

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 536.97:538.913:669-1

DOI: 10.34680/2076-8052.2025.1(139).135-150

Поступила в редакцию / Received 23.01.2025

ГРНТИ 29.17.43+29.19.19+53.49.21

Специальность ВАК 1.3.8., 2.2.2.

Принята к публикации / Accepted 08.04.2025

Научная статья

СРАВНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДОФАЗНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЦК СТРУКТУР ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ Х30Н60М9 И Х23Н65М13 В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ 490–620 °С ПО ДАННЫМ ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ФОРМУЛЫ КОЛИЧЕСТВА ЗАПАСЕННОЙ ЭНЕРГИИ

Михайлов Д. Л.^{1, 2}, Ермишкин В. А.², Минина Н. А.²

¹ ООО «Промдеталь» (Великий Новгород, Россия)

² Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН (Москва, Россия)

Аннотация. В настоящей статье дилатометрическим методом исследован процесс твердофазного превращения образцов однофазных сплавов Х30Н60М9 и Х23Н65М13 для идентичных условий испытаний образцов, определены кинетические характеристики. Нагрев образцов осуществлялся со скоростью 5,0 °С/мин в аргоне. Исходные структурные состояния образцов сплавов получены закалкой в воду, температуры закали сплавов, соответственно, составили 1107 °С и 1135 °С. По данным дилатометрического анализа исследуемых сплавов произведена оценка скорости изменения дифференциального коэффициента термического расширения – $\alpha(T) = f'(T) = 1/L_0(dL/dT)$, где L_0 – исходная длина образца, T – температура, в температурном интервале 490–620 °С. Критерием выбора явилось меньшее значение скорости $\alpha(T)$, что коррелирует с меньшей скоростью эволюции удельной энтальпии (запасенной энергии) образца, подтверждая меньшее воздействие приложенной температуры, определяя более энергетически выгодное состояние твердого раствора ГЦК структуры образца сплава в исследуемом температурном интервале. По результатам настоящей работы установлено, что структура сплава Х30Н60М9 более стабильна к воздействию температуры в интервале 490–620 °С, термическая реакция твердофазного превращения менее осуществима, сравнивая со структурой твердого раствора сплава Х23Н65М13.

Ключевые слова: сплав Х30Н60М9, сплав Х23Н65М13, кинетическая характеристика, превращение ГЦК структур, однофазная структура дилатометрический анализ, структурное состояние, производная функции относительной длины по температуре.

Для цитирования: Михайлов Д. Л., Ермишкин В. А., Минина Н. А. Сравнение кинетических характеристик твердофазного превращения ГЦК структур хромоникелевых сплавов Х30Н60М9 и Х23Н65М13 в температурном интервале 490–620 °С по данным дилатометрического анализа и формулы количества запасенной энергии // Вестник НовГУ. 2025. 1 (139). 135–150. DOI: 10.34680/2076-8052.2025.1(139).135-150

COMPARISON OF THE KINETIC CHARACTERISTICS OF THE SOLID-PHASE TRANSFORMATION OF FCC STRUCTURES OF CHROMIUM-NICKEL ALLOYS KH30N60M9 AND KH23N65M13 IN THE TEMPERATURE RANGE 490–620 °C ACCORDING TO DILATOMETRIC ANALYSIS AND THE FORMULA FOR THE AMOUNT OF STORED ENERGY

Mikhailov D. L.^{1, 2}, Ermishkin V. A.², Minina N. A.²

¹ LLC "PROMDETAL" (Veliky Novgorod, Russia)

² A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia)

Abstract. This article discusses the results of a study of thermal stability of samples of single-phase alloys Kh30N60M9 and Kh23N65M13 for heating conditions of samples at a rate of 5.0 °C/min in argon. The structural states of the alloy samples were obtained by water quenching, the alloy quenching temperatures were 1107 °C and 1135 °C, respectively. Based on the dilatometric analysis of the studied alloys, an estimate was made of the rate of change of the differential coefficient of thermal expansion – $\alpha(T) = f'(T) = 1/L_0(dL/dT)$, where L_0 is the initial length of the sample, T is the temperature, in the temperature range of 490–620 °C. The selection criterion was the smaller value of the change $f'(T)$, which correlates with a lower rate of evolution of the specific enthalpy (stored energy) of the sample, confirming the smaller impact of the applied temperature, determining a more energetically favorable FCC structure of the solid solution of the alloy sample in the temperature range under study. Based on the results of this work, it was established that the structure of the Kh30N60M9 alloy is more stable to temperatures in the range of 490–620 °C, the thermal reaction of solid-phase transformation is less feasible, compared with the structure of the solid solution of the Kh23N65M13 alloy.

Keywords: *Kh30N60M9 alloy, Kh23N65M13 alloy, kinetic characteristics, transformation of FCC structures, single-phase structure, dilatometric analysis, structural state, temperature derivative of relative linear dimension.*

For citation: Mikhailov D. L., Ermishkin V. A., Minina N. A. Comparison of the kinetic characteristics of the solid-phase transformation of FCC structures of chromium-nickel alloys Kh30N60M9 and Kh23N65M13 in the temperature range 490–620 °C according to dilatometric analysis and the formula for the amount of stored energy // Vestnik NovSU. 2025. 1 (139). 135–150. DOI: 10.34680/2076-8052.2025.1(139).135-150

Введение

Целью работы явилось исследование кинетических характеристик ГЦК структур сплавов Х30Н60М9 и Х23Н65М13, которые в настоящее время являются перспективными деформируемыми и свариваемыми металлическими материалами для монтажа химических реакторов, работающих в условиях кислых сред до 620 °C. Основная практическая ценность полученной информации связана с решением инженерных задач типа сравнительной оценки скорости процесса структурного смещения твердофазного превращения структуры ГЦК в ОЦК ($\gamma \rightarrow \alpha$), а значит, служебных свойств материалов, прежде всего стойкости к межкристаллитной коррозии (МКК), протекающего в определенном температурном интервале. Примерами таких задач является оптимизация температурных режимов эксплуатации исследуемых материалов сплавов, их подбор в качестве конструкционных материалов.

Известно, что при повышенных температурах и постоянном давлении закономерности изменения свойств жаропрочных сплавов анализируют, рассматривая в качестве инструмента оценки термоактивируемых процессов теорию КДМА (Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами). Это дает основание использовать в качестве критерия устойчивости структуры отношение констант скоростей термических реакций при термическом воздействии на исследуемый материал в температурном интервале. В настоящей работе для получения исходных данных по кинетике структурной эволюции материала был использован dilatометр NETZSCH DIL 402 C. Была оценена зависимость $f'(T) = d(L/L_0)/dT$, полученная экспериментально, в температурном интервале 490–620 °C. Было установлено, что ее скорость возрастает с повышением температуры. Отметим, что большинство реакций, в том числе твердофазного превращения, могут быть описаны формальной записью скорости реакции, математической моделью которых являются реакции 1 порядка, соответственно, размерности констант скоростей – [1/время].

Для анализа экспериментальных данных была предложена динамическая формула.

Расчетная формула оценки скорости по данным dilatометрического анализа была применена в температурном интервале 490–620 °C. Необходимо отметить, что предложенный инструмент оценки структурного состояния сплавов структурой твердого раствора с помощью изменения кинетической характеристики значения аналитической производной $f'(T) = d(L/L_0)/dT$ (L_0 – длина образца до воздействия температуры, T – температура) в интервале температур предлагается впервые.

В настоящее время в отечественной и зарубежной литературе, посвященной термическому анализу, точная оценка кинетических параметров твердофазного превращения в условиях динамического нагрева для реакций первого порядка производится с помощью метода Киссенджера [1], который требует максимальной скорости реакции, а значит, факта теплового эффекта (пика) на термограмме ДТА [2, 3]. В методе определение энергии структурного смещения E выстроено на использовании уравнения Киссенджера:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{m,i}^2}\right) = \ln\left(\frac{-AR}{E} f'(\alpha_m)\right) - \frac{E}{RT_{m,i}}. \quad (1)$$

В уравнении (1) $f'(\alpha_m) = df(\alpha)/d\alpha$ нижний индекс m указывает на значения, связанные с максимальной скоростью, где α – относительная доля (степень) оцениваемого параметра, определим конверсией исходной (взятой за переменную, индекс l) величины, в начальный момент времени $\alpha = 0$, момент окончания процесса $\alpha = 1$. Таким образом $f(\alpha)$ – математическая модель безразмерной кинетической функции; R_a – универсальная газовая постоянная; A – предэкспоненциальный множитель; T – абсолютная температура.

В этом случае энергия структурного смещения E исследуемого образца для ряда значений α определяется величиной углового коэффициента прямой,

построенной в координатах $(\ln(\beta/T_{ai}^2), (1/T_{ai}))$, то есть строится зависимость левой части уравнения (1) от обратной температуры T_m .

В неизотермических условиях при постоянной скорости нагрева вводят множитель (β) , характеризующий скорость нагрева с участием времени, t , определим как $\beta = dT/dt$ [градус / время].

Выражение для динамического нагрева будет следующим:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} = \frac{1}{\beta} \frac{d\alpha}{dt}. \quad (2)$$

Существенным недостатком метода Киссинджера является то, что определение точного значения E требует, чтобы $f'(\alpha_m)$ не зависела от скорости нагрева. В противном случае первый член правой части уравнения (1) не будет константой, и построение в координатах будет систематически производить отклонение от прямой линии, производя систематическую ошибку в E . Строгая независимость $f'(\alpha_m)$ от β выполняется для кинетической модели первого порядка, математическая модель Мампеля [1], где $f(\alpha) = 1 - \alpha$, поскольку $f'(\alpha) = -1$.

Отметим, что в описываемом случае твердофазного превращения ГЦК структур сплавов авторским коллективом применена математическая модель первого порядка. По результатам проведения ДТА теплового эффекта на термограммах образцов пика кривой нет. Следовательно, метод Киссинджера не может надежно определить E кинетическим параметром смещения структурного состояния.

На основании этих данных авторским коллективом было решено оценить кинетические параметры твердофазного превращения оригинальным способом. Для анализа экспериментальных данных в работе предложена динамическая формула. Расчетная формула с применением коэффициента термического расширения (дифференциального КТР), рассчитанного в температурной точке и полученного по данным дилатометрического анализа, была применена в температурном интервале 490–620 °С. Отметим, что предложенный инструмент оценки структурного состояния сплавов структурой твердого раствора с помощью скорости дифференциального КТР предлагается впервые.

Следует отметить, что в условиях термического нагружения необходимо принимать во внимание диффузию компонентов в материале сплава. По этой причине перераспределение компонентов материала сплава может приводить к кластеру дефектов, к различному роду выделений [4]. Известно, что чем выше значение удельной энергии, поглощенной в одинаковых условиях, тем большее участие в структуре предлагает вакансионный механизм за счет структурного дефекта, в этом случае миграция вакансий активизируется существенно сильнее [5, 6]. Соответственно, меньше равновесного состояния по причине увеличения частоты перескока дефекта в решетке в результате теплового воздействия. Таким образом,

тем выше значение энергетического воздействия требуется приложить к образцу, чтобы вернуть его к первоначальному энергетическому состоянию.

Развитый подход позволил определить возможность оценки стабильности структурного состояния по расчетным значениям, согласно формулы, переданной энергии, идущей для производства процессов структурной эволюции, подтвердить кинетику превращения структурного состояния исследуемых материалов, определенную экспериментом, установить высокую корреляционную связь расчетных и экспериментальных количеств теплоты.

Исследуемые материалы и методы исследования

Исследовались образцы, изготовленные из отечественных жаропрочных коррозионностойких сплавов. Данные о химическом составе исследованных сплавов приведены в массовых процентах.

Состав сплава X30H60M9 [7], мас. %: Ni-основа; Cr-29,6; Mo-8,75; Al-0,21; Fe-0,011; Mn-0,0033; C-0,0089; La-0,0012; Si-0,018; S-0,0025; P-0,0074.

Состав сплава X23H65M13, мас. %: Ni-основа; Cr-23,21; Mo-12,78; Al-0,11; Fe-0,47; Mn-0,03; C-0,005; Nb-0,03; Si-0,06; S-0,003; P-0,004 в марке ХН62М.

В процессе выполнения работы был проведен термический анализ исследуемых образцов в инертном газе – аргоне высокой чистоты. В процессе испытаний были записаны дилатометрические кривые и дифференциальные кривые теплосодержаний исследуемых образцов. При проведении дилатометрических испытаний в температурном интервале 23–1200 °С скорость нагрева образцов составила 5 °С/мин. Размеры образцов 5 x 5 x 50 мм. Для дифференциального анализа в температурном интервале 400–850 °С скорость нагрева образцов составила 1 °С/мин. Массы образцов $m_1 = 156,483$ мг (X30H60M9), $m_2 = 111,182$ мг (X23H65M13). Различие масс образцов нагрева аргументирует различие их скоростей нагрева, эти мероприятия помогают оптимизировать параметр разрешающей способности измерительной системы при проведении испытаний.

Нагрев образцов при проведении термического анализа осуществлялся в изобарических условиях.

Свободная энергия металлических материалов, которые нагреваются в изобарических условиях, описывается известной формулой Гиббса. Ее дифференциал записывается в виде:

$$dQ = dU + pdV - \Delta ST, \quad (3)$$

где dQ – дифференциал подводимой к системе энергии;

dU – дифференциал внутренней энергии сплава;

dV – дифференциал объема;

p – давление окружающей среды, в изобарическом процессе $dp = 0$.

В настоящей работе изменения объемов металлических образцов составили тысячные доли (10^{-3}), что пренебрежимо мало, то есть $\Delta V \ll V$, соответственно, и может быть допущено, что $dV = 0$; следовательно, член выражения (1) – $p dV = 0$. Знаем, что в случае отсутствия фазового перехода $\Delta S = 0$, соответственно, и энтропийный член $\Delta ST = 0$ может быть исключен из уравнения (3). Таким образом, количество переданной образцам энергии расходуется на увеличение внутренней, запасенной энергии, то есть $dQ = dU$, либо это количество теплоты может быть принято количеством теплосодержания – энтальпии, когда $dQ = dU = dH$, согласно первому закону термодинамики при условии $dV = 0$, $dp = 0$. В этом случае тепловая реакция может быть осуществима и на условиях эндотермического эффекта, и высокой температуры системы, что не противоречит уравнению Гиббса.

Соответственно, связывая выражение (3) с энергией Гельмгольца можем записать следующее выражение:

$$dQ = dU = -RT \ln K, \quad (4)$$

где Q равно количеству подводимой к системе энергии;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

K – константа равновесия реакции, в нашем случае термической реакции.

Определим поведение константы функцией, зависящей от температуры $K = K(T)$. Опишем ее поведение формальным способом, когда энергия поглощается (эндотермический процесс) образцом, в этом случае $Q > 0$, соответственно, $K > 0$, константа увеличивается с ростом температуры и функция $K = K(T)$ является возрастающей.

Запишем связь количества переданной образцу теплоты Q и $K(T)$ следующим образом:

$$K(T) = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}},$$

Изменение длины образца и переданной образцу теплоты Q , запишем, беря в расчет посылку формулы Колмогорова, которая аргументирует единство скорости роста: в каждый момент времени скорости роста одинаковы для всех имеющих в этот момент кристаллитов, что разрешает выполнить следующую формальную запись:

$$L(T) = L_0 e^{-\frac{Q}{RT}}.$$

Здесь K_0 и L_0 – предэкспоненты, характеризующие начальные условия оценки структурного состояния образца.

В описываемом случае функции $K(T)$ и $L(T)$ являются функциями 1 порядка.

Математическая форма записи функций $K(T)$ и $L(T)$ аргументирует подобие математических форм записей и для производных этих функций. Отметим,

что размерности производных для обеих функций в описываемом случае будут [1/время]. Экспериментально полученные результаты относительного изменения длины образца от приложенной температуры – $d(L/L_0)/dT$, с учетом скорости нагрева, то есть участия параметра времени, имеют размерность 1/минута.

На основании вышеизложенного, для условий нагрева с постоянной скоростью, определим $K(T)$ характеристикой изменения относительной длины образца от приложенной температуры. Установим связь количества переданной образцу теплоты – Q_n в интервале $[T_1; T_2]$, где $T_1 < T_2$ и константы равновесия термической реакции как скорости относительного изменения длины образца, $d(L/L_0)/dT$.

Для T_1 запишем как

$$K(T)_1 = \frac{d\left(\frac{L_1}{L_0}\right)}{dT} = 1/L_0 \cdot \left[dL/dT\right]_1 = K_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT_1}},$$

для T_2 запишем как

$$K(T)_2 = \frac{d\left(\frac{L_2}{L_0}\right)}{dT} = 1/L_0 \cdot \left[dL/dT\right]_2 = K_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT_2}},$$

Разделив выражение константы скорости (константы равновесия термической реакции) для T_2 на выражение для T_1 , сокращая K_0 , $1/L_0$, логарифмируя частное и опуская выкладки, получим, что в математической форме количество переданной энергии в процессе нагрева, между двумя точками T_1 и T_2 , не испытывающего фазовое превращение, может быть записано в виде:

$$Q_n = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \left(\left[dL/dT\right]_2 / \left[dL/dT\right]_1 \right) \quad (5)$$

где $\left[dL/dT\right]_i$ – производные температурной зависимости удлинения $L(T)$ (эволюции функции длины) в i – температурных точках T_1 и T_2 , $T_1 < T_2$.

В термодинамике газов газовая постоянная R предлагается как кинетическая характеристика моля идеального одноатомного газа. В нашем случае для объективной оценки количества переданной теплоты образцам сплавов, согласно формулы (5), введен молярный показатель тела R_t (Дж/моль · К), его значение было рассчитано для нормальных условий, н. у., из посылки формулы для газовой постоянной, таким образом, $R_t = p_0 V_m / T_0$ ($T_0 = 273,15$ К (0°C) и $p_0 = 101325$ Па = 760 мм рт. ст., V_m – молярный объем образца сплава). Молярный показатель тела, R_t , был применен для исследуемых материалов (таблица 1).

Обсуждение

Анализ экспериментальных данных дилатометрических кривых (рисунки 1, 2) и теплосодержаний образцов, оцененных по результатам ДТА, позволил получить необходимые данные для сравнения кинетических характеристик сплавов

(в температурном интервале 490–620 °С) в проекции поглощенной энергии согласно формулы (5) и полученных экспериментально. В таблицах 2 и 3 приведены расчетные данные проведенного дилатометрического анализа, в таблице 4 приведены экспериментальные величины поглощенной энергии образцами.

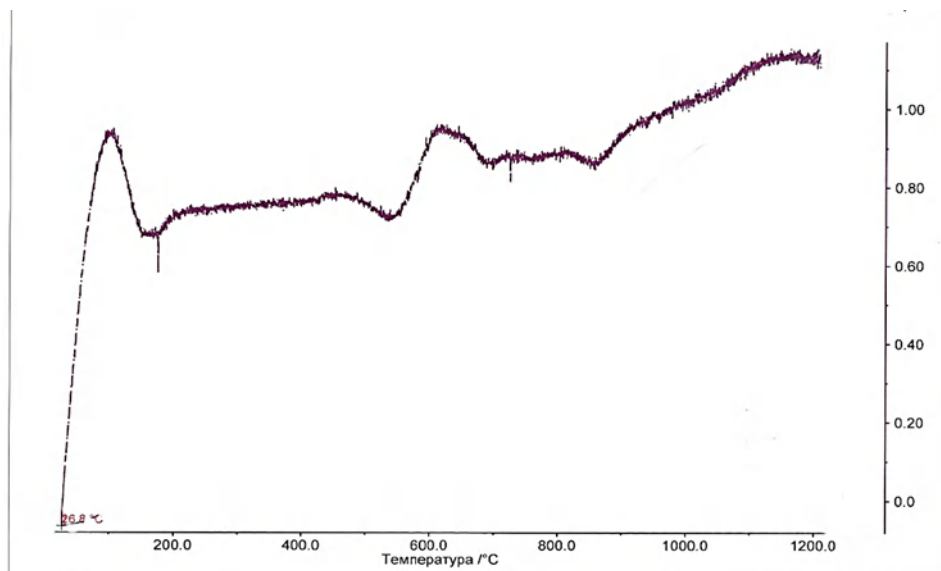


Рисунок 1. Сплав X30H60M9. График зависимости $y = f'(T) = d(L/L_0)/dT$, $\text{мин}^{-1} \times 10^{-4}$. Температурная зависимость задана с участием параметра – скорости нагрева равной 5,0 °С/ мин.

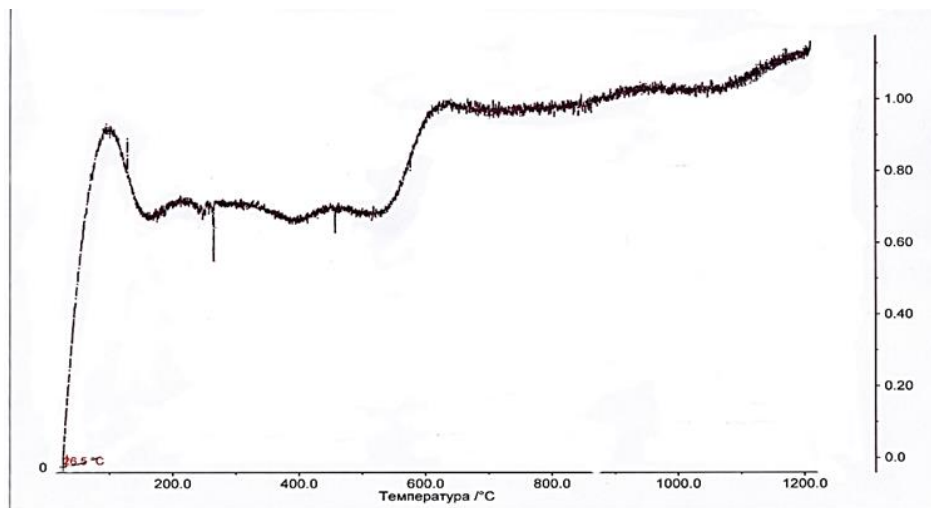


Рисунок 2. Сплав X23H65M13. График зависимости $y = f'(T) = d(L/L_0)/dT$, $\text{мин}^{-1} \times 10^{-4}$. Температурная зависимость задана с участием параметра – скорости нагрева равной 5,0 °С/ мин.

Таблица 1. Расчет показателя R_t для сплавов Х30Н60М9 и Х23Н65М13

Сплав	Мольная доля, доля от 1	Атомная масса, г/моль	Молярная масса доли, г/моль	Плотность, ρ , г/см ³	Молярный объем, V_m , см ³ /моль	R_t (н. у.), Дж/(моль · К)
Х30Н60М9						
Ni	0,638	58,693	37,446			
Cr	0,293	51,996	15,235			
Mo	0,069	95,950	6,621			
	1		$\Sigma 59,302$	8,23	7,21	$2,67 \times 10^{-03}$
Х23Н65М13						
Ni	0,6545	58,693	38,415			
Cr	0,246	51,996	12,791			
Mo	0,0995	95,950	9,547			
	1		$\Sigma 60,753$	8,9	6,83	$2,53 \times 10^{-03}$

Примечание: R_t н. у. – рассчитано для нормальных условий, т. е. $p_0 = 101\,325$ Па = 760 рт. ст., $T_0 = 273,15$ К (0 °С), V_m – см. таблицу 1, $R_t = p_0 V_m / T_0$

Таблица 2. Значения $f'_1(T) = d(L/L_0)/dT$, образца сплава Х30Н60М9, скорость нагрева 5,0 °С/мин.

°С	$f'_1(T)$, 1/мин	$f'_1(T)/f'(490\text{ °С})$	$\ln [f'_1(T)/f'(490\text{ °С})]$	$Q_{p1}(i)$, Дж/моль
1	2	3	4	5
490	$7,69 \times 10^{-5}$	1,00	0	0,00
535	$7,61 \times 10^{-5}$	0,99	-0,01	-0,37
550	$8,02 \times 10^{-5}$	1,04	0,04	1,10
575	$8,65 \times 10^{-5}$	1,13	0,12	2,31
600	$9,28 \times 10^{-5}$	1,21	0,19	3,09
620	$9,92 \times 10^{-5}$	1,29	0,25	3,57

Примечание: Q_p – расчетное тепло. Размерность температуры – К, Кельвин, пересчет: 0 °С +273,13 = 273,15 К. $R_{t1} = 2,67 \times 10^{-3}$ Дж/(моль · К)

Таблица 3. Значения $f'_2(T)$ образца сплава Х23Н65М13, скорость нагрева 5,0 °С/мин.

°С	$f'_2(T)$, 1/мин	$f'_2(T)/f'(490\text{ °С})$	$\ln [f'_2(T)/f'(490\text{ °С})]$	$Q_{p2}(i)$, Дж/моль
1	2	3	4	5
490	$6,82 \times 10^{-5}$	1,00	0	0,00
530	$6,83 \times 10^{-5}$	1,0015	0,01	0,06
550	$7,55 \times 10^{-5}$	1,11	0,10	2,69
575	$8,27 \times 10^{-5}$	1,21	0,19	3,71
600	$8,99 \times 10^{-5}$	1,32	0,28	4,23
620	$9,71 \times 10^{-5}$	1,42	0,35	4,69

Примечание: Q_p – количество тепла рассчитано согласно формулы 3. Размерность температуры – К, Кельвин, пересчет: 0 °С +273,13 = 273,15 К. $R_{t2} = 2,53 \times 10^{-3}$ Дж/(моль · К)

Таблица 4. Экспериментальные данные энтальпии – H_i , удельные – H_i/V_{mi}

$T, ^\circ\text{C}$	$H_1(i), \text{сек}\cdot^\circ\text{C}$	$H_1(i)/V_{m1}, (\text{сек}\cdot^\circ\text{C}/\text{см}^3)\cdot\text{моль}$	$H_2(i), \text{сек}\cdot^\circ\text{C}$	$H_2(i)/V_{m2}, (\text{сек}\cdot^\circ\text{C}/\text{см}^3)\cdot\text{моль}$
1	2	3	4	5
490	0	0	0	0
530	н/у	н/у	27,82	2225,60
535	25,6	1350,5	н/у	н/у
550	45,7	2406,8	92,4	7388,8
575	116,4	6124,7	225,3	18024,8
600	348,9	18632,6	362,0	28963,2
620	495,5	26080,5	374,6	29970,4

Примечание: индекс 1 – сплав X30H60M9, индекс 2 – сплав X23H65M13, массы образцов: $m_1 = 156,483$ мг, $m_2 = 111,182$ мг, мольные объемы образцов, соответственно, $V_{m1} = 1,90 \times 10^{-2}$ см³/моль, $V_{m2} = 1,25 \times 10^{-2}$ см³/моль; н/у – не установлено

В ходе выполнения ДТА было допущено, что количество тепла, полученного образцом при нагреве от температуры t_1 до t_2 , пропорционально площади S на термограмме, ограниченной отклонением кривой ДТА и кривой нагрева тигля, которая в работе была определена базовой линией.

Экспериментальным способом с помощью дерифатографа модели TGA/SDTA851e фирмы Mettler Toledo были установлены энтальпии образцов, размерность которых определена сек $\times$ $^\circ\text{C}$. Количество тепла определено площадями под кривыми ДТА, скорость нагрева 1 $^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Далее расчетным графическим способом, с помощью редактора Excel, установлено различие в кинетике расчетной и экспериментальной энергии (к мольному объему) образцов в температурном интервале 490–620 $^\circ\text{C}$ (рисунки 3, 4). Различие подтверждается разным углом наклона аппроксимирующих прямых для кривых 1, 2.

Очевидно, что с повышением температуры нагрева для структур обоих сплавов кинетические характеристики удельных количеств поглощенной энергии для образцов сплавов различны. Более существенной является кинетическая характеристика для сплава X23H65M9, что подтверждает более низкий порог термоактивируемого параметра [8], dL/L_0 , в сравнении со структурой сплава X30H60M9.

Известно, что колебания частиц, атомов в твердом теле при термическом воздействии являются ангармоническими, если бы это было не так, то нагревание не могло вызвать расширения твердого тела, так как с увеличением температуры происходило бы увеличение амплитуды частиц, атомов, а среднее межатомное расстояние – $\bar{r}$, оставалось бы неизменной.

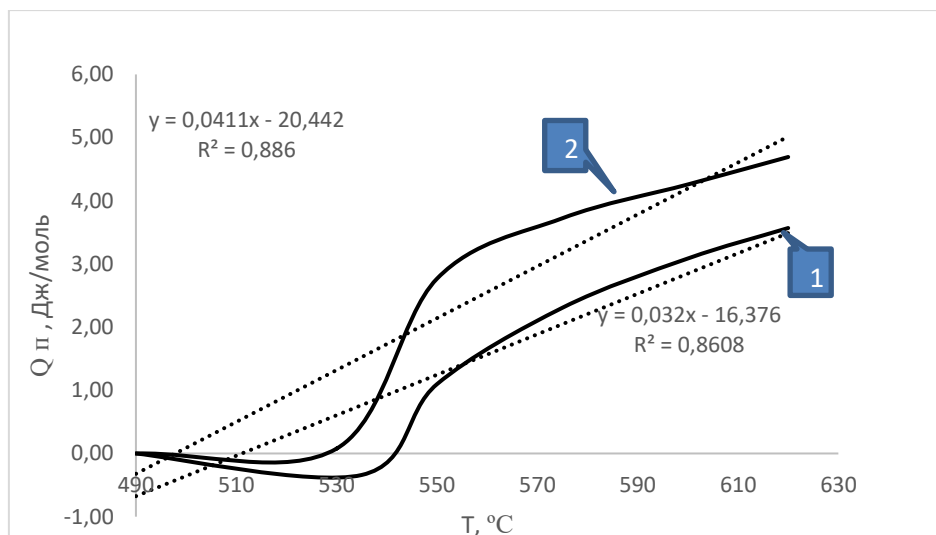


Рисунок 3. Зависимости, рассчитанные по формуле 3, для переданной энергии, размерность Дж/моль. Скорость нагрева образцов – 5 °С/мин., DIL. Сплав X30H60M9 – кривая 1. Сплав X23H65M9 – кривая 2. Показатель кинетики кривой 1 и кривой 2, соответственно, 0,032 и 0,041. Отношение тангенсов углов наклона аппроксимирующих прямых $0,032/0,041 = 0,78$

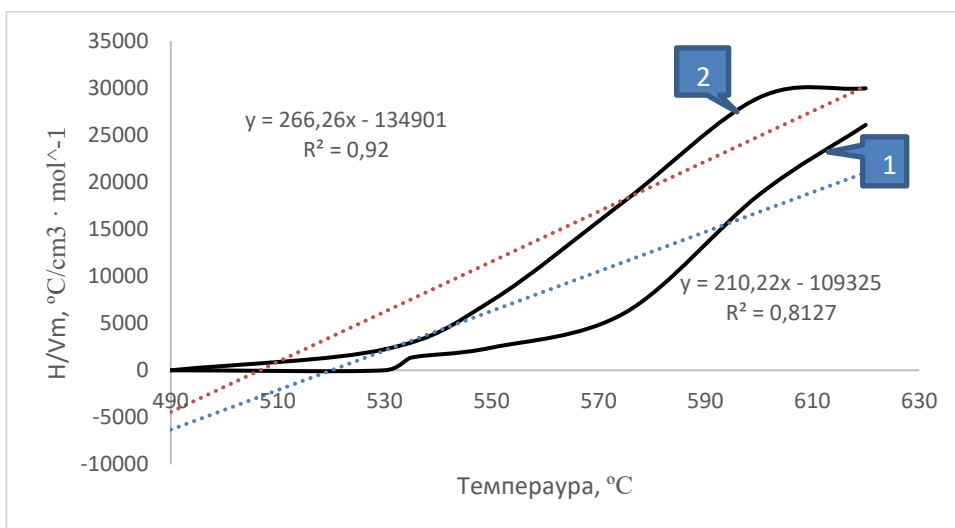


Рисунок 4. Зависимости, установленные экспериментально. Поглощенная (переданная) энергия отнесена на молярный объем образцов сплавов. Сплав X30H60M9 – кривая 1, сплав X23H65M9 – кривая 2. Скорость нагрева образцов – 1 °С/мин., DTA. Показатель кинетики кривой 1 и кривой 2, соответственно, 210,22 и 266,26. Отношение тангенсов углов наклона аппроксимирующих прямых $210,22/266,26 = 0,79$

Подтверждением вышеизложенного также может являться оценка термической устойчивости следующими размышлениями.

Запишем коэффициент линейного расширения α по типу Леннарда-Джонса в следующем виде [9]:

$$\alpha(T) = 1/r_o \cdot dr^-(T)/dT, \quad (6)$$

где $\bar{r}$ – среднее расстояние между атомами, r_0 – равновесное расстояние между атомами, при условиях $p = 0$.

В случае, когда изменение температуры тела при нагревании происходит на 1 градус, т. е. когда $dT=1$, перепишем (4) в виде:

$$\alpha(T) = 1/r_0 \cdot d\bar{r}(T). \quad (7)$$

Знаем, что в этом случае коэффициент термического расширения $\alpha(T)$ равен приращению $\Delta L(T)$ при нагревании тела, т. е. перепишем (7) в виде:

$$\Delta L(T) = dL/L_0 = 1/r_0 \cdot d\bar{r}(T). \quad (8)$$

Соответственно, можем записать:

$$dL/L_0 \sim d\bar{r}/r_0. \quad (9)$$

Следовательно, можем заключить, что при тепловом расширении большему значению линейного расширения dL/L_0 соответствует большее приращение межатомного расстояния $d\bar{r}/r_0$. Приняв L_0 и r_0 за исходные величины длин, можем сделать вывод о том, что дифференциал линейного расширения пропорционален дифференциалу среднего межатомного расстояния, таким образом необходимо подтвердить, что ангармонизм пропорционален дифференциалу межатомного расстояния.

Таким образом необходимо отметить, что скорость изменения относительного удлинения при тепловом расширении – dL/L_0 в рассматриваемом температурном интервале отражает изменения атомной связи вещества и может рассматриваться как структурно-чувствительное свойство.

Отметим, что в исследуемых сплавах, в X30H60M9 и X23H65M13, атомное содержание никеля практически одинаково 63,8 ат.% и 65,45 ат.%, соответственно. По факту проведенного рентгеноструктурного анализа материала сплава в состоянии поставки и комнатных условиях, где регистрация рентгенодифракционных спектров образцов проведена на рентгеновском дифрактометре “Ultima IV” Rigaku (Япония), были определены размеры элементарных ячеек: $a = 3,599\text{\AA}$ – параметр решетки для сплава X23H65M13 и $a = 3,595\text{\AA}$ для сплава X30H60M9, оба сплава имеют ГЦК структуру, характерную для матричной фазы на основе никеля.

В работе также было исследовано изменение параметра элементарной решетки в результате длительной высокотемпературной выдержки в течение 1000 часов в идентичных условиях при температурах 550 °C и 620 °C. Было определено, что в большей степени выдержка влияет на структурное состояние сплава X23H65M13, чем сплава X30H60M9. Соответственно, 3,604Å – 3,610Å и 3,597Å – 3,601Å. Динамика изменения параметра элементарной решетки в исследуемом температурном интервале оказалась различной. Скорость процесса была определена расчетом коэффициента – k при независимой переменной температуры (T) для зависимости параметра элементарной решетки в исследуемом

температурном интервале. Были установлены следующие значения: $k_{X23H65M13} = 8,00 \times 10^{-5} > k_{X30H60M9} = 5,00 \times 10^{-5}$. Соответственно, становится очевидным различие в скоростях превращений длин связи матричной фазы сплавов.

По факту испытаний были подтверждены ГЦК структуры матричных фаз обоих сплавов, также было установлено присутствие упрочняющих α -форм фаз [10]: α -хром для структуры сплава X30H60M9 и α -молибден для структуры сплава X23H65M13.

Отметим, что тепловое воздействия на образцы было идентичным, поэтому полученный результат позволяет заключить о более существенной эволюции межатомной связи для структуры сплава X23H65M13.

В случае сплава X30H60M9, параметр решетки менялся в меньшей степени. Можно предположить, что распределение атомов замещающих элементов (хрома, молибдена) в узлах кристаллической решетки сплава X30H60M9 менее хаотично, что свидетельствует о меньшем ангармонизме тепловых колебаний решетки структуры твердого раствора [11] в идентичных условиях термического воздействия.

В настоящей работе, в исследуемом температурном интервале, были определены коэффициенты корреляции между расчетными, по формуле (5), Qp_i (таблицы 2 и 3) значениями тепла и экспериментальными данными удельного тепла, H_i/V_m (таблица 4). Значения коэффициентов корреляции составили: $r_{X30H60M9} \{Qp_i, H_i/V_m\} = 0,88$ и $r_{X23H65M13} \{Qp_i, H_i/V_m\} = 0,92$. Очевидно, что коэффициенты корреляции указывают на высокую связь между расчетными и экспериментальными данными (переменными), являясь сильно коррелированными.

На основании полученных результатов становится очевидным, что формула (5) с достаточной точностью для разведочного анализа является инструментом оценки кинетики превращения структурных состояний сплавов в исследуемом температурном интервале. Таким образом, определено, что в результате идентичного теплового воздействия на образцы сплавов кинетика изменения относительного удлинения у них различна, что позволяет подтвердить различие в термодинамическом состоянии.

Концептуально предложенный в работе подход, формула (5), представляет собой по существу теорию флуктуаций статистической механики, примененную к динамике. По сути это дает вычислительные преимущества, которые в удобной форме устанавливают различие структурных несовершенств.

Использование предложенного в работе способа для решения кинетической задачи позволило доказать адекватность расчетных кинетических параметров эффективным параметрам реального процесса поглощения тепла, что представляется полезным для качественного экспрессного анализа структурного смещения твердофазного превращения исследуемых структур классических сплавов с интерметаллидным упрочнением.

Заключение

Результаты, полученные в процессе выполнения настоящей работы для идентичных условий испытаний образцов исследуемых сплавов, позволяют сделать следующие выводы.

1. Эффект увеличения скорости поглощения тепла образцом сплава X23H65M13 и скорости коэффициента термического расширения в температурной точке (дифференциального КТР), как кинетических параметров, свидетельствует о смещении структурного состояния (о твердофазном превращении в описываемом случае). Все указывает на то, что более равновесное состояние структуры должно быть отнесено в пользу сплава X30H60M9. Причиной этого является различие в энергетической выгодности расположения атомов микроструктуры исследуемых сплавов, достижения максимального значения (насыщения) количества межатомных связей.

2. По факту полученных экспериментальных и расчетных результатов согласно формулы для переданной образцу энергии необходимо заключить о том, что они коррелируют между собой высокой связью, что позволяет свидетельствовать о том, что структура сплава X30H65M9, обладая меньшим изменением параметра, размером элементарной решетки аргументирует менее существенную колебательную моду, меньший ангармонизм тепловых колебаний элементарной решетки в условиях идентичного нагрева, что подтверждает более устойчивое термодинамическое состояние структуры сплава X30H65M9.

3. Следует заключить, что относительная погрешность отношений тангенсов углов наклона аппроксимирующих прямых зависимостей для расчетного и экспериментального (запасенного) тепла составила 1,23%. Это дает основание рекомендовать расчетный метод с использованием формулы для экспресс-оценки кинетических характеристик однофазных ГЦК структур наряду с общепринятой методологией.

Благодарности

Автор Д. Л. Михайлов выражает сердечную благодарность своим первым учителям – ныне ушедшим вузовским преподавателям и талантливым наставникам – профессорам Новгородского государственного университета имени Ярослава Мудрого Юрию Юрьевичу Радцигу и Валерию Николаевичу Емельянову.

Список литературы

1. Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Pérez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // *Thermochimica Acta*. 2011. 520 (1–2). 1–19. DOI: 10.1016/j.tca.2011.03.034
2. Fang X., Song M., Li K., Du Y. Precipitation sequence of an aged Al-Mg-Si alloy // *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. 2010. 46 (2). 171–180. DOI: 10.2298/JMMB1002171F

3. Gaber A., Afify N., Mostafa M. S., Abbady Gh. Effect of heat treatment on the precipitation in Al–1at.% Mg–xat.% Si ($x=0.6$, 1.0 and 1.6) alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. 477 (1). 295–300. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.11.009
4. Михайлов Д. Л., Ермишкин В. А., Минина Н. А Сравнение термической устойчивости хромоникелевых сплавов Х30Н60М9 и Х23Н65М13 в температурном интервале 500–625 °С по данным дифференциального термического анализа // *Металлы*. 2024. 2. 93–98. DOI: 10.31857/S0869573324029398
5. Куксин А. Ю., Смирнова Д. Е. Расчет коэффициентов диффузии дефектов и ионов в UO_2 // *Физика твердого тела*. 2014. 56 (6). 1166–1175.
6. Мерер Х. Диффузия в твердых телах: монография / пер. с англ., под ред. Е. Б. Якимова, В. В. Аристова. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 535 с.
7. Михайлов Д. Л. Патент № 2613805 Российской Федерации, МПК C22C 19/05 (2006.01), C22C 30/00 (2006.1). Коррозионно-стойкий сплав на основе никеля: № 2016105314, заявл. 02.17.2016; опубл. 03.21.2017.
8. Красноперова Ю. Г., Воронова Л. М., Дегтярев М. В., Чашухина Т. И., Реснина Н. Н. Рекристаллизация никеля при нагреве ниже температуры термоактивируемого зарождения // *Физика металлов и металловедение*. 2015. 116 (1). 83. DOI: 10.7868/S0015323015010088
9. Garai J. Correlation between thermal expansion and heat capacity // *Journal of Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2006. 30. 354–356.
10. Михайлов Д. Л., Ермишкин В. А., Минина Н. А., Кулагин С. П. Исследование кинетических характеристик твердофазного превращения сплавов Х30Н60М9 и Х23Н65М13 в температурном интервале 500–650 °С по данным термогравиметрического анализа // *Металлы*. 2023. 5. 85–92. DOI: 10.31857/S0869573323050105
11. Новиков В. В., Митрошенков Н. В., Кузнецов С. В., Попов П. А., Бучинская И. И., Каримов Д. Н., Кошелев А. В. Ангармонизм колебаний решетки и тепловые свойства твердых растворов $Cd_{1-x}Sr_xF_2$ // *Физика твердого тела*. 2020. 62 (4). 627–634. DOI: 10.21883/FTT.2020.04.49131.586

References

1. Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Pérez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // *Thermochimica Acta*. 2011. 520 (1–2). 1–19. DOI: 10.1016/j.tca.2011.03.034
2. Fang X., Song M., Li K., Du Y. Precipitation sequence of an aged Al-Mg-Si alloy // *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. 2010. 46 (2). 171–180. DOI: 10.2298/JMMB1002171F
3. Gaber A., Afify N., Mostafa M. S., Abbady Gh. Effect of heat treatment on the precipitation in Al–1at.% Mg–xat.% Si ($x=0.6$, 1.0 and 1.6) alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. 477 (1). 295–300. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.11.0094
4. Mikhailov D. L., Ermishkin V. A., Minina N. A. Comparison of thermal stability of chromium-nickel alloys KH30H60M9 and KH23H65M13 in the temperature range 500–625 °C according to differential thermal analysis // *Metally*. 2024. 2. 93–98. DOI: 10.31857/S0869573324029398 (In Russian).
5. Kuksin A. Y., Smirnova D. E. Calculation of diffusion coefficients of defects and ions in UO_2 // *Physics of the Solid State*. 2014. 56 (6). 1214–1223.
6. Merer H. Diffusion in solids: a monograph / transl. from Eng., ed. by E. B. Yakimov, V. V. Aristov. Dolgoprudny: Intellect, 2011. 535 p. (In Russian).

7. Mikhailov D. L. Patent No. 2613805 of the Russian Federation, IPC C22C 19/05 (2006.01), C22C 30/00 (2006.1). Corrosion-resistant nickel-based alloy: No. 2016105314, appl. 17.02.2016: publ. 21.03.2017. (In Russian).
8. Krasnoperova Y. G., Voronova L. M., Degtyarev M. V., Chashchukhina T. I., Resnina N. N. Recrystallization of nickel upon heating below the temperature of thermoactivated nucleation // Physics of Metals and Metallography. 2015. 116 (1). 79–86. (In Russian).
9. Garai J. Correlation between thermal expansion and heat capacity // Journal of Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2006. 30. 354–356.
10. Mihailov D. L., Ermishkin V. A., Minina N. A., Kugagin S. P. Investigation of kinetic characteristics of solid-phase transformation of alloys KH30H60M9 and KH23H65M13 in the temperature range 500–650 °C according to thermogravimetric analysis // Metally. 2023. 5. 85–92. DOI: 10.31857/S0869573323050105 (In Russian).
11. Novikov V. V., Mitroshenkov N. V., Kuznetsov S. V., Popov P. A., Buchinskaya I. I., Karimov D. N., Koshelev A. V. Anharmonicity of lattice vibrations and the thermal properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ solid solutions // Physics of the Solid State. 2020. 62 (4). 714–721.

Информация об авторах

Михайлов Дмитрий Леонидович – соискатель, Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН (Москва, Россия); директор, ООО «Промдеталь» (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0009-0000-1609-840X, oopromkey@gmail.com

Ермишкин Вячеслав Александрович – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН (Москва, Россия), ORCID: 0000-0001-9093-8294, vermishkin@imet.ac.ru

Минина Наталья Анатольевна – старший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН (Москва, Россия), ORCID: 0000-0002-3782-3858, minina@imet.ac.ru, minina1951@rambler.ru