

О ВЗАИМОСВЯЗИ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Ni–Cr И МОДЕЛЬНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О СТРУКТУРЕ РАСПЛАВОВ

А.Г. Тягунов, В.В. Вьюхин, Г.В. Тягунов, Е.Е. Барышев, Ю.Н. Акшенцев

Изучены температурные и концентрационные зависимости удельного электросопротивления сплавов системы никель–хром в жидком состоянии. Экспериментальные данные свидетельствуют о нелинейной концентрационной зависимости изотермы ρ изученных сплавов. Используя некоторые положения теории перколяции и модель микронеоднородного строения расплавов, качественно объяснен характер изменения волнообразной изотермы электросопротивления хромоникелевых расплавов.

Ключевые слова: жидкий металл, удельное электросопротивление, система никель–хром, изотерма, физическая модель.

Сплавы на основе никеля обладают хорошей технологичностью, высокой стойкостью против радиационного распухания, жаропрочностью и коррозионной стойкостью в различных средах и другие преимущественными свойствами, что и предопределило их широкое использование в качестве конструкционных материалов в атомной энергетике, авиационном и космическом машиностроении и других промышленных сферах. Обязательным легирующим элементом в никелевых сплавах является хром.

близость атомных радиусов хрома и никеля ($r_{Cr} = 0,127$ нм, $r_{Ni} = 0,124$ нм), из-за неизоморфности их решеток (Cr – ОЦК, Ni – ГЦК) они образуют ограниченные твердые растворы: γ -твердый раствор на основе никеля и α -твердый раствор на основе хрома. В области γ -твердого раствора при понижении температуры до 580 °С образуется упорядоченная фаза Ni_2Cr , имеющая ромбическую структуру. При комнатной температуре растворимость хрома в никеле составляет 20 %. Применяемые конструкционные сплавы содержат до 20 мас. % [1].

Известно, что характерной особенностью металлов является наличие в них системы почти свободных электронов. Это определяет их уникальные электрические характеристики, специфику межчастичного взаимодействия и, следовательно, все макроскопические свойства. Поэтому изучение характера изменения удельного электросопротивления от состава сплава, температуры нагрева, условий выплавки, продолжительности экспозиции при неизменных температурах и других факторов позволяет установить наиболее существенные особенности процесса формирования структуры и свойств в жидком и твердом состояниях.

Взаимодействие между разноименными атомами в системе Ni–Cr интенсивней, чем между одноименными. Подтверждением этому является: различие в электроотрицательностях никеля и хрома, образование химического соединения Ni_2Cr , наличие отрицательных отклонений термодинамических свойств сплавов от идеальности при концентрации никеля менее 30 %, максимальная жаропрочность хромоникелевых сплавов при содержании 30–35 мас. % Cr, возрастание энергии связи и сил связи при добавлении хрома к никелю, определяемые по характеристической температуре Дебая, теплотой смешения и изменением свободной энергии.

В работе [2] представлены результаты исследований температурных и концентрационных зависимостей удельного электросопротивления ρ хромоникелевых сплавов, содержащих до 20 % Cr.

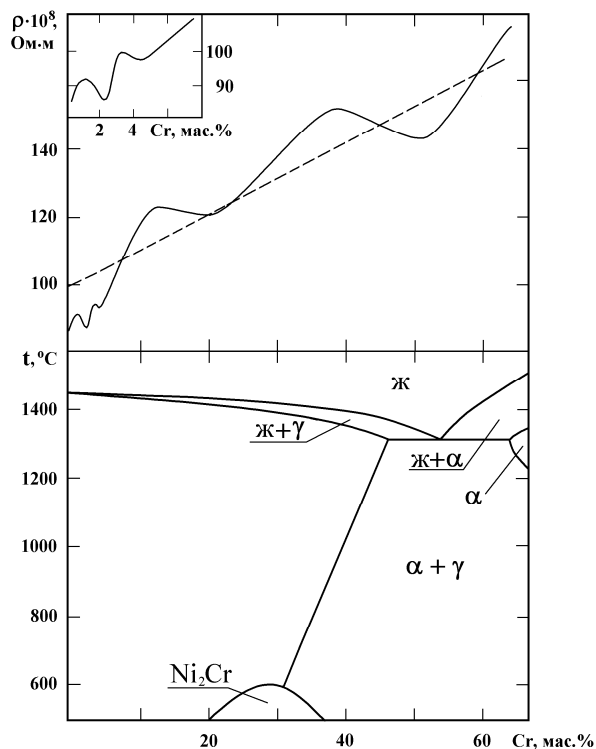


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ni–Cr и изотерма удельного электросопротивления сплавов при 1700 °С

Хром и никель образуют диаграмму состояния эвтектического типа с температурой эвтектического равновесия 1345 °С (рис. 1). Несмотря на

Волнообразный характер изотермы ρ наблюдается не только при малых добавках хрома (до 4 %), но и при больших его концентрациях (рис. 1, верхняя вставка подробнее), что способствовало проведению новых исследований сплавов, содержащих до 65 % Cr. Поскольку характер изотермы ρ имеет также волнообразный вид, то считаем целесообразным привести некоторые фрагменты из нашей работы [2].

При введении атомов хрома в никель происходит значительное искажение структур электронной и атомной подсистем никеля в некоторой области вблизи примесного атома. В результате образуются локальные микрогруппировки, в которых характер атомного упорядочения отличается от микрообластей, не подверженных возмущающему действию атомов хрома.

Вследствие разной электроотрицательности атомов никеля и хрома система приобретает избыточный заряд. Возмущающий потенциал этого заряда охватывает несколько координационных сфер вокруг каждого атома хрома. В результате электронного взаимодействия между атомами хрома и никеля образуются локальные блоки упорядочения, которые являются дополнительным фактором рассеяния электронов проводимости.

Используя положения теории перколяций, удастся представить процессы возникновения кластеров, образование их цепи, а затем появление зон перекрытий (рис. 2). Наблюдаемые на рис. 1 максимумы на изотерме электросопротивления соответствуют концентрациям, при которых структура сплавов системы Ni–Cr обладает наибольшим рассеянием электронов проводимости. После каждого максимума последующее повышение концентрации хрома приводит к появлению каналов проводимости, к снижению ρ и формированию концентрационных областей минимальных значений электросопротивления, соотношение между центрами которых равно 3–4.

Используя программу Advanced Grapher, выполнили корреляционный анализ, результаты ко-

торого представлены на рис. 1, б в виде штриховой линии, отражающей зависимость удельного электросопротивления хромоникелевых сплавов от концентрации хрома. Действительно, при близких значениях атомных радиусов хрома и никеля фактор фононного рассеяния электронов проводимости практически мало зависит от состава сплавов. Следовательно, в некотором приближении можно сделать вывод о преобладающем влиянии на величину ρ количества свободных электронов n , приходящихся на один атом. Поскольку хром характеризуется меньшим значением n , то вполне естественно, что сплавы с большим содержанием Cr обладают повышенными значениями электросопротивления.

Экспериментальные данные свидетельствуют о нелинейной концентрационной зависимости изотермы ρ изученных сплавов. Поэтому рассмотрим результаты исследований с точки зрения квазихимического варианта модели микронеоднородного строения расплавов [3].

Схематическое изображение расположения различных кластеров, отличающихся структурой и размерами, приведено на рис. 2. На первом этапе формирования структуры хромоникелевых сплавов касающиеся кластеры образуют цепь, по которой в меньшей степени происходит рассеяние электронов проводимости, т. е. эффект протекания приводит к уменьшению электросопротивления системы.

На втором максимуме ρ структура соответствует системе, полностью состоящей из касающихся кластеров, на третьем максимуме наблюдается перекрытие кластеров.

После незначительного уменьшения электросопротивления в концентрационном интервале 12,5–20,0 % Cr наблюдается интенсивный рост ρ до четвертого максимума, что, по-видимому, связано с появлением в расплаве кластеров, близких по структуре соединению Ni₂Cr. Возможность такого варианта обусловлена термодинамически неравновесными условиями нагрева и плавления исходных образцов.

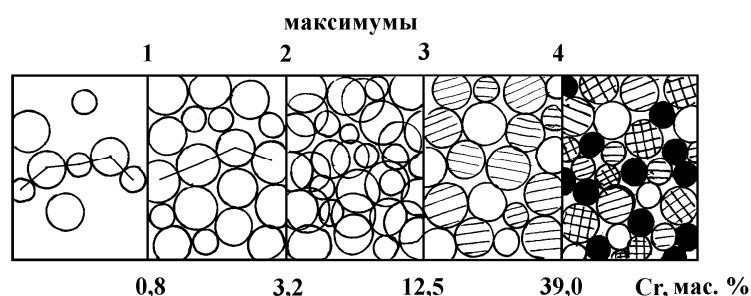


Рис. 2. Схематическое изображение расположения микрогруппировок в сплавах системы Ni–Cr:

- – микрогруппировки никель–хром;
- ▨ – микрогруппировки со структурой, подобной соединению Ni₂Cr;
- – микрогруппировки со структурой, подобной γ -фазе;
- ⊗ – микрогруппировки со структурой, подобной α -фазе

Положение четвертого минимума на изотерме совпадает с эвтектической точкой на диаграмме состояния. Перед плавлением эвтектическая композиция, состоящая из двух обособленных γ - и α -фаз, близка к термодинамическому равновесию [4]. Прочные поверхностные связи этих мелкодисперсных частиц создают условия, способствующие существенному влиянию на формирование структуры расплава. При этом объемные соотношения фаз перед плавлением регулировать не удастся.

Дальнейшее увеличение концентрации хрома сопровождается интенсивным ростом электросопротивления, а строение кластеров стремится к индивидуализации α -подобной структуры.

Таким образом, используя некоторые положения теории перколяций и модель микронеоднородного строения расплавов, удастся качественно объяснить характер изменения волнооб-

разной изотермы электросопротивления хромоникелевых расплавов.

Литература

1. *Конструкционные материалы ядерных реакторов* / Н.М. Бескоровайный, Б.А. Калинин, П.А. Платонов, И.И. Чернов. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 704 с.
2. *Электросопротивление хромоникелевых расплавов* / В.В. Вьюхин, А.Г. Тягунов, Е.Е. Барышев и др. // *Физические свойства металлов и сплавов*. – Екатеринбург, 2014. – С. 158–164.
3. *Жидкая сталь* / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов и др. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
4. *Кури, В. Направленная кристаллизация эвтектических материалов* / В. Кури, П.Р. Зам. – М.: Металлургия, 1980. – 272 с.

Тягунов Андрей Геннадьевич, канд. техн. наук, заведующий кафедрой полиграфии и веб-дизайна, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург); adi8@yandex.ru.

Вьюхин Владимир Викторович, инженер исследовательского центра физики металлических жидкостей, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург); v.v.vyukhin@ustu.ru.

Тягунов Геннадий Васильевич, д-р техн. наук, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург); g.v.tyagunov@ustu.ru.

Барышев Евгений Евгеньевич, д-р техн. наук, заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург); e.e.baryshev@ustu.ru.

Акшенцев Юрий Николаевич, канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Институт физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург); ayn@imp.uran.ru.

Поступила в редакцию 3 марта 2014 г.

INTERRELATION OF THE Ni–Cr SYSTEM PHASE DIAGRAM WITH THE MELT STRUCTURE MODELS

A.G. Tyagunov, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, adi8@yandex.ru,

V.V. V'yukhin, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, v.v.vyukhin@ustu.ru,

G.V. Tyagunov, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, g.v.tyagunov@ustu.ru,

E.E. Baryshev, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, e.e.baryshev@ustu.ru,

Yu.N. Akshentsev, Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation, ayn@imp.uran.ru

The temperature and concentration dependences of electric resistivity of nickel-chromium alloys in liquid state have been studied. Experimental data shows non-linear concentration dependence of ρ isotherms of alloys. The wavy-type character of the isotherms of nickel-chromium melts resistance has been qualitatively explained with the theory of percolation and model of microun-homogeneity structure of melts.

Keywords: liquid metal, resistivity, nickel-chromium system, isotherm, physical model.

References

1. Beskorovaynyy N.M., Kalinin B.A., Platonov P.A., Chernov I.I. *Konstruktsionnye materialy yadernykh reaktorov* [Structural Materials for Nuclear Reactors]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1995. 704 p.
2. V'yukhin V.V., Tyagunov A.G., Baryshev E.E. et al. [Electrical Resistivity of Chromium-Nickel Melts]. *Fizicheskie svoystva metallov i splavov* [Physical Properties of Metals and Alloys]. Yekaterinburg, 2014, pp. 158–164. (in Russ.)
3. Baum B.A., Khasin G.A., Tyagunov G.V. *Zhidkaya stal'* [Liquid Steel]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1984. 208 p.
4. Kurz W., Sahm P.H. *Gerichtet erstarrte eutektische Werkstoffe*. Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Bd. 25. Berlin, Heidelberg, New York, Springer Verlag, 1975. 345 p.

Received 3 March 2014