

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НИКЕЛЬ - ВОЛЬФРАМОВОГО СПЛАВА ВБЛИЗИ ТОЧКИ КОНГРУЭНТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ НА РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ С ЯЧЕИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

А.Н. Ладыгин, В.Я. Свердлов

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий
ННЦ «Харьковский физико-технический институт» г. Харьков, Украина*

Исследована структура монокристаллов никелевого сплава НВ-4, содержащего 32...36% вольфрама. Переменными параметрами направленной кристаллизации были скорость и градиент температуры на фронте кристаллизации. Проведен сравнительный анализ особенностей морфологии ячеистой структуры монокристаллов, выращенных из сплавов различного химического состава. Показана решающая роль примесей в формировании различных типов ячеистой структуры: гексагональной и квадратной.

1. ВВЕДЕНИЕ

В данной работе проведен сравнительный анализ ячеистых структур монокристаллов, выращенных из сплава НВ-4, отличающихся концентрацией основного легирующего элемента – вольфрама и концентрацией растворенных примесей.

В предыдущей работе [1] нами было проведено исследование влияния условий направленной кристаллизации (скорости R и градиента температуры на фронте кристаллизации G_T) на формирование монокристаллической структуры ячеистого типа в никелевом сплаве НВ-4 номинального состава ~32 вес. % W. На практике сплав НВ-4 применяется для получения монокристаллических затравок в технологии литья монокристаллических лопаток ГТД. Согласно ТУ 1-92-112-87, сплав НВ-4 может содержать от 32 до 36 % W. Сплавы такого состава соответствуют восходящей линии ликвидус на равновесной диаграмме состояний Ni-W [2,3] вблизи точки конгруэнтного плавления (~36,8 %W [3]), близость которой определяет повышенное влияние химического состава сплава на морфологическую устойчивость фронта кристаллизации при росте монокристалла [4]. Весьма существенное влияние на рост монокристалла оказывают растворимые примеси [5]. Количественные условия потери морфологической устойчивости плоского фронта и переход к ячеистой структуре описываются критерием Тиллера-Джаксона-Раттера-Чалмерса, основанным на теории концентрационного переохлаждения. Согласно [5], в зависимости от температурно-кинетических условий кристаллизации и типа примеси ее количество, вы-

зывающее потерю устойчивости плоского фронта кристаллизации, лежит в достаточно широком интервале: обычно от тысячных долей атомного процента до нескольких процентов.

Существует принцип оптимального легирования металлических монокристаллов, суть которого состоит в выборе оптимального содержания растворимых добавок или оптимальных температурно-кинетических условий для формирования в процессе направленной кристаллизации хорошо развитой структуры высокоамплитудных ячеек правильной формы, равноосных, обычно гексагональных в поперечном сечении кристалла, с высокой степенью структурного совершенства. Поэтому контроль примесей в сплавах, используемых для получения монокристаллов, является очень важным.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходным материалом для получения монокристаллов служили сплавы НВ-4 (ТУ 1-92-112-87) двух различных поставок (далее по тексту сплав 1 и сплав 2). Состав сплавов, определенный методом химического анализа, приведен в табл. 1.

Контроль элементного состава сплавов осуществляли методом лазерной масс-спектрометрии с регистрацией на фотопленку. Исследование проводили на лазерном масс-спектрометре высокого разрешения с двойной фокусировкой по Маттауху – Герцогу ЭМАЛ-2 и микрофотометру, регистрирующему ИФО-451.

Таблица 1

Состав исходных сплавов НВ-4, %

Сплав НВ-4	Ni	W	Примеси			
			Fe	Si	S	P
Сплав 1	Основа	33,6	0,1	0,2	0,002	0,005
Сплав 2	Основа	35,7	0,4	0,2	0,004	0,01
По ТУ 1-92-112-87	Основа	32 - 36	≤1,0	≤0,4	≤0,015	≤0,015

Результаты анализа элементного состава приведены в табл. 2*.

Таблица 2
Элементный состав сплавов НВ-4

Элемент	Сплав 1	Сплав 2	Сплав 2 повторного переплава
C	0,046	0,049	0,044
N	0,00067	0,00045	0,00047
O	0,0031	0,00094	0,0023
Al	0,022	0,0001	0,0003
Si	0,021	0,02	0,029
P	0,00018	0,00023	0,0012
S	0,0013	0,0014	0,0013
K	0,00005	<0,00001	<0,00001
Ca	<0,00001	<0,00001	<0,00001
Ti	0,044	0,0003	0,0001
V	0,0028	0,00018	0,00015
Cr	0,26	0,017	0,02
Mn	0,0005	0,00072	0,00032
Fe	0,075	0,062	0,064
Ni	основа	основа	основа
Co	0,104	0,02	0,02
Cu	0,0048	0,0034	0,0027
Mo	0,059	0,0057	0,023
Nb	0,011	0,0045	0,005
W	~32,0	~38,0	~38,0

Монокристаллизацию сплава осуществляли в литейной форме из электрокорунда, предварительно заполненной жидким расплавом, которую перемещали в температурном поле нагревателя из горячей зоны в кристаллизатор. Скорость кристаллизации изменялась ступенчато от 1,2 до 10 мм/мин. Градиент температуры на фронте кристаллизации составлял $G \approx 20$ °С/мин. Высокое значение G удалось получить благодаря разработанной нами конструкции кристаллизатора, в котором в качестве жидкометаллического теплоносителя использовался сплав Ga с 25 %In, имеющий температуру плавления ~ 16 °С. После направленной кристаллизации керамическую форму разбивали и извлекали образцы сплава НВ-4 для дальнейших исследований.

Монокристаллические образцы представляли собой стержни цилиндрической формы диаметром 9 и длиной ~ 150 мм. Поверхность поперечных и продольных 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 $\sim 30 \dots 40$ мин при комнатной температуре. Микроструктуру образцов исследовали с помощью оптического микроскопа Neophot-32. Определение кристаллографической ориентации и степени совершенства монокристаллов проводили методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре «ДРОН-4» в CuK_α -излучении.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ проводил Вирич В.Д.

Формирование микроструктуры монокристаллов сплава НВ-4 при различных условиях (скорость направленной кристаллизации и градиент температуры на фронте кристаллизации) подробно описано ранее в нашей работе [1], в которой в качестве исходного материала использовался сплав 1. При использовании сплава 2 для получения монокристаллов обнаружилось существенное отличие в морфологии ячейистой микроструктуры по сравнению со сплавом 1.

На рис.1 представлены микрофотографии поперечных шлифов с ориентацией, близкой к [001], выращенных со скоростями НК в интервале $R=1,2 \dots 10$ мм/мин из сплава 2. Для сравнения приводится микрофотография поперечного шлифа монокристалла из сплава 1, выращенного при $R=4$ мм/мин.

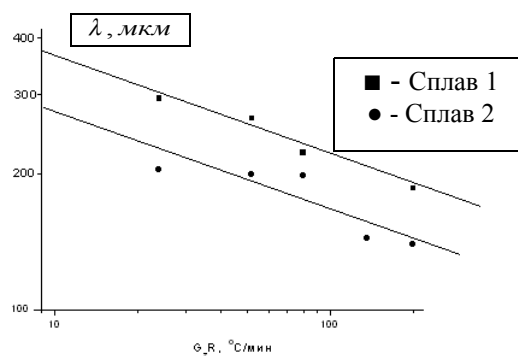


Рис. 1. Зависимость параметра ячейки λ от скорости охлаждения GR

Главная отличительная особенность ячеек монокристаллов из сплава 2 состоит в том, что в интервале скоростей НК 1,2...6,8 мм/мин, ячейки имеют гексагональную форму в отличие от квадратной, наблюдавшейся ранее на сплаве 1. Кроме этого, параметр ячейки λ в монокристаллах, выращенных из сплава 2, заметно меньше по сравнению с аналогичными значениями, наблюдавшимися ранее [1] для сплава 1 (табл. 3, рис. 1).

Таблица 3
Параметр ячейки монокристаллов сплава НВ-4, выращенных с различными скоростями направленной кристаллизации

Скорость направленной кристаллизации R , мм/мин		1,2	2,6	4,0	6,8	10
Параметр ячейки λ , мкм	Сплав 1, λ_1	294	266	223	-	186
	Сплав 2, λ_2	204	200	198	144	140

Согласно модели роста ячеек Броди – Флемингса [6] величина параметра ячейки λ связана с условиями на фронте соотношением

$$\Delta T = m_L \Delta c_{\max} = \frac{GR\lambda^2}{2D_L}, \quad (1)$$

где: ΔT – разница температур ликвидусов для данной разности концентрации легирующего элемента; m_L – тангенс угла наклона ликвидуса; Δc_{\max} – максимальная разность концентраций в расплаве в преде-

лах ячейки; G – градиент температуры в расплаве на фронте кристаллизации; D_L – коэффициент диффузии в расплаве. Из (1) следует, что наличие примесей в расплаве, особенно диффузионно подвижных, приводит к увеличению размеров ячеек. В нашем случае, согласно результатам анализа элементного состава (см. табл.2), в сплаве 1 содержится значительно большее количество примесей по сравнению со сплавом 2: O – примерно в 3 раза, Al – в 200 раз, K – 5 раз, Ti – в 14 раз, V – в 15 раз, Cr – в 15 раз, Co

– в 5 раз, Cu – в 1,5 раза, Mo – в 10 раз, Nb – в 2 раза. По-видимому, это и является основной причиной увеличения размера ячеек в сплаве 1 примерно в 1,5 раза во всем исследуемом интервале скоростей кристаллизации (см. табл.3, рис.1).

На продольных шлифах монокристаллов сплава НВ-4 (рис. 2), закристаллизованных со скоростями в интервале 1,2...6,8 мм/мин, видны первичные оси ячеек, ориентированные вдоль направления роста монокристаллов.

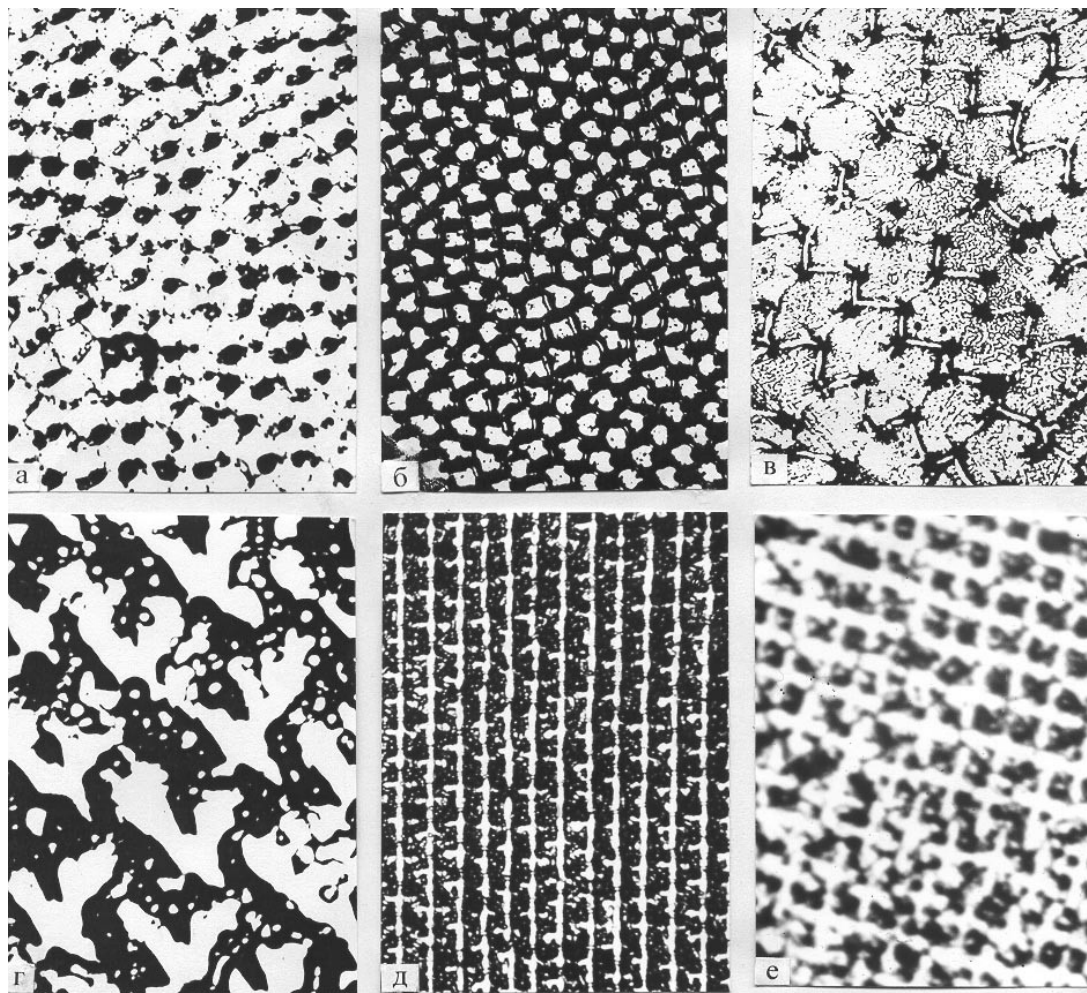


Рис. 2. Поперечные шлифы монокристаллов сплавов НВ-4, закристаллизованных с различными скоростями: а – сплав 2, $R=1,2$ мм/мин, ув. 25X; б – сплав 2, $R=4,0$ мм/мин, ув. 20X; в – сплав 2, $R=6,8$ мм/мин, ув. 60X; г – сплав 2, $R=10$ мм/мин, ув. 100X; д – сплав 1, $R=4,0$ мм/мин, ув. 18X; е – сплав 2 вторичного использования, $R=4,0$ мм/мин, ув. 40X

Причиной отличий в морфологии ячеек сплавов 1 и 2 является разница их химических составов. Концентрация второго основного компонента сплава – вольфрама, согласно табл. 1, составляет в этих сплавах 33,6 и 35,7 % соответственно. При таких концентрациях вольфрама сплавы находятся на восходящей линии ликвидуса, поскольку, согласно уточненным данным [3], точке конгруэнтного плавления соответствует концентрация 36,8 %W. Поэтому в сплавах 1 и 2 не могли отразиться особенности свойств неупорядоченных сплавов Ni – W, наблюдавшиеся ранее в узком концентрационном интерва-

ле 36,2...36,8 %W, которые были объяснены в [7] электронным топологическим переходом. Следовательно, разная форма ячеек обусловлена различной концентрацией примесей.

В подтверждение определяющего влияния примесей на морфологию формирующейся ячеистой структуры были выращены монокристаллы из сплава 2 повторного переплава в литейной керамической форме (рис. 3). В результате повторного переплава содержание примесей увеличилось (см. табл.2): O и Al – примерно в 3 раза, Si – в 1,5 раза, P – в 5 раз,

Мо – в 4 раза. Вследствие этого монокристалл, выращенный из этого сплава со скоростью $R=4$ мм/мин, имел ячеистую структуру с квадратной

формой ячейки и значением параметра ячейки $\lambda = 214$ мкм.

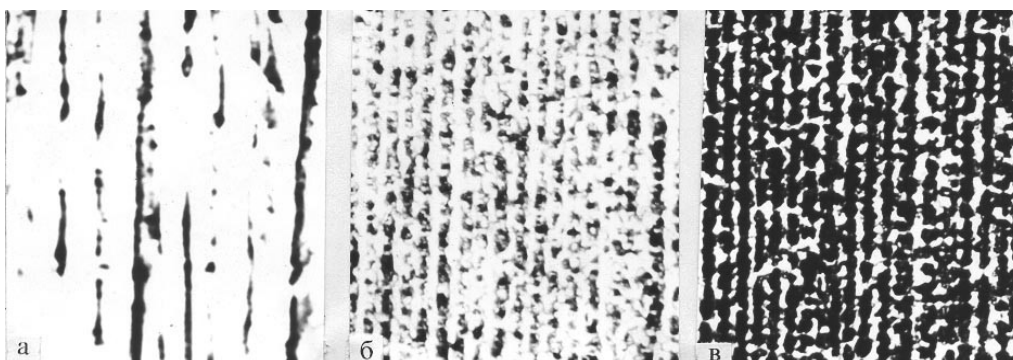


Рис. 3. Продольные шлифы монокристаллов сплава 2, закристаллизованных с различными скоростями кристаллизации: а – $R=1,2$ мм/мин; б – $R=4,0$ мм/мин; в – $R=6,8$ мм/мин; ув. 25X

Поскольку в процессе ячеистого роста монокристалла примеси сегрегируют к границам ячеек, полезно сравнить площадь границ ячеек квадратной и гексагональной форм.

В случае квадратных ячеек, удельная площадь границ ячеек в плоскости монокристалла, перпендикулярной направлению роста $[001]$ So_1 , определяется отношением (рис. 4, а):

$$So_1 = 2\lambda_1 / \lambda_1^2 = 2/\lambda_1, \quad (2)$$

где λ_1 – параметр квадратной ячейки. Здесь мы учитываем, что каждая квадратная ячейка вносит вклад в границы ячеек равный $2a_1$, где a_1 – размер стороны квадратной ячейки: $a_1 = \lambda_1$; (см. рис. 4, а).

а

б

Рис. 4. Схема ячеистой микроструктуры монокристалла в плоскости, перпендикулярной направлению роста $[001]$ Форма ячеек: а – квадратные; б – гексагональные

Для гексагональных ячеек (рис. 4, б) следует оперировать усредненным значением $\bar{\lambda}_2$ по двум взаимно перпендикулярным направлениям $[010]$ и $[100]$:

$$\bar{\lambda}_2 = \frac{\lambda_2^{[010]} + \lambda_2^{[100]}}{2} = \frac{\frac{3}{2}a_2 + a_2\sqrt{3}}{2} = \frac{3 + 2\sqrt{3}}{4} a_2, \quad (3)$$

где a_2 – размер стороны гексагональной ячейки.

Удельная площадь границ гексагональных ячеек So_2 (см. рис. 4, б) с учетом того, что каждая гексагональная ячейка вносит вклад в границы ячеек, равный $3a_2$, рассчитывается по формуле:

$$So_2 = \frac{3a_2 \cdot 2}{3\sqrt{3} \cdot a_2^2} = \frac{2}{\sqrt{3} \cdot a_2}. \quad (4)$$

Подставляя значение $a_2 = \frac{4}{3 + 2\sqrt{3}} \bar{\lambda}_2$ в So_2 , после простых вычислений получим:

$$So_2 \approx 1,87 / \bar{\lambda}_2. \quad (5)$$

Сравнивая площади границ гексагональных и квадратных ячеек

$$\frac{So_2}{So_1} = \frac{1,87 \cdot \lambda_1}{2 \cdot \lambda_2}, \quad (6)$$

для случая сплавов 1 и 2 получим:

$$\frac{So_2}{So_1} \approx \frac{1,87}{2} \cdot 1,5 = 1,4. \quad (7)$$

Таким образом, мы получили, что площадь границ ячеек в монокристаллах сплава 2 с гексагональной формой ячейки примерно в 1,4 раза больше по сравнению с монокристаллами сплава 1, имеющими ячеистую структуру с квадратной формой ячейки. Отсюда следует вывод: пониженная концентрация примесей в сплаве 2 способствует формированию ячеистой структуры с меньшим значением параметра ячейки λ и более разветвленной сетью ячеистых границ, которые, в свою очередь, эффективно сегрегируют примеси, понижая значение свободной энергии монокристалла [4], что обуславливает более равновесное состояние гексагональных ячеек по сравнению с квадратными ячейками сплава 1 с повышенной концентрацией примесей.

Данная работа выполнена при техническом содействии ОАО «Мотор-Сич», г. Запорожье.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.М. Ажажа, Г.П. Ковтун, А.Н. Ладыгин и др. Микроструктура и свойства монокристаллов никелевого сплава НВ-4. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства // *Металлофиз. новейшие технологии*. 2002, т. 24, № 11, с. 1525.
2. М. Хансен, К. Андерко. *Структура двойных сплавов*. М: «Металлургиздат», 1962, т. 2, 1326 с.

- 3.О.М. Барабаш, В.З. Войнаш. Стабильность плоского фронта кристаллизации сплавов системы Ni-W.
- 4.В окрестности точки конгруэнтного плавления сплава Ni-15 ат. % W // *Металлофиз. новейшие технологии*. 2000, т. 22, № 2, с. 94.
- 5.Р.А. Свелин. *Термодинамика твердого состояния*. М: «Металлургия», 1968, с. 166 – 168.
- 6.И.К. Засимчук. Физические условия достижения оптимальной структуры монокристаллов разбавленных металлических сплавов, выращиваемых из расплава // *Металлофиз. новейшие технологии*. 2001, т. 23, № 3, с. 293.
- 7.Р.Е. Шалин, И.Л. Светлов, Е.Б. Каганов и др. *Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов*. М., «Машиностроение», 1997, 336 с.
- 8.Ю.Х. Векилов, А.В. Рубан, С.И. Симак. Электронная структура и термодинамические свойства неупорядоченных сплавов Ni-W // *Физика твердого тела*. 1993, т. 35, № 10, с. 2750.

ВПЛИВ СКЛАДУ НІКЕЛЬ – ВОЛЬФРАМОВОГО СПЛАВУ ПОБЛИЗУ ТОЧКИ КОНГРУЕНТНОГО ПЛАВЛЕННЯ НА ЗРОСТАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ З КОМІРКОВОЮ СТРУКТУРОЮ

О.М. Ладигін, В.Я. Свердлов

Досліджено структуру монокристалів нікелевого сплаву НВ-4, що містить 32...36 % вольфраму. Перемінними параметрами спрямованої кристалізації були швидкість і градієнт температури на фронті кристалізації. Проведено порівняльний аналіз особливостей морфології коміркової структури монокристалів, вирощених зі сплавів різного

хімічного складу. Показано вирішальна роль домішок у формуванні різних типів коміркової структури: гексагональної та квадратної.

INFLUENCE OF MAKEUP A NICKEL – TUNGSTEN ALLOY NEAR TO A POINT OF A CONGRUENT MELTING ON GROWTH OF SINGLE CRYSTAL WITH CELLULAR STRUCTURE

A.N. Ladigin, V.Ya. Sverdlov

The structure of single crystal of an nickel based alloy NV-4, tungsten, containing 32...36 % has been investigated. Variable parameters of a directional crystallization were velocity and temperature gradient on the front of crystallizations. The comparative analysis of features of morphology of cellular structure of the single crystal which have been brought up from alloys of various chemical make up is carried out. The main role of impurities in shaping various types of cellular structure is shown: hexagonal and square.