

Многокомпонентные жаропрочные сплавы с ниобием

Н. П. Бродниковский, А. С. Кулаков, Н. А. Крапивка,
Д. Н. Бродниковский, А. В. Самелюк, С. А. Фирстов

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН
Украины, Киев, e-mail: nbrodnik@gmail.com

Исследована зеренная структура, фазовый состав и механические свойства многокомпонентных жаропрочных сплавов состава Nb—16Cr—16Al—16Ti—16Me—4Si (% ат.), где Me — Mo или Zr. Показано, что в сплаве Nb—16Cr—16Ti—16Mo—16Al—4Si образуется более 90% (об.) ОЦК твердого раствора на основе Nb. Хром и кремний, имеющие атомные радиусы значительно меньшие, чем у остальных составляющих сплава, формируют свои фазы, которые в сумме составляют до 10% (об.). Введение Zr вместо Mo приводит к значительному изменению соотношения количества и состава образующихся в сплаве фаз, а также его механических свойств. Увеличение несоответствия атомных радиусов компонентов при введении циркония затрудняет получение однофазного ОЦК сплава. Помимо высокой энтропии смешения, на формирование фаз в многокомпонентном сплаве большое влияние оказывает соотношение атомных радиусов компонентов сплава.

Ключевые слова: ниобиевые сплавы, жаропрочность, фазовый состав, структура.

Введение

Модернизация газового привода крыла ракеты потребовала повышения рабочих характеристик материала для изготовления деталей. Моделирование условий работы рабочего тела газового привода показало, что необходим материал с плотностью меньше 7 г/см^3 и пределом текучести при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ не менее 500 МПа.

Перспективными жаропрочными материалами для получения необходимых характеристик являются сплавы на основе ниобия, которые активно разрабатываются со второй половины прошлого века [1, 2]. Ниобий имеет минимальную плотность среди металлов, чья температура плавления выше $2000 \text{ }^\circ\text{C}$. Создание сплавов начиналось с использования твердорастворного упрочнения ниобия тугоплавкими металлами и дисперсионного упрочнения карбидами, боридами и интерметаллидами [3, 4]. Такие сплавы обладают высокой жаропрочностью, однако плотность у них выше $8,2 \text{ г/см}^3$ и низкая жаростойкость.

Значительные достижения в разработке сплавов ниобия с низкой плотностью относятся к началу 2000-х годов и отмечены созданием сплавов на основе эвтектики в системе Nb—Si [5—7]. Новый подход, кроме высокой жаропрочности, обеспечил высокую жаростойкость и снижение плотности сплавов на основе ниобия до $7\text{—}7,2 \text{ г/см}^3$. Однако применение сплавов на основе системы Nb—Si ограничивается их низкой пластичностью и необходимостью длительных отжигов для формирования зеренной структуры и фазового состава.

© Н. П. Бродниковский, А. С. Кулаков, Н. А. Крапивка,
Д. Н. Бродниковский, А. В. Самелюк, С. А. Фирстов, 2016

В работе [8] показана возможность получения высокопрочных до 800 °С сплавов ниобия и достаточно пластичных. Используется установленная в последнее время возможность упрочнения сплава за счет увеличения количества входящих в него компонентов. Это повышает не только твердорастворное упрочнение, но и энтропию смешения, что изменяет закономерности образования фаз [9]. Однако в представленных в работе [8] сплавах при температурах выше 800 °С прочность резко снижается.

Обсуждается влияние различных факторов на образование фаз в высокоэнтропийных сплавах. Активно исследуется факт подавления образования интерметаллидов в результате снижения свободной энергии Гиббса за счет высокой энтропии смешения ОЦК и ГЦК твердых растворов [9—11]. Из-за упорядочения энтропия смешения в интерметаллидах уменьшается. Это дает возможность получать в многокомпонентном сплаве только одну фазу с простой решеткой (ОЦК или ГЦК). Однако есть и другие факторы, которые влияют на тип образующихся фаз. Это химическое сродство элементов друг к другу, различие атомных радиусов, соотношение величин энтальпии и энтропии смешения. Под влиянием этих факторов возможно образование не только ОЦК или ГЦК твердых растворов, но и интерметаллидов, фаз внедрения, стекол [9]. В работе [12] показано, что в многокомпонентных сплавах в результате отжига часто происходит распад твердого раствора с выделением мелких частиц на нано- и более мелком уровне. Упрочнение многокомпонентного сплава объясняют таким процессом распада твердого раствора. Особый интерес представляет изучение возможности повышения жаропрочности многокомпонентных сплавов за счет дисперсионного упрочнения сплавов в результате выделения частиц интерметаллидов.

Цель настоящей работы — создать сплав с ниобием, в котором большое количество компонентов обеспечивает твердорастворное упрочнение матрицы, дополнительно упрочненной дисперсными выделениями для обеспечения жаропрочности при температуре до 1000 °С. При этом подбор компонентов должен обеспечить плотность меньше 7 г/см³.

Материалы и методика эксперимента

Для выплавки сплавов брали материалы чистотой 99,9% (мас.). Плавку осуществляли в аргонно-дуговой установке с нерасходуемым вольфрамовым электродом в медных луночных тиглях с водяным охлаждением в атмосфере аргона. Для очистки аргона проводили предварительный переплав гетера Ti—Zr, который поглощает из атмосферы печи примеси кислорода, азота, паров воды и углеродных соединений. Сплав получали сплавлением компонентов по мере увеличения их температур плавления. Сплавы выплавляли методом последовательного разбавления. В законченном варианте слиток переплавлялся еще 4—5 раз для усреднения состава. Для удаления усадочной раковины поверхность слитка оплавливали дугой малой мощности. Время подогрева верхней части слитка подбирали так, чтобы создать и подпитывать жидким металлом фронт кристаллизации, но как можно меньше уменьшить скорость его продвижения.

Механические испытания на одноосное сжатие выполнены на установках производства НИКИМП с гидромеханическим приводом.

Температурный интервал составлял 10—1200 °С. Скорость деформации изменяли в интервале 10^{-1} — 10^{-4} с⁻¹. Датчик фиксировал перемещение траверсы. Испытания до 300 °С осуществляли на универсальной машине 1231У-10, выше 300 °С — в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па на машине типа 1246. Машины модернизированы и имеют компьютерную систему для регистрации результатов механических исследований. Обе установки обеспечивают необходимый набор скоростей деформации.

Металлографические исследования проводили методом оптической и растровой электронной микроскопии.

Для приготовления шлифов вырезанные образцы закрепляли в струбцинах и шлифовали вручную на бумаге разной зернистости и алмазными пастами, затем полировали до придания шлифу зеркального блеска.

Фазовый рентгеноструктурный анализ выполнен на установке ДРОН-3 с рентгеновской трубкой с медным анодом (CuK_α -излучение).

Удельную массу определяли методом гидростатического взвешивания.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Выбор компонентов для разрабатываемых сплавов обусловлен необходимостью иметь высокую температуру плавления, низкую плотность и высокую стойкость к окислению. Для реализации поставленной задачи оптимальными являются компоненты Nb, Cr, Al, Zr, Ti, Mo, Si, плотность и температура плавления которых приведены в табл. 1.

Введение в сплавы хрома, титана, алюминия и кремния значительно увеличивает жаростойкость сплавов [19—22]. Добавка циркония измельчает зеренную структуру сплавов. Для выбранных элементов характерно образование интерметаллидов.

Выбранные для исследования составы сплавов представлены в табл. 2. Отличие сплавов заключается в том, что в сплав 2 вместо молибдена введено такое же количество циркония. Целью замены является уменьшение

Т а б л и ц а 1. Характеристики компонентов сплавов [8]

Компонент	M , г-моль	ρ , г/см ³	$T_{\text{пл}}$, °С	r , нм	Тип решетки
Nb	92,91	8,57	2468	0,147	ОЦК
Cr	52,00	7,19	1857	0,128	ОЦК
Ti	47,88	4,57	1660	0,145	ГПУ ниже 875 °С ОЦК выше 875 °С
Zr	91,22	6,51	1852	0,159	ГПУ ниже 862 °С ОЦК выше 862 °С
Mo	95,94	10,22	2617	0,140	ОЦК
Al	26,98	2,70	660	0,143	ГЦК
Si	28,09	2,33	1440	0,117	Кубическая

Т а б л и ц а 2. Состав шихты и расчетные значения плотности сплавов

Номер сплава	Состав, % (ат.)							ρ, г/см ³	
	Nb	Cr	Ti	Zr	Mo	Al	Si	Расчет	Измерение
1	32	16	16	0	16	16	4	6,72	6,40
2	32	16	16	16	0	16	4	6,20	6,34

плотности сплава и проверка литературных данных по влиянию циркония на измельчение структуры и упрочнение за счет образования интерметаллидов. В табл. 2 представлены расчетные значения плотности сплавов и определенные с помощью гидростатического взвешивания. Расчет плотности проведен, исходя из того, что атомные проценты переводятся в массовые по формуле $m_i = M_i a_i / \sum_{i=1}^n (M_i a_i)$, а зная состав в процентах массовых, плотность сплава рассчитывают как $\rho = 100 / \sum_{i=1}^n (m_i / \rho_i)$ в предположении, что атомы компонентов в сплаве занимают такой же объем, как в решетке чистых металлов. Здесь m_i , a_i — содержание i -го компонента соответственно в % (мас.) и % (ат.); M_i , ρ — молекулярная масса и плотность i -го компонента.

Микроструктуры сплавов представлены на рис. 1. Съемку осуществляли в отраженных электронах. Поэтому наличие участков указывает на содержание более тяжелых атомов. Тяжелые элементы являются и более тугоплавкими (табл. 1). Вид выделений светлой фазы в обоих сплавах свидетельствует о ее дендритном росте из расплава. Объемная доля светлой фазы в сплаве 1 составляет около 91% (об.) (рис. 1, а). В сплаве 2 светлая фаза занимает около 48% (об.) (рис. 1, б).

Количество фаз в сплавах и соотношение размеров их зерен можно оценить, сравнив рис. 1, в и 3, а. Видно, что в сплавах, кроме светлых фаз, есть еще серая и темная фазы. Различия цвета фаз свидетельствует о различии их химического состава. Количество темной фазы в сплаве 1 составляет 1—3% (об.), а в сплаве 2 объемы светлой и темной фаз сопоставимы. На рис. 1, г видно, что в светлой фазе выделяются частицы темной фазы.

Съемка в характеристических рентгеновских лучах показала, что замена молибдена на цирконий приводит к перераспределению и остальных компонентов между фазами. В сплаве 1 ниобий практически равномерно распределен по всем фазам (рис. 2, а, б), а в сплаве 2 его содержание в светлой фазе повышено (рис. 3, а, б). В обоих сплавах кремний практически отсутствует в светлой фазе, имеется в темной и больше всего его в серой фазе (рис. 2, а, в, 3, а, в). При введении циркония вместо молибдена (сплав 2) повышенное содержание титана наблюдается в светлой фазе (рис. 3, а, г), а не в темной (рис. 2, а, г), а пониженное содержание алюминия в темной фазе (рис. 2, а, д) не фиксируется и алюминий становится, практически, равномерно распределенным по всем фазам (рис. 3, а, д). В отличие от молибдена, цирконий идет не в светлую фазу (рис. 2, а, е), а в темную (рис. 3, а, е). Хром в обоих сплавах отсутствует в серой фазе с повышенным содержанием кремния, его мало в светлой фазе и много в темной (рис. 2, а, ж; 3, а, ж). В сплаве 1 темная область (рис. 2, а) содержит

обогащенные и обедненные хромом участки (рис. 2, ж). Это свидетельствует о содержании в темной области двух фаз, которые можно

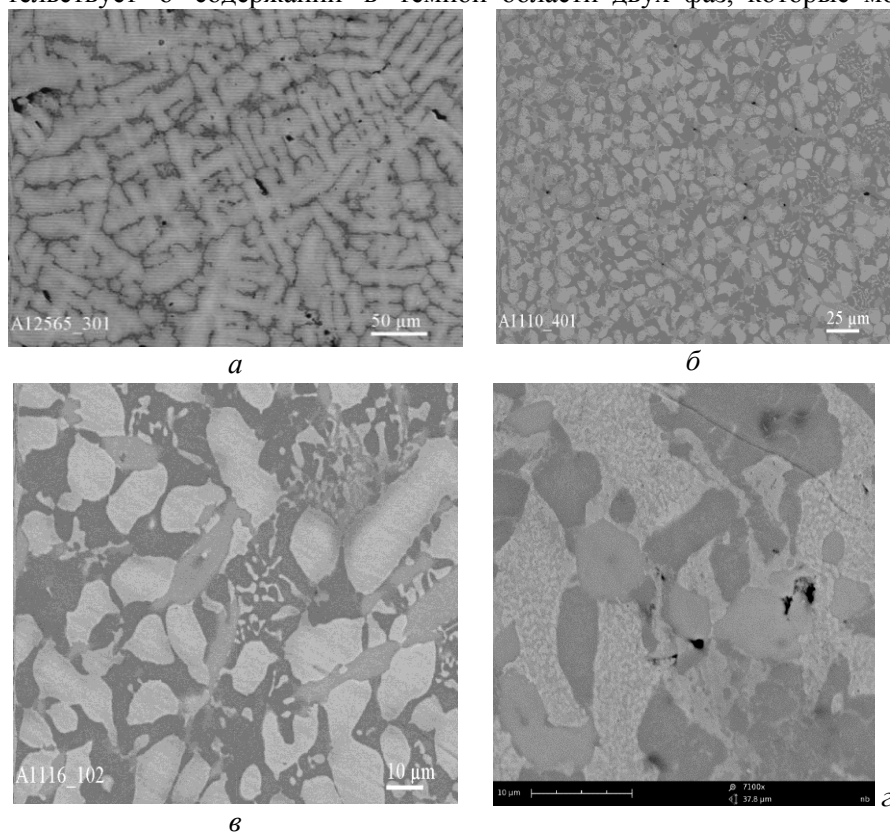


Рис. 1. Микроструктура сплавов 2 (а—в) и 1 (г) в отраженных электронах.

разделить на серую и темную, соответствующие таким в сплаве 2. Количество темной фазы в сплаве 1 на порядок меньше.

Рентгенограммы обоих сплавов похожи. Они содержат линии двух ОЦК фаз с разным периодом решетки и линии твердого раствора на основе $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ (рис. 4). Соотношения распределения компонентов по фазам установлены на основании данных, полученных при съемке в характеристических рентгеновских лучах, и подтверждаются результатами количественного микроанализа (табл. 3, 4).

Основной фазой в сплаве 1, дающей интенсивные линии дифрактограммы на рис. 4, а, является ОЦК твердый раствор. Он соответствует светлой фазе на рис. 1, а. Данные количественного микроанализа показали (табл. 3), что состав светлой фазы близок к составу сплава 1 по шихте (табл. 1). Основным компонентом фазы является ниобий. Растворение в ниобии легирующих элементов приводит к уменьшению периода решетки с 0,3307 до 0,3193 нм.

В твердом ОЦК растворе на основе ниобия ограничена растворимость кремния до величины 1,3% (ат.). Избыточный кремний образует фазы в более легкоплавкой темной области (рис. 1, а; 2, а). Рентгенофазовый анализ выявил образование фазы на основе $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ (рис. 4, а). Установленное соотношение атомов кремния и металлов, входящих в темную

область с малым содержанием хрома (табл. 3), несколько меньше, чем в $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$. Возможно, это вызвано ошибкой в определении содержания

Т а б л и ц а 3. Данные количественного микрорентгеноспектрального анализа химического состава фаз сплава 1

Фаза	Состав фазы, % (ат.)					
	Si	Al	Cr	Ti	Mo	Nb
Светлая фаза	1,3	16,9	11,9	14,8	17,8	37,3
Темная область, богатая хромом	6,2	11,7	36,8	13,3	3,2	28,8
Темная область, бедная хромом	28	8,9	4,3	22	2,4	34,4

кремния. В этой фазе отмечается повышенное содержание титана, который растворяется в $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$.

В темной области существует небольшое количество еще одной фазы, в которой наблюдается повышенное содержание хрома и повышенное растворение кремния (табл. 3). Это согласуется с тем, что в хrome растворяется порядка 5% (ат.) кремния. На рис. 4, *a* три линии относятся к ОЦК твердому раствору на основе хрома и ниобия с периодом решетки 0,3087 нм. На рис. 4, *a* эта фаза обозначена как CrNb.

Основной фазой в сплаве 2, дающей интенсивные линии дифрактограммы на рис. 4, *б*, является ОЦК твердый раствор. Он соответствует светлой фазе на рис. 1, *б*—*г*. По данным количественного микрорентгеноспектрального анализа (табл. 4), основной компонент фазы — ниобий. Растворение в ниобии легирующих элементов приводит к уменьшению периода решетки с 0,3307 до 0,3267 нм.

На рис. 4, *б* четыре линии относятся к ОЦК твердому раствору с периодом решетки 0,3225 нм. Она соответствует темной фазе на рис. 1, *б*—*г*. Основным компонентом темной фазы в сплаве 2 является ниобий, в отличие от сплава 1, где основной компонент — хром. На рис. 4, *б* эта фаза обозначена как NbCr. Растворение в ниобии легирующих элементов (табл. 4) приводит к уменьшению периода решетки с 0,3307 до 0,3225 нм.

Периоды решеток сплава на основе ниобия ($a = 0,3193$ нм) и сплава с большим содержанием хрома и кремния ($a = 0,3087$ нм) можно определить как по рентгенограмме, так и по периоду решетки чистых ниобия и кремния, если учесть изменение среднего радиуса при образовании твердого раствора с концентрациями, указанными в табл. 3.

Прочностные характеристики сплавов, полученные при испытании на сжатие, представлены на рис. 5. В сплаве 1 характеристикой прочности

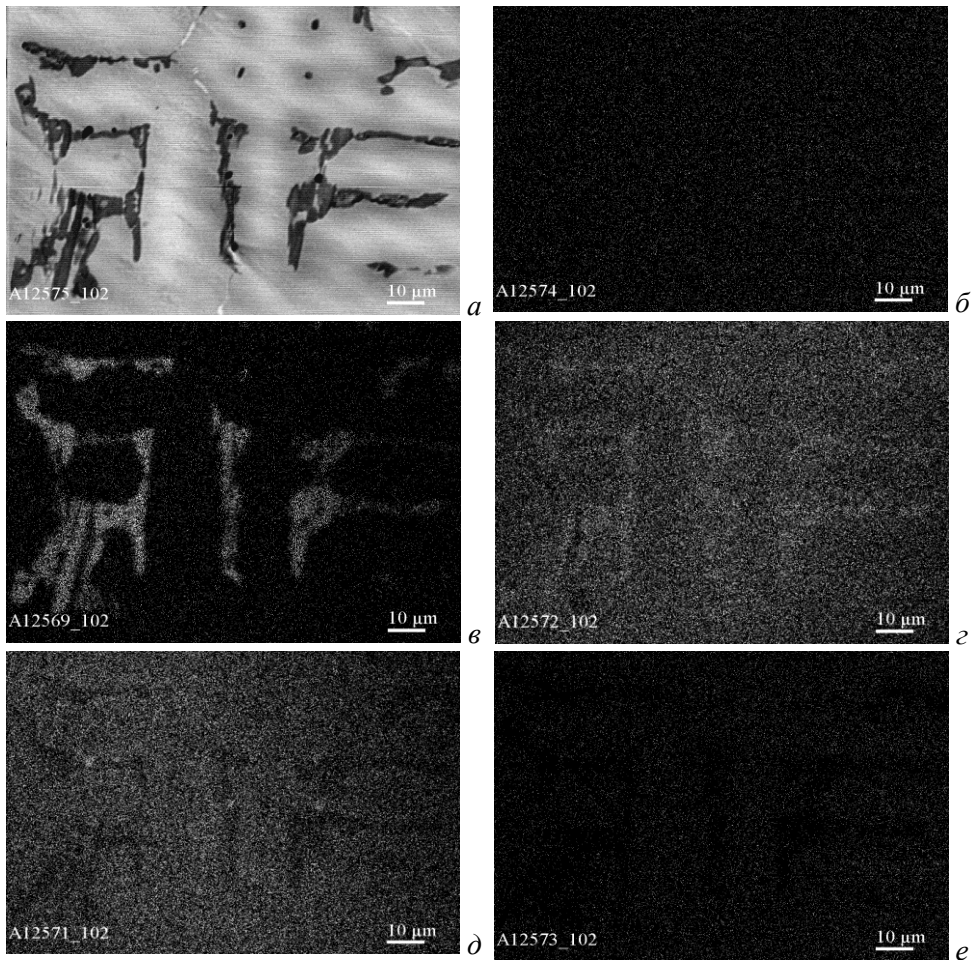
Т а б л и ц а 4. Данные количественного микрорентгеноспектрального анализа химического состава фаз сплава 2

Фаза	Состав фазы, % (ат.)					
	Si	Al	Cr	Ti	Zr	Nb
Светлая фаза	0,00	21,62	7,00	15,48	7,07	48,83
Темная фаза, богатая	3,33	26,57	16,66	8,46	16,20	28,78

хромом						
Серая фаза	25,71	18,44	0,58	5,83	28,28	21,16

является условный предел текучести до тех пор, пока со снижением температуры величина прочности возрастает. Падению прочности при дальнейшем снижении температуры соответствует напряжение хрупкого разрушения. Материал становится хрупким и разрушение наступает до достижения начала течения. В сплаве 2 все точки соответствуют условному пределу текучести. Материал сохраняет пластичность порядка 1% вплоть до комнатной температуры.

Напряжение начала пластического течения сплава с цирконием (сплав 2) при температурах 600 °С и ниже незначительно превосходит



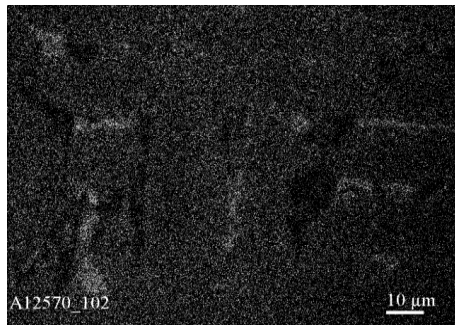
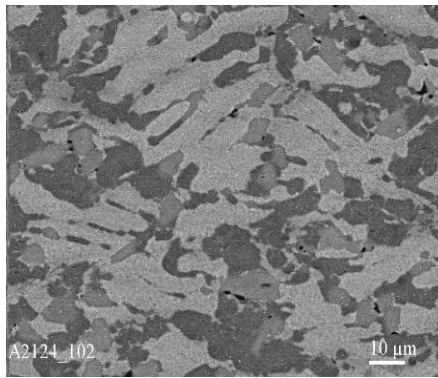
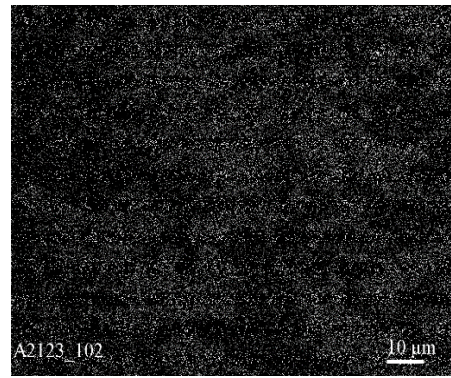


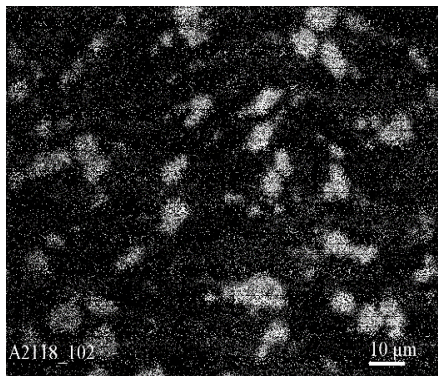
Рис. 2. Структура сплава 1 в отраженных электронах (*a*) и в характеристических рентгеновских лучах: *б* — NbL_{α} ; *в* — SiK_{α} ; *г* — Ti; *д* — Al; *е* — Mo; *жс* — Cr.



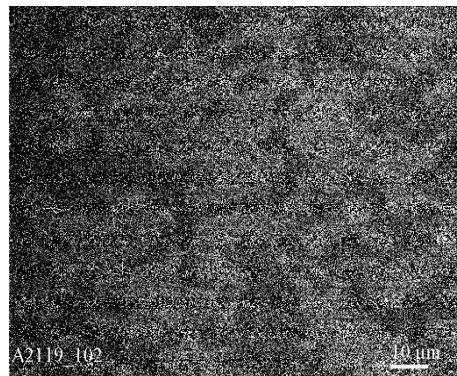
a



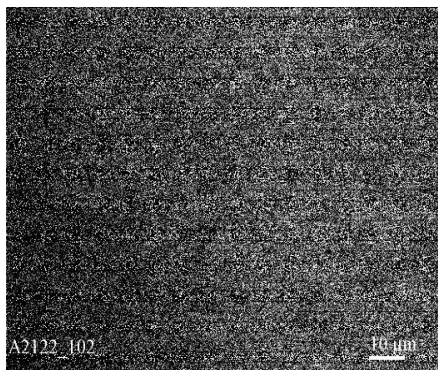
б



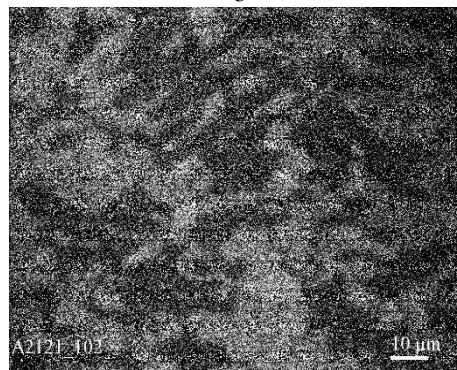
в



г



д



е

жс

Рис. 3. Структура сплава 2 в отраженных электронах (а) и в характеристических рентгеновских лучах: б — NbL_α; в — SiK_α; г — Ti; д — Al; е — Zr; ж — Cr.

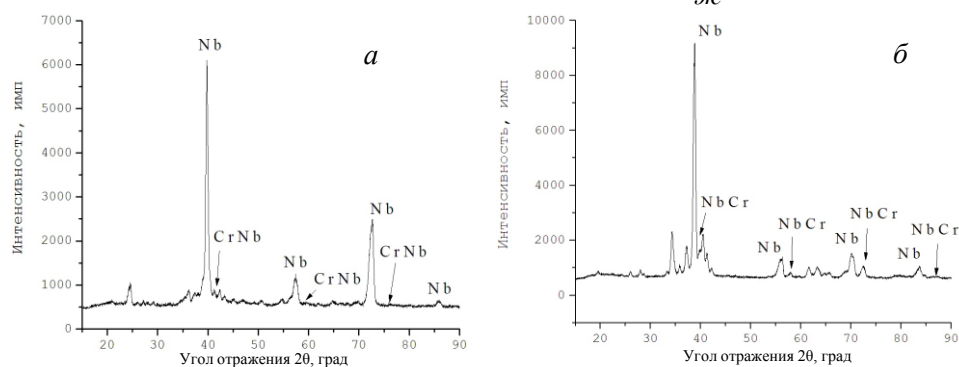
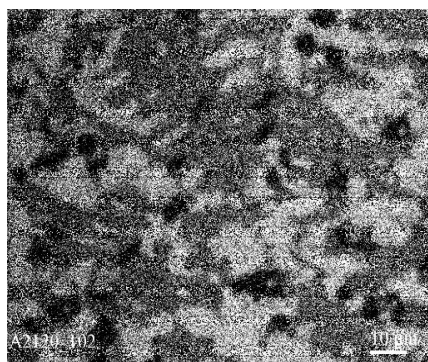


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы сплавов 1 (а) и 2 (б).

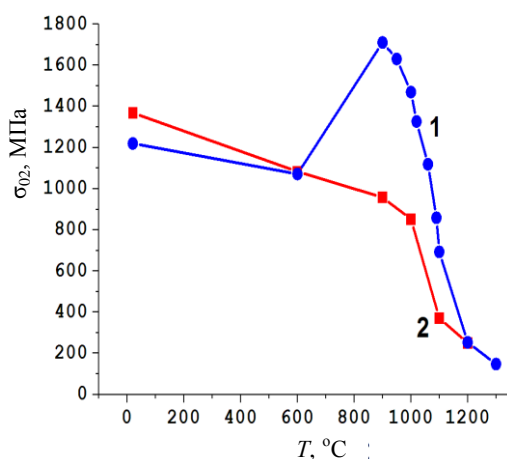


Рис. 5. Прочность сплавов 1 и 2 при испытании на сжатие.

напряжение хрупкого разрушения при этих температурах сплава с молибденом (сплав 1). Переход от снижения напряжения течения из-за температурной зависимости модуля упругости к снижению вследствие увеличения вклада в механизм

деформации диффузионных процессов в обоих сплавах происходит при росте температуры выше 900 °С.

Выводы

В сплаве Nb—16Cr—16Ti—16Mo—16Al—4Si образуется более 90% (об.) ОЦК твердого раствора на основе Nb. Наличие только одной фазы за счет высокой энтропии смешения характерно для многокомпонентных сплавов.

Хром и кремний, имеющие атомные радиусы, сильно отличающиеся от атомных радиусов остальных составляющих сплава, формируют свои фазы, которые в сумме составляют до 10% (об.).

Замена молибдена на цирконий в сплаве Nb—16Cr—16Ti—16Zr—16Al—4Si приводит к значительному перераспределению компонентов в фазах и росту количества дополнительных фаз с повышенным содержанием кремния и хрома до 45% (об.).

Увеличение несоответствия атомных радиусов компонентов при введении циркония затрудняет образование однофазного ОЦК сплава. Помимо высокой энтропии смешения, на формирование фаз в многокомпонентном сплаве большое влияние оказывает соотношение атомных радиусов компонентов сплава.

Образование многокомпонентного твердого ОЦК раствора с участием молибдена делает напряжение течения при 900 °С равным ~1800 МПа. Уменьшение доли высокотемпературной фазы и температуры ее плавления при введении вместо молибдена циркония приводит к снижению напряжения течения при 900 °С до 1000 МПа.

1. *Арзамасов Б. Н.* Справочник по конструкционным материалам / [Б. Н. Арзамасов, Т. В. Соловьева, С. А. Герасимов и др.]. — М. : Изд. МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2005. — 640 с.
2. *Захарова Г. В.* Ниобий и его сплавы / [Г. В. Захарова, И. А. Попов, Л. П. Жоров, Б. В. Федин]. — М. : Metallurgia, 1961. — 380 с.
3. *Трефилов В. И.* Физические основы прочности тугоплавких металлов / В. И. Трефилов, Ю. В. Мильман, С. А. Фирстов. — К. : Наук. думка, 1975. — 316 с.
4. *Трефилов В. И.* Дисперсные частицы в тугоплавких металлах / В. И. Трефилов, В. Ф. Моисеев. — К. : Наук. думка, 1978. — 240 с.
5. *Sarath K Menon E.* Microstructural effects and kinetics of high temperature oxidation in Nb-Si base alloys / E. Sarath K Menon, Triplicane A. Parthasarathy and Madan G. Mendiratta // *Metallic Materials with Highstructural Efficiency*. — Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 2004. — P. 315—326.
6. *Bewlay B. P.* A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites / [B. P. Bewlay, M. R. Jackson, J.-C. Zhao and P. R. Subramanian] // *Metallurgical and Mater. Trans. A*. — October 2003. — **34A**. — P. 2043—2052.
7. *Davidson D. L.* The effects on fracture toughness of ductile-phase composition and morphology in Nb—Cr—Ti and Nb—Si *in situ* composites / D. L. Davidson, K. S. Chan, and D. L. Anton // *Ibid.* — October 1996. — **27A**. — P. 3007—3018.
8. *Senkov O. N.* Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr—Nb—Ti—V—Zr system / [O. N. Senkov, S. V. Senkova, D. B. Miracle, C. Woodward] // *Mater. Sci. & Engineering: A*. — 2013. — **565**. — P. 51—62.
9. *Zhang Y.* Microstructures and properties of high-entropy alloys / [Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang et al.] // *Progress in Mater. Sci.* — 2014. — **61**. — P. 1—93.
10. *Фирстов С. А.* Влияние пластической деформации на структуру и свойства высокоэнтропийных сплавов / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка и др.] // *Вопросы атомной науки и техники*. — 2015. — № 2. — С. 178—189.
11. *Фирстов С. А.* Влияние скорости кристаллизации на структуру, фазовый состав и твердость высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo / [С. А. Фир-

- стов, Т. Г. Рогуль, Н. А. Крапивка и др.] // Деформация и разрушение материалов. — 2013. — № 10. — С. 8—15.
12. Lu Z. P. An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop // [Z. P. Lu, H. Wang, M. W. Chen et al.] // Intermetallics. — 2015. — 66. — P. 57—76.

Багатокомпонентні жароміцні сплави з ніобієм

М. П. Бродніковський, А. С. Кулаков, М. О. Крапивка,
Д. М. Бродніковський, А. В. Самелюк, С. О. Фірстов

Досліджено зеренну структуру, фазовий склад і механічні властивості багатокомпонентних жароміцних сплавів Nb—16Cr—16Al—16Ti—16Me—4Si(% (ат.)), де Me — Mo або Zr. Показано, що в сплаві Nb—16Cr—16Ti—16Mo—16Al—4Si утворюється понад 90% (об.) ОЦК твердого розчину на основі Nb. Хром і кремній, які мають атомні радіуси значно менші, ніж у інших складових сплаву, утворюють свої фази, які в сумі складають до 10% (об.). Введення Zr замість Mo призводить до значної зміни співвідношення кількості і складу фаз, які утворюються в сплаві, а також його механічних властивостей. Збільшення невідповідності атомних радіусів компонентів при введенні цирконію ускладнює одержання однофазного ОЦК сплаву. Крім високої ентропії змішання, на формування фаз в багатокомпонентному сплаві великий вплив має співвідношення атомних радіусів компонентів сплаву.

Ключові слова: ніобієві сплави, жароміцність, фазовий склад, структура.

Multi-component, heatproof alloys with niobium

N. P. Brodnikovsky, A. S. Kulakov, N. A. Krapivka,
D. N. Brodnikovsky, A. V. Samelyuk, S. A. Firstov

In this paper the grain structure, phase composition and mechanical properties of multicomponent, heatproof alloys with composition of Nb—16Cr—16Al—16Ti—16Me—4Si% (at.), where Me is Mo or Zr is investigated. It is shown that the alloy Nb—16Cr—16Ti—16Mo—16Al—4Si is formed of over 90% (vol.) BCC Nb-based solid solution. Chromium and silicon that have a much smaller atomic radii than more closer to each other in size atomic radii of the remaining alloy components form their phases which summary reaches up to 10% (vol.). Insertion Zr instead of Mo leads to a significant change in the ratio of composition and amounts of the phases formed in the alloy, as well as its mechanical properties. The increase in non-compliance with the atomic radii of the components after insertion of zirconium complicates the formation of a single-phase alloy BCC. Besides the high entropy of mixing the formation of phases in a multi-component alloy is greatly influenced by the ratio of the atomic radii of the alloy components.

Keywords: niobium alloys, heatproof, phase composition, structure.