. *Жидкая сталь* / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов и др. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
 19. Попель П.С. *Метастабильная микрогетерогенность расплавов в системах с эвтектикой и монотектикой и ее влияние на структуру сплава после затвердевания* / П.С. Попель // *Расплавы*. – 2005, № 1. – С. 22–48.
 20. *Влияние термической обработки исходного расплава на структуру и свойства кристаллических слитков или отливок* / П.С. Попель, В.Е. Сидоров, И.Г. Бродова и др. // *Расплавы*. – 2020. – № 1. – С. 1–34.
 21. Гаврилин, И.В. *Основы модели микрогетерогенного строения жидких металлов* / И.В. Гаврилин // *Повышение качества отливок и слитков*. – Горький: Изд-во ГПИ, 1979. – Вып. 2. – С. 5.
 22. Гаврилин, И.В. *Плавление и кристаллизация металлов и сплавов* / И.В. Гаврилин. – Владимир: Влад. гос. ун-т, 2000. – 260 с.
 23. *Структура и свойства жидкого железа* / Г.В. Тягунов, Е.Е. Барышев, И.В. Вандышева и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия: Металлургия*. – 2019. – Т. 19, № 3. – С. 13–23.
 24. *Термодинамическая устойчивость, кинетика и механизмы распада нанокомпозитных структур в сплавах на основе Al* / С.Г. Рассолов, Е.А. Свиридова, В.В. Максимов и др. // *Металлофиз. новейшие технол. Аморфное и жидкое состояния*. – 2015. – Т. 37, № 8. – С. 1089–1111.
 25. Барышев, Е.Е. *Влияние структуры расплава на свойства жаропрочных никелевых сплавов в твердом состоянии* / Е.Е. Барышев, А.Г. Тягунов, Н.Н. Степанова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2010. – 199 с.
 26. *Металлические жидкости. Стали и сплавы* / Г.В. Тягунов, Е.Е. Барышев, В.С. Цепелев и др. – Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2016. – 358 с.
 27. Пат. №2680984 Российская Федерация, МПК G 01 N 11/16, G0 1 N 27/00. *Способ оценки равновесности металлических расплавов* / Г.В. Тягунов, В.С. Цепелев, А.М. Поводатор, Е.Е. Барышев, В.В. Вьюхин, А.Г. Тягунов, В.С. Мушников. – № 2017146126; заявл. 26.12.2017; опубл. 01.03.2019, Бюл. №7.
 28. Валиев, Р.З. *Структура и свойства металлических материалов с субмикроструктурной структурой* / Р.З. Валиев,

А.В. Корзников, Р.Р. Мулюков // ФММ. – 1992. – Т. 73, № 4. – С. 70–86.

29. Nazarov, A.A. *On the nature of high internal stresses in ultrafine grained materials* / A.A. Nazarov, A.E. Romanov, R.Z. Valiev // *Nanostruct. Mater.* – 1994. – V. 4, No 1. – P. 93–102.

30. *On the structure and strength of ultrafine-grained copper produced by severe plastic deformation* / V.Yu. Gertsman, R. Birringer, R.Z. Valiev, H. Gleiter // *Scripta Metall. Mater.* – 1994. – V. 30, № 2. – Pp. 229–234.

31. Neiman, G.V. *Mechanical behaviour of nanocrystalline Cu and Pd* / G.V. Neiman, J.R. Weertman, R.W. Siegel // *J. Mater. Res.* – 1991. – V. 6, No 5. – P. 1012–1027.

32. Alexandrov, I.V. *X-ray pattern simulation in textured nanostructured copper* / I.V. Alexandrov, R.Z. Valiev // *Nanostruct. Mater.* – 1995. – V. 6, No 5–8. – P. 763–766.

33. Гусев, А.И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2009. – 416 с.

34. Christian, J.W. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* / J.W. Christian. – Oxford: Pergamon, 1965.

35. *Temperatures changes of structure in Al18Ni8Y5 amorphous alloy* / S. Mudry, Y. Kulyk, B. Kotur et al. // *Archives of Materials Science.* – 2004. – V. 25, No 4. – P. 373–378.

36. Шубников, А.В. *Как растут кристаллы* / А.В. Шубников. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1935. – 175 с.

37. Johnson, R.A. *Empirical potentials and their use in calculation of point defects in metals* / R.A. Johnson // *J. Phys. F.: Metall. Phys.* – 1973. – V. 3, no 32. – P. 295–321.

Тягунов Геннадий Васильевич, д-р техн. наук, профессор кафедры БЖД, Институт фундаментального образования, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; g.v.tyagunov@urfu.ru.

Барышев Евгений Евгеньевич, д-р техн. наук, заведующий кафедрой БЖД, Институт фундаментального образования, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; e.e.baryshev@urfu.ru.

Тягунов Андрей Геннадьевич, канд. техн. наук, доцент департамента информационных технологий и автоматизации, Институт радиотехники и информационных технологий, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; AG.Tyagunov@urfu.ru.

Вандышева Ирина Владимировна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики, Институт фундаментального образования, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; I.V.Vandyshva@urfu.ru.

Зайцева Наталия Анатольевна, канд. техн. наук, доцент кафедры физики, Институт фундаментального образования, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; n.a.zaitceva@urfu.ru.

Мушников Валерий Сергеевич, доцент кафедры БЖД, Институт фундаментального образования, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; v.s.mushnikov@urfu.ru.

Поступила в редакцию 2 апреля 2020 г.

**ABOUT STRUCTURE AND PROPERTIES
OF SOME HEAT-RESISTANT NICKEL ALLOYS**

G.V. Tyagunov, *g.v.tyagunov@urfu.ru*,
E.E. Baryshev, *e.e.baryshev@urfu.ru*,
A.G. Tyagunov, *AG.Tyagunov@urfu.ru*,
I.V. Vandysheva, *I.V.Vandyshuva@urfu.ru*,
N.A. Zaytseva, *n.a.zaitceva@urfu.ru*,
V.S. Mushnikov, *v.s.mushnikov@urfu.ru*

*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
Ekaterinburg, Russian Federation*

Various models of metal melts structure are considered. According to modern research, the structure of the liquid is complex and consists of various atomic associations. They are clusters and intercluster space. There are no clear boundaries between the individual structural components. Intercluster ruptures are gaps about 0.1 nanometers wide that are opened and closed when clusters diverge and convergence during thermal oscillations. Thermodynamic calculations allow to determine the number of clusters and atoms in the cluster and some other characteristics of structural parameters of liquid metal, as well as to find their temperature dependence. The proposed approach to the analysis of structure and properties leads to new information about the state of metal melts. In particular, it is known that properties such as kinematic viscosity, density and surface tension are significantly dependent on the size and number of clusters, as well as the characteristics of intercluster space. In addition, the polytherms of calculated parameters adequately reflect the nature of temperature dependencies of properties. The work examined samples of pure nickel and four heat-resistant alloys. Characteristics of the structure of the researched heat-resistant alloys were close in size and type of temperature dependence. The data on liquid nickel are described by a similar temperature dependence and slightly different from heat-resistant nickel alloys. The type of temperature dependencies of the properties of heat-resistant nickel alloys differs significantly from the patterns characteristic of pure metal. Polytherms of kinematic viscosity, density and surface tension of heat-resistant nickel alloys change illegally and are characterized by hysteresis, i.e. a mismatch of the magnitude of properties received by heating and cooling. Polythers of specific resistivity of heat-resistant nickel alloys in the temperature interval “solidus-liquidus” varies by 3–4 % almost in a leap. The use of various existing models of metal liquids structure allows to expand the possibility of discussing the structure and properties of the studied object and revealing its significant features.
Keywords: liquid metal, high-resistant alloy, structure, cluster, intercluster space, properties

References

1. Mott N.F. Electrons in Disordering Structures] *Advances in Physics (Phil. Mag. Suppl.)*, 1967, vol. 16, no 61, p. 49.
2. Elanskiy G.N., Elanskiy D.G. *Stroenie i svoystva rasplavov* [Structure and Properties of the Melts]. Moscow, MGVM Publ., 2006. 228 p.
3. Tsepelev V.S., Konashkov V.V., Baum B.A. et al. *Svoystva metallicheskih rasplavov* [Properties of Metal Melts]. Ekaterinburg, UGTU-UI Publ., 2008, vol. 1. 358 p., vol. 2, 383 p.
4. Stewart G.W. [X-ray diffraction in liquids] *Reviews of Modern Physics*, 1930, vol. 2, no. 1, pp. 0116–0122.
5. Benz C.A., Stewart G.W. The cybotactic condition of isopentane in the region of the critical point *Physical Review*, 1934, vol. 46, no. 8, pp. 0703–0706.
6. Kirkwood J.G. Statistical mechanics of fluid mixtures. *Journal of Chemical Physics*, 1935, vol. 3, no. 5, pp. 300–313.
7. Kirkwood J.G. Statistical mechanics of liquid solutions. *Chemical Reviews*, 1936, vol. 19, no. 3, pp. 275–307.

8. Bernal J.D. An attempt at a molecular theory of liquid structure. *Transaction of the Faraday Society*, 1937, vol. 33, no. 1, pp. 0002–0007.
9. Bernal J.D. Geometry of the structure of monoatomic liquids. *Nature*, 1960, vol. 185, no. 4706, pp. 68–70.
10. Gingrich N.S. The diffraction of x-rays by liquid elements. *Review of Modern Physics*. 1943, vol. 15, no. 1, pp. 0090–0110.
11. Danilov V.I. *Stroenie i kristallizatsiya zhidkostey* [Structure and Crystallization of Liquids]. Kiev, AN USSR Publ., 1937. 392 p.
12. Danilov V.I., Radchenko A.V. *Rentgenostrukturnye issledovaniya zhidkikh metallov* [X-ray investigation of liquid metals]. *Solid State Physics*, 1937, no. 12, pp.756.
13. Vilson D.R. *Struktura zhidkikh metallov* [Structure of Liquid Metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1973. 221 p.
14. Ubbelohde A.R. *Rasplavlennoe sostojanie veshhestva* [The Molten State of Matter]. Moscow, Metallurgiya. Publ., 1982. 376 p.
15. Vertman A.V., Samarin A.M. *Svoystva rasplavov zheleza* [Properties of Iron Melts]. Moscow, Nauka. Publ., 1969. 255 p.
16. Arkharov V.I., Novokhatskiy I.A. *Mikrogeterogennoe stroenie zhidkikh metallov* [Microheterogeneous structure of liquid metals]. Report of AN SSSR. Publ., 1969, 188, № 5, P. 1069.
17. Baum B.A. *Metallicheskie zhidkosti – problemy i gipotezy* [Metal Liquids – Problems and Hypotheses]. Moscow, Nauka, 1979. 120 p.
18. Baum B.A., Khasin G.A., Tyagunov G.V. et al. *Zhidkaya stal'* [Liquid Steel]. Moscow, Metallurgiya, 1984. 208 p.
19. Popel' P.S. Metastable Micro-geterogeneity of Melts in Systems with Eutectic and Monotectic and its Effect on the Alloy Structure after Solidification. *Melts*, 2005, no. 1, pp.22-48.
20. Popel' P.S., Sidorov V.E., Brodova I.G., Kal'vo-Dal'berg M., Dal'berg U. *Vliyanie termicheskoy obrabotki iskhodnogo rasplava na strukturu i svoystva kristallicheskikh slitkov ili otlivok* [Influence of Heat Treatment of Initial Melt on Structure and Properties of Crystal Ingots and Castings]. *Melts*, 2020. no. 1. Pp. 1–34.
21. Gavrilin I.V. *Osnovy modeli mikroneodnorodnogo stroeniya zhidkikh metallov* [Base of model of microheterogeneous structure of liquid metals]. *Povyshenie kachestva otlivok i slitkov* [Increasing of Alloys and Ingots Quality]. Gorky, GPI Publ., 1979, no. 2, p. 5.
22. Gavrilin I.V. *Plavlenie i kristallizatsiya metallov i spлавov* [Melting and Crystallization of Metals and Alloys]. Vladimir, VGU Publ., 2000. 260 p.
23. Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Vandysheva I.V., Zaytseva N.A., Khomenko A.O. *Struktura i svoystva zhidkogo zheleza* [Structure and Properties of Liquid Iron]. *Bulletin of the South Ural State University. Series «Metallurgy»*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 13–23.
24. Rassolov S.G., Sviridova E.A., Maksimov V.V. et al. Thermal Stability, Kinetics, and Mechanism of Decomposition of Nanocomposite Structure in Alloys Base on Aluminium. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2015, vol. 37, no. 8, pp. 1089–1111.
25. Baryshev E.E., Tyagunov A.G., Stepanova N.N. *Vliyanie struktury rasplava na svoystva zharoprochnykh nikelovykh spлавov v tverdom sostoyanii* [Influence of Melt Structure on Properties of Heat resistant Nickel Alloys in Solid State]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2010. 199 p.
26. Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Tsepelev V.S. et al. *Metallicheskie zhidkosti. Stali i spлавы* [Metal Liquids. Steels and Alloys]. Ekaterinburg, UrFU Publ., 2016. 358 p.
27. Tyagunov G.V. et al. *Sposob otsenki ravnovesnosti metallicheskikh rasplavov* [The way to estimation of equilibrium of metal melts]. Patent RF, no. 2680984, 2019.
28. Valiev, R.Z., Korznikov, A.V., Mulyukov, R.R. Structure and properties of metallic materials with submicrocrystalline structure. *Physics of Metals and Metallography*, 1992, vol. 73, no. 4, pp. 70–86.
29. Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z. On the nature of high internal stresses in ultrafine grained materials. *Nanostruct. Mater.*, 1994, vol. 4, no. 1, pp. 93–102.
30. Gertsman V.Yu., Birringer R., Valiev R.Z., Gleiter H. On the structure and strength of ultrafine-grained copper produced by severe plastic deformation. *Scripta Metall. Mater.*, 1994, vol. 30, no. 2, pp. 229–234.

Металловедение и термическая обработка

31. Neiman G.V., Weertman J.R., Siegel R.W. Mechanical behaviour of nanocrystalline Cu and Pd. *J. Mater. Res.*, 1991, vol. 6, no. 5, pp. 1012–1027.
32. Alexandrov I.V., Valiev R.Z. X-ray pattern simulation in textured nanostructured copper. *Nanostruct. Mater.*, 1995, vol. 6, no. 5–8, pp. 763–766.
33. Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2009. 416 p.
34. Christian J.W. *Teoriya prevrashcheniy v metallakh i splavakh* [Theory of Transformations in Metals and Alloys.]. Moscow, Mir, 1978. 806 p.
35. Mudry S., Kulyk Y., Kotur B., Kovbuz M., Hertsyk O. Temperatures changes of structure in Al18Ni8Y5 amorphous alloy. *Archives of Materials Science*, 2004. vol. 25, no. 4, pp. 373–378.
36. Shubnikov A.V. *Kak rastut kristally* [How Crystals Grow]. Moscow; Leningrad : AN SSSR Publ., 1935. 175 p.
37. Johnson R.A. Empirical potentials and their use in calculation of point defects in metals. *J. Phys. F. : Metall. Phys.* 1973, vol. 3, no. 32, pp. 295–321.

Received 2 April 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

О структуре и свойствах некоторых жаропрочных никелевых сплавов / Г.В. Тягунов, Е.Е. Барышев, А.Г. Тягунов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2020. – Т. 20, № 2. – С. 57–70. DOI: 10.14529/met200206

FOR CITATION

Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Tyagunov A.G., Vandysheva I.V., Zaytseva N.A., Mushnikov V.S. About Structure and Properties of Some Heat-resistant Nickel Alloys. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 57–70. (in Russ.) DOI: 10.14529/met200206
