

УДК 669.245

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЬ ОЛОВА¹

©2023 г. К.С. Филиппов, С.Н. Анучкин, А.А. Александров

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: ksfilipp45@gmail.com**Поступила в редакцию 22 сентября 2022 г.**После доработки 15 июля 2023 г. принята к публикации 24 августа 2023 г.*

Влияние примесей на структурные и физико-химические свойства расплавов рассмотрено с целью улучшения рабочих свойств литейных жаропрочных сплавов. Изменения в состоянии расплавов никеля в зависимости от содержания примеси олова и температуры исследовали по параметрам таких структурно-чувствительных свойств, как плотность и поверхностное натяжение. Установлено, что с увеличением в расплавах никеля содержания олова до сотых долей процента возрастают их плотность и компрессионный эффект, но дальнейшее увеличение его содержания до 0,6 мас.% сопровождается значительным снижением данных свойств. Показано формирование устойчивого кластерного раствора на основе никеля с повышением значений плотности и поверхностного натяжения при содержании олова 0,02 мас.%. С повышением температуры до 1650 °С свойства расплавов характеризовались небольшим снижением поверхностного натяжения и плотности при сохранении вида зависимостей.

Ключевые слова: расплавы системы Ni-Sn; плотность; компрессия; поверхностное натяжение; адсорбция; структура.

Проблема снижения уровня содержания ряда вредных примесей в жаропрочных и специальных сплавах сопоставима с задачей правильного выбора и рационального использования легирующих компонентов. В условиях производственной плавки главными источниками загрязнения сплава примесями цветных металлов становятся оборотный лом и легирующие добавки [1]. Задача предотвращения попадания примесей цветных металлов в металлический расплав относится к нерешенным и трудновыполнимым. В частности, в никелевых сплавах возможно относительно высокое содержание олова. Причина данной проблемы зависит от растворимости олова в никеле [2]. При температуре 1130 °С растворимость составляет 10,6 ат.%. Ионные диаметры наиболее вредных примесей висмута, свинца, олова, сурьмы достигают размеров, при которых отсутствует растворимость в твердом растворе, а в случае внедрения в его кристаллическую решет-

ку появляются дефекты в структуре металла. Примеси цветных металлов (висмут, свинец, олово и сурьма), имея высокую степень влияния на никелевые сплавы при их содержании менее одной тысячной процента, способны снизить жаропрочность почти в два раза. Олово остается малоизученной вредной примесью в сравнении с другими. При рассмотрении свойств расплавов, содержащих олово, обычно учитывают свойства более изученных элементов — висмута и свинца на основании больших атомных радиусов и отсутствия практической растворимости в твердых растворах. В процессе кристаллизации и охлаждения эти примеси, имея низкую температуру плавления, способствуют развитию нежелательных процессов, заполняя границы между зернами легкоплавкой эвтектикой, что приводит к снижению механической прочности. Размеры зерна и межзеренного пространства становятся фактором влияния на прочностные свойства металла. С использованием электронно-микроскопической автордиографии С.З. Бокштейн [3] определил, что легкоплавкие элементы, к которым так-

¹Работа выполнена по государственному заданию № 075-00715-22-00.

же относится олово, способны увеличить диффузионную ширину границ зерен, а тугоплавкие, наоборот, — уменьшить. Процессы диффузии и самодиффузии отдельных элементов в граничных зонах протекают интенсивнее, чем в объеме. Опережая начало изменений в объеме зерна, примесь начинает локализоваться в относительно тонких зонах межкристаллитных соединений. Поэтому, независимо от состояния металла в объеме, свойства в целом будут определяться адсорбционной способностью и диффузионной подвижностью компонентов в межкристаллитных зонах. Межкристаллитные границы в поликристаллических металлах представляют собой непрерывную сильно разветвленную сеть, распространяющуюся на весь объем металла. В зависимости от адсорбционной емкости границ влияние малых примесей на свойства стали и сплавов может быть разным. В условиях образования зернистой структуры металла со средним размером зерна достаточно содержания 0,002—0,003 мас.% компонента в растворе для полного заполнения области границы [4]. Как показано в работе [5], с увеличением в сплавах никеля содержания висмута от 0,002 до 0,005 мас.% возрастает их разрушаемость при горячей обработке давлением. Чем сильнее примесь понижает поверхностную энергию границ зерен, тем значительнее ее переход в зону границ, т.е. тем выше здесь ее содержание. Уровень энергии атомов, расположенных в зоне границ, выше, чем в кристаллитах. Состояние, в котором находятся граничные слои, облегчает и интенсифицирует процессы самодиффузии различных элементов. Поэтому по границам разрушение начнется быстрее, чем в объеме зерна. Представления о важной роли сегрегации примеси в процессе межзеренного охрупчивания и анализ механизмов влияния на прочность границ изложены в работе [6]. Самодиффузия олова в никеле и железе при повышенных температурах протекает преимущественно по границам зерен и с повышением температуры возрастает. Малые добавки компонента, введенные в сплавы, способны изменять диффузионную подвижность атомов особенно по границам кристаллитов.

Поверхностное натяжение является важнейшей характеристикой межфазной поверхности, способной влиять на ход металлургических процессов. Результаты расчетов

при изучении структурных свойств металлических расплавов и различных физико-химических свойств металлов также зависят от этой характеристики. Данные об изменении поверхностного натяжения и плотности в зависимости от состава расплавов никеля и железа, в том числе и от примесей цветных металлов, приведены в работах [7—11]. Результаты измерения поверхностного натяжения в системе Fe-Sn указаны для всего диапазона содержаний олова. По работе [11] максимум адсорбции олова ~4 или 10 ат.% выявлен в объеме металла.

Согласно данным [12] состав и структура — взаимосвязанные характеристики; различия в содержании кислорода и других примесей в области очень низких концентраций в жидком железе способны оказать существенное влияние на свойства железа. Углерод, кислород и азот в области сверхнизких концентраций (10^{-5} — 10^{-7} мас.%) оказывают очень сильное влияние на свойства железа [13, 14]. Можно предположить, что низкие содержания примесей цветных металлов также оказывают существенное влияние на свойства металла. С повышением содержания примесей до сотых долей процента относительно небольшие колебания состава практически перестают влиять на структуру и свойства образцов. Снизить содержание примеси в граничном слое можно закалкой от температур выше точки плавления эвтектики (за счет распада химических соединений с примесью и ее последующего перехода в зерно), а также закалкой из расплава.

Сведения о свойствах растворов (рассмотренных с использованием активностей) для наиболее вредных легкоплавких цветных металлов (олово, висмут, свинец, сурьма) в железных и никелевых расплавах при низких их содержаниях практически отсутствуют. Измерения активности позволяют оценить отклонения в поведении реальных растворов от идеальных. Вредное влияние этих примесей наблюдается и при тысячных и десятитысячных долях процента их содержания. Отклонения от закона Рауля в растворах, имеющих низкую упругость пара, можно исследовать, используя методы определения физических величин. В расплавах никеля, содержащих тысячные и сотые доли массового процента примесей свинца, висмута, и сурьмы, по данным [15—17] большая ве-

роятность появления отрицательных отклонений от закона Рауля при изменении параметров плотности.

У олова высокая температура кипения, значительно превышающая температуру промышленной металлургической плавки, низкая упругость пара, что препятствует свободному испарению олова с поверхности расплава [18, 19]. Другие примеси цветных металлов (свинец, висмут) по сравнению с оловом легче удаляются в вакууме из расплавов никеля и железа. Как показано в работе [19], процесс испарения в вакууме различных примесей из железных и никелевых расплавов — реакция первого порядка. Скорость процесса пропорциональна концентрации и замедляется при ее снижении. Поэтому удаление примесей цветных металлов до безопасного уровня представляет достаточно сложную задачу для вакуумной металлургии. В процессе вакуумирования металла плавки [19] за 40 мин наиболее полно (до 10^{-4} мас.%) из расплава удалялись свинец и висмут, хуже сурьма и олово. В условиях эксперимента скорость процесса удаления примеси зависела от состава расплава, температуры его нагрева, интенсивности перемешивания. Дополнительная продувка расплава вакуумной плавки аргоном [20] позволила повысить скорость удаления примесей цветных металлов в 5 раз относительно плавки без продувки. По данным [20] наиболее вероятная степень испарения олова при электронно-лучевом переплаве стали 03X18H12 составила 50% от 0,0015 мас.% — величины, принятой за исходный состав. Скорость удаления вредной примеси сильно сдерживается развитием диффузионных процессов, что обычно соотносят со структурными особенностями самих расплавов.

Известные процессы рафинирования металлических расплавов пока не обеспечивают нужной степени очистки от вредных примесей. Повышение качества металла разного назначения зависит также от условий формирования его структуры и свойств в жидком состоянии. Чтобы получить новые знания необходимы дополнительные исследования, включая жидкое состояние металлов. Исследования структурных и физико-химических свойств расплавов представляют значительный интерес, так как от их состояния зависят свойства твердого металла. Данная работа выполнена с целью развития представ-

лений о механизме влияния примеси олова на структурные и физико-химические свойства расплавов никеля и минимизации последствий вредного воздействия примеси на служебные свойства твердого металла.

Материалы и методика эксперимента. В настоящей работе исходили из влияния примеси олова на структурные и физико-химические свойства расплава никеля как основы жаропрочных сплавов. Экспериментальные плавки готовили на основе чистого никеля, содержащего примеси олова, кислорода и азота. Образцы плавил в электрической печи сопротивления с графитовым нагревателем под вакуумом с использованием защитного экрана, препятствующего взаимодействию расплава с атмосферой. Основу плавки составлял чистый никель (марка ДНК), а легирующим компонентом было чистое олово (марка ОВЧ-000). Для снижения содержания кислорода в исходном металле плавки его рафинировали обдувом через фурму смесью газов гелия с добавкой 10% водорода в течение 60 мин с последующим вакуумированием.

Готовый слиток резали на части, которые в дальнейшем служили лигатурой для приготовления образцов с низким содержанием олова. Содержание олова в лигатуре устанавливали по данным анализа с использованием атомно-адсорбционного спектрометра Agilent AA240FS, оно составило 0,60 мас.%. Содержание кислорода и азота определяли на анализаторе LECO TC 600. Для приготовления образцов опытных плавки полученную лигатуру добавляли в чистый никель. Состав образцов плавки 1—7 приведен в табл. 1. Образцы готовили в корундовых тиглях при температуре 1550 °С в среде аргона особой чистоты.

Плотность и поверхностное натяжение определяли в одном опыте методом большой капли [21] с использованием горизонтальной установки на основе электрической печи сопротивления с графитовым нагревателем. Для изоляции образца от атмосферы графитового нагревателя внутри нагревателя устанавливали молибденовый экран в виде цельнокатаной трубы. Внутри экрана создавали проточную среду инертного газа вокруг рабочего образца. Газ подавали с герметично закрытого торца экрана. В плавках использовали аргон высокой чистоты. В трубе на подставке размещали исследуемый об-

Таблица 1

Содержание примесей в экспериментальных образцах сплава системы Ni-Sn

Примесь	Содержание примеси, мас. %, в образце опытной плавки						
	1	2	3	4	5	6	7
[Sn]	—	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	0,6
[O]	0,0013	0,0016	0,0017	0,0014	0,0011	0,0012	0,001
[N]	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005

разец и вольфрам-рениевую термопару. Подложка образца имела вид корундовой чашки. Края чашки затачивали с двух сторон «на нож» до образования правильной окружности, способствующей формированию симметричной капли. Масса исследуемых образцов составляла около 20 г. Центрирование подложки в пространстве контролировали по проекции сильно увеличенного изображения на матовый экран с использованием оптического устройства. В начальный период нагрева образца в трубе создавали вакуум, к моменту плавления образец находился в среде аргона. После расплавления металла и выдержки на экране получали увеличенное в 15 раз изображение капли. Выдержка между измерениями профиля капли составляла 5 мин, температурный интервал 20—30 °С. Объем капли рассчитывали с использованием компьютерных программ на основе метода интегрирования таблично заданной функции. Погрешность расчетов не превышала 0,1% величины объема капли. Точность определения плотности расплава составила до 0,01 г/см³, поверхностного натяжения методом Дорсея — ±2%. Объем подложки определяли пикнометрическим методом.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Известные процессы рафинирования металлических расплавов от вредных примесей не всегда позволяют получить нужную степень очистки. Установлено также, что металлические расплавы способны однозначно отвечать на изменения свойств в твердом металле даже при малых добавках примесного элемента. Поэтому при изучении систем с низким содержанием примеси необходимо использовать надежный и чувствительный к изменениям свойств расплава метод оценки результатов экспериментов. При изучении влияния вредной примеси олова на свойства расплава никеля эффект от взаимодействия оценивали из температур-

ных и концентрационных зависимостей плотности и поверхностного натяжения. Принимая во внимание, что структурные и физико-химические свойства расплавов зависят от знака и величины температурных коэффициентов $d\sigma/dT$, dp/dT температурных зависимостей поверхностного натяжения σ и плотности ρ . Температурная зависимость поверхностной энергии в основном определяется изменением колебательной энергии атомов ионной подсистемы в переходном слое металла. Температурный коэффициент поверхностного натяжения учитывает удельную на единицу поверхности работу выхода электрона из объема на поверхность, адсорбционные явления, изменение парциально-молярных площадей, степень развития температурного гистерезиса. Величина температурного коэффициента плотности dp/dT зависит от колебательной энергии атомов, координационного числа, сил межчастичного взаимодействия, сжимаемости, учитывает степень влияния температурного гистерезиса. Производные температурных зависимостей выражают темп роста или снижения объемных и поверхностных изменений в расплаве от условий плавки.

Температурные зависимости плотности и поверхностного натяжения расплавов чистого никеля и никеля, содержащего примесь олова, строили в режиме нагрева и охлаждения расплава. Результаты исследований представлены в табл. 2 и графически на фиг. 1 и 2. Видно, что с повышением температуры плотность и поверхностное натяжение расплавов снижаются, а при охлаждении они соответственно возрастают. Для расплавов никеля, содержащих тысячные и сотые доли процента олова, отмечен компрессионный эффект в виде увеличения плотности относительно чистого никеля, что предполагает наличие сильных связей в системе Ni-Sn. Максимальной величине компрессионного

Таблица 2

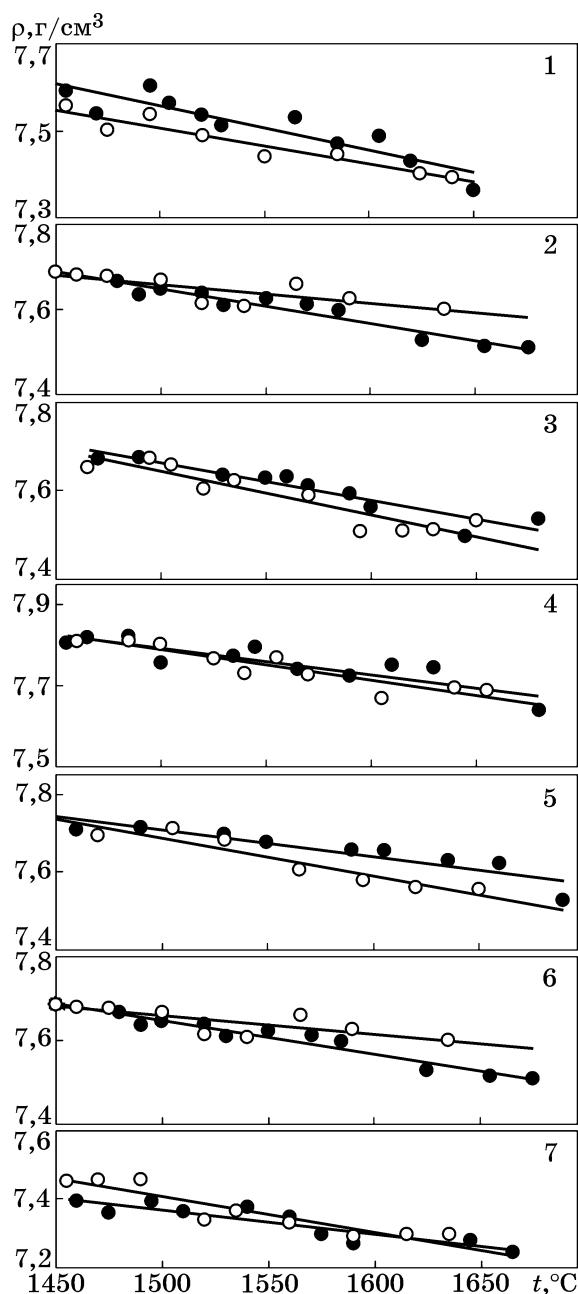
Значения плотности, поверхностного натяжения и коэффициента адсорбции расплавов никеля и никеля, содержащего примеси олова, в режиме нагрева и охлаждения

Показатель	Опытная плавка						
	1	2	3	4	5	6	7
Нагрев							
[Sn], мас. %	—	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	0,6
ρ , г/см ³ (1480 °C)	7,58	7,685	7,68	7,80	7,73	7,67	7,33
ρ , г/см ³ (1650 °C)	7,42	7,52	7,54	7,67	7,60	7,52	7,26
σ , мДж/м ² (1480 °C)	1650	1600	1590	1600	1580	1570	1500
σ , мДж/м ² (1650 °C)	1575	1545	1540	1560	1560	1550	1480
$\Gamma \cdot 10^5$, моль/см ³ (1480 °C)	0	35	42	35	50	57	106
$\Gamma \cdot 10^5$, моль/см ³ (1650 °C)	0	19	23	10	10	16	61
Охлаждение							
ρ , г/см ³ (1480 °C)	7,52	7,67	7,66	7,80	7,70	7,67	7,43
ρ , г/см ³ (1650 °C)	7,35	7,58	7,50	7,70	7,54	7,60	7,256
σ , мДж/м ² (1480 °C)	1625	1595	1580	1600	1600	1590	1545
σ , мДж/м ² (1650 °C)	1580	1540	1540	1540	1540	1550	1470
$\Gamma \cdot 10^5$, моль/см ³ (1480 °C)	0	21	32	18	18	25	57
$\Gamma \cdot 10^5$, моль/см ³ (1650 °C)	0	26	26	26	26	19	71

эффекта отвечал состав с 0,02 мас.% Sn (сплав 4). Формирование расплава с экстремальной величиной компрессионного эффекта от состава предполагает более сильное взаимодействие разноименных атомов и установление предпочтительных соотношений в кластере. С повышением содержания олова до десятых долей процента, в нашем случае до 0,6 мас.%, зависимость становится обратной (см. сплав 7). Плотность сплава снижается относительно плотности чистого металла, что предполагает ослабление компрессионного эффекта и сил межчастичного взаимодействия разноименных атомов. Температурные зависимости поверхностного натяжения сплава никеля с оловом (см. фиг. 2) хорошо коррелируют с аналогичными зависимостями плотности в режиме нагрева и охлаждения расплава: последовательный нагрев и охлаждение расплава приводит соответственно к монотонному росту и снижению как плотности, так и поверхностного натяжения. Самые низкие значения плотности и поверхностного натяжения формируются

в сплаве, содержащем 0,6 мас.% Sn. При таком содержании олова в сплаве в процессе нагрева и охлаждения на политермах плотности и поверхностного натяжения обнаруживается положительный температурный гистерезис, имеющий признаки формирования более однородного расплава.

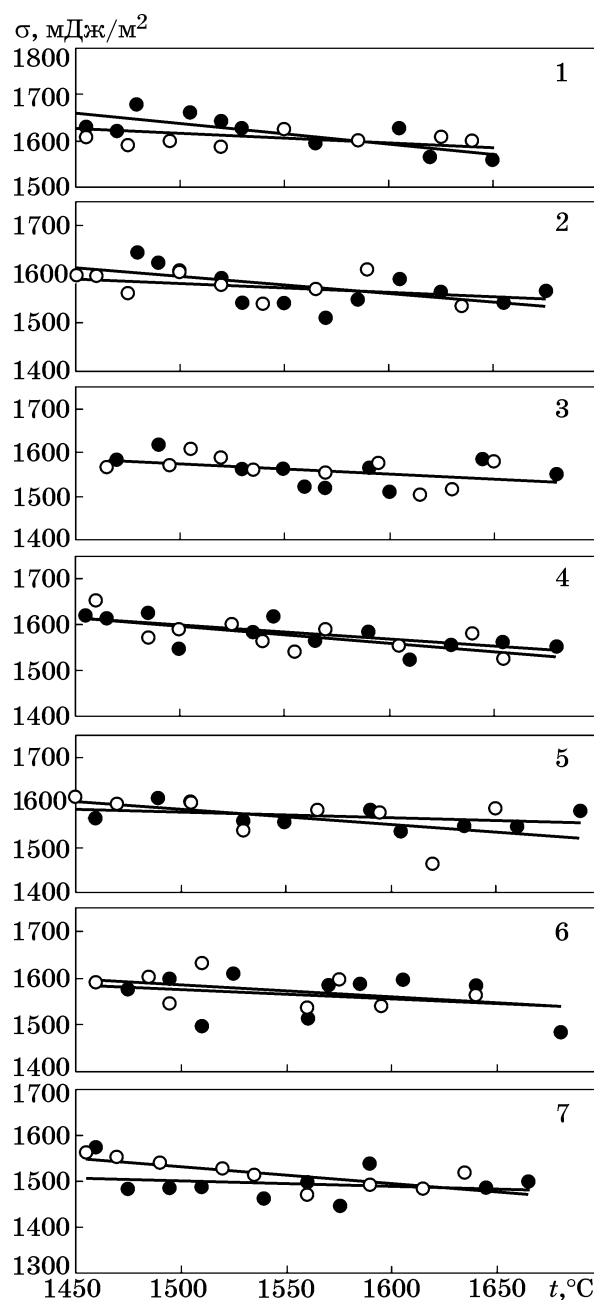
Значения плотности и поверхностного натяжения, снятые с температурных зависимостей, использовали для построения изотерм плотности и поверхностного натяжения (см. табл. 2 и фиг. 3—5) при температурах 1480 и 1650 °C. Более высоким значениям величин соответствовали более низкие температуры. Во всех случаях микродобавки олова в расплавы никеля приводили к повышению значений плотности и компрессионному эффекту. Из графика плотности (см. фиг. 3) максимальные значения функции видны в области содержания 0,02 мас.% Sn, причем более высокие значения плотности достигнуты при температуре 1480 °C. При охлаждении общий вид зависимости сохранился, но при температуре 1650 °C он стал



Фиг. 1. Температурная зависимость плотности ρ расплавов опытных плавок 1—7 (см. табл. 1) в режиме нагрева (●) и охлаждения (○)

более размытым. Во всех случаях добавка олова в расплавы никеля способствовала повышению значений плотности. Максимальные значения достигнуты в области состава с 0,02 мас.% Sn.

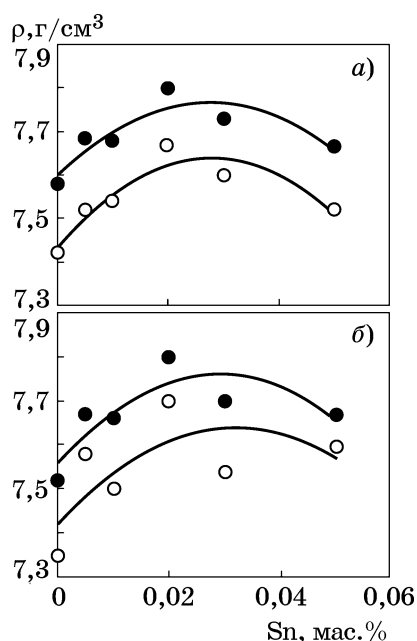
Полученные результаты предполагают усиление межчастичного взаимодействия в отмеченной области составов и формирование устойчивого кластерного раствора. В интервалах содержания олова до 0,005—0,01 или до 0,03—0,05 мас.% одновременно наблюдалось снижение плотности и устойчи-



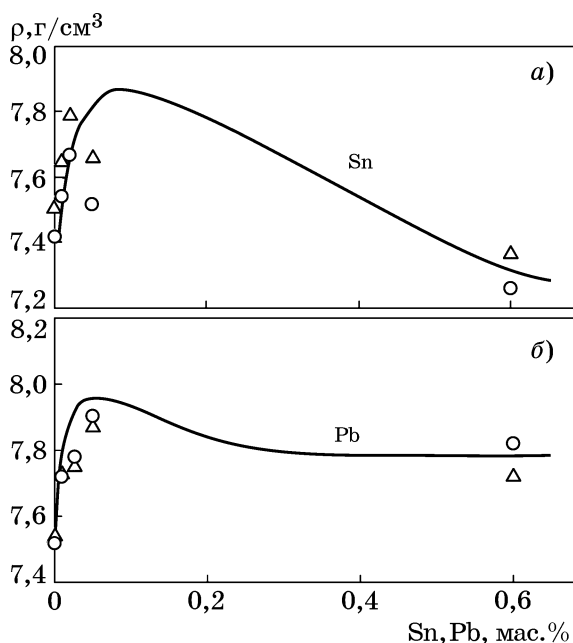
Фиг. 2. Температурная зависимость поверхностного натяжения σ расплавов опытных плавок 1—7 (см. табл. 1) в режиме нагрева (●) и охлаждения (○)

вости кластерного раствора. В режиме охлаждения (см. фиг. 3, б) при температуре 1650 °C из-за разрыхления структуры расплава вид кривых получался размытым с потерей четкой зависимости плотности от состава. Из полученных результатов следует усиление межчастичного взаимодействия в определенной области составов и формирование кластерного раствора с прочным кластером.

По совокупности имеющихся признаков такие элементы, как олово и свинец, обычно

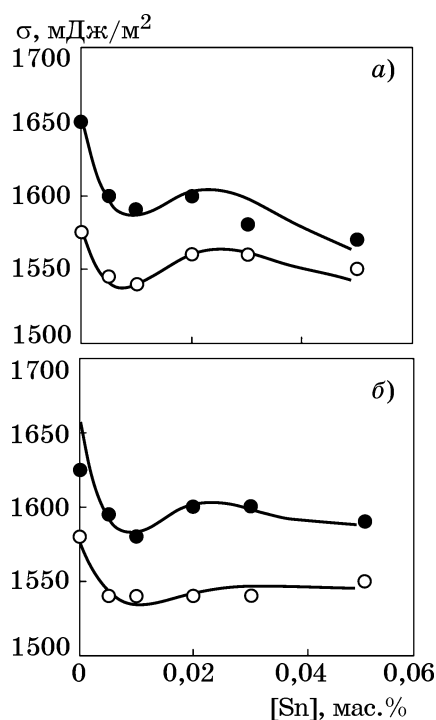


Фиг. 3. Зависимость плотности расплава никеля от содержания олова при температурах 1480 (●) и 1650 °C (○) в режиме нагрева (а) и охлаждения (б)



Фиг. 4. Вид изотерм плотности расплавов никеля с низким и высоким до 0,6 мас.% содержанием олова при температуре 1480 (а) и свинца при 1500 °C (б) в режиме нагрева (○) и охлаждения (△)

рассматриваются как лигатура, способная подобным образом влиять на изменение свойств металлических расплавов. Добавки свинца в количестве сотых и десятых долей массовых процентов [22] вызывают появление компрессионного эффекта относительно чистого никеля. Ход изотерм плотности (см.



Фиг. 5. Зависимость поверхностного натяжения расплава никеля от содержания примеси олова при температурах 1480 (●) и 1650 °C (○) в режиме нагрева (а) и охлаждения (б)

фиг. 4) в области составов, учитывающих вклад в свойства расплавов относительно высоких и низких содержаний олова и свинца, указывает на их достаточно близкую сходимость в области тысячных и сотых процента содержания и сильное различие при достижении десятых долей процента содержания. Существующие различия в свойствах расплавов могут находиться в «генетической» зависимости от свойств их твердых сплавов. Известно влияние олова в сплавах на расширение зоны диффузионной подвижности атомов по границам кристаллитов [3]. Поэтому в расплавах с увеличением содержания олова заметной может быть реакция от сокращения «оседлой жизни» атома около центра равновесия. Перемещение атомов из временных положений равновесия в соседние места имеет трансляционный характер. Трансляционное движение приводит к образованию локальных разрежений, или дырок (место, откуда атом уже ушел, но другим атомом оно еще не занято). Так как в окружении атомов появляются дырки, плотность жидкого металла становится ниже. Следовательно, с увеличением содержания олова наблюдается усиление зависимости свойств расплава от вклада скачкообразного

движения атомов и разрыхления структуры расплава.

Согласно кластерной модели кристаллизации [23] образованию кристаллического зародыша из переохлажденного раствора предшествует стадия, когда упаковка кластеров основы металла приобретает максимальную величину. Коэффициент упаковки максимально увеличивается ($k_y = 0,74$), при этом образуется кластерный каркас. В этом случае примеси находятся в статистической упаковке (СУ) атомов, на долю которой приходится 0,26 части объема. Процесс кристаллизации завершается спонтанным переходом 0,26 части СУ атомов в кластерный каркас и выделением теплоты кристаллизации. Примеси, составляющие часть СУ атомов, при спонтанном переходе и компрессионном эффекте должны сильно стягивать окружающие атомы растворителя, воздействуя на кластерный каркас и деформируя его. Дырки, как и газообразные элементы (кислород, углерод, азот, водород), находясь в зоне СУ атомов, создают благоприятные условия для образования газовых зародышей в местах адсорбции и коагуляции дырок на подложке из атомов металлической основы. В твердом металле между кристаллитами формируется зона с повышенной диффузионной подвижностью атомов. При дополнительном нагреве металла их диффузионная подвижность усиливается, вследствие чего возрастает количество вакансий с отрицательным влиянием на межкристаллитную прочность. Добавки олова, инициирующие диффузионную подвижность атомов, подобно температурному фактору могут влиять на образование вакансий. Поэтому негативное влияние олова на плотность, жаропрочность, формирование газовой гетерогенности и другие физические характеристики литого металла можно считать ожидаемым.

Зависимость поверхностного натяжения расплава никеля от содержания олова представлена в виде изотерм на фиг. 5 в режиме нагрева и охлаждения при температурах 1480 и 1650 °С. Вид графических зависимостей поверхностного натяжения хорошо коррелирует с аналогичными зависимостями плотности в режиме нагрева и охлаждения. При нагреве выявляется максимум значений функции при 0,02 мас.% Sn, как и на кривых плотности, на которых максимум значений также соответствует данной кон-

центрации. Из этого следует увеличение межчастичного взаимодействия в этой области составов и формирование устойчивого поверхностного раствора на кластерной основе. В режиме охлаждения воздействие температурного фактора не способствовало условиям формирования определенно выраженной экстремальной зависимости поверхностного натяжения от состава.

Рост значений поверхностного натяжения под влиянием примесных элементов и соответствующее ему увеличение поверхностной энергии в литейных жаропрочных сплавах может иметь негативное влияние на их служебные свойства. Степень такого влияния будет определять несоответствие повышенной поверхностной энергии между кристаллитами основы γ -фазы и упрочняющей γ' -фазы. Локальное увеличение поверхностной энергии при 0,02 мас.% Sn может способствовать усилению развития диффузионных явлений по границе раздела фаз. Изменив диффузионные характеристики компонентов на границе кристаллитов, можно изменить и свойства материала в целом. Усиление компрессионных свойств расплава будет способствовать появлению дополнительных напряжений в твердом металле из-за воздействия на параметры кристаллических решеток основы сплава и упрочняющей фазы.

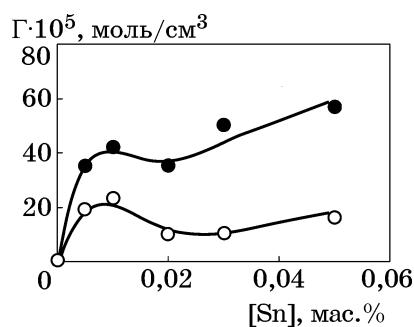
Свойства расплава можно исследовать, используя зависимость между величинами поверхностного натяжения и адсорбции компонента на границе раздела фаз. В области низких концентраций компонента адсорбция описывается законом Генри. В этом случае уравнение адсорбции имеет вид:

$$\Gamma = C/RTd\sigma/dC. \quad (1)$$

Откуда

$$\begin{aligned} \sigma_0 - \sigma &= \Gamma RT, \\ \Gamma &= (\sigma_0 - \sigma)/RT, \end{aligned} \quad (2)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение растворителя; σ — поверхностное натяжение раствора; R — универсальная газовая постоянная; T — температура. Формула (2) позволяет рассчитать адсорбцию вещества на поверхности (Γ) в зависимости от концентрации олова в объеме раствора (C) и температуры (T). Результаты расчетов величины адсорбции компонентов в сплавах системы Ni-Sn представлены графическими зависимо-



Фиг. 6. Изотермы адсорбции Г олова в никеле при температурах 1480 (●) и 1650 °C (○) в режиме нагрева

стями на фиг. 6 и в табл. 2 при температурах 1480 и 1650 °C. Из графических зависимостей на фиг. 6 следует, что при содержании 0,02 мас.% Sn адсорбционные характеристики раствора резко снижаются, что соответствует усилению межчастичного взаимодействия в объеме с образованием прочного кластера. Нагрев расплава до температуры 1650 °C сопровождался снижением значений адсорбции Г, определяющих переход избытка компонента с поверхности в объем. В меньшей степени это имело влияние на распад кластерного раствора системы с прочным кластером в области содержания 0,02 мас.% Sn. В последнем случае виды зависимостей при низкой и высокой температурах достаточно хорошо коррелируют между собой, что отражает действие одних законов, формирующих свойства расплава без преобладающего влияния температурного фактора.

Выводы. 1. Проведено исследование физико-химических и структурных свойств расплавов никеля с оловом по параметрам плотности и поверхностного натяжения. С использованием температурных и концентрационных зависимостей установлено, что в исследованном концентрационном интервале с увеличением содержания олова до тысячных и сотых долей процента в расплавах никеля возрастают плотность и компрессионный эффект, формируются отрицательные отклонения от закона Рауля. С увеличением содержания олова до половины процента отмечено значительное снижение плотности и формирование положительных отклонений от закона Рауля.

2. Показано, что существующие различия в свойствах расплавов могут находиться в «генетической» зависимости от формирования твердой фазы из-за влияния олова на расширение зоны диффузионной подвижно-

сти границы кристаллитов. Характер зависимости плотности расплава от состава по олову может определяться усилением вклада от скачкообразного перемещения атомов, увеличения количества дырок и соответствующего роста газовой гетерогенности. С повышением содержания олова в сплаве в зоне границы между кристаллитами возрастает количество вакансий, снижающих прочностные характеристики сплава.

3. Установлено появление устойчивого кластерного раствора на основе никеля относительно образования прочного кластера в области низких содержаний олова (0,02 мас.%), где плотность увеличивалась до максимальных значений при возникновении предпочтительных соотношений в кластере между разноименными атомами при низких и высоких температурах опыта.

4. Отмечено, что с большой степенью вероятности примесь олова, находящаяся в части статической упаковки атомов, создавая компрессионный эффект, должна сильно стягивать атомы растворителя, деформируя кластерный каркас никелевых сплавов.

5. Установлено формирование устойчивого поверхностного кластерного раствора на основе никеля с повышением значений поверхностного натяжения в области содержания 0,02 мас.% Sn в объемном растворе. С повышением температуры до 1650 °C свойства расплавов характеризовались небольшим снижением поверхностного натяжения и сохранением вида зависимостей.

6. Показано, что с увеличением поверхностного натяжения после введения олова адсорбционные характеристики раствора резко снижаются в соответствии с усилением межчастичного взаимодействия в объеме и образованием прочного кластера. Нагрев до температуры 1650 °C способствовал дальнейшему снижению значений адсорбции, определяющих переход избытка вещества с поверхности в объем.

7. В литейных никелевых жаропрочных сплавах при выборе легирующих компонентов следует также учитывать их взаимодействие с примесными элементами, вносящими свой вклад в поверхностное натяжение и поверхностную энергию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов, Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей / Е.Н. Каблов. — М. : МИСиС, 2001. 632 с.

2. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 2001. Т.3. Кн.1. 872 с.
3. Бокштейн, С.З. Диффузия и структура металлов / С.З. Бокштейн. — М. : Металлургия, 1973. 206 с.
4. Крянгин, И.Р. Кинетика структурных превращений и разрушение жаропрочных сплавов при длительных испытаниях / И.Р. Крянгин, И.Л. Миркин, Л.П. Трусков // *МиТОМ*. 1967. №8. С.8—19.
5. Рябов, А.В. Совершенствование методики экспериментального исследования растворимости висмута в никеле / А.В. Рябов, Е.А. Трофимов // *Вестн. Юж.-Ур. гос. ун-та. Сер. Металлургия*. 2010. №34. С.32—34.
6. Сарак, В.И. Интеркристаллитная хрупкость стали / В.И. Сарак, М.В. Селиванов. — М. : Черметинформация, 1979. 62 с.
7. Анучкин, С.Н. Исследование поверхностных свойств расплавов на основе никеля методом большой капли. I. Поверхностное натяжение / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, М.В. Загумеников, В.В. Сидоров, В.Е. Ригин // *Металлы*. 2010. №1. С.15—20. — (Ahuchkin, S.N. Study of the surface properties of nickel-based melts by the constrained drop method. I. Surface tension / S.N. Ahuchkin, V.T. Burtsev, M.V. Zagumennikov, V.V. Sidorov, V.E. Rigin // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2010. №1. P.13—17.)
8. Анучкин, С.Н. Исследование поверхностных свойств расплавов на основе никеля методом большой капли. II. Плотность / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, М.В. Загумеников, В.В. Сидоров, В.Е. Ригин // *Металлы*. 2010. №3. С.3—7. — (Anuchkin, S.N. Study of the surface properties of nickel-based melts by the sessile drop method. II. Density / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, M.V. Zagumennikov, V.V. Sidorov, V.E. Rigin // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2010. №5. P.371—374.)
9. Nogi, K. Surface tension of liquid Fe-(Cu, Sn, Cr) and Ni-(Cu, Sn) binary alloys / K. Nogi, W.B. Chung, A. McLean, W.A. Miller // *Mater. Trans. JIM*. 1991. V.32. №2. P.164—168.
10. Ниженко, В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов : справочник / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. — М. : Металлургия, 1981. 208 с.
11. Keene, B.J. Review of data for the surface tension of iron and its binary alloys / B.J. Keene // *Intern. Mater. Rev.* 1988. V.33. №1. P.1—37.
12. Баум, Б.А. Металлические жидкости / Б.А. Баум. — М. : Наука, 1979. 120 с.
13. Металлография железа : в 3 т. / под. ред. Ф.Н. Тавадзе. — М. : Металлургия, 1972. Т.1. 246 с.
14. Каменецкая, Д.Ц. Железо высокой степени чистоты / Д.Ц. Каменецкая, И.Б. Пилецкая, В.И. Ширяев. — М. : Металлургия, 1978. 248 с.
15. Филиппов, К.С. Исследование объемных и поверхностных свойств расплавов никеля, содержащих примесь свинца / К.С. Филиппов // *ФХОМ*. 2019. №5. С.74—82.
16. Филиппов, К.С. Исследование объемных и поверхностных свойств расплавов никеля, содержащих примесь висмута, по параметрам плотности и поверхностного натяжения / К.С. Филиппов // *Металлы*. 2017. №4. С.77—83. — (Filippov, K.S. Volume and surface properties of nickel melts containing bismuth impurity determined from the density and the surface tension / K.S. Filippov // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2017. №7. P.606—611.)
17. Филиппов, К.С. Исследование объемных и поверхностных свойств расплавов никеля, содержащих примесь сурьмы / К.С. Филиппов // *Металлы*. 2018. №4. С.86—95. — (Filippov, K.S. Volume and surface properties of antimony-containing nickel melts / K.S. Filippov // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2018. №7. P.677—684.)
18. Несмеянов, А.Н. Давление пара химических элементов / А.Н. Несмеянов. — М. : Изд-во АН СССР, 1961. 395 с.
19. Бояршинов, В.А. Рафинирующие переплавы стали и сплавов в вакууме / В.А. Бояршинов, А.Г. Шалимов, А.И. Щербаков, И. Петрман, И. Неудлы. — М. : Металлургия, 1979. 304 с.
20. Чернов, В.Г. О кинетике испарения примесей из расплавов железа и никеля в вакууме / В.Г. Чернов // *Металлы*. 1972. №3. С.76—80.
21. Найдич, Ю.В. Метод «большой капли» для определения поверхностного натяжения и плотности расплавленных металлов при высоких температурах / Ю.В. Найдич, В.И. Еременко // *ФММ*. 1961. Т.11. №6. С.883—888.
22. Филиппов, Е.С. Плотность и поверхностное натяжение концентрированного расплава свинца в никеле / К.С. Филиппов // *Металлы*. 2016. №2. С.75—79. — (Filippov, K.S. Density and surface tension of a concentrated lead melt in nickel / K.S. Filippov // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2016. №3. P.235—238.
23. Филиппов, Е.С. Строение, физика и химия металлургических процессов / Е.С. Филиппов. — М. : Металлургия, 1995. 303 с.