

ОСОБЕННОСТИ ЗОННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА

*В.Е. Семененко, Н.Н. Пилипенко**

Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина,

г. Харьков, 61077, Украина, пл. Свободы, 4;

**Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,*

г. Харьков, Украина; E-mail: azhazha@kipt.kharkov.ua

Рассмотрены механизмы рафинирования матричной составляющей квазиэвтектических сплавов молибдена, ниобия и тантала с высоким содержанием карбидной фазы. Представлены данные очистки от примесей внедрения монокристаллической матрицы эвтектических композитов в посткристаллизационный период.

При получении особоличистых монокристаллов тугоплавких металлов трудноудаляемыми являются примеси внедрения и особенно углерод [1]. В то же время именно на их основе созданы наиболее жаропрочные конструкционные материалы [2-6]. Последнее обусловлено тем, что при большой разности температур плавления ($T_{пл}$) карбида и металла эвтектический сплав обогащен металлом, и его температура плавления не намного ниже $T_{пл}$ металла-основы. В силу этих особенностей при кристаллизации таких сплавов карбидная фаза образуется в виде довольно дисперсных частиц. Это обстоятельство обуславливает повышенную прочность и в особенности жаропрочность сплавов [3,7]. В то же время до настоящего времени все еще не использованы резервы повышения жаропрочности и технологической пластичности карбидных сплавов на основе карбидных сплавов металлов IV-VI групп. Кристаллическое разнообразие карбидных фаз в легированных сплавах позволяет широко варьировать морфологические характеристики эвтектик как конструкционных материалов новой техники. Имеющиеся литературные данные ограничены в основном системами сплавов с неоднородной макро- и микроморфологией фазовых составляющих, склонных к коагуляции фазовых составляющих при температурах выше $0,6 \dots 0,7 T_{пл}$ [8-10].

Повышение однородности структуры тугоплавких карбидных систем, достигаемое путем направленной кристаллизации, обуславливает возможность их использования в различных областях космической и ядерной техники, для высокотемпературного штампового оборудования и т.п. Однако применение исходных материалов технической чистоты затрудняет получение совершенных, регулярных структур эвтектических композитов традиционными методами (плазменно-дуговой, индукционной, электронно-лучевой плавки), неоднозначен характер очистки фаз и их перераспределения в процессе создания новых материалов. Большое внимание, уделяемое изучению приграничных зон в металлах и сплавах, связано как с различием представлений о их природе, так и многообразным влиянием последних на такие структурно-чувствительные характери-

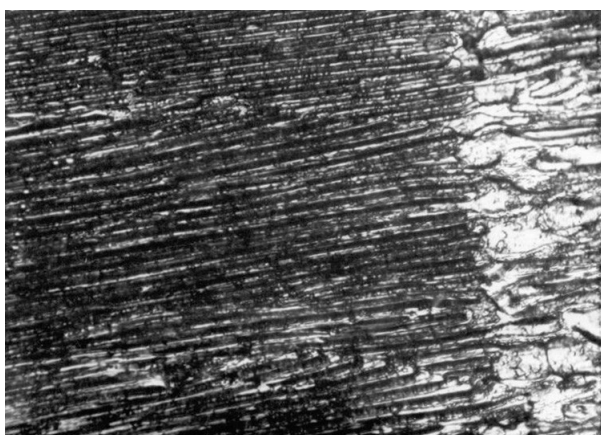
стики, как, например, прочность, диффузионная подвижность, склонность к окислению и др.

Недостаточная изученность тугоплавких эвтектических композитов (ЭК) по сравнению с легкоплавкими связана с их активностью и высокими температурами плавления. Вместе с тем высокие температуры плавления исследуемых в настоящей работе систем сплавов позволяют в процессе направленной кристаллизации (НК) определить влияние на микроструктуру важного параметра структурообразования - градиента температуры (G) на границе твердой и жидкой фаз. В то же время известно, что для фаз внедрения в исследуемых ЭК характерны гранные формы роста, затрудняющие в обычных условиях зонной перекристаллизации их парный рост.

В данной работе приведены результаты исследований квазибинарных сплавов Mo-Zr-C, (Nb, Ta, Nb)-C с высокой объемной долей карбидной фазы (~20...45 об.%), полученных модифицированным методом электронно-лучевой плавки в высоком вакууме $<10^{-4}$ Па. Основным требованием к электронно-лучевому нагревателю является минимальное сечение пучка, причем токопроводимость пучка должна обеспечить мощность, необходимую для переплава образца и перегрева расплава. Отличие НК от других методов кристаллизации из расплава состоит в том, что вдоль кристаллизующего материала устанавливается температурный градиент, обеспечивающий однонаправленный отвод тепла и направленное перемещение фронта кристаллизации.

Определено, что высокие статические градиенты температур (более 600 К/см), достигаемые при электронно-лучевой зонной перекристаллизации, приводят к резкому подавлению роста дендритных ветвей, неблагоприятно ориентированных в направлении теплоотвода. Последнее уменьшает разветвленность фаз в ходе контролируемого роста, снижает плотность локальных дефектов. Это также предотвращает двухфазную нестабильность, благоприятствует формированию однородных (регулярных) структур ЭК. Установлена однозначная связь между совершенством структуры ЭК и монокристаллическостью фаз: при парном росте появление микрорельефа на

фронте кристаллизации одной из фаз фиксируется прорастанием между выступами второй соседней фазы эвтектики (рис. 1,а). Выросшие из расплава после НК карбидные включения (пластины, стержни) ориентированы определенным образом по отношению к металлической матрице: направления роста $\langle 110 \rangle_{Mo} \parallel \langle 110 \rangle_{ZrC}$ и $\langle 112 \rangle_{Ta/Nb} \parallel \langle 010 \rangle_{Ta_2(Nb_2)C}$. При кристаллизации сплавов (скорость кристаллизации $R \geq (0,55 \dots 2,2) \cdot 10^{-5}$ м/с и градиент температуры на границе жидкой и твердой фаз $G \geq 400 \dots 650$ К/см) образуется уникальная структура слитка сплава, состоящая из однородных монокристаллов карбидов, внедренных в тугоплавкую матрицу. ЭК термостабильны до $0,85 \dots 0,9 T_{пл}$. Структурное состояние и состав (чистота) тугоплавкой матричной составляющей композитов определяет их физико-механические свойства [3,7].



а б

Рис.1. Регулярная структура сплава Mo-45 об.%Mo₂C ($R=2,2 \cdot 10^{-3}$ м/с, продольное сечение (а) и профиль фронта кристаллизации (б)), ув.350

Известно, что одним из условий образования карбидов является наличие избыточного содержания углерода по сравнению с пределом растворимости [1,11]. Растворимость примесей внедрения в тугоплавких металлах при эвтектической температуре T_E велика (рис.2), в то время как при низких температурах (близких к комнатной) очень мала. Так, например, в тантале растворимость углерода при $T_E=3100$ К составляет 6,9 ат.%, при 2500 К она снижается до 3 ат.%, а при комнатной температуре достигает $\sim 7 \cdot 10^{-2}$ ат.%. В ниобии растворимость углерода при $T = T_E$ составляет 5,8 ат.% (0,8 мас.%) и снижается до 10^{-2} мас.% при комнатной температуре. В молибдене эти величины составляют 0,2 ат.% (0,02 мас.%) и $\sim 10^{-5}$ мас.% соответственно, т.е. с понижением температуры растворимость изменяется более чем в 100 раз.

Ниже приведены результаты исследования поведения углерода в матрице (Mo, Nb, Ta) как наиболее трудноудаляемой примеси при посткристаллизационном охлаждении ЭК, полученных НК, и дополнительных термообработках. Исследования проводили методом просвечивающей электронной микроско-

пии (ПЭМ) и микрорентгеноструктурного анализа [13].

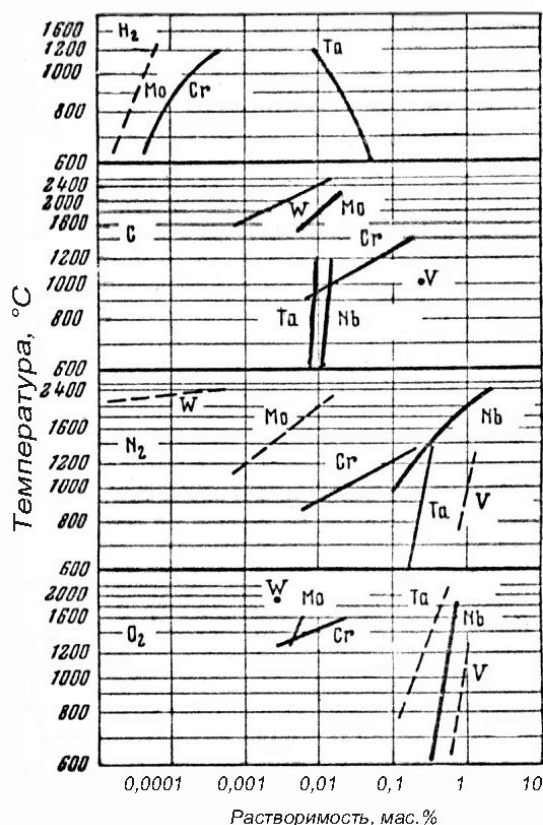


Рис.2. Растворимость примесей внедрения в тугоплавких металлах

Согласно данным ПЭМ при содержании углерода выше $3 \cdot 10^{-3}$ мас.% наряду с твердым раствором углерода в молибдене существуют карбиды Mo₂C. Последние образуются в местах сегрегации углерода даже в том случае, когда концентрация углерода в молибдене оказывается ниже эвтектической, а если в местах сегрегации концентрация углерода выше эвтектической, то при охлаждении образуются первичные карбиды, ниже – из пересыщенного раствора выделяются вторичные карбиды. В литых сплавах (изотропная кристаллизация) наблюдается гомогенное и гетерогенное образование зародышей карбидной фазы. Легирование цирконием (свыше 1 мас.%) сплавов молибден-углерод увеличивает растворимость углерода в молибдене и, следовательно, склонность к гомогенному зародышеобразованию в посткристаллизационный период.

Установлено, что в процессе зонной перекристаллизации исследуемых эвтектических сплавов происходит перераспределение примесных элементов, что существенно влияет на процесс затвердевания сплавов и структурную стабильность в посткристаллизационный период. Обнаружено, что даже на ранних стадиях затвердевания образованию неоднородных, конгломерантных структур способствует наличие примесей внедрения (C, N, O), накопление которых вблизи поверхности растущих кристаллов препятствует зарождению и дальнейшему совмест-

ному (парному) росту фаз сплава (эвтектики). Определено, что критическое содержание этих примесей, ответственных за концентрационное переохлаждение, обуславливающее нарушение плоского фронта кристаллизации, составляет $10^{-1} \dots 10^{-2}$ мас.% в зависимости от величины создаваемого в расплаве градиента температуры G . В процессе направленной кристаллизации систем Me-C (где Me - Ta, Nb, Mo) происходит очистка Me путем испарения легколетучих примесей и зонного рафинирования. Наблюдалось раскисление матричной составляющей в основном за счет взаимодействия кислорода и углерода с образованием летучих окислов и атомарного кислорода. Определено, что содержание основных металлических и газовых примесей после первых двух-трех проходов зоны, достаточных для образования регулярных структур, стабилизируется. Снижение давления в рабочей камере ($<10^{-4}$ Па) приводило к более глубокой очистке слитков сплава от кислорода, азота ($<10^{-3}$ мас.%) и углерода ($\sim 10^{-3}$ мас.%).

Установлено, что при кристаллизации тугоплавких композитов в условиях высоких G диффузионные процессы в посткристаллизационный период сказываются на структуре и, следовательно, их эксплуатационных характеристиках. Согласно теории ковалентной связи можно оценить количество примесей, которое способно впитать в себя ячеистая структура слитка: при размере ячейки $l \sim 1$ мкм составляет ~ 1 ат.%. Расчет позволяет понять причину повышенной растворимости углерода и растворения мелких включений второй фазы в сплавах в посткристаллизационный период. Существенную роль играет развитость и протяженность межфазных границ, что характерно для НК квазиэвтектических карбидных систем.

Металлографические и электронно-микроскопические исследования указанных выше систем пока-

зывают, что после обычной зонной плавки на шлифах таких материалов наблюдались крупные первичные включения дикарбидов (молибдена, ниобия, тантала), а также большое количество мелких дикарбидов, выделившихся в послекристаллизационный период (рис. 3,а). Обнаружено, что в случае изотропной кристаллизации карбидных сплавов процесс распада твердого раствора протекает с возникновением вблизи выделяющихся частиц второй фазы больших напряжений из-за существенной разницы ($\sim 10 \dots 15\%$) удельных объемов карбида и тугоплавкой матрицы. Последующая термообработка сплавов приводит к слиянию возникающих дислокаций в трещину по механизму Зинера-Стро [1,12]. Для НК систем с контролируемым охлаждением (отжиг $1200 \dots 1400$ К, $\tau = 5 \dots 10$ ч) наблюдалась очистка от углерода монокристаллической матрицы композиции, причем мелкие включения карбидов в ней практически отсутствовали (см. рис.3,б). Последнее объясняется тем, что выделяющиеся из пересыщенного твердого раствора карбиды изоморфны волокнам и пластинам соответствующих фаз. Поэтому выделение на них избыточных атомов углерода энергетически более выгодно, так как нет необходимости в образовании новых границ раздела. В результате такого эпитаксиального роста (наслоений на готовых поверхностях раздела карбидных фаз) происходит диффузионная перекачка углерода, в результате чего область фазы, прилегающая к пластинам (волоконкам) эвтектики, оказывается свободной от выделения частиц избыточной фазы. В процессе НК послойный рост коррелирует с гранной формой роста ведущей кристаллизацию фазой. Данное явление наблюдается на расстоянии нескольких микрометров, что характерно для гетерофазной структуры исследуемых систем.

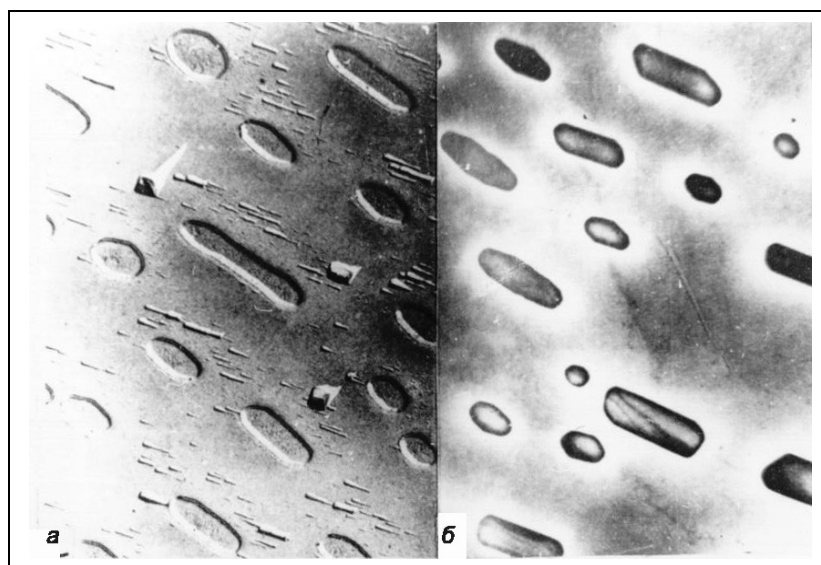


Рис.3. Электронно-микроскопический снимок Ta-Ta₂C после зонной кристаллизации (а) и отжига в течение 5 ч при 1400 К (б), ув.9500

На рис. 4 и 5 показаны в отраженных электронах границы и характер распределения углерода между матричной и карбидной фазами, полученных на микроанализаторе фирмы Camebax (угол выхода лучей $\theta = 40^\circ$, напряжение возбуждения 15 кВ, ток через образец 0...0,025 мкА, диаметр пучка примерно 0,8 мкм). Образцы сравнения – чистые монокристаллы соответствующих металлов. Обнаружено влияние дисперсности на очистку от углерода. Определено, что для случая одинаковой объемной доли фаз (рис.

5) в композитах, полученных с разными скоростями кристаллизации, наблюдается более эффективная очистка в случае стержневой структуры (характерной для Ta(Nb)-C), так как в ней средний диффузионный путь (половина расстояния между поверхностями соседних включений) меньше, чем в пластинчатой (система Mo-Mo₂C).

Данные по очистке матрицы ЭК системы тугоплавкий металл-карбид и соответственно параметров решетки матричной фазы приведены в таблице.

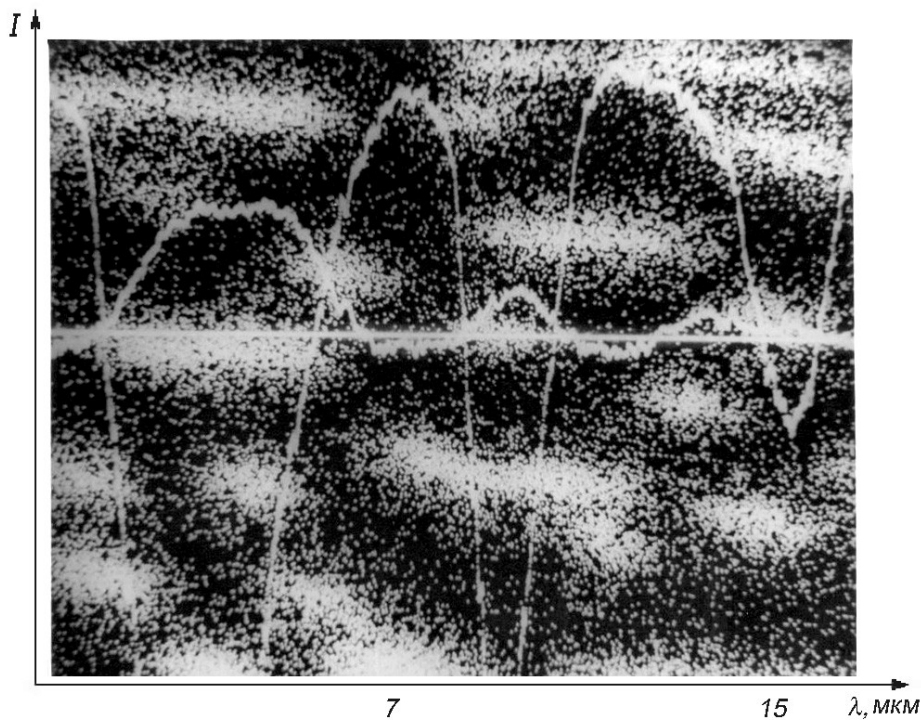


Рис.4. Распределение углерода в эвтектической системе ниобий-углерод, где I – относительное содержание углерода, λ – межфазное расстояние

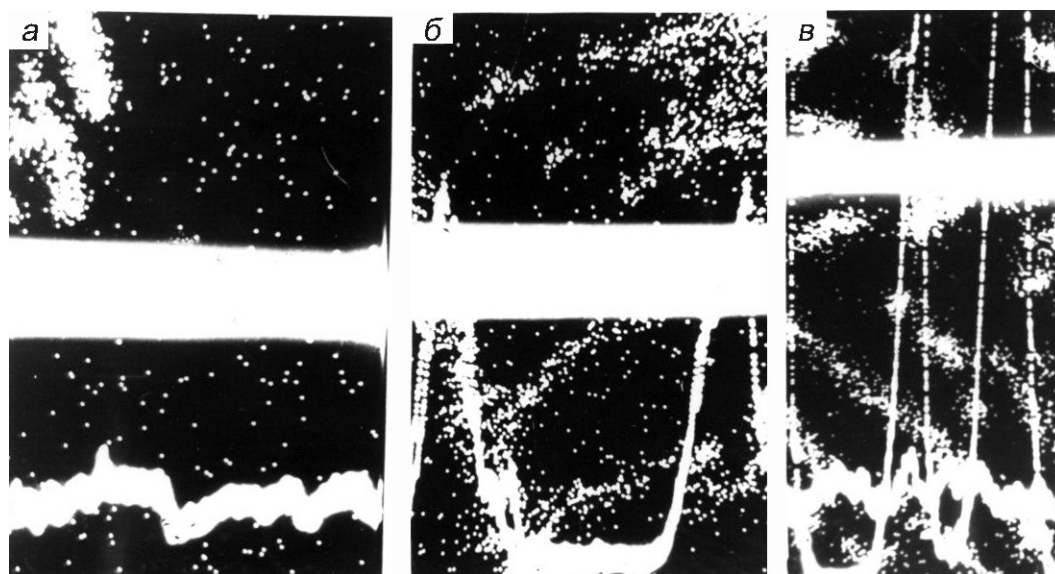


Рис.5. Характер распределения углерода между фазами в системе Ta-Ta₂C при скорости кристаллизации: а – $28 \cdot 10^{-5}$; б – $2,2 \cdot 10^{-5}$; в – $5,55 \cdot 10^{-5}$ м/с

Содержание примесей внедрения и параметр решетки матрицы, определенных на различных этапах термообработки

Материал	Примеси внедрения, мас.%						Параметр решетки, нм	
	H ₂	O ₂	N ₂	C _{исх} **	C _{нк} ***	C _{нк} **** +отжиг	a _{нк} ***	a _{нк} **** +отжиг
Nb электронно-лучевой плавки	0,0014	0,008	0,002	0,053	-	-	-	-
Nb-C* эвтектика	-	-	-	2,0	0,0036	0,00031	0,3308	0,3294
Ta электронно-лучевой плавки	0,0012	0,0046	0,003	0,07	-	-	-	-
Ta-C* эвтектика	-	-	-	0,86	0,0025	0,00015	0,3306	0,3303
Mo электронно-лучевой плавки	0,001	0,002	0,001	0,02	-	-	-	-
Mo-C* эвтектика	-	-	-	2,65	0,0015	0,0003 ... 0,0005	0,31483	0,31468
Mo-ZrC* эвтектика	-	0,001	-	1,8	0,0010	0,0001	-	-

* Сплавы квазиэвтектического состава; ** исходная концентрация углерода; *** содержание углерода в матричной составляющей и ее параметр решетки *a* после направленной кристаллизации; **** те же параметры после рафинирующего отжига.

В эвтектической системе Mo-ZrC наличие эффективного карбидообразующего элемента Zr существенно влияет на характер перераспределения карбидных фаз. Оставшиеся после кристаллизации карбиды молибдена Mo₂C при отжиге практически полностью поглощаются карбидами ZrC, очищая молибденовую матрицу. Наблюдаемый послойный рост коррелирует с гранной формой ведущей кристаллизацию карбидной фазой. Данное явление наблюдается при расстоянии между фазами в несколько микрометров, что характерно для исследованных гетерофазных структур. Полученные данные по очистке матричной металлической составляющей коррелируют с результатами измерений ее параметра решетки. При наличии в карбидной системе активного раскислителя ZrC в молибденовой матрице можно в известной мере управлять содержанием кислорода в расплаве и полностью исключить вредное влияние карбидов основного металла, образующего сетку по границам колоний эвтектического сплава при избытке чистого (несвязанного) углерода.

Как видно из таблицы, в результате термообработки квазибинарной композиции Mo-ZrC молибденовая матрица имела максимальную чистоту по углероду ~10⁻⁴ мас.%, что соответствует лучшим результатам очистки монокристаллов молибдена [1].

Во всех случаях посткристаллизационной термообработки (старения) гетерофазных карбидных систем в результате “наращивания” базовой карбидной фазы происходило увеличение ее объемной доли ~ 1,35...2,1 об.%.

Механические испытания гетерофазных систем сплавов с регулярной структурой показали, что посткристаллизационный отжиг, приводящий к очистке матрицы от углерода и охрупчивающих карбидов, обуславливает рост пластичности на 15...20% по сравнению с данными для неотожженных образцов при сохранении высокой удельной прочности σ_{в/р} сплавов (при T = 2000 К для системы Mo-ZrC σ_{в/р} = 12кМ; Nb-Nb₂C σ_{в/р} ~ 2кМ).

Полученные результаты могут быть использованы для повышения технологической пластичности при сохранении высокого уровня жаропрочности карбидных сплавов на основе металлов IV-VI групп.

ВЫВОДЫ

Высокоградиентная зонная перекристаллизация создает благоприятные условия для очистки от примесей внедрения сплавов непосредственно в процессе приготовления эвтектических композитов. Показано, что на ранних стадиях затвердевания образования неоднородных, конгломератных структур способствует накопление примесей внедрения на поверхности растущих кристаллов, препятствуя пар-

ному росту базовой и ведомой фаз эвтектических сплавов. Контролируемое повышение статического температурного градиента в процессе зонной перекристаллизации тугоплавких металлов обеспечивает получение регулярных структур.

В направленно-закристаллизованных сплавах с регулярной структурой ликвидируются источники локального фазового наклепа (хаотично выпадающие вторые фазы), приводящие к охрупчиванию и последующему растрескиванию литых сплавов. По уровню прочности ЭК с направленной структурой значительно превышают аналогичные величины известных жаропрочных сплавов на основе тугоплавких металлов.

В процессе посткристаллизационной обработки гетерогенных систем значительное повышение чистоты матричной составляющей сопровождается перераспределением фаз. В квазикристаллической системе Mo-ZrC оставшиеся после кристаллизации охрупчивающие карбиды Mo₂C при отжиге практически полностью поглощаются карбидами циркония, эффективно очищая молибденовую матрицу, что соответствует лучшим результатам комплексной очистки металлов V и VI групп.

Полученные результаты могут быть использованы для повышения технологической пластичности жаропрочных гетерофазных систем сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Г.Девярых, Г.С.Бурханов. *Высокочистые тугоплавкие редкие металлы*. М.: «Наука», 1993, 223 с.
2. *Прогресивні матеріали і технології*. К.: «Академперіодика», 2003, т.2, 663 с.
3. V.M.Azhazha, N.A.Azarenkov, V.E.Semenenko, V.V.Podsolkova. Microstructure and hardness of natural composite // *Proc. "Modern materials science: achievement and problems"*. September 26-30, Kiev, p.15-17.
4. R.C.Holden, R.J.Jaffee. Studies of molybdenum, tantalum, tungsten and chromium-base alloys with improved ductility // *Battelle Met. Inst.* Oxford: Pergamon Press. 2003, p.1837-1849.
5. A.M.Fillippi. *Development and properties of molybdenum base alloys. The metal molybdenum*. Ohio:Am. Soc. Metal. 2005, p.281-329.
6. В.Ф.Лоскутов, В.Г.Хижняк. Диффузионные карбидные покрытия // *Металлофизика и новые технологии*. 2002, т.24, №9.
7. В.Е.Семененко, А.С.Посухов, Н.Н.Пилипенко. Высокопрочные и износостойкие эвтектические композиты // *Сверхтвердые материалы*. 2006, № 5, с.60-65.
8. S.Drawin, P.Petit, D.Boivin. Microstructural properties of Nb-Si alloys investigated using EBSD at large and small-scale metallurgical and materials translating // *A Physical Metallurgy and Material Science*. 2005, v.36, p.497-505.
9. Y.Narada, K.Haranj, Y.Waku. Ultra-high temperature compressive creep-behavior of an in-situ Al203 single crystal YAG eutectic composite // *J. of European ceramic society*. 2004, v.24, iss.8, p.2215-2222.
10. В.Е.Семененко, Н.Н.Пилипенко. Морфология карбидных фаз в эвтектических сплавах, полученных направленной кристаллизацией // *ВАНТ. Серия: "Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники"*, 2003, № 5, с. 117-121.
11. Н.А.Азаренков, В.Е.Семененко, С.В.Литовченко. *Фазовые равновесия и диаграммы состояния*. Часть I. Харьков: ХНУ, 2006, 100 с.
12. В.Kotur, E.Gratz. *Handbook on the physics and chemistry rare earth*. Amsterdam: Elsevier science, 1999, 420 p.
13. Л.С.Глазунов, А.В.Зац, В.Я.Колот и др. Установка для ядерно-физических методов анализа // *Збірник наукових праць «Діагностичні прилади»*. Харків: ХДУРЕ, 1998, с.443-444.

ОСОБЛИВОСТІ ЗОННОЇ ПЕРЕКРИСТАЛІЗАЦІЇ СПЛАВІВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ ВУГЛЕЦЮ

В.Є. Семененко, М.М. Пилипенко

Розглянуто механізми рафінування матричної складової квазіевтектичних сплавів молибдену, ніобію і танталу з високим вмістом фази карбиду. Представлено дані очищення від домішок втиснення монокристалічної матриці евтектичних композитів в період посткристалізації.

FEATURES OF ZONE RECRYSTALLIZATIONS OF REFRACTORY METALS ALLOYS WITH HIGH CONTENT OF CARBON

V.E. Semenenko, M.M. Pylypenko

The mechanisms of refining of matrix constituent of quasiaeutectics alloys of molybdenum, niobium and tantalum with high content of carbide phase are considered. The data of refining from interstitial impurities of monocrystalline matrix of eutectic composites in a post-crystallization period are presented.