

УДК 669.265:537.311

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА Ni–Al СПЛАВОВ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

© 2019 г. А. Г. Тягунов^а, Е. Е. Барышев^{а, *}, Г. В. Тягунов^а,
К. Ю. Шмакова^а, В. С. Мушников^а

^аУральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

*e-mail: e.e.baryshev@urfu.ru

Поступила в редакцию 08.07.2018

Исследованы структура и свойства жидких сплавов Ni–Al в широком диапазоне температур. Анализ температурных зависимостей физико-химических свойств выявил явление гистерезиса, т.е. несовпадения политерм нагрева и охлаждения. Эта температура называется гистерезисом температуры. На базе квазихимической модели строения неравновесных расплавов предложена физическая модель структуры сплавов Ni–Al. Установлено, что после плавления жидкий металл находится в неравновесном состоянии. В нем присутствуют как микрогруппировки типа Ni_xAl с прочной связью Ni–Al и ГЦК-подобной структурой и микрогруппировки с более слабыми связями Ni–Ni. После расплавления (выше температуры ликвидус) размеры и время жизни кластеров уменьшаются. Когда расплав нагрет выше критической температуры, то происходит разрушение кластеров типа Ni_xAl. Расплав проходит от микронеоднородного состояния в равновесное.

Ключевые слова: сплавы никель–алюминий, жидкое состояние, строение, свойства.

DOI: 10.1134/S0235010619010213

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы системы Ni–Al представляют интерес, прежде всего с физико-химической точки зрения, так как в процессе концентрационных изменений образуются различные соединения, отличающиеся упорядочением при одном типе структуры [1, 2]. В промышленности эти элементы широко используются при производстве жаропрочных сплавов, а также перспективных высокотемпературных материалов на основе интерметаллидов Ni₃Al и NiAl.

Неравновесная и микронеоднородная структура исходного никель–алюминиевого образца после плавления в процессе физического эксперимента оказывает наследственное влияние на структурное состояние формирующегося расплава. Суть перехода расплава из неравновесного состояния в равновесное – переход от наследственной микронеоднородности к другой равновесной, создаваемой только неравноценностью межатомных связей при полном отсутствии предыстории, “памяти” об исходных шихтовых материалах [2].

Переход структуры расплава из неравновесного в равновесное состояние сопровождается в процессе исследований температурных зависимостей физических свойств отклонениями вида политерм от известных классических зависимостей, несовпадением (гистерезисом) политерм нагрева и охлаждения и другими особенностями. Учитывая постоянно растущие требования к эксплуатационным характеристикам изделий из жаропрочных и жаростойких материалов, дальнейшие исследования влияния различных факторов на структурообразование никель–алюминиевых сплавов являются не только актуальными, но и перспективными.

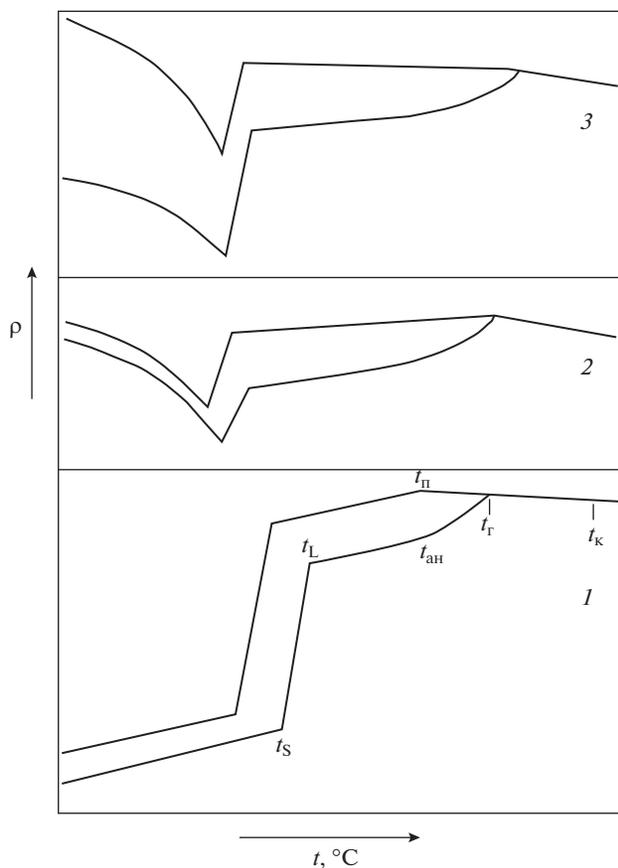


Рис. 1. Характерные температурные зависимости удельного электросопротивления (ρ) никель-алюминиевых сплавов, содержащих: 1 – до 20 ат. % Al; 2 – 20–27.5 ат. % Al; 3 – свыше 28 ат. % Al.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования физических свойств металлов и сплавов в широком температурном диапазоне и фазового перехода “твердое–жидкое” успешно используется метод изучения удельного электросопротивления. Эта методика наиболее информативна, так как позволяет бесконтактно определить тип проводимости и начало структурного упорядочения интерметаллидов.

Использованные для исследования электросопротивления образцы выплавлены в вакуумной индукционной печи в атмосфере аргона при температуре 1500°C. Полученные сплавы содержали алюминий в количестве 10.3; 16.5; 23.5 и 28 ат. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов наших исследований и литературных данных [1, 2] позволяет отметить возможное существование трех групп температурных зависимостей удельного электросопротивления Ni–Al-сплавов с учетом, прежде всего, их внешнего подобия, а также некоторых характерных особенностей (рис. 1).

К первой группе отнесены сплавы, содержащие до 20 ат. % Al. На диаграмме состояний представлены как γ -фаза. Политермы удельного электросопротивления (ρ)

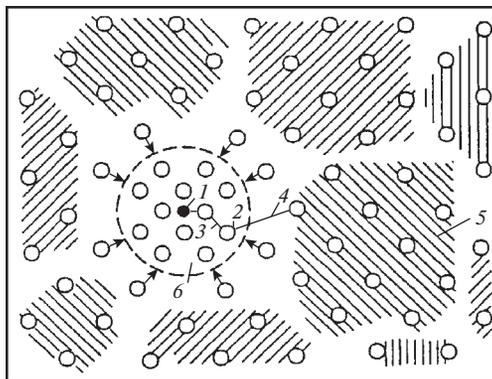


Рис. 2. Влияние алюминия на образование микронеоднородной структуры никеля: 1 – атом алюминия; 2 – атом никеля; 3, 4 – межатомные связи, номер и длина которых обратно пропорциональны их прочности; 5 – кластеры типа Ni–Ni; 6 – кластер “примесного” типа.

сплавов этой группы обладают следующими общими признаками: при нагреве образцов от 1000°С до температуры солидус их электросопротивление возрастает. При плавлении наблюдается наибольший скачок электросопротивления для сплавов этой группы, после плавления тенденции незначительного роста $\rho(t)$ сохраняются при нагреве до аномальной температуры ($t_{ан}$). Нагрев образцов выше $t_{ан}$ приводит к интенсивному изменению структуры расплава в температурном интервале $t_{ан}-t_{г}$, что сопровождается резким увеличением электросопротивления. Температурный интервал интенсивной перестройки структуры расплава $\Delta t_{инп} = t_{г} - t_{ан}$ и величина скачка электросопротивления в этом интервале ($\Delta\rho$) являются важными количественными показателями интенсивности структурообразования, при понижении температуры вид зависимости $\rho(t)$ остается неизменным до температуры $t_{п}$. Наблюдается гистерезис политерм удельного электросопротивления, сохраняющийся после затвердевания и свидетельствующий о влиянии состояния расплава перед кристаллизацией на структуру твердого металла.

Зависимости электросопротивления второй группы сплавов, близких по составу к интерметаллиду Ni_3Al , приведены на рис. 1 и имеют более сложный характер: при нагреве твердых образцов значения ρ интенсивно уменьшаются вплоть до температуры солидус в связи с частичным разупорядочением сплавов; плавление заканчивается в состоянии частичного упорядочения и ближний порядок сохраняется в расплаве; после плавления образцов характер изменения электросопротивления при нагреве и охлаждении аналогичен сплавам первой группы.

Температурные зависимости электросопротивления никель-алюминиевых сплавов, содержащих более 25 ат. % Al (см. политерму 3 на рис. 1), отличаются отсутствием смены типа проводимости при охлаждении, значительным увеличением удельного электросопротивления ρ в твердом состоянии, свидетельствующем о повышении степени дальнего порядка, т.е. о большем упорядочении структуры.

На рис. 2 приведена схема образования микронеоднородной структуры расплавленного никеля под влиянием алюминия. В расплавах никеля с углеродом существуют межатомные связи Ni–Ni и Ni–Al, причем последние сильнее первых. Согласно этой схеме атом алюминия (темный кружок) образует группировку (“примесный” кластер) типа Ni_xAl (выделен штриховой линией); размер кластера не превышает нескольких координационных сфер. На схеме показаны четыре типа межатомных связей (сплошные линии), номер и длина которых обратно пропорциональны их прочности.

Подобная ситуация имеет место еще до плавления в твердой фазе. В области наименее прочных связей 4 и 3 при достижении температур солидус и ликвидус легко осуществляется миграция активированных атомов и вероятней всего возникновение локальных разрывов и структурных перестроек: при плавлении интенсивно разрываются связи типа 3 и 4. Связь нарушается, конечно, лишь между двумя соседними атомами. После ухода одного из них в новое квазиустойчивое положение его место занимает другой, и связь восстанавливается, т.е. силы межчастичного взаимодействия продолжают играть решающую роль в поддержании ближнего порядка в системе и после расплавления.

В результате плавления в системе образуются кластеры – динамические пространственные ассоциации (группировки) атомов никеля, размеры и время жизни которых обусловлены особенностями межчастичного взаимодействия типа 4. На рис. 2 эти группировки условно показаны штриховкой. Одновременно с группировками никеля существуют и качественно иные микрообласти примесных кластеров, ближний порядок которых формируется межчастичным взаимодействием между никелем и алюминием. Поскольку эти кластеры образованы более прочными связями, они отличаются большей стабильностью во времени.

При нагреве размеры и время жизни кластеров уменьшаются, хотя примесные кластеры остаются более стабильными, чем микрообласти из атомов чистого железа. При температуре, большей температуры плавления, начинают разрываться связи Ni–Ni, и лишь при очень высоком перегреве – связи Ni–Al. Расплав из микронеоднородного становится микрооднородным.

Квазихимическая модель микронеоднородного строения [3] удобна для описания металлических жидкостей, если силовое поле составляющих их атомов отлично от сферического (например, $3d$ -металлы) и, следовательно, допускает образование направленных связей. Также данная модель удобна для рассмотрения свойств и строения жидкостей вблизи температур кристаллизации, в многокомпонентных расплавах с разными типами межчастичного взаимодействия. Наиболее целесообразно применение этой модели в тех случаях, когда важны не столько общие свойства объекта, сколько отличительные его особенности.

ВЫВОДЫ

Таким образом, результаты исследований температурных зависимостей удельного электросопротивления сплавов никеля с алюминием 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. Предложена физическая модель строения жидких никель-алюминиевых сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев Б. В., Тягунов Г. В. Исследование удельного электросопротивления сплавов системы Ni–Al // Расплавы. 1995. № 4. С. 22–30.
2. Барышев Е. Е., Тягунов Г. В., Степанова Н. Н. Влияние структуры расплава на свойства жаропрочных никелевых сплавов в твердом состоянии. УрО РАН, Екатеринбург. 2010. 199 с.
3. Замятин В. М., Баум Б. А. Неравновесность металлического расплава и другие факторы, определяющие качество металлопродукции // Расплавы. 2010. № 3. С. 12–20.

Structure and Properties of Ni–Al Alloys in Liquid State

A. G. Tyagunov¹, E. E. Baryshev¹, G. V. Tyagunov¹, K. Y. Shmakova¹, V. S. Mushnikov¹

¹Ural federal university, 620002 Russia, Yekaterinburg, Mira st., 19

The structure and properties of liquid Ni–Al alloys in a wide range of temperatures have been studied. Analysis of the temperature dependences of the physical and chemical properties of studied alloys discovered the phenomenon of hysteresis, i.e. discrepancy of heating and cooling politerm. This temperature is named hysteresis temperature. On the base of the quasichemical version of nonequilibrium melts structure offered a physical model of the structure of Ni–Al alloys. It is expected that after the melting liquid metal is in equilibrium state. It has as microgroups of Ni_xAl type with strong Ni–Al bond and GCC-like structure microgroups with more weaker bonds Ni–Ni. When the melt heated above liquidus temperature the size and lifetime of the cluster decreased. When the melt heated above critical temperatures clusters on Ni_xAl type disappeared. Melt goes from micrononequilibrium to equilibrium state.

Keywords: liquid metal, structure, properties, microgroup, quasichemical version of nonequilibrium melts structure, physical model of liquid

REFERENCES

1. Nikolaev V.V., Tyagunov G.V. Investigation of the electrical resistivity of Ni–Al system alloys [*Issledovaniye udel'nogo elektrosoprotivleniya splavov sistemy Ni–Al*] // *Rasplavy*. 1995. № 4. P. 22–30. [In Rus.].
2. Barishev E.E., Tyagunov G.V., Stepanova N.N. Influence of melt structure on the properties of heat resistant nickel alloys in the solid state [*Vliyaniye strukturi rasplava na svoystva zaroprochnich nikelievich splavov v zidkom sostoyanii*] // *UrO RAN Yekaterinburg*. 2010. 199 p. [In Rus.].
3. Zamyatin V.M., Baum B.A. The nonequilibrium of the metallic melt and other factors that determine the quality of metal products [*Neravnovesnost' metallicheskogo rasplava i drugiye faktory, opredelyayushchiye kachestvo metalloproduktii*] // *Rasplavy*. 2010. № 3. P. 12–20. [In Rus.].