

УДК 669.018

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ НА СТРУКТУРУ БОРИДНЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛЯ

В.Е. Семененко, Т.А. Коваленко, М.В. Третьяков

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,

61077, г. Харьков, пл. Свободы, 4

Поступила в редакцию 10 октября 2003 г.

Методом направленной кристаллизации получены бикристаллические образцы с регулярной структурой, центром которых служит базовый монокристалл борида, а пространство между его разветвлениями заполнено монокристаллической в пределах зерна (колонии) никелевой фазой. Проведен анализ сопряженного роста фаз квазиэвтектических сплавов никель-бор в процессе зарождения и стационарного роста пластинчатого композита с высоким содержанием (~75 об.%) боридной фазы. Определены условия кристаллизации, обеспечивающие структурную стабильность сплавов вплоть до предплавиной температуры.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: бикристаллы, квазиэвтектические сплавы, композит, микроструктура, дисперсность, гетерофазные системы, колонии, коагуляция, частицы

В настоящее время в атомной энергетике, авиакосмической технике используются сплавы на основе никеля, кобальта и т.п., упрочненные фазами с большими значениями прочности, твердости, упругости. Среди таких сплавов особый интерес представляют эвтектические композиты. В этой связи целесообразно отметить квазиэвтектические системы на основе металлов с фазами внедрения, образованными, в основном, переходными металлами IV-VIA групп периодической системы.

В современных авиационных турбинах температура газа близка к температуре плавления применяемых сплавов (~1200...1300°C). Это обуславливает необходимость как разработки новых, так и изыскания возможности повышения стабильности имеющихся конструкционных материалов. Подъем их температуры эксплуатации от 1000 до 1150°C позволяет поднять коэффициент полезного действия на 20...25 % при экономии топлива до 40 % [1-3]. Однако создание термически стабильных материалов с высокими физико-механическими характеристиками практически не достижимо в сплавах, полученных традиционными методами легирования, модифицирования, термической обработки и т.п. В то же время возможное повышение эксплуатационных характеристик композитов во многом определяется пониманием внутренних физических процессов, протекающих как в матричной и упрочняющих фазах, так и на межфазных границах в процессе затвердевания сплавов. Требования композитной технологии, позволяющей контролировать размеры, объемное содержание и пространственное расположение фаз, что характерно для естественных композитов, с особой настоятельностью указывают на необходимость решения задачи о формах сопряженного роста фаз [3].

В последнее время получены решения задачи о диффузионных процессах на поверхности раздела между матрицей и второй фазой, появилась возможность довольно точно описать рост эвтектических структур, лимитируемый объемной диффузией [4]. Однако в этих работах сделано допущение о том, что рост происходит при экстремальных условиях, например, максимальной скорости роста при данном переохлаждении и т.п. [5]. До настоящего времени не получено надежных экспериментальных данных, демонстрирующих микрокартину такой кристаллизации, при которой вторая фаза эвтектики в виде сфероидов или других компактных частиц возникает в результате множественного повторения актов зарождения на фронте или перед фронтом кристаллизации матричной фазы [3,6,7]. В то же время теоретически это вполне объяснимо с учетом того факта, что любая тонкодифференцированная, т.е. типично эвтектическая структура, имеющая регулярное или нерегулярное строение, возникает в ходе роста бикристаллических эвтектических колоний.

Важным фактором, определяющим свойства композитов - нового класса высокопрочных материалов, наряду со строением, является объемная доля упрочняющих фаз, которая в системах «металл-фаза внедрения» возрастает в последовательности: оксиды, нитриды, карбиды, бориды. В данной работе исследовалась квазиэвтектическая система никель-бор. Выбор данной системы обусловлен тем, что в ней объемная доля боридной фазы весьма высока (~75-78 об.%). Как известно, бор заметно повышает жаропрочность сплавов. Его введение в никель даже в малых количествах (~0,01 мас.%) приближает состояние границ зерен в кинетическом и термодинамическом отношении к состоянию объема зерна. Механизм влияния бора на свойства сплавов с большим содержанием боридной фазы не вполне ясен: сама фаза может замедлять диффузию, т.к. ее проницаемость меньше, чем твердого раствора, а косвенно она может приводить к ускорению диффузии из-за образования межфазных границ [8]. Таким образом, представляет интерес изучение физико-механических свойств систем металл-фаза внедрения, процессы структурообразования в которых изучены недостаточно.

Целью данной работы явилось изучение влияния параметров роста на отдельных этапах формирования однородной пространственно упорядоченной структуры слитка на морфологические, кристаллографические характеристики, а также структурную стабильность квазиэвтектических сплавов никель-бор.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов использовался никель чистотой 99,99% и бор полупроводниковой чистоты. Сплавление и гомогенизация (1200°C, 4 часа) сплавов с различным содержанием бора (3...4,8 мас.%) осуществляли в вакууме $< 10^{-4}$ Па. Слитки подвергали как изотропной, так и направленной кристаллизации по методу Чохральского, скорость кристаллизации составляла $R \approx 10...500$ мм/час. Для получения однозначных данных о составе эвтектической точки были приготовлены сплавы Ni-3,9 мас. %В и после 3-х проходов зоны (скорость ее перемещения ≈ 10 мм/час) анализировали состав конечного участка образца, имеющего эвтектическую структуру. По данным химического анализа концентрация бора в эвтектической точке составляла 4,1 мас. % бора. Образцы подвергали электрополировке в растворе ($40\text{H}_2\text{SO}_4 + 60\text{H}_2\text{O}$) при комнатной температуре, плотность тока составляла $j = (0,6...2) \cdot 10^4$ А/м². Проводили послойный стереомикроскопический анализ слитка, направление роста (НР) определяли по электроннограммам (метод ПЭМ), а также рентгеновским методом с помощью текстур-гониометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании образования боридной эвтектики с совершенной структурой установлен ряд особенностей. В процессе затвердевания эвтектики наблюдается выделение первичных кристаллов, форма и теплофизические характеристики которых во многом определяют структуру и свойства сплава. Согласно энтропийному критерию Джексона при кристаллизации в условиях, приближенных к равновесным, вещества у которых изменение энтропии при плавлении $\Delta S_{\text{пл}} \leq 4$ кал./((моль·К) склонны к затвердеванию в форме четко ограненных кристаллов [4,5]. Следовательно, борид никеля, у которого, согласно проведенным расчетам, $\Delta S_{\text{Ni}_3\text{B}} \approx 3$ кал./((моль·К) может быть склонен к росту с ограненной фазовой границей. Как показывают результаты ПЭМ и стереомикроанализа, первичные кристаллы Ni₃B с ромбической структурой в заэвтектических сплавах с низкой степенью эвтектичности при малых скоростях охлаждения приобретают шаровидную форму. Округлая форма растущих кристаллов, характерная для структурно свободного роста борида, сохраняется при изменении температурно-концентрационных условий: с повышением концентрации бора или с увеличением переохлаждения наблюдается тенденция к изменению шаровидных форм на дендритные с округлыми ветвями. Таким образом, морфологию и форму колоний в сплавах как заэвтектического, так и доэвтектического составов определяют формы растущих первичных кристаллов ведущей кристаллизацию фазы. Исследование характера структурообразования в процессе направленной кристаллизации показало, что вначале появляется ядро Ni₃B в виде округлых дендритов, которое в дальнейшем начинает расти как пластина (фаза Ni₃B кристаллизуется в ромбической сингонии с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке, пространственная группа P_{4mm}). В заэвтектических сплавах системы Ni- Ni₃B эвтектика как бы окаймляет первичные выделения боридов (рис.1) и при наличии шаровидных первичных кристаллов приобретает форму сфероколоний, а при наличии округлых дендритов первичных боридов- форму дендритов.

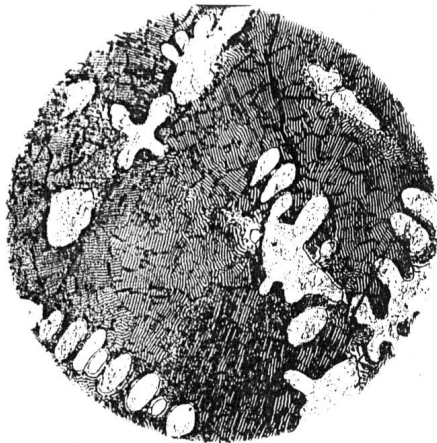


Рис.1. Микроструктура сплава Ni-4,5 мас.%В, R=100 мм/ч, поперечное сечение, светлые участки- бориды x 600.

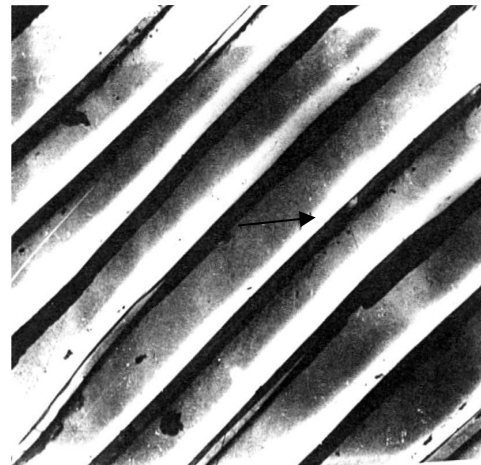


Рис.2. Структура направленно закристаллизованного сплава Ni-Ni₃B, R=120 мм/ч, продольное сечение, x 2500. Стрелкой показано направление роста.

В доэвтектических сплавах кристаллизация начинается с выпадения избыточных кристаллов твердого раствора никеля в виде округлых дендритов, на которых зарождается борид никеля (в виде ободка), который инициирует начало формирования эвтектической колонии. Как показали металлографические и рентгеноструктурные исследования, в начальной стадии формирования пластинчатой композиции наблюдались зерна с различной кристаллографической взаимосвязью между фазами. Межфазная поверхность (МП) $\parallel (120)_{\text{Ni}_3\text{B}} \parallel (132)_{\text{Ni}}$ и рост $\langle 001 \rangle_{\text{Ni}_3\text{B}} \parallel \langle 112 \rangle_{\text{Ni}}$, а также МП $\parallel \{031\}_{\text{Ni}_3\text{B}} \parallel \{010\}_{\text{Ni}}$ и $(110)_{\text{Ni}_3\text{B}} \parallel (111)_{\text{Ni}}$ с

направлением роста $\langle 113 \rangle_{\text{Ni}_3\text{B}} \parallel \langle 101 \rangle_{\text{Ni}}$. При стационарной кристаллизации в результате конкурирующего роста зерен поверхность пластинки борида стремится стать плоскостью (031). Образование никеля происходит на этой плоскости с ориентационными соотношениями $(031)_{\text{Ni}_3\text{B}} \parallel (010)_{\text{Ni}}$ и направлением роста $\langle 113 \rangle_{\text{Ni}_3\text{B}} \parallel \langle 101 \rangle_{\text{Ni}}$. При варьировании градиента температуры $G = 100 \dots 220 \text{ К/см}$ (на границе расплав-кристалл) и указанных выше скоростях кристаллизации обнаружена область составов, в которой формируется квазиэвтектическая пластинчатая микроструктура. При этом содержание бора в сплавах изменялось от 3,01 до 4,55 мас.%. Таким образом, в результате направленной кристаллизации получены бикристаллические образцы с регулярной структурой, центром которых служит базовый монокристалл борида, а пространство между его разветвлениями заполнено монокристаллической в пределах зерна (колонии) никелевой матрицей. Такая упорядоченная, однородная пластинчатая микроструктура, в которой обе фазы растут параллельно друг другу по всей длине образца ($\geq 200 \text{ мм}$), характерна для $R = 15 \dots 200 \text{ мм/ч}$ и $G = 80 \dots 220^\circ\text{C/см}$ (рис.2). При этом обеспечивались необходимое для слоистого роста диффузионное переохлаждение, стимулирующее боковое перемещение атомов (тангенциальная диффузия) и продольный градиент.

При очень малых скоростях кристаллизации ($R \leq 5 \dots 10 \text{ мм/ч}$) не наблюдается сопряженный рост, эвтектические фазы кристаллизовались раздельно и возникали вырожденные, т.е. конгломерантные структуры. При высоких скоростях кристаллизации ($R > 220 \text{ мм/ч}$) происходил переход к ячеистой морфологии (рис.3), что обусловлено возникающим у фронта кристаллизации концентрационным переохлаждением при условии выполнения соотношения

$$G_{\text{ж}}/R + \rho_{\text{ж}}H/2K_{\text{ж}} < [-mC_0/KD_{\text{ж}} \cdot (K_{\text{ж}} + K_{\text{л}})/2K_{\text{ж}}] \cdot \Psi,$$

где $\rho_{\text{ж}}$ и H – плотность и теплота кристаллизации жидкости; $K_{\text{ж}}$ и $K_{\text{л}}$ – коэффициенты теплопроводности жидкой и твердой фаз; m – наклон линии ликвидус; $D_{\text{ж}}$ – коэффициент диффузии в расплаве, Ψ – безразмерная функция, учитывающая влияние межфазного натяжения, $G_{\text{ж}}$ – градиент температуры в жидкости.

Была определена дисперсность микроструктуры (λ), которая составляла 33,2 мкм ($R = 15 \text{ мм/ч}$), и 8,8 мкм ($R = 100 \text{ мм/ч}$), подчиняясь закономерности $\lambda = A \cdot R^{-0.5}$, где $A = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{3/2} \cdot \text{с}^{-1/2}$.

Следует отметить, что при направленной кристаллизации пластинчатого композита Ni-Ni₃B наблюдалось ветвление фаз, являясь своеобразной реакцией на нестабильные условия затвердевания: путем множественного разветвления или сращения эвтектических фаз осуществляется тонкая регулировка межфазных расстояний – «самодифференцировка» эвтектики (рис.4). Определено, что повышение температурного градиента G на границе раздела жидкость-кристалл (при заданном R) сужает зону концентрационного переохлаждения, обеспечивает малую зону затвердевания и устраняет ненаправленное ветвление. Последнее согласуется с критерием стабильности: $G/R > \Delta T/D$, где ΔT – интервал кристаллизации.

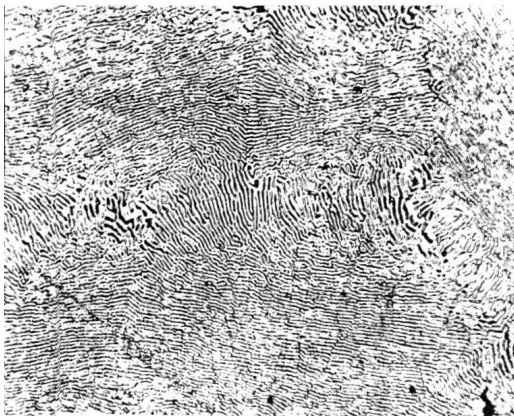


Рис.3. Микроструктура эвтектического сплава Ni-Ni₃B, поперечное сечение, отжиг $0,9T_{\text{пл.}}$, $\tau = 120 \text{ ч}$, $R = 280 \text{ мм/ч}$, поперечное сечение, $\times 850$



Рис.4. Участок ветвления базовой фазы, сплава Ni-4,2 мас.%B, $R = 220 \text{ мм/ч}$, продольное сечение, $\times 650$.

Как указывалось выше, в боридных сплавах никеля ведущей кристаллизацию фазой является кристаллохимически более сложная боридная фаза. Определено, что плоскость сопряжения фаз $\{031\}_{\text{Ni}_3\text{B}} \parallel \{010\}_{\text{Ni}}$. Установлено, что плотность упаковки атомов на поверхности $\{031\}_{\text{Ni}_3\text{B}}$ составляет $0,1661 \text{ ат./\AA}^2$, тогда как на $\{010\}_{\text{Ni}}$ – $0,1632 \text{ ат./\AA}^2$, т.е. несоответствие межатомных расстояний в главных направлениях минимальны. Существование однозначной кристаллографической связи между фазами в направленно затвердевших сплавах является результатом хорошей степени атомного согласования сопрягающихся плоскостей на поверхности раздела. Это непосредственно влияет на устойчивость структуры при высоких температурах и, следовательно, свойства сплавов. Действительно, проведенные высокотемпературные (1318°K , 100 час.) отжижки образцов с идеальной пластинчатой структурой (рис.2) показали отсутствие участков коагуляции структуры с низкоэнергетическими межфазными границами. В то же

время проведенная высокотемпературная обработка композитов ($0,85...0,95 T_{пл.}$, $\tau \geq 120$ ч) с несовершенной структурой показала наличие огрубления в дефектных местах (участки ветвления фаз, терминаций-дефектов типа “исчезнувшей” пластины, границы колоний и т.п.). На рис.4 показаны дефектные участки. Высокая диффузионная подвижность бора, а также стремление эвтектической системы к состоянию с минимальной межфазной поверхностной энергией объясняют наблюдаемые релаксационные процессы [8]. При этом дефекты структуры играют роль зародышей нестабильности. Анализ полученных данных свидетельствует, что нарушение регулярной структуры при изотермическом отжиге происходило в результате двумерного роста пластин и миграции структурных дефектов, наблюдаемых при скоростях роста $R > 300$ мм/ч. При наличии дефектов в структуре наблюдалась повышенная растворимость бора в боридной фазе. Диффузионный поток, обусловленный требованием локального равновесия, приводил к движению дефекта. Как показывают данные ПЭМ, изменение числа дефектов со временем ($\tau \sim 50$ ч) замедляется вследствие увеличения их размеров или исчезновения, поэтому механизм миграции дефектов доминирует в более ранней стадии [4, 6]. Скорость коагуляции в пределах различных эвтектических колоний меняется от пластины к пластине (рис.3). Такого рода нестабильность не отмечалась в «бездефектных» сплавах при температурах отжига приблизительно $0,92...0,95 T_{пл.}$. Наблюдалось растворение краев отдельных пластин боридов с последующим их осаждением на более совершенных пластинах, однако морфология и ориентированность структуры при этом не изменялись.

ВЫВОДЫ

Определены условия различных этапов затвердевания и формирования контролируемой структуры в никелевых сплавах с высоким (до 78 об.%) объемным содержанием боридной фазы. Выяснена структурная стабильность сплавов, полученных в различных условиях кристаллизации. Показано, что в регулярных пластинчатых структурах с малым ($\sim 2\%$) несоответствием параметров решеток сопрягающихся фаз существенно уменьшается возможность миграции межфазной границы, ее исчезновения и укрупнения фазовых составляющих, обеспечивая термостабильность сплавов вплоть до предплавильных температур.

Рассмотренный принцип естественного формирования фазовых составляющих при изотропной и направленной кристаллизации показывает, что именно в процессе получения ориентированных анизотропных материалов имеется возможность обеспечить заданную структуру и, следовательно, их особые свойства. Более того, это дает важную информацию, необходимую для развития материаловедения.

Авторы признательны доктору физ.-мат. наук Ковтуну Г.П., кандидату физ.-мат. наук Тихоновскому М.А. за ценные замечания и плодотворную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барабаш О.М., Войнаш В.З. Стабильность плоского фронта кристаллизации сплавов системы Ni-W. Область выходящего ликвидуса. //МФиНТ. – 2000. - Т.22, №3. – С.100-102.
2. Ажажа В.М., Ковтун Г.П., Ладыгин А.Н., Свердлов В.Я., Тихоновский М.А. и др. Микроструктура и свойства монокристаллов никелевого сплава НВ-4. I. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства. //МФиНТ. – 2002. – Т.24, №1. – С.1525-1536.
3. Hirano K., Koculi Q. Toughness variation for in situ single crystal ceramic Eutubic composite //103 Annual Meeting Exposition the American Ceramic Society Bulletin. – Indianapolis (USA) – 2001, p.1304-1317.
4. Подолинский В.В. Термодинамическая модель стационарного роста регулярной двухфазной структуры при реакциях на движущейся границе раздела. //МФиНТ. – 1996, №1. – С.18-21.
5. Ажажа В.М., Семененко В.Е., Вьюгов П.Н. Зарождение и рост бимонокристаллических структур in situ композитах на основе тугоплавких активных металлов. //Proceedings of ISPM-8, Kharkov, 2003, p.27-31.
6. Семененко В.Е., Пилипенко Н.Н. Морфология карбидных фаз в эвтектических сплавах, полученных направленной кристаллизацией. //ВАНТ, серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники». – 2003, №5. – С.117-121.
7. Oikawa Hiroshi Lattice selfdiffusion in solid nickel and alloys : a critical review. //Technol. Repts. Tohoku Univ. – 2002. –V.67, №1. – P.67-77.
8. Семененко В.Е., Ковтун Г.П. Прочностные и диффузионные характеристики ламелярной эвтектической композиции Ni - Ni₃B. //Вісник ХНУ, серія фізична “Ядра, частинки, поля”. – 2001, №510. – С.73-82.
9. Slezov V.V., Schmelzer J., Tkach Ya.Y. Nucleation of one component in a solid solution under different conditions //J. Phys. Chem. Solids. – 1997. – V.58, №6. – P.869-880.

INFLUENCE OF THE SOLIDIFICATION CONDITIONS ON THE STRUCTURE OF NICKEL BORIDE ALLOYS

V.Ye. Semenenko, T.A. Kovalenko, M.V. Tretyakov

Kharkov National University, sq. Svobody,4, Kharkov, 61077

Bicrystal specimens with regular structure by unidirected solidification. are obtained The specimen is a borid single crystal with interstitial nickel phase. The analysis of cooperative growth of quasiaeutectic nickel-boron alloys in the nucleation process and stationary solidification is made. The morphological composite characteristics are determined by the crystallochemical nature of the base phases of the eutectic. The data obtained on growth parameters which influence on the regularity and stability of the structure up to melting temperature is given.

KEY WORDS: bicrystals, quasiaeutectic alloys, composite, microstructure, dispersion, heterophase systems, colonies, coagulation, particles