УДК:669.018.73

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА НИКЕЛЯ И ЕГО СПЛАВОВ С ХРОМОМ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

© 2024 А. Г. Тягунов, Е. Е. Барышев*, Г. В. Тягунов, Н. А. Зайцева, В. С. Мушников**

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
**e-mail: e.e.baryshev@urfu.ru*
***e-mail: n.a.zaitceva@urfu.ru*

Поступила в редакцию 16.05.2024г.
После доработки 20.07.2024 г.
Принята к публикации 24.09.2024 г.

Рассмотрены современные представления о строении жидких металлов и сплавов. Основной акцент сделан на кластерной модели и ее структурных параметрах. Показано влияние концентрации хрома в никель-хромовых расплавах на изменение параметров кластерной структуры. На основе известных методик рассчитаны изменения энергии Гиббса и энергии межатомного взаимодействия при температуре 1600ºС для сплавов никеля с хромом. Определены параметры кластерной и межкластерной структуры изучаемых композиций, такие как радиус кластера, среднее количество атомов в кластере, количество кластеров в моле вещества, площади межкластерных разрывов и объем межкластерного пространства. Построены политермы, и изотермы рассчитанных параметров. Показано, что все изотермы демонстрируют изменение характера зависимости при 20–25 мас. % Cr, причем, с повышением температуры отмеченная особенность становится убедительнее. Результаты расчетов сопоставлены с ранее полученными экспериментальными рентгеноструктурными данными и результатами исследования температурных зависимостей физических свойств никеля и его сплавов с хромом в жидком состоянии. Обращено внимание на то, что при температуре близкой к 1900ºС радиус кластеров становится менее 10 Å и именно такие значения имеют критические температуры, характерные для бинарных и многокомпонентных никелевых расплавов, при достижении которых происходят структурные изменения и металлическая жидкость становится более равновесной и микрооднородной. Таким образом, режим термовременной обработки, применяемый в процессе выплавки и назначаемый по результатам исследования физических свойств расплава необходимо связывать с температурой структурного превращения в жидкости, когда кластеры становятся наноразмерными.

Ключевые слова: расплавы, кластерная структура, структурная единица, никелевые сплавы, критическая температура, термовременная обработка

DOI: 10.31857/S0235010624060043

ВВЕДЕНИЕ

Среди элементов периодической системы Д.Н. Менделеева никель представляет интерес не только как легирующая составляющая многоатомных комплексов, но и как базовая основа сплавов, совокупно обладающих хорошей технологичностью

и эксклюзивными свойствами. Обязательной компонентой таких материалов является хром, обеспечивающий стойкое сопротивление окислению.

Свидетельством поглощения или выделения энергии является изменение энтальпии (ΔH), а структурного упорядочения–изменение энтропии (ΔS). Отмеченные термодинамические характеристики связаны с энергией Гиббса (G) известным уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

а вид концентрационной зависимости термодинамических функций определяется физико-химическими свойствами компонентов и природой химической связи между ними [1–4].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аналитический обзор моделей и способов математического описания концентрационных зависимостей термодинамических функций позволил авторам работ [2, 5] предложить обоснованный вариант расчета свойств различных бинарных сплавов. Исходными данными являются химический состав, координационное число и параметр взаимодействия или энергии взаимодействияя пар атомов (W).

Рассчитанные авторами данной статьи, термодинамические функции сплавов системы Ni-Cr показаны на рис. 1 в виде относительных величин приведенных к уровню значений сплава, содержащему 1 мас. % Cr. Такой прием используется в термодинамике для ускоренного и наглядного понимания тенденции протекающих процессов и позволяет избежать ряда процедурных ошибок, пробелов.

С увеличением концентрации хрома наблюдается линейное изменение относительных величин энергии Гиббса $\frac{G_x}{G_{1\%Cr}}$ и энергии межатомного взаимодействия $\frac{W_x}{W_{1\%Cr}}$, причем в точке, соответствующей концентрации хрома ≈ 20 мас. % заметно меняется угол наклона прямых к оси абсцисс (рис. 1).

Особенности взаимодействия атомов никеля и хрома вблизи концентрации хрома ≈ 20 мас.% на рис. 1 соответствуют известным изменениям структуры твердого металла, приводящим к уменьшению растворимости хрома и появления интерметаллидной фазы Ni_2Cr [6, 7].

В качестве структурной единицы твердого вещества рассматривается элементарная ячейка кристаллической решетки, а в расплавах эта роль принадлежит кластеру. Термодинамически любая система состоит, как минимум, из двух фаз. К сожалению, существует расхожее мнение о структуре расплава, как совокупности кластеров и межкластерной разупорядоченной зоны, образованной хаотически распложенными атомами. Однако, такой вариант структуры предусматривает участие одних и тех же атомов в создании двух фаз не разделяемых границами, что противоречит законам термодинамики.

Среди известных теоретических подходов к структурированию металлических жидкостей приятным исключением является теория профессора Попеля П.С., которая

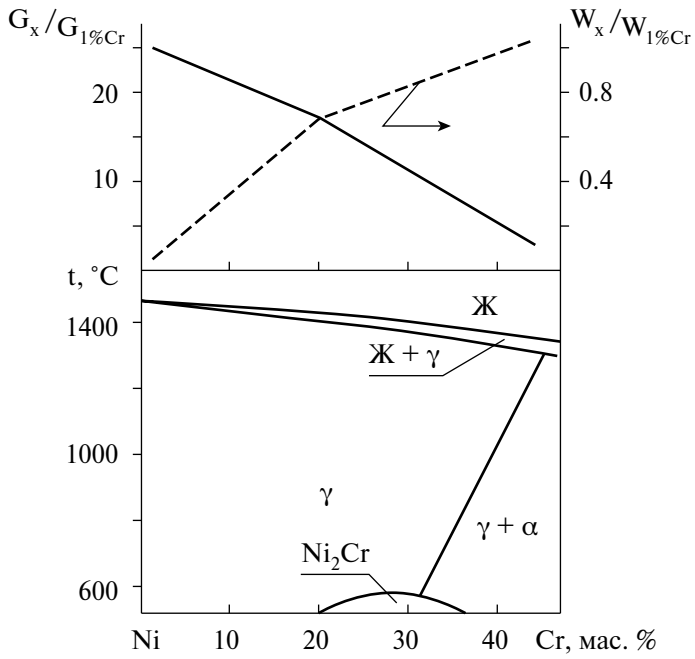

Рис. 1. Влиянии концентрации хрома в сплавах Ni+Cr на относительные величины изменения энергии Гиббса $\left(\frac{G_x}{G_{1\%Cr}}\right)$ и энергии межатомного взаимодействия $\left(\frac{W_x}{W_{1\%\dagger Cr}}\right)$ при температуре 1600°С.

физически обоснована, не противоречит термодинамическим принципам, способствует развитию модельных представлений структурирования многоатомных композиций и широко используется при научном обосновании технологических приемов подготовки структуры равновесных расплавов перед затвердеванием, что способствует повышению качества металлопродукции и функциональных показателей изделий [8].

Другой вариант термодинамически обоснованной структурной модели вытекает из трудов В.И. Вернадского и других исследователей о роли пространства в строении вещества. В частности, академик Я.И. Френкель показал, что одной из структурных составляющих металлов и сплавов являются естественные моновакансии. При нагреве происходит генерация вакансий и их объем при температурах близких к плавлению приближается к 1.5 %.

Развивая эту идею, применительно к жидкому состоянию И.В. Гаврилин предложил модель строения, в которой второй структурной составляющей являются межкластерные разрывы, образующиеся в результате тепловых колебаний кластеров [9]. Математический аппарат модели, позволяющий показать влияние температуры и химического состава на параметры кластерной структуры расплава, разработан на основе сведений о геометрии ближнего порядка, теплоемкости, теплотах плавления и испарения.

Параметрами кластерной структуры являются радиус – $r_{кл}$, среднее количество атомов в кластере–$n_{ат}$ и количество кластеров в грамм-атоме и моле – $N_{кл}$. С ростом температуры расплава параметры $r_{кл}$ и $n_{ат}$ уменьшаются, а $N_{кл}$ – увеличивается (рис. 2).

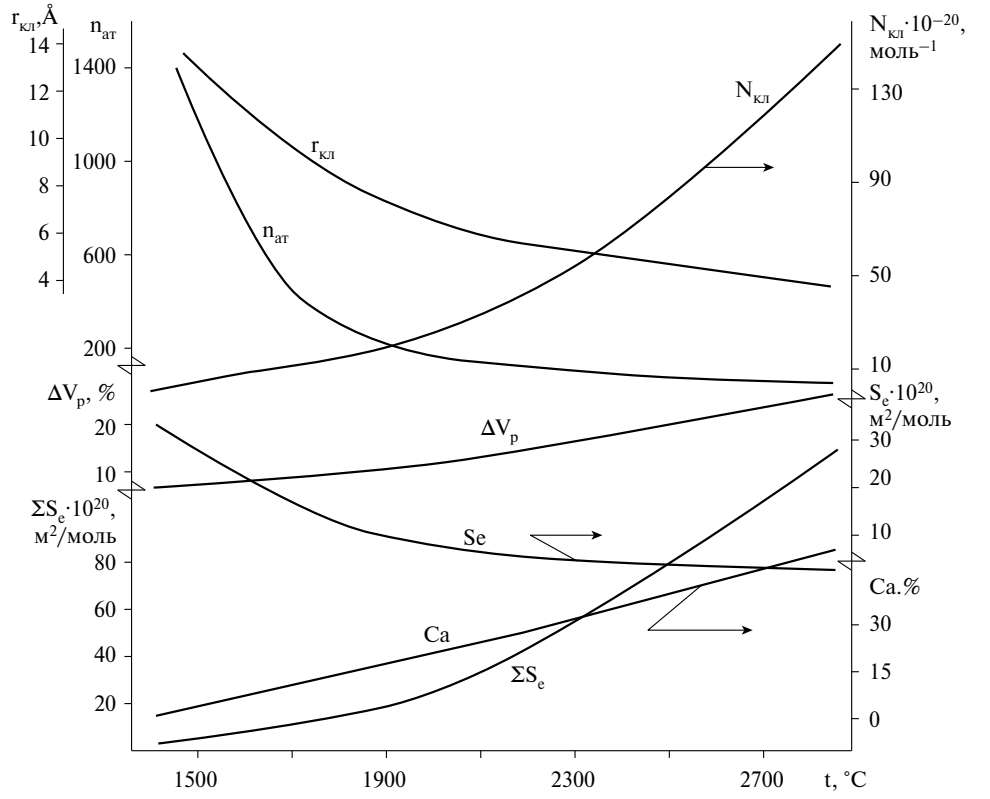

Рис. 2. Политермы параметров кластерной структуры жидкого никеля.

К параметрам межкластерной структуры, по мнению Гаврилина И.В., относятся единичные (S_e) и суммарные (ΣS_e) площади межкластерных разрывов, объем межкластерного пространства (ΔV_p) и количество активированных атомов (C_a), имеющих, как минимум одну степень свободы, и входящих в состав кластеров на границе раздела «кластер–межкластерное пространство».

С повышением температуры площадь единичных межкластерных разрывов (S_e) уменьшается, а показатели параметров ΔV_p, ΣS_e, и C_a возрастают (рис. 2). Вид политерм структурных параметров расплавленного никеля, приведенных на этом рисунке, различен. Графически функции $\Delta V_p(t)$ и $\Sigma S_e(t)$ линейны, остальные близки к экспоненциальному типу. Однако при нагреве выше 1900ºС угол наклона линейных функций к оси абсцисс изменяется, что, по-видимому, связано с неоднозначным влиянием внешнего фактора на состояние системы. Такие же отклонения наблюдаются при анализе остальных структурных параметров, представленных в логарифмических координатах. Отметим также изменение интенсивности влияния термического фактора на параметры структуры жидкого никеля при $r_{кл} \leqslant 7$ Å, т.е. при его нагреве до температур, превышающих 1900°С.

Особенности электронной структуры никеля и хрома оказывают влияние на формирование структуры их сплавов [10, 11]. Так, после плавления наибольшим радиусом обладают кластеры никеля ≈14 Å. С повышением концентрации

хрома в сплавах энергия межатомного взаимодействия понижается, радиусы кластеров уменьшаются, снижается и интенсивность изменения этого параметра при нагреве (рис. 3). Оказалось, что в температурном интервале $t_{пл}$ + 250°С, величина $\frac{\partial r_{кл}}{\partial t}$ уменьшается в ряду Ni+... +45% Cr, практически в два раза.

Постепенное увеличение концентрации хрома сопровождается не только уменьшением радиуса кластеров, но и снижением количества атомов в кластере, а также площади единичных межкластерных разрывов. При этом величина остальных параметров кластерной структуры повышается. Благодаря такому структурному параметру, как активированные атомы, осуществляется постоянная взаимосвязь между кластерами по всему объему расплава. Такой характер зависимости параметров кластерной структуры закономерен, а их взаимосвязь очевидна и логична. Послед-

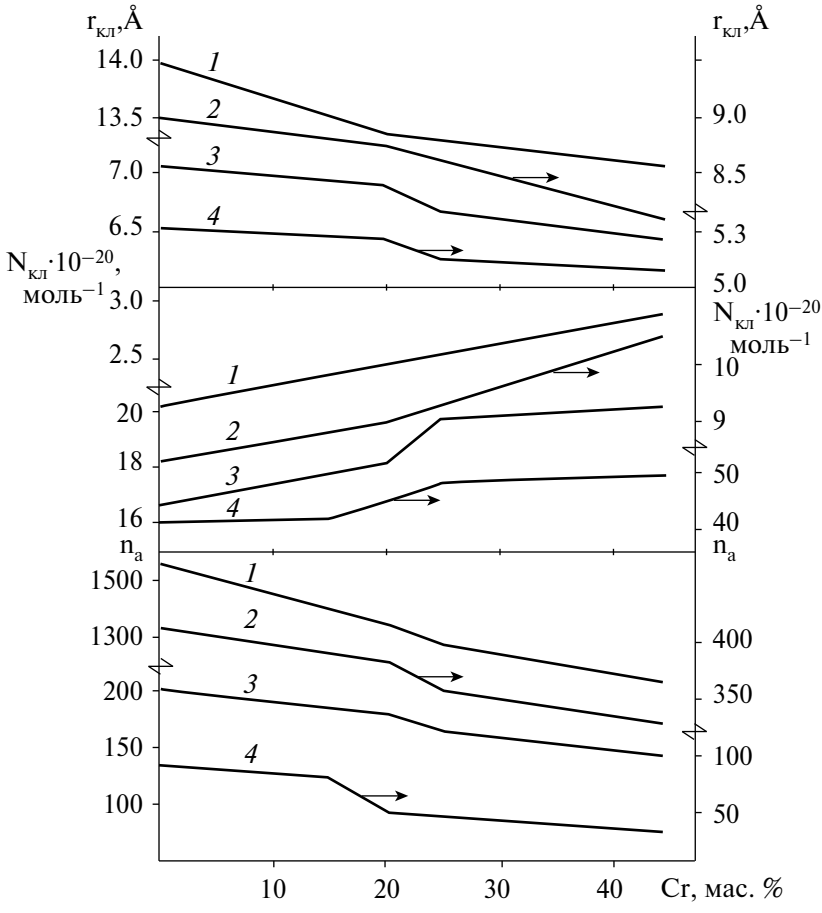

Рис. 3. Влияние концентрации хрома в сплавах системы Ni–Cr на величину кластеров – $r_{кл}$, их количество в одном моле – $N_{кл}$ и среднее количество атомов в кластере – n при температурах плавления (*1*), 1700 (*2*), 1900 (*3*) и 2200°С (*4*).

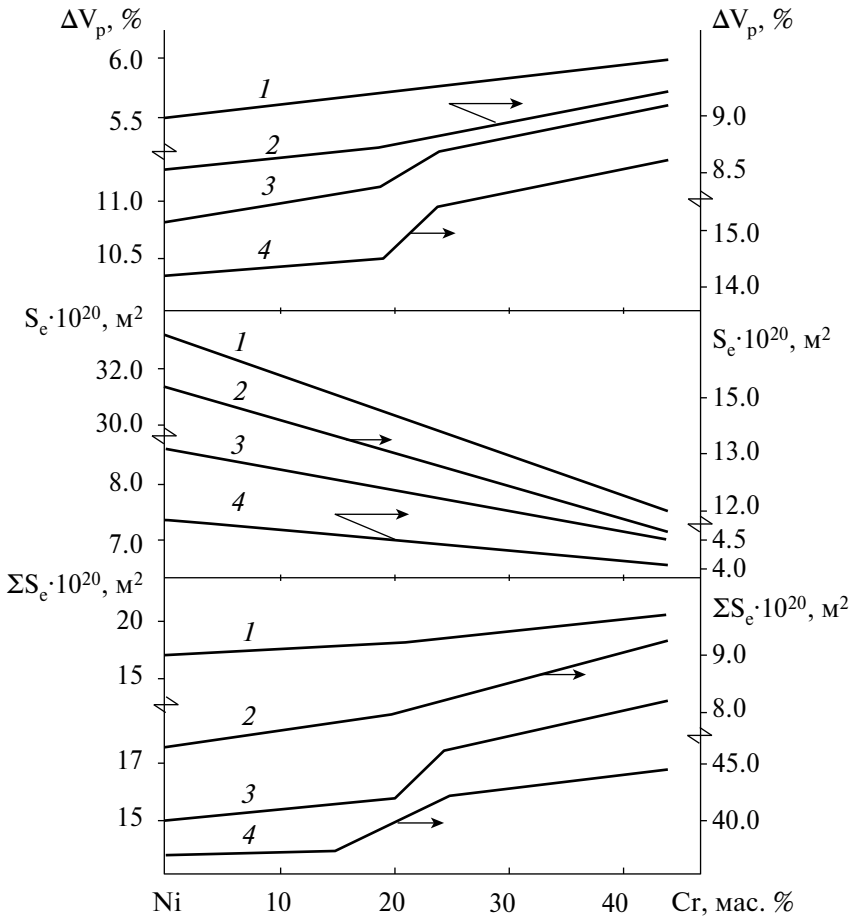

Рис. 4. Влияние концентрации хрома в никель хромистых расплавах на долю объема межкластерных разрывов от общего объема расплава – ΔV_p, площадь единичного межкластерного разрыва – S_e и суммарную площадь межкластерных разрывов – ΣS_e при температурах плавления (*1*), 1700 (*2*), 1900 (*3*) и 2200ºС (*4*).

нее относится и к резкому изменению вида изотерм при содержании хрома 20–25 мас. %. С повышением температуры отмеченная особенность становится убедительнее (рис. 3, 4).

Результаты выполненных расчетов параметров структуры никель хромовых расплавов на 90–95% согласуется с данными наших рентгеноструктурных исследований никеля, его сплавов с хромом и жаропрочных никелевых композиций [12], а также подтверждаются вычислениями радиусов по методике Гурова–Боровского.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Повышение температуры Ni,Cr-сплавов способствует увеличению частоты и амплитуды колебаний кластеров, а также возрастанию роли трансляционных процессов.

Последнее повышает вероятность распределения атомов различных элементов по объему кластеров, а также кластеров различного состава по объему расплава. Следствием отмеченного является выравнивание полей напряжений и уменьшение их влияния на структуру ближнего упорядочения [13].

При температурах выше 1900ºС и минимизации радиуса кластеров ниже 10 Å продолжительность существования системы в метастабильном или возбужденном состоянии увеличивается. Переход в стабильное состояние возможен при изменении внешнего воздействия, т.е. в процессе охлаждения.

Такой же вывод вытекает из анализа результатов исследований политерм структурных параметров и физических свойств, синтезированных в лаборатории и промышленных расплавов. Созданный на основе таких результатов, технологический прием, известный как термовременная обработка расплава в процессе выплавки [3]. Неоднократно обсуждаемая выше температура близкая к 1900ºС для многих сплавов на никелевой основе является критической ($t_к$), так как способствует формированию равновесной и однородной структуры жидкого, а затем и твердого металла. Такой технологический прием позволяет без изменения химического состава не только изменить структуру и свойства металлопродукции в заданном направлении, но и стабилизировать их качественные показатели по объему и времени эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еланский Г.Н., Еланский Д.Г. Строение и свойства металлических расплавов. М.: МГВМИ, 2006.
2. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика сплавов железа. М.: Металлургия, 1984.
3. Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г. В и др. Жидкая сталь. М.: Металлургия, 1984.
4. Sommer F. Association model for the description of the thermodynamic functions of liquid alloys. I. Basic concepts // Z. Metallkunde. 1982. **73**. № 2. P. 72–86.
5. Зайцев А.И., Шелкова Н.Е., Могутнов Б.М. Ассоциация в металлических расплавах // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Челябинск: Изд-во ЮурГУ. 1998. **1**. С. 39–41.
6. J.O. Andersson, J. Ågren. Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases // Journal of Applied Physics. 1992. **72**. P. 1350–1355.
7. J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P.F. Shi, B. Sundman. Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science // Calphad. 2002. **26**. P. 273–312.
8. Попель П.С., Сидоров В.Е., Бродова И.Г., Кальво-Дальборг М., Дальборг У. Влияние термической обработки исходного расплава на структуру и свойства кристаллических слитков или отливок // Расплавы. 2020. № 1. С. 3–36.
9. Гаврилин И. В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. Владимир: Владим. Гос. ун-т, 2000.
10. Зин Мин У., Милосердии В.Ю., Самосадный В.Т., Колотушкин В.П., Речицкий В.Н. Исследование влияния легирования и термообработки на электронную структуру и дефекты структуры сплавов Ni- Cr методом аннигиляции позитронов // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 4. С. 12–16.
11. Графутин В.И., Прокопьев Е.П. Применение позитронной аннигиляционной спектроскопии для изучения строения вещества // Успехи физических наук. 2002. **172**. № 1. С. 67–83.

12. Барышев Е. Е., Тягунов А. Г., Степанова Н. Н. Влияние структуры расплава на свойства жаропрочных никелевых сплавов в твердом состоянии. Екатеринбург: ИФМ УрОРАН. 2010.
13. Григорович В. К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1998.

CLUSTER STRUCTURE OF NICKEL AND ITS ALLOYS WITH CHROMIUM IN THE LIQUID STATE

A. G. Tyagunov, E. E. Baryshev, G. V. Tyagunov, N. A. Zaitseva, V. S. Mushnikov

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia
**e-mail: e.e.baryshev@urfu.ru*
***e-mail: n.a.zaitceva@urfu.ru*

Modern ideas about the structure of liquid metals and alloys are considered. The main emphasis is placed on the cluster model and its structural parameters. The effect of chromium concentration in nickel-chromium melts on the change in the parameters of the cluster structure is shown. The calculation results are compared with the previously obtained experimental X-ray diffraction data and the results of studying the temperature dependences of the physical properties of nickel and its alloys with chromium in the liquid state. Attention is drawn to the fact that at a temperature close to 1900ºC the cluster radius becomes less than 10 Å and these are the critical temperatures characteristic of binary and multicomponent nickel melts, upon reaching which structural changes occur in the melts and the metallic liquid becomes more equilibrium. and microhomogeneous.

Keywords: melts, cluster structure, structural unit, nickel alloys, critical temperature, thermal treatment

REFERENCES

1. Yelanskii G.N., Yelanskii D.G. Stroyeniye i svoystva metallicheskikh rasplavov [Structure and properties of metallic melts]. M.: MGVMI, 2006. [In Russian].
2. Mogutnov B.M., Tomilin I.A., Shvartsman L.A. Termodinamika splavov zheleza [Thermodynamics of iron alloys]. M.: Metallurgya, 1984. [In Russian].
3. Baum B.A., Khasin G.A., Tyagunov G.V, et al. Zhidkaya stal' [Liquid steel]. M.: Metallurgya, 1984. [In Russian].
4. Sommer F. Association model for the description of the thermodynamic functions of liquid alloys. I. Basic concepts // Z. Metallkunde. 1982. **73**. № 2. P. 72–86.
5. Zaitsev A.I., Shelkova H.E., Mogutnov B.M. Assotsiatsiya v metallicheskikh rasplavakh [Association in metallic melts] // Abstracts of reports of the IX All-Russian conference " Stroyeniye i svoystva metallicheskikh i shlakovykh rasplavov" [Structure and properties of metallic and slag melts]. Chelyabinsk: Publishing house of South Ural State University. 1998. **1**. P. 39–41. [In Russian].
6. J. O. Andersson, J. Ågren. Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases // Journal of Applied Physics. 1992. **72**. P. 1350–1355.
7. J. O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. F. Shi, B. Sundman. Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science // Calphad. 2002. **26**. P. 273–312.
8. Popel P.S., Sidorov V.E., Brodova I.G., Kalvo-Dahlborg M., Dahlborg U. Vliyaniye termicheskoy obrabotki iskhodnogo rasplava na strukturu i svoystva kristallicheskikh slitkov ili otlivok

[Effect of heat treatment of the initial melt on the structure and properties of crystalline ingots or castings] // Rasplavy. 2020. № 1. P. 3–36. [In Russian].
9. Gavrilin I.V. Plavleniye i kristallizatsiya metallov i splavov [Melting and crystallization of metals and alloys]. Vladimir: State University, 2000. [In Russian].
10. Zin Min U., Miloserdii V.Yu., Samosadny V.T., Kolotushkin V.P., Rechitsky V.N. Issledovaniye vliyaniya legirovaniya i termoobrabotki na elektronnuyu strukturu i defekty struktury splavov Ni-Cr metodom annigilyatsii pozitronov [Study of the effect of alloying and heat treatment on the electronic structure and structural defects of Ni-Cr alloys by the positron annihilation method] // Fizika i khimiya obrabotki materialo . 2005. № 4. P. 12–16. [In Russian].
11. Grafutin V.I., Prokopiev E.P. Primeneniye pozitronnoy annigilyatsionnoy spektroskopii dlya izucheniya stroyeniya veshchestva [Application of positron annihilation spectroscopy to study the structure of matter] // Uspekhi fizicheskikh nauk. 2002. **172**. № 1. P. 67–83. [In Russian].
12. Baryshev E.E., Tyagunov A.G., Stepanova N.N. Vliyaniye struktury rasplava na svoystva zharoprochnykh nikelevykh splavov v tvordom sostoyanii [Effect of melt structure on the properties of heat-resistant nickel alloys in the solid state]. Yekaterinburg: IPM UBRAS. 2010. [In Russian].
13. Grigorovich V.K. Metallicheskaya svyaz' i struktura metallov [Metallic bond and structure of metals]. M.: Nauka, 1998. [In Russian].