УДК 669.245:536.42.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА МАКРОСКОПИЧЕСКИЙ ФРОНТ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СТРУКТУРНОЕ СОВЕРШЕНСТВО МОНОКРИСТАЛЛОВ NI-СПЛАВОВ

В.М. Ажажа[1)], В.Я. Свердлов [1)], А.А. Кондратов [1)], А.В. Богуслаев [2)], В.В. Клочихин [2)]
[1)]*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,*
г. Харьков ,ул. Академическая 1, Украина
e-mail : sverdlov@kipt.kharkov.ua
[2)] *ОАО «Мотор – Сич», г. Запорожье ,ул. 8 Марта 15, Украина*
Поступила в редакцию 10 сентября 2007г.

Исследовано влияние условий кристаллизации (градиента температуры и скорости направленной кристаллизации), а также концентрации легирующих элементов и примесей на макроскопический фронт роста монокристаллов никелевых сплавов НВ-4 и ЖС32-ВИ. Экспериментально установленные оптимальные параметры выращивания монокристаллов с совершенной структурой соответствуют выпуклой форме макроскопического фронта кристаллизации с заостренной вершиной в виде отдельно растущей дендритной ячейки. Анализируется взаимосвязь морфологии ячеистой структуры с формой макроскопического фронта роста монокристалла, формирующейся в процессе диссипации энергии кристаллизации.
КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: монокристаллы никелевых сплавов, макроскопический фронт кристаллизации, структурное совершенство, ячеистая структура, самоорганизация.

Профиль макроскопического фронта кристаллизации является важной характеристикой процесса роста монокристалла и зависит от теплофизических условий на фронте роста, концентрации легирующих элементов и примесей. Форма фронта кристаллизации во многом определяет структурное совершенство выращиваемых монокристаллов. Для монокристаллов Ni-сплавов актуальность этого вопроса обусловлена, в первую очередь, широким использованием жаропрочных никелевых сплавов в производстве монокристаллических лопаток газотурбинных двигателей [1]. В технологии изготовления монокристаллических лопаток из сложнолегированных никелевых сплавов направленной кристаллизацией по-Бриджмену в качестве затравок используются монокристаллы сплава НВ-4, содержащего номинально 35%W* и 65%Ni. Структурное совершенство затравки является необходимым условием получения монокристаллической лопатки с заданной кристаллографической ориентацией вдоль вертикальной оси Z лопатки.

Исследование и контроль кривизны фронта роста в течение всего процесса кристаллизации прямым термометрированием крайне трудоемки, а на промышленных установках невыполнимы [1]. Это повышает значимость исследований фронта роста при направленной кристаллизации другими методами, например, закалкой фронта кристаллизации. Публикаций, посвященных вопросам структурообразования и совершенства монокристаллов никелевых сплавов недостаточно [2, 3]. Данная работа выполнена с целью изучения влияния условий кристаллизации и концентрации легирующих элементов на морфологические особенности фронта роста и структурное совершенство монокристаллов сплава НВ-4 и сложнолегированного жаропрочного сплава ЖС32-ВИ на основе никеля.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходным материалом для выращивания монокристаллов служили сплавы на основе никеля НВ-4 (ТУ 1-92-112-87) и ЖС32-ВИ (ТУ 1-92-177-91). Составы сплавов согласно ТУ приведены в табл.1.

Таблица 1. Состав исходных сплавов НВ-4 и ЖС32-ВИ, %

Сплав	Ni	W	C	Cr	Co	Mo	Al	Nb	Ta	Re
НВ-4	основа	32-36	-	-	-	-	-	-	-	-
ЖС32-ВИ	основа	7,7-9,5	0,12-0,18	4,3-5,6	8,0-10,0	0,8-1,4	5,6-6,3	1,4-1,8	3,5-4,5	3,5-4,5

(продолжение таблицы 1)

Сплав	Примеси					
	Fe	Si	S	P	Pb	Bi
НВ-4	≤1,0	≤0,04	≤0,015	≤0,015	-	-
ЖС32-ВИ	≤1,0	-	≤0,01	≤0,015	≤0,001	≤0,0005

* Здесь и далее проценты по массе

Монокристаллизацию сплавов осуществляли в литейных формах из электрокорунда, предварительно заполненных жидким расплавом, которые перемещали в температурном поле нагревателя из горячей зоны в кристаллизатор. Скорость кристаллизации изменялась ступенчато от 0,4 до 10 мм/мин, а градиент температуры составлял G≈20°C/мм. Высокий градиент температуры на фронте кристаллизации создавался благодаря использованию водоохлаждаемого кристаллизатора с жидкометаллическим теплоносителем Ga-25%In, имеющим температуру плавления~16°C [4].

Для исследования положения и формы фронта кристаллизации использовали метод закалки путем резкого опускания формы в кристаллизатор. Закалку проводили на среднем участке выращиваемых образцов. После направленной кристаллизации керамическую форму разбивали и извлекали образцы для дальнейших исследований. Монокристальные образцы представляли собой стержни цилиндрической формы диаметром 9 и длиной ~150мм. Поверхность шлифов для исследований готовили путем разрезания стержней вулканитовым кругом. Для выявления микроструктуры поверхность шлифов обрабатывали смесью воды с плавиковой и азотной кислотами (соотношение 2:1:1) в течение 30-40 минут при комнатной температуре. Микроструктуру образцов исследовали с помощью оптического микроскопа Neophot-32. Определение степени структурного совершенства монокристаллов проводили методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре «ДРОН-4» в Cu-K_α-излучении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Форма макроскопического фронта кристаллизации (плоский, вогнутый, выпуклый) определяется соотношением осевой и радиальной составляющих температурного градиента G_T^Z / G_T^R, и со своей стороны, за счет изменения площади межфазной поверхности «кристалл - жидкость», влияет на скорость отвода тепла с фронта кристаллизации.

Для обеспечения теплового баланса на фронте кристаллизации при стационарном режиме направленной кристаллизации, когда скорость роста R должна быть равна по абсолютной величине скорости вытягивания W [1]

$$W = R = \frac{dx}{d\tau}, \quad (1)$$

$$Q_{отв}=Q_L + Q_{подв}, \quad (2)$$

где $Q_{отв}$ – количество тепла, отводимого в единицу времени от фронта кристаллизации в твердую фазу; Q_L - теплота кристаллизации, выделяющаяся в единицу времени; $Q_{подв}$ - количество тепла, подводимого в единицу времени к фронту кристаллизации из расплава.

Считается [1], что оптимальное проведение процесса направленной кристаллизации обеспечивается при макроскопически плоском профиле фронта кристаллизации, или слегка выпуклом в сторону жидкой фазы (расплава).

Если радиальные составляющие температурного градиента G_T^R направлены в сторону отливки, то фронт кристаллизации становится вогнутым в сторону твердой фазы, что свидетельствует об отклонении процесса направленной кристаллизации от оптимального режима. В том случае, когда G_T^R направлены от отливки в сторону печного блока, то фронт кристаллизации выпуклый в сторону расплава. Реализации первого случая способствует большие степени перегрева $\Delta T=T_L - T_S$ на фронте кристаллизации, недостаточно интенсивный теплоотвод в кристаллизаторе и увеличение скорости вытягивания сверх оптимальной скорости. Случай выпуклого в сторону расплава фронта кристаллизации возможно реализовать при интенсивном теплоотводе в кристаллизаторе, умеренных перегревах ΔT и скоростях вытягивания W.

В закаленных частях выращиваемых монокристаллов состава Ni-33,6%W в интервале R=0,4…10 мм/мин наблюдали переходы типов структур в общей последовательности [3]: плоский фронт → углубления на плоском фронте → вытянутые ячейки → сформировавшиеся ячейки → дендриты. В сплаве НВ-4 состава Ni-33,6%W выпуклый фронт кристаллизации проявлялся на всех образцах в интервале скоростей R=0,4…10 мм/мин при переходе от сформировавшейся ячеистой структуры с дендритными признаками к дендритной структуре (см. рис.1 а, б, в, г, д). На образцах, выращиваемых с малой скоростью R=0,4 мм/мин и 1,2 мм/мин изначальный фронт ячеистой кристаллизации имел плоский профиль (см. рис.1 а, б) и при закалке происходил переход к ячеистой структуре с дендритными признаками, которая затем из состояния с выпуклым фронтом формировала дендритную структуру (см. верхние части «коллажа» рис.1 а, б).

В таблице 2 приведены структурные параметры закаленных участков монокристаллов никелевых сплавов различного химического состава и выращивавшихся с различными скоростями. На основании приведенных данных можно сделать вывод, что получению монокристаллов сплавов НВ-4 с высокой степенью структурного совершенства способствует «заостренная» форма макроскопического фронта кристаллизации, которая обеспечивает высокие скорости отвода тепла с «вершины» растущего в жидкость кристалла. Это реализуется за счет высоты выпуклого фронта в случае изменения скорости направленной кристаллизации сплавов состава Ni-33,6%W.

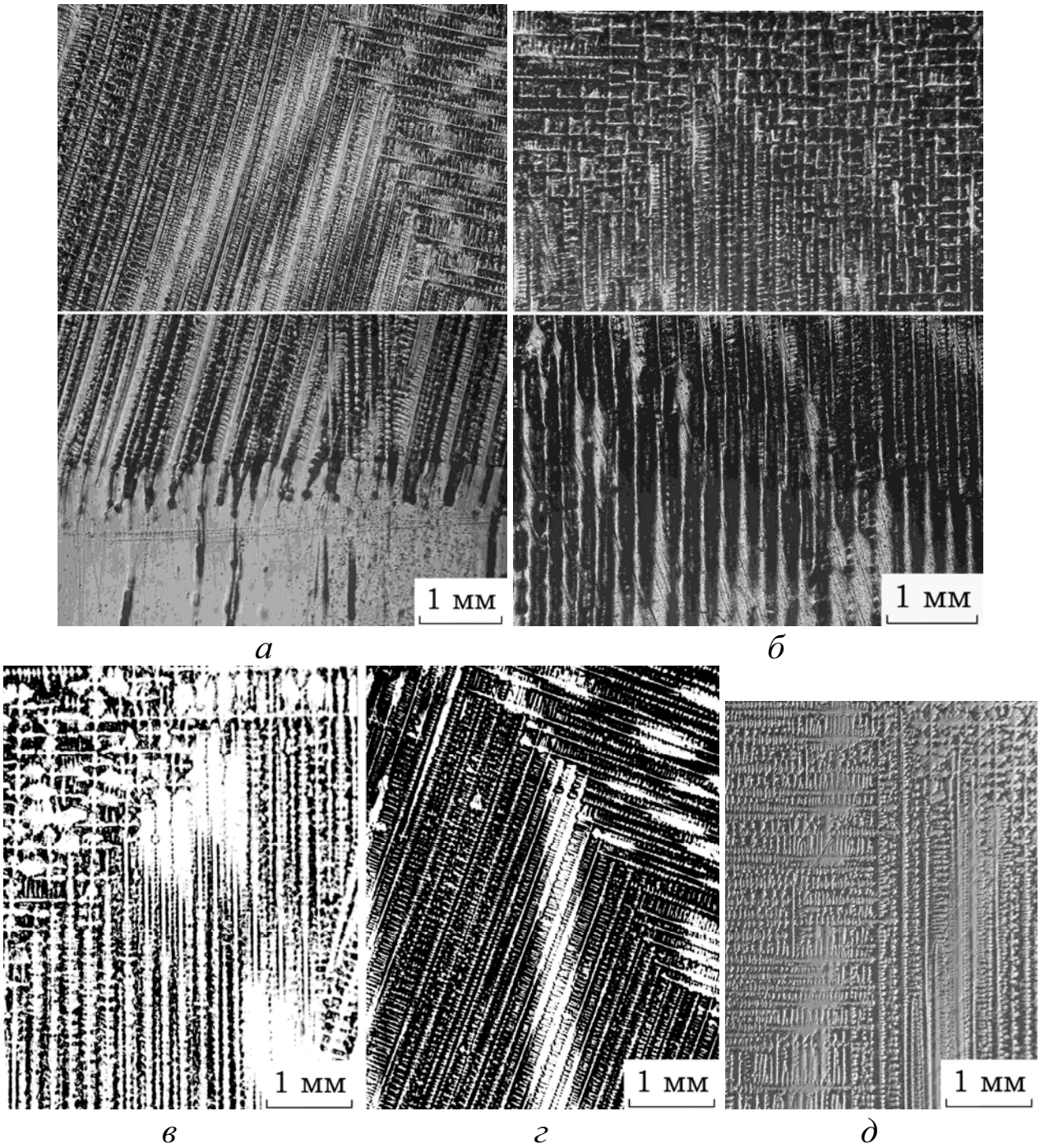


Рис.1. Продольные шлифы закаленных участков монокристаллов сплава Ni-33,6%W
а – R=0,4 мм/мин; б – R=1,2 мм/мин; в – R=2,6 мм/мин; г – R=4,0 мм/мин; д – R=10 мм/мин

Для сплавов НВ-4 состава Ni-35,7%W, легированных Al, Ti, Cr, Mo и с различной концентрацией вольфрама Ni-C%W, C=30; 35,7; 37,8; 39,9 (см. табл.2, рис.2 и рис.3) высокая степень заостренности вершины фронта кристаллизации достигалась за счет формы боковой поверхности, которую можно аппроксимировать как поверхность вращения гиперболы вокруг оси Z монокристалла (образцы легированные Al, Ti и с пониженной концентрацией вольфрама Ni-30%W). При этом для легированных образцов наблюдается корреляция между степенью заостренности фронта кристаллизации и высотой его вершины. Так, высота вершины фронта кристаллизации монотонно уменьшается (10 мм, 6 мм, 5 мм, 4 мм) для ряда легирующих элементов Al, Ti, Cr, Mo. Аналогичная корреляция наблюдается и для степени структурного совершенства вышеперечисленных легированных монокристаллов. В монокристаллах сплавов НВ-4 с различной концентрацией вольфрама наиболее заостренный фронт кристаллизации с гиперболическим профилем наблюдался для состава Ni-30%W (см. табл.2). Для монокристаллов с более высокой концентрацией вольфрама 35,7%; 37,8%; 39,9 наблюдали менее заостренный фронт кристаллизации параболической формы. При этом

высота вершины фронта кристаллизации монотонно увеличивалась: соответственно 8 мм; 20 мм; 22 мм, что обусловлено отклонением химического состава сплава от точки конгруэнтного плавления (Ni-36,8%W) и увеличением температурного интервала кристаллизации сплава ΔT.

Согласно модели концентрационного переохлаждения [5] при кристаллизации двойных сплавов плоский фронт устойчив, если выполняется соотношение:

$$\frac{G}{R} \geq -\frac{m_L C_0 (1-k)}{kD}, \tag{3}$$

где G – градиент температуры в расплаве на фронте кристаллизации; R – скорость фронта кристаллизации; m_L – тангенс угла наклона ликвидуса; C_0 – концентрация растворенного элемента в сплаве; k – равновесный коэффициент распределения; D – коэффициент диффузии растворенного элемента в расплаве.

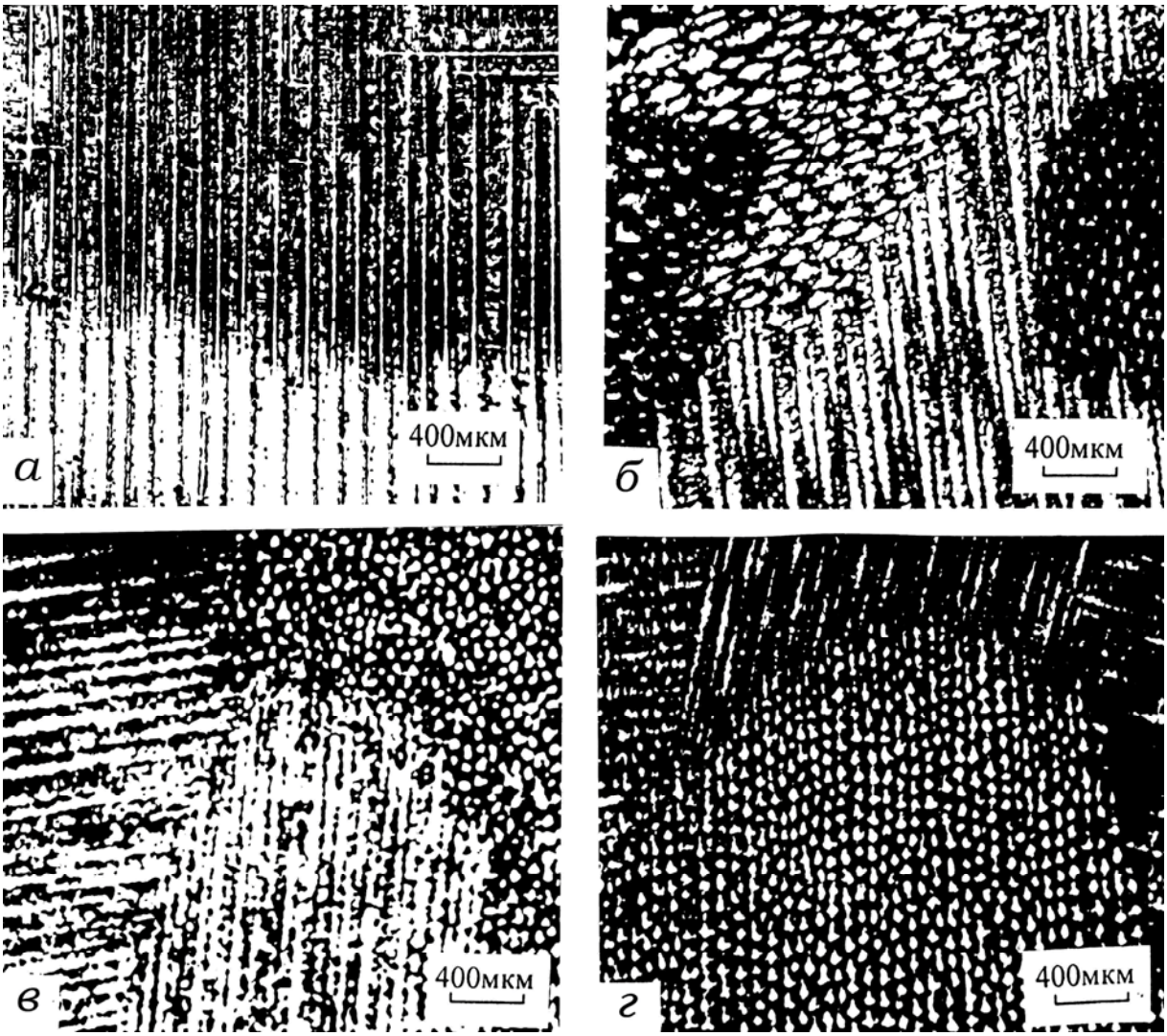


Рис.2. Закаленные участки фронта роста монокристаллов Ni-W сплавов с различной концентрацией вольфрама вблизи точки конгруэнтного плавления. R=4,0 мм/мин.
а – Ni-30%W; б – Ni-35,7%W; в – Ni-37,8%W; г – Ni-39,9%W.

Этот критерий можно приближенно переписать в следующем виде, особенно удобном при анализе кристаллизации многокомпонентных сплавов [1]:

$$\frac{G}{R} \geq \frac{\Delta T}{D}, \tag{4}$$

где ΔT – интервал кристаллизации, т.е. разница между температурами ликвидуса и солидуса.

Сложнолегированный жаропрочный никелевый сплав ЖС32-ВИ отличается от сплава НВ-4 на порядок большим температурным интервалом кристаллизации $\Delta T_{KP}=T_L-T_S$ = 67°С [1]. Поэтому для сплава ЖС32-ВИ выпуклый фронт кристаллизации в наших экспериментах по закаливанию фронта кристаллизации удалось

Таблица 2. Структурные параметры закаленных участков монокристаллов Ni-сплавов

Сплав			Скорость направленной кристаллизации, R, мм/мин	Форма профиля фронта кристаллизации		Высота + (глубина) выпуклого (вогнутого) фронта кристаллизац	Схема профиля фронта кристаллизации	Структурное совершенство моно-кристаллов
Ni-33,6%W			0,4	Плоский		-		
			1,2			-		
			2,6	Выпуклый	конус	+7		Высокое
			4,0		парабола	+7		
			10,0		парабола	+3		
Ni-35,7%W-X%Me	0,3Al		4,0	Выпуклый	гипербола	+10		Высокое
	0,13Ti		4,0			+6		
	0,68Cr		4,0		конус	+5		
	0,72Mo		4,0		парабола	+4		
Ni-C%W	30		4,0		гипербола	+7		Высокое
	35,7		4,0		парабола	+8		
	37,8		4,0			+20		
	39,9		4,0			+22		
ЖС32-ВИ			1,2	Выпуклый	парабола	+14		Удовлетворительное
			2,6			+10		
			4,0	Вогнутый		-15		
			6,8			-20		
			10,0			-30		

реализовать только для малых скоростей направленной кристаллизации R=1,2-2,6 мм/мин (см. рис.4). При более высоких скоростях направленной кристаллизации фиксировался вогнутый в сторону монокристалла фронт кристаллизации (см. рис.5).

Процесс направленной кристаллизации наиболее близок к равновесному состоянию при минимальных скоростях. Для монокристаллов сплава НВ-4 при малых скоростях направленной кристаллизации, применявшихся в данном исследовании R=0,4 и 1,2 мм/мин профиль макроскопического фронта кристаллизации был плоским (см. рис.1 а, б). С увеличением скорости направленной кристаллизации увеличивалось количество тепла Q подводимого к фронту кристаллизации с расплавом и форма фронта кристаллизации становилась выпуклой, при этом увеличивалась площадь поверхности раздела кристалл-жидкость, что способствовало отводу тепла с фронта кристаллизации.

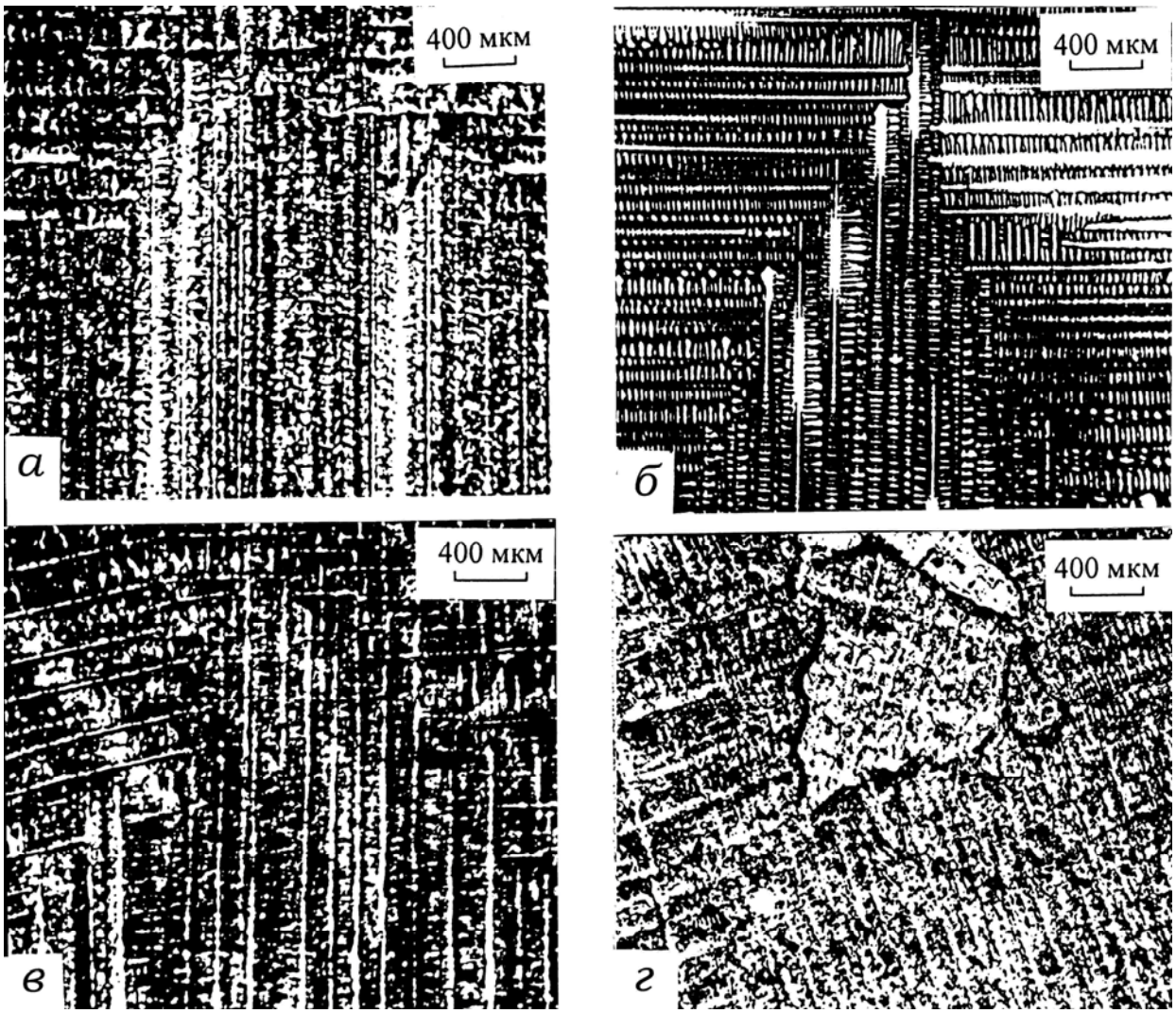


Рис.3. Закаленные участки фронта роста монокристаллов Ni-35,7%W с добавками Al, Ti, Cr, Mo. R=4,0 мм/мин. а – Ni-35,7%W-0,3%Al; б – Ni-35,7%W-0,13%Ti; в – Ni-35,7%W-0,68%Cr; г – Ni-35,7%W-0,72%Mo.

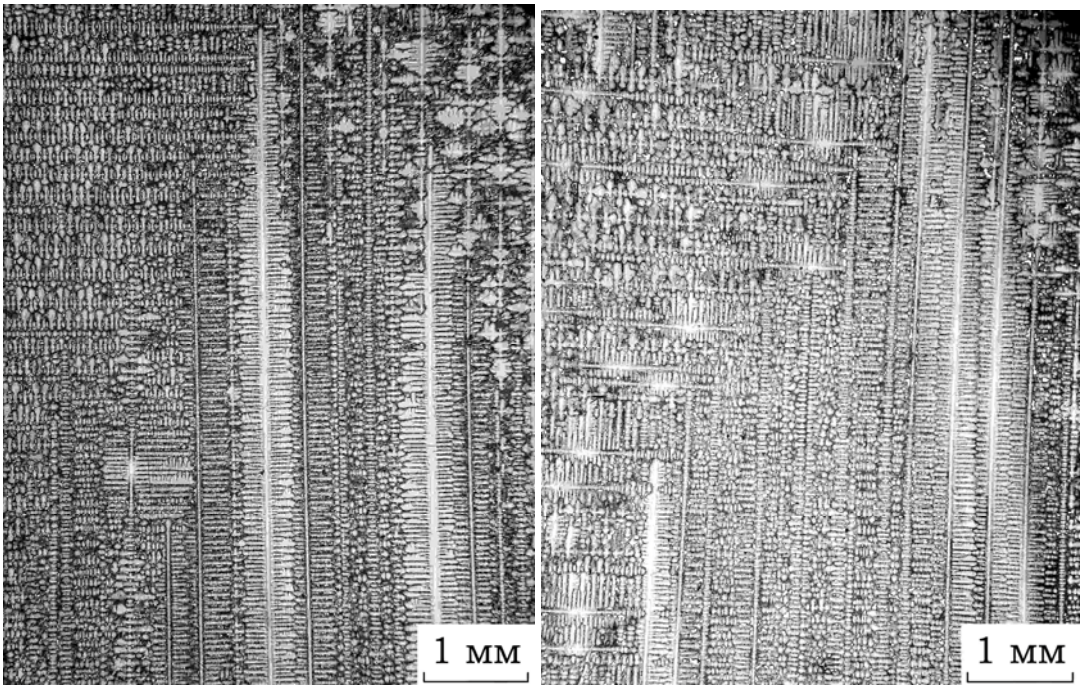
Одновременно с этим изменялся механизм диссипации энергии внутри твердо-жидкой зоны ячеистой структуры, поскольку в морфологии ячеек начинали развиваться дендритные признаки при R=2,6; 4,0; 10 мм/мин, что также способствовало отводу тепла, выделяющегося при кристаллизации. При более высоких скоростях R=20 мм/мин дендритная структура полностью обеспечивали теплоотвод с фронта кристаллизации при макроскопически плоском фронте.

В сплаве НВ-4, легированном Al, Ti, Cr, Mo при выращивании монокристаллов на скорости R=4 мм/мин, которая была определена как оптимальная для сплава Ni-33,6%W, изначальный выпуклый фронт кристаллизации параболической формы подвергался воздействию легирующих примесей, оттесняемых из кристалла в жидкую фазу вследствие к<1, где к – коэффициент распределения легирующих элементов Al, Ti, Cr, Mo. В результате в периферийной части монокристалла концентрация легирующего элемента повышалась,

температура плавления понижалась, что приводило к формированию профиля макроскопического фронта кристаллизации с заостренной вершиной.

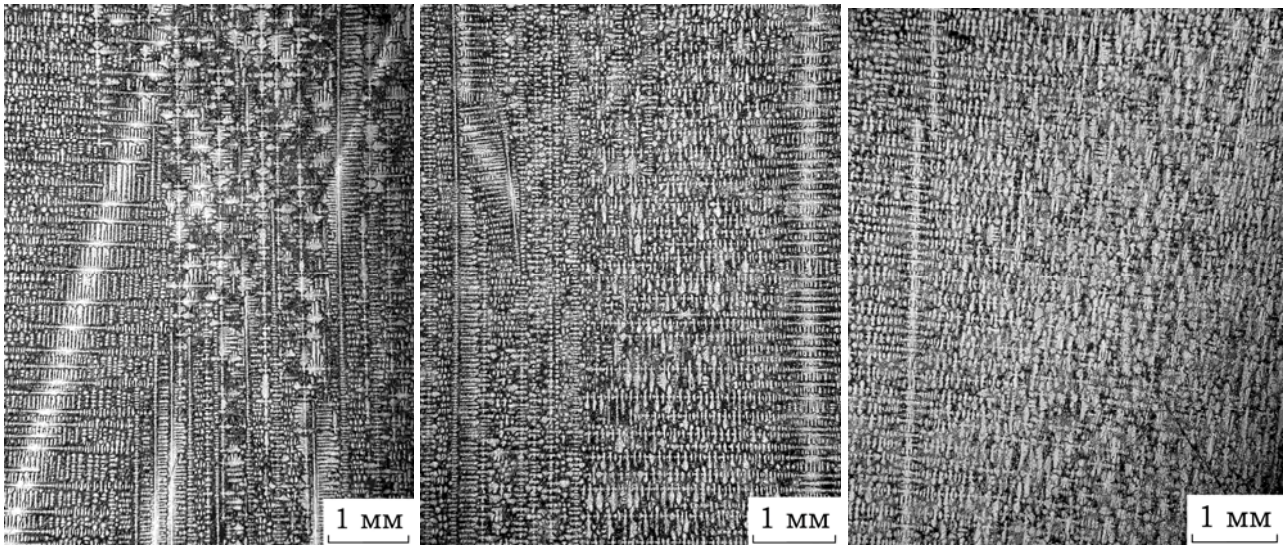
Структурное совершенство растущего монокристалла однозначно зависит от степени заостренности макроскопического фронта кристаллизации. По-видимому, это связано с повышенной вероятностью флуктуаций роста на плоском фронте кристаллизации по сравнению с вершиной отдельно растущей дендритной ячейки заостренного фронта кристаллизации.

Эволюцию профиля фронта кристаллизации под действием факторов неравновесности: градиента температуры G_T, скорости направленной кристаллизации R и концентрации легирующих элементов C можно рассматривать как процессы самоорганизации открытой термодинамической системы кристалл-жидкость. Оптимальная структура нелинейно зависит от параметров G_T, R, C, что подтверждается экспериментальными данными и принципом оптимального легирования [6].



а б

Рис.4. Закаленные участки монокристаллов сплава ЖС32-ВИ с выпуклым фронтом кристаллизации
а- R=1,2 мм/мин; б - R=2,6 мм/мин.



а б в

Рис.5. Закаленные участки монокристаллов сплава ЖС32-ВИ с вогнутым фронтом кристаллизации.
а -R=4,0 мм/мин; б - R=6,8 мм/мин; в- R=10,0 мм/мин.

ВЫВОДЫ

1. Структурное совершенство монокристаллов никелевых сплавов определяется профилем макроскопического фронта кристаллизации, который зависит от условий кристаллизации (G_T, R) и концентрации легирующих элементов C. Градиент температуры G_T и скорость кристаллизации R являются внешними факторами и определяют физическую кинетику роста монокристалла. Концентрация легирующих элементов C определяет химическую кинетику. При соответствующих G_T и R этот фактор может иметь наиболее сложное и эффективное влияние на структурное совершенство монокристаллов.

2. Наиболее благоприятным для высокого структурного совершенства монокристаллов является выпуклая в сторону расплава форма фронта кристаллизации. Степень заостренности выпуклого фронта также способствует повышению структурного совершенства монокристаллов.

3. В сложнолегированном жаропрочном сплаве ЖС32-ВИ выпуклый фронт кристаллизации реализуется при скоростях направленной кристаллизации R=1,2…2,6 мм/мин. При более высоких значениях R макроскопический фронт кристаллизации становится вогнутым в сторону кристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р.Е. Шалин, И.Л. Светлов, Е.Б. Качанов и др. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. - М.: Машиностроение, 1997. - 336с.

2. Г.Н. Панкин, В.В. Пономарев, В.О. Есин Влияние осевой асимметрии и фронта кристаллизации на формирование ячеисто-структурного ансамбля и структурное совершенство монокристаллов, получаемых методом направленной кристаллизации // Высокочистые вещества. - 1995. - №1. - С.82-88.

3. Современная кристаллография. - М.: Наука, 1980. - Т.3: Образование кристаллов. - 408с.

4. Способ получения монокристаллических отливок и устройство для его осуществления: Декл. пат. Украины 49616А, 7В22D27/04 /В.М. Ажажа, Д.Г. Малыхин, Г.П. Ковтун и др. (Украина) - №2002010135: Заявл. 03.01.02; Опубл. 16.09.02. Бюл. № 9 – 4 с.

5. М. Флемингс Процессы затвердевания. - М.: Мир, 1973. – 423с.

6. Н.К. Засимчук Физические условия достижения оптимальной структуры монокристаллов разбавленных металлических сплавов, выращиваемых из расплава // Металлофизика и новейшие технологии. – 2001. - Т.23, №3. - С.293-323.

INFLUENCE OF SOLIDIFICATION CONDITIONS ON MACROSCOPIC CRYSTALLIZATION FRONT AND STRUCTURAL PERFECTION OF NI-ALLOYS SINGLE CRYSTALS.

V.M. Azhazha[1)], V.J. Sverdlov[1)], A.A. Kondratov[1)], A.V. Boguslajev[2)], V.V. Klochikhin[2)],

[1)] "Kharkov Institute of Physics and Technology" National Science Center,

Akademicheskaya str.1, 61108 Kharkov, Ukraine,

E-mail: sverdlov@kipt.kharkov.ua

[2)]PJSC "Motor-Sich", 8th of March str.15, Zaporozhye 69068, Ukraine

The influence of solidification conditions (temperature gradient and direct solidification velocity) as well as alloyed elements concentration on macroscopic growth front of Ni-alloys NV-4 and ZS32-VI single crystals has been investigated. Experimentally obtained optimal parameters of growing single crystals with perfect structure correspond to a sharp form of macroscopic solidification front with a top in the form of separately growing dendrite cell. The relationship between the morphology of a cell structure and the form of macroscopic growth front of a single crystal, which are formed in the process of energy crystallization dissipation is analyzed.

KEY WORDS: Ni-alloys single crystal, macroscopic crystallization front, structural perfection, cell structure, self-organization.