

ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНИЯ НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ НИКЕЛЬАЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

А.Г. Тягунов, В.В. Вьюхин, Е.Е. Барышев, Г.В. Тягунов, О.В. Савин

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

Изучены температурные и концентрационные зависимости удельного электросопротивления сплавов системы «никель – алюминий» в жидком состоянии. Вид политерма ρ определяется исходным фазовым составом сплавов. Гистерезис политерма связан с устранением влияния на расплав структуры и фазового состава исходных твердых образцов и переходом системы в равновесное и однородное состояние, что способствует большему структурному упорядочению интерметаллидов.

Экспериментальные данные свидетельствуют о нелинейной волнообразной концентрационной зависимости изотермы удельного электросопротивления никелевых сплавов с содержанием алюминия до 35 мас. %. В этой концентрационной области возможно существование твердого раствора алюминия в никеле (до 10 мас. %), а также появление интерметаллидных фаз Ni_3Al и $NiAl$.

С использованием некоторых положений теории перколяций и модели микронеоднородного строения расплавов качественно объяснен характер изменения волнообразной изотермы электросопротивления никельалюминиевых расплавов.

Вследствие разной электроотрицательности атомов система $Ni-Al$ из-за искажения структуры электронной и атомной подсистем никеля приобретает избыточный заряд. Это способствует локальному атомному упорядочению и образованию кластеров (микрогруппировок), характер упорядочения в которых отличается от микрообластей никеля, находящихся вне энергетического поля заряда. С появлением кластеров для электронов проводимости в системе возникает дополнительный фактор рассеяния. С увеличением концентрации алюминия в сплаве возрастает количество электронов проводимости, приходящихся на один атом. Во-вторых, в соответствии с положениями теории перколяций постепенно формирующиеся кластеры создают сначала цепочки, а затем зоны перекрытия, способствующие повышению проводимости сплавов, содержащих до 10 ат. % Al .

Ключевые слова: жидкий металл, удельное электросопротивление, система «никель – алюминий», изотерма, физическая модель.

Алюминий наряду с хромом является основным легирующим элементом жаропрочных никелевых сплавов, а также перспективных высокотемпературных материалов на основе интерметаллидов Ni_3Al и $NiAl$ [1]. В связи с этим сплавы системы $Ni-Al$ (рис. 1) [2] представляют интерес, прежде всего с физико-химической точки зрения, так как в процессе концентрационных изменений образуются различные соединения, отличающиеся упорядочением при одном типе структуры.

Внимание исследователей к никельалюминиевым сплавам связано с установлением температурных и концентрационных пределов стабильности их структур, с развитием представлений о природе фазового перехода «порядок – беспорядок» в соединениях Ni_3Al и с изучением влияния различных элементов на структуру и свойства интерметаллидов.

В интересующем нас концентрационном интервале диаграммы состояния $Ni + 35$ ат. % Al (см. рис. 1) [2] большую часть занимают никельалюминиевые неоднородные твердые растворы, или γ -фаза.

В следующей структурной зоне сплавы состоят из двух когерентных фаз: твердого раствора (γ -фаза) и интерметаллида Ni_3Al (γ' -фаза), обладающих кристаллической решеткой одного типа,

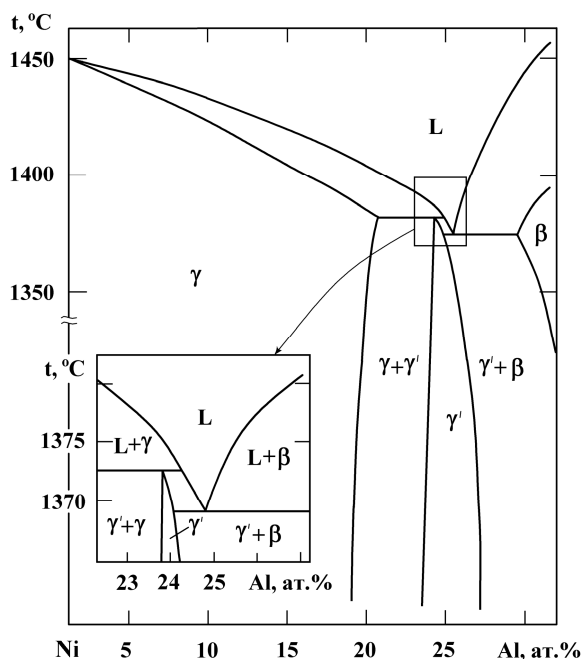


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $Ni-Al$ в интервале концентраций $Ni-30$ ат. % Al по данным Хилперта [2]

но различающихся ее параметрами. Отличительным признаком γ' -фазы является локальное упорядоченное распределение атомов в ГЦК-решетке:

атомы никеля занимают места в гранях куба, а алюминия в углах куба. Движущей силой упорядочения является большая энергия взаимодействия разноименных атомов.

Интерметаллидное соединение NiAl, или β -фаза содержит не менее 28 ат. % Al и совместно с Ni₃Al образует зону двухфазных интерметаллидных сплавов.

Возросший интерес к соединению Ni₃Al в 50–60-х годах XX столетия связан с интенсивным развитием авиационного материаловедения, а именно, с разработкой и производством жаропрочных сплавов, в которых γ' -фаза является основной процесса упрочнения. Это обусловило организацию и проведение исследований концентрационных и температурных границ стабильности упорядоченной структуры.

Наиболее подробно вопрос о критической температуре упорядочения сплава Ni₃Al исследован в работах [3, 4], в которых отмечается вероятность сохранения упорядочения структуры не только до конца плавления, но и в жидком состоянии. В структуре расплава остаются области упорядоченного строения с размерами в несколько сотен ангстрем, разрушение которых протекает при нагреве выше аномальных температур.

Неоднозначными являются представления о формировании структуры интерметаллидов при затвердевании. Так, Yavagi и Vochu [5] считают, что при кристаллизации из расплава γ' -фаза находится в разупорядоченном состоянии до 1000 °С. По Кану [6] сплавы с содержанием алюминия до 23,5 ат. % затвердевают из расплава в разупорядоченной форме и при последующем охлаждении упорядочиваются, тогда как интерметаллиды, содержащие свыше 23,5 ат. % Al, кристаллизуются сразу с упорядоченной структурой.

Большинство исследований процессов затвердевания никельалюминиевых сплавов или фазового перехода «жидкое – твердое» не содержат информации о структурном состоянии расплава перед кристаллизацией, что способствует появлению противоречивых гипотез.

Металлические жидкости отличаются наиболее прочными межатомными связями и наиболее интенсивным тепловым движением, особенно на периферии и в межкластерных промежутках [7, 8].

Интерметаллическое соединение в некотором смысле близко к химическому соединению и, следовательно, обладает прочными связями между атомами. Кроме того, межатомные связи в нем носят не только металлический характер, но имеют также значительную ковалентную составляющую, а иногда для Ni₃Al выделяют и ионный вклад [9].

Неравновесная и микронеоднородная структура исходного никельалюминиевого образца после плавления в процессе физического эксперимента оказывает наследственное влияние на структурное состояние формирующегося расплава.

Суть перехода расплава из неравновесного состояния в равновесное есть переход от наследственной микронеоднородности к другой равновесной, создаваемой только неравноценностью межатомных связей при полном отсутствии предыстории, «памяти» об исходных шихтовых материалах [7].

Переход структуры расплава из неравновесного в равновесное состояние сопровождается в процессе исследований температурных зависимостей физических свойств отклонениями вида политерма от известных классических зависимостей, несовпадением (гистерезисом) политерма нагрева и охлаждения и другими особенностями. Причины наблюдаемых в различных публикациях отклонений и особенностей объяснить не всегда удается, так как результаты исследований отличаются диапазоном температурного интервала; температурой максимального нагрева образцов в процессе исследования; продолжительностью экспозиции при определенной температуре; наличием гистерезиса политерма свойств, полученных при нагреве и охлаждении образцов и их взаимном расположении; величиной переохлаждения; шириной температурного интервала фазового перехода; уровнем изменения величины свойств при фазовом переходе и гистерезисе политерма и т. д.

Учитывая отмеченное, а также постоянно растущие требования к эксплуатационным характеристикам изделий из жаропрочных и жаростойких материалов, используемых в авиационно-космической технике и радиационных технологиях, дальнейшие исследования влияния различных факторов на структурообразование никельалюминиевых сплавов являются не только актуальными, но и перспективными.

Для исследования физических свойств металлов и сплавов в широком температурном диапазоне и фазового перехода «твердое – жидкое» успешно используются современные методы изучения плотности путем анализа интенсивности проникающего гамма-излучения, магнитной восприимчивости и удельного электросопротивления. Последняя методика наиболее информативна, так как позволяет бесконтактно определить тип проводимости и начало структурного упорядочения интерметаллидов.

Анализ результатов наших исследований и литературных данных [3, 10] позволяет отметить возможное существование трех групп Ni–Al сплавов с учетом поведения температурных зависимостей удельного электросопротивления, прежде всего, их внешнего подобия, а также некоторых характерных особенностей.

К первой группе отнесены сплавы, содержащие до 20 ат. % Al, и на диаграмме состояний (см. рис. 1) представлены как γ' -фаза. Известно, что γ' -фаза системы Ni–Al хотя и относится к неоднородным твердым растворам, но в некоторых сплавах экспериментально установлено наличие областей ближнего упорядочения типа Ni₃Al [11].

Зависимости электросопротивления второй группы сплавов, близких по составу к интерметаллиду Ni_3Al , имеют более сложный характер.

Температурные зависимости электросопротивления никельалюминиевых сплавов, содержащих более 25 ат. % Al, отличаются отсутствием смены типа проводимости при охлаждении, значительным увеличением ρ в твердом состоянии, свидетельствующим о повышении степени дальнего порядка, т. е. о большем упорядочении структуры.

Два общих для всех изученных сплавов замечания состоят в следующем:

– для каждого сплава существует экспериментально определенная критическая температура (t_k), нагрев до которой устраняет вероятность возврата структуры расплава в исходное или близкое к нему состояние;

– при повторном изучении $\rho(t)$ закристаллизованных образцов политермы нагрева и охлаждения совпадают с температурной зависимостью электросопротивления, полученной в процессе охлаждения в первом цикле измерений.

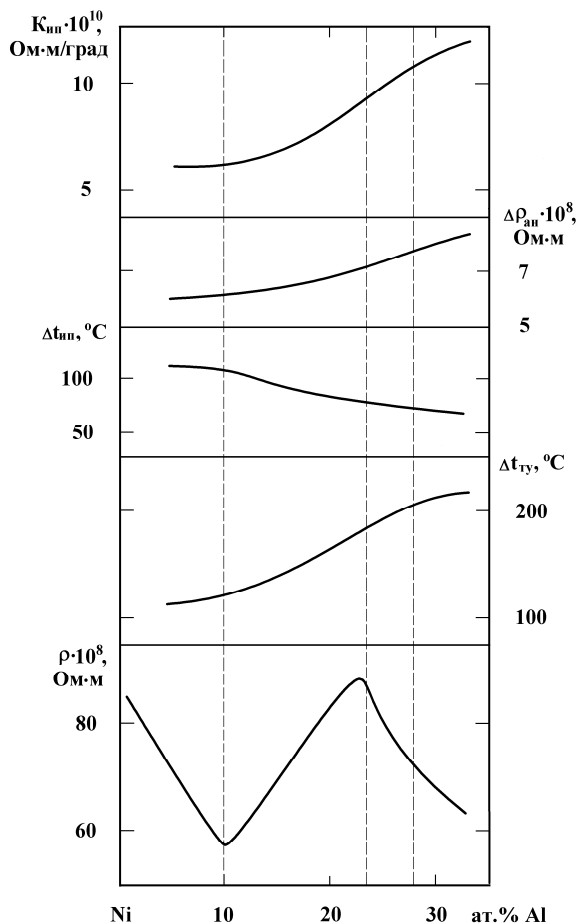


Рис. 2. Концентрационные зависимости сплавов системы Ni–Al: ρ – удельное электросопротивление при 1700 °C; $\Delta t_{ТУ}$ – температурный интервал термической устойчивости первичной структуры расплава; Δt_{III} – температурный интервал структурного перехода; $\Delta \rho_{ан}$ – величина гистерезиса политерма ρ нагрева и охлаждения при $t_{ан}$; K_{III} – коэффициент интенсивности перестройки структуры расплава

Влияние концентрации алюминия на электросопротивление и параметрические характеристики Ni–Al сплавов показано на рис. 2. Введение алюминия приводит к значительному искажению структур электронной и атомной подсистем никеля. Вследствие разной электроотрицательности атомов система приобретает избыточный заряд. Возмущающий потенциал этого заряда охватывает несколько координационных сфер вокруг каждого атома алюминия, что способствует локальному атомному упорядочению и образованию кластеров (микрогруппировок), характер упорядочения в которых отличается от микрообластей никеля, находящихся вне энергетического поля заряда.

С появлением кластеров для электронов проводимости в системе возникает дополнительный фактор рассеяния. Однако вместо ожидаемого повышения электросопротивления происходит его интенсивное падение, как минимум по следующим двум причинам.

Во-первых, с увеличением концентрации алюминия в сплаве возрастает количество электронов проводимости, приходящихся на один атом. Во-вторых, в соответствии с положениями теории перколяции, постепенно формирующиеся кластеры создают сначала цепочки, а затем зоны перекрытия, способствующие повышению проводимости сплавов, содержащих до 10 ат. % Al (рис. 3).

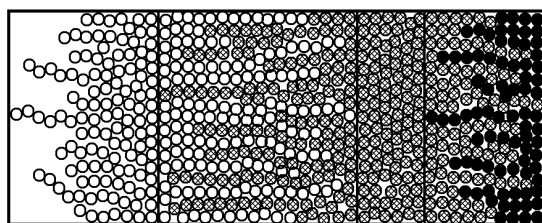


Рис. 3. Влияние алюминия на расположение микрогруппировок в сплавах системы Al–Ni: \circ – микрогруппировки зон перекрытия; \otimes – микрогруппировки на основе интерметаллида Ni_3Al ; \bullet – микрогруппировки на основе интерметаллида NiAl

Дальнейшее увеличение концентрации алюминия усложняет структуру расплава в связи с образованием кластеров, упорядоченных по типу интерметаллида Ni_3Al , появление которых в Ni–Al сплавах установлено при содержании алюминия около 10 ат. % [11]. Таким химическим соединениям свойственен не только металлический характер межатомного взаимодействия, они обладают также значительной ковалентной составляющей, а иногда для Ni_3Al выделяют и ионный вклад [9].

Начиная с концентрации 10 ат. % Al сопротивление сплавов возрастает до максимального значения, но при 22–23 ат. % кластерами со структурой типа Ni_3Al создается зона перекрытия (см. рис. 3) и благодаря эффекту протекания электросопротивление при дальнейшем увеличении атомов алюминия уменьшается.

Этому способствует также появление в расплаве кластеров со структурой типа NiAl, обладающей меньшей энергией межатомного взаимодействия и, следовательно, большей концентрацией свободных электронов.

Таким образом, результаты исследований температурной и концентрационной зависимостей удельного электросопротивления сплавов никеля с алюминием и анализ различных публикаций позволили установить, что вид политерма ρ определяется исходным фазовым составом сплавов. Гистерезис политерма связан с устранением влияния на расплав структуры и фазового состава исходных твердых образцов и переходом системы в равновесное и однородное состояние, что способствует большему структурному упорядочению интерметаллидов.

Предлагаемые схемы процессов структурообразования при изменении температуры и концентрации алюминия основаны на положениях теории перколяции и квазихимического варианта микро неоднородного строения металлических жидкостей [7].

Литература

1. *Жаропрочность литейных никелевых сплавов и их защита от окисления* / Б.Е. Патон, Г.Б. Строганов, С.Т. Кишкин и др. – Киев: Наукова Думка, 1987. – 256 с.
 2. Hilpert, K. *Phase diagram studies on Al–Ni system* / K. Hilpert et al. // *Z. Naturforsch.* – 1987. – № 2. – P. 1327–1329.
 3. Николаев, Б.В. *Исследование удельного электросопротивления сплавов системы Ni–Al* / Б.В. Николаев, Г.В. Тягунов // *Расплавы.* – 1995. – № 4. – С. 22–30.
 4. Барышев, Е.Е. *Влияние структуры расплава на свойства жаропрочных никелевых сплавов в твердом состоянии* / Е.Е. Барышев, Г.В. Тягунов, Н.Н. Степанова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2010. – 199 с.
 5. Yavari, A.R. *Ordering in Ni₃Al–Fe disordered by rapid quenching* / A.R. Yavari, B. Bochu // *Philosoph. Magazin A.* – 1989. – Vol. 59, no. 3. – P. 697–705.
 6. Cahn, R.W. *Antiphase domains, disordering films and the ductility of ordered alloys based in Ni₃Al* / R.W. Cahn // *High-Temp. Ordered Intermetallic Alloys. Symp.* – Boston, Mass., 1986. – P. 25–36.
 7. *Жидкая сталь* / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов и др. – М.: Металлургия, 1984. – 206 с.
 8. Замятин, В.М. *Неравновесность металлического расплава и другие факторы, определяющие качество металлопродукции* / В.М. Замятин, Б.А. Баум // *Расплавы.* – 2010. – № 3. – С. 12–20.
 9. Ito, O. *Molecular orbital approach to the chemical at grain in γ -Ni₃Al* / O. Ito, H. Tamaki // *Acta Mater.* – 1995. – Vol. 43, no. 7. – P. 2731–2735.
 10. Corey, C.L. *Electrical resistivity of Ni₃Al alloys* / C.L. Corey, E. Lisowsky // *Trans. Metal. Soc. AIME.* – 1967. – Vol. 239A. – P. 239–245.
 11. Kostorz, G. *Experimental studies of ordering and decomposition process in alloys* / G. Kostorz // *High-Temp. Ordered Intermetallic Alloys. Symp.* – Boston, Mass., 1986. – P. 231–237.
- Тягунов Андрей Геннадиевич**, канд. техн. наук, заведующий кафедрой полиграфии и веб-дизайна, Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург; adi8@yandex.ru.
- Вьюхин Владимир Викторович**, инженер исследовательского центра физики металлических жидкостей, Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург; v.v.vyukhin@urfu.ru.
- Барышев Евгений Евгеньевич**, д-р техн. наук, заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности, Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург; e.e.baryshev@urfu.ru.
- Тягунов Геннадий Васильевич**, д-р техн. наук, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности, Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург; g.v.tyagunov@urfu.ru.
- Савин Олег Владимирович**, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник исследовательского центра физики металлических жидкостей, Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург; o.v.savin@urfu.ru.

Поступила в редакцию 17 февраля 2015 г.

INFLUENCE OF ALUMINIUM ON ELECTRIC RESISTIVITY OF NICKEL-ALUMINIUM ALLOYS

A.G. Tyagunov, adi8@yandex.ru,
V.V. V'yukhin, v.v.vyukhin@urfu.ru,
E.E. Baryshev, e.e.baryshev@urfu.ru,
G.V. Tyagunov, g.v.tyagunov@urfu.ru,
O.V. Savin, o.v.savin@urfu.ru

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

Temperature and concentration dependences of electric resistivity of nickel-aluminium alloys in a liquid state have been studied. The type of ρ polytherms is determined by the initial phase composition of alloys. Polytterm hysteresis is associated with the elimination of the influence of the structure and phase composition of solid samples on the melt and the transition of the system to an equilibrium and homogenous state. All this leads to a greater structural ordering of intermetallic compounds.

Experimental data show a wave nonlinear concentration dependence of the electric resistivity isotherm of nickel alloys with the aluminium content of up to 35 mass percent.

In this concentration region the existence of a solid solution of aluminium in nickel (up to 10 mass percent) is possible, as well as the emergence of intermetallic phases Ni_3Al and NiAl .

On the basis of the percolation theory and the model of the microinhomogeneous structure of melts, the wave-like type of isotherms of electrical resistivity of nickel-aluminium melts has been qualitatively explained.

Due to different electrical negativity of atoms and the distortion of the electronic and atomic structure of nickel subsystems, the Ni-Al system is overcharged. This leads to local atomic ordering and cluster formation, the ordering nature differs from nickel microregions which are outside the energy field of the charge. An additional factor of dispersion is formed in the system alongside with the formation of clusters for conduction electrons. The increase of the aluminium concentration in the alloy is accompanied by the increase of the number of conduction electrons per atom. Secondly, in accordance with the percolation theory, gradually emerging clusters first create chains and later zones of overlapping thus improving conductivity of alloys containing up to 10 mass percent of Al.

Keywords: liquid metal; resistivity; nickel-aluminium system; isotherm; physical model.

References

1. Paton B.E., Stroganov G.B., Kishkin S.T. et al. *Zharoprochnost' liteynykh nikelovykh spлавov i ikh zashchita ot okisleniya* [Hot Strength of Cast Superalloys and Their Protection from Oxidation]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1987. 256 p.
2. Hilpert K., Kobertz D., Venugopal V., Miller M., Gerards H., Bremej F.J., Nickel H. Phase Diagram Studies on Al-Ni System. *Zeitschrift für Naturforschung*, 1987, vol. 42a, no. 2, pp. 1327–1332. DOI: 10.1515/zna-1987-1117
3. Nikolaev B.V., Tyagunov G.V. [Investigations of Electric Resistivity of Al-Ni System Alloys]. *Rasplavy*, 1995, no. 4, pp. 22–30. (in Russ.)
4. 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 Superalloys in Solid State]. Ekaterinburg, Ural Branch RAS Publ., 2010. 199 p.
5. Yavari A.R., Bochu B. L1_2 Ordering in Ni_3Al -Fe Disordered by Rapid Quenching. *Philosophical Magazine A*, 1989, vol. 59, no. 3, pp. 697–705. DOI: 10.1080/01418618908229793
6. Cahn R.W. Antiphase Domains, Disorder Films and the Ductility of Ordered Alloys Based in Ni_3Al . *High-Temp. Ordered Intermetallic Alloys*. Boston, Mass., 1986, pp. 25–36.
7. Baum B.A., Khasin G.A., Tyagunov G.V., Klimenkov E.A., Bazin Yu.A., Raspopova G.A. *Zhidkaya stal'* [Liquid Steel]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1984. 206 p.
8. Zamyatin V.M., Baum B.A. [Non-Equilibrium State of Metal Melt and Other Factors Defining Quality of Metal Products]. *Rasplavy*, 2010, no. 3, pp. 12–20. (in Russ.)
9. Ito O., Tamaki H. Molecular Orbital Approach to the Chemical Bonding at Grain Boundary in γ' - Ni_3Al . *Acta Materialia*, 1995, vol. 43, no. 7, pp. 2731–2735. DOI: 10.1016/0956-7151(94)00472-T

10. Corey C.L., Lisowsky E. Electrical Resistivity of Ni₃Al Alloys. *Trans. Met. Soc. AIME*, 1967, vol. 239A, pp. 239–245.

11. Kostorz G. Experimental Studies of Ordering and Decomposition Process in Alloys. *High-Temp. Ordered Intermetallic Alloys*. Boston, Mass., 1986, pp. 231–237.

Received 17 February 2015

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Влияние алюминия на электросопротивление никель-алюминиевых сплавов / А.Г. Тягунов, В.В. Вьюхин, Е.Е. Барышев и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2015. – Т. 15, № 4. – С. 51–56. DOI: 10.14529/met150406

FOR CITATION

Tyagunov A.G., V'yukhin V.V., Baryshev E.E., Tyagunov G.V., Savin O.V. Influence of Aluminium on Electric Resistivity of Nickel-Aluminium Alloys. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2015, vol. 15, no. 4, pp. 51–56. (in Russ.) DOI: 10.14529/met150406
