

## МОРФОЛОГИЯ КАРБИДНЫХ ФАЗ В ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВАХ, ПОЛУЧЕННЫХ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

*В.Е.Семененко, Н.Н.Пилипенко\**

*Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина, г. Харьков, Украина;  
\*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков, Украина, azhazha@kipt.kharkov.ua*

Рассмотрены морфологические переходы в тугоплавких эвтектиках с высокой объемной долей (20...48 %) карбидных фаз. Установлено, что изменение морфологии выпадений карбидов в сплавах с пространственно-однородной структурой происходило при заданном объемном соотношении фаз, неизменном кристаллографическом направлении роста. Обсуждена взаимосвязь морфологии и структурной стабильности высокотемпературных материалов с контролируемой структурой.

Дальнейшее повышение рабочей температуры современных конструкционных материалов, например, лопаток ГТД, а следовательно, КПД двигателей, возможно при создании жаропрочных эвтектических композитов на основе тугоплавких металлов (Mo, Nb, Ta, W), упрочненных высокопрочными волокнами (или пластинами) фаз внедрения (например, карбидов, объемная доля которых в таких сплавах высока ~ 20...48 %). При температурах выше 1500 К тугоплавкие карбиды стабильнее окислов и нитридов, что обуславливает эффективность карбидного высокотемпературного упрочнения [1, 2]. В литературе имеются данные о фазовых равновесиях в системах «тугоплавкий металл – фаза внедрения», из которых следует наличие в них эвтектических реакций, однако процессы структурообразования в них при направленной кристаллизации изучены недостаточно [2 - 4]. Технология направленной кристаллизации (НК) развила особый интерес к эвтектикам, позволяя в достаточно широких пределах управлять их структурой, создавая варианты композиционных материалов.

Рассматриваемые в данной работе эвтектические сплавы «металл (Ta, Nb, Mo) – фаза внедрения (карбид)» характеризуются резко отличающимися теплофизическими характеристиками, относятся к ограниченно-неограниченному эвтектическим системам. Морфологический анализ подобных систем с учетом микроскопической картины формирования в них регулярных структур является одним из главных объектов дискуссии в современной теории сплавов [2]. Весьма ограничены экспериментальные данные о начальной стадии формирования пакета эвтектических фаз. Согласно [5, 6] регулярность структуры определяется не только формами роста, но и механизмом влияния контакта фаз на их рост. Установлено, что эвтектическая фаза, склонная к ограничению, в зависимости от условий кристаллизации, может расти и неограниченно. В ряде случаев ограниченно-неограниченных систем после того, как у фронта кри-

сталлизации образуется пограничный слой, ограниченная фаза может формировать эвтектические ячейки [3]. Следовательно, морфология структуры эвтектик, имеющих фазы, склонные к ограничению во время роста, должна зависеть от условий кристаллизации. Действительно, при кооперативном росте кристаллов возможны значительные переохлаждения на фронте кристаллизации и, следовательно, формы роста, обусловленные кинетической шероховатостью. Если одна или обе фазы являются анизотропными, то из-за размерного эффекта при взаимном ограничивающем влиянии друг на друга могут образовываться не гранные, а округлые формы роста, что приводит к образованию регулярной структуры. Таким образом, для предсказания эвтектической структуры следует учитывать не только равновесную форму кристаллов, но и знать, каковы формы роста свободно растущих кристаллов при условиях близких к тем, которые реализуются при кооперативном росте. Поскольку на фазовой границе при затвердевании эвтектических сплавов образуются два смежных кристалла существенно отличающегося состава, форма диффузионного поля перед фазовой границей сложнее, чем при однофазном превращении [7,8].

В целом, природа различий в форме роста фаз, ее взаимосвязи с образующимися при затвердевании сплава структурами в настоящее время недостаточна ясна. Так, в эвтектиках на базе гексагональных карбидов  $Me_3C_2$  и  $Me_2C$  колонии имеют в разных сечениях сотовые и скелетные структуры, т.е. предполагаемое разделение эвтектических колоний довольно условно [2]. В то же время большое морфологическое разнообразие эвтектик с различными карбидами позволяет считать этот вид сплавов перспективным для разработки материалов со специальными свойствами.

Целью данной работы является выяснение влияния условий кристаллизации на морфологию и стабильность структуры сплавов эвтектического состава.

ва (Mo-ZrC, Ta(Nb)-Ta(Nb)<sub>2</sub>C, Mo-Mo<sub>2</sub>C), содержащих ограничивающиеся фазы.

Исследуемые сплавы характеризуются высокой активностью и тугоплавкостью, направленная кристаллизация осуществлялась в высоком вакууме (лучше 10<sup>-4</sup> Па) модифицированным методом электронно-лучевой зонной перекристаллизации (скорость кристаллизации составляла R ≅ 10...350 мм/ч, температурный градиент в жидкости у фронта кристаллизации G = 350...650 К/см). Основная задача направленной кристаллизации сводится к созданию макроскопического плоского фронта кристаллизации при затвердевании сплавов путем создания высокого статического градиента температуры G на протяжении всего процесса кристаллизации. Использовалась кольцевая развертка электронного пучка, обеспечивающая эффективную передачу тепла от электронного луча к расплавленному участку слитка. Структура сплавов, полученных в различных условиях направленной кристаллизации, исследовалась металло-, рентгено- и электронно-микроскопическими методами.

Из полученных данных по образованию и росту зародышей эвтектической кристаллизации (зерна) следует, что для формирования направленных квазиэвтектических структур необходимо вести процесс так, чтобы ведущая кристаллизацию карбидная фаза всегда имела преимущество в скорости роста, а рост ответвлений на базовом кристалле становился ориентированным вдоль оси образца. При этом в случае направленной кристаллизации базовые карбидные кристаллы возникают лишь в начальный момент времени и в дальнейшем растут перпендикулярно фронту кристаллизации. Градиент температуры G определяет общую долю фронта кристаллизации, перемещающегося в направлении роста, что согласуется с соотношением  $\lambda \cong \alpha (G \cdot R)^{-n}$ , где  $\lambda$  – дисперсность микроструктуры, коэффициент  $\alpha$  пропорционален интервалу кристаллизации, n может изменяться в пределах 0,3...0,5.

При создании эвтектических сплавов с контролируемой структурой в качестве исходных матричных материалов использовались тантал, ниобий и молибден технической чистоты, а графит – спектральной чистоты. Установлено, что даже на ранних стадиях затвердевания образованию конгломератных структур способствует наличие примесей, накопление которых у растущих кристаллов препятствует подкладочному зарождению и дальнейшему совместному (парному) росту фаз эвтектики. Согласно анализу длинномерных кристаллов (> 200 мм), полученных НК, ответственными за концентрационное переохлаждение, обуславливающее искривление профиля фронта кристаллизации, что приводило к созданию колонийной структуры слитка, являются примеси с малым коэффициентом распределения (K) (в ниобии и тантале – это углерод, азот и кислород). Например, в ниобии –  $K_{C \rightarrow Nb} = 0,54$ ,  $K_{N_2 \rightarrow Nb} = 0,21$ ,  $K_{O_2 \rightarrow Nb} = 0,8$  (аналогично в тантале). Экспериментально установлено, что критическое содержание

этих примесей, ответственных за концентрационное переохлаждение, составляет ~ 10<sup>-1</sup>...10<sup>-2</sup> мас.% в зависимости от величины создаваемого в расплаве градиента температуры G. В процессе направленной кристаллизации систем Me-C, где Me – Ta, Nb, Mo, в глубоком вакууме ≤ 10<sup>-4</sup> Па происходила очистка Me от примесей путем испарения легколетучих примесей и зонного рафинирования. В итоге содержание основных металлических и газовых примесей после первых двух-трех проходов зоны, достаточных для образования регулярных структур, стабилизируется (металлических – менее 2·10<sup>-3</sup> мас.%) и при дальнейшем увеличении числа проходов существенно не изменяется. Снижение давления в рабочей камере (< 10<sup>-4</sup> Па) приводило к более глубокой очистке слитка от кислорода, азота (меньше 10<sup>-3</sup> мас.%) и углерода (~ 3·10<sup>-3</sup> мас.%). В работе [9] указывается, что протекание реакции в жидком расплаве с образованием карбидов начинается лишь после практически полного удаления кислорода из металла. В сплавах эвтектического типа структура формируется еще в жидком состоянии, она существенно изменяется лишь при изменении температуры.

Данные электронно-микроскопических исследований кристаллов твердого раствора молибдена с 0,02 мас.% C показывают, что образование ориентированных выделений карбида молибдена  $\langle 100 \rangle_{Mo_2C}$

$\parallel \langle 110 \rangle_{Mo}$  происходит лишь в местах с повышенной концентрацией углерода. Из-за присутствия крупной частицы дикарида (в посткристаллизационный период) вокруг нее образуются дислокации и призматические петли, определяющие плоскость интенсивного роста выделений.

До настоящего времени нет полной теории кристаллизации эвтектических сплавов, объясняющей образование различных морфологических структур эвтектик [4]. Рассматриваемые в данной работе гетерофазные системы характеризуются значительным изменением объемных долей карбидной фазы (20...48 об.%). Проведенный анализ структуры слитков НК сплавов показывает, что морфология фаз находится в функциональной зависимости от форм роста первичных кристаллов [3]. Экспериментально установлено, что в системе Mo-Mo<sub>2</sub>C карбидный каркас пластинчатой эвтектики – пакет расходящихся из одного центра. Установлено, что при росте появление выступов на базовом кристалле карбида фиксируется прорастанием между выступами ответвлений ведомой кристаллической фазы. Дендрит ведомой фазы как бы декорирует развитие микрорельефа на поверхности карбида, таким образом наследуя его совершенство структуры. В квазикристаллическом сплаве Mo-20...22 об.% ZrC при изменении скорости роста R = 20...80 мм/ч сохраняется пластинчатостержневая микроструктура, не претерпевая морфологического перехода к чисто стержневой структуре (рис.1). При R > 100 мм/ч преобладает волокнистая структура с сохранением отдельных участков пластинчатых выделений. Ориентационная связь между фазами – направление роста (НР)  $\parallel \langle 110 \rangle_{Mo}$   $\parallel$

$\langle 110 \rangle_{ZrC}$  и поверхность раздела (ПР)  $\parallel \parallel (110)_{Mo}$  |  
 $\parallel (110)_{ZrC}$  – остаются неизменными.

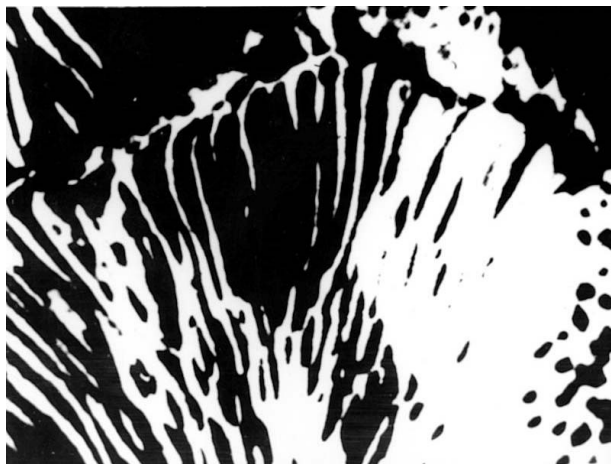
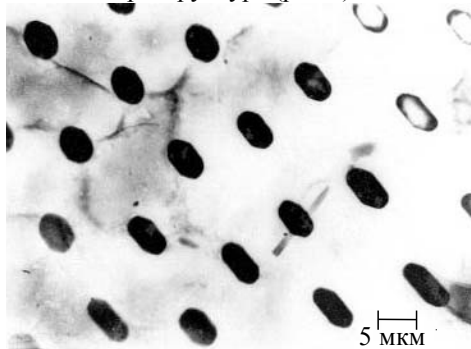


Рис.1. Микроструктура эвтектического сплава Mo-ZrC,  $R = 50$  мм/ч,  $G = 500$  К/см, РЭМ, ув.2500

Известно, что одним из условий образования пластинчатой или стержневой эвтектики является незначительная разница в удельных объемах составляющих ее фаз. Сдвиг эвтектической точки ближе к составу одной из твердых фаз, а также высокая анизотропия роста способствуют формированию стержневой структуры эвтектики. В системах Nb-C и Ta-C объемная доля карбидной фазы близка к критическому значению  $1/\pi$  (~ 32 об.%). Для эвтектических сплавов Nb-Nb<sub>2</sub>C и Ta-Ta<sub>2</sub>C при малых скоростях роста ( $R < 20$  мм/ч) наблюдалась смешанная структура (пластины и призматические стержни карбидов), при более высоких скоростях наблюдалась волокнистая микроструктура (рис.2).



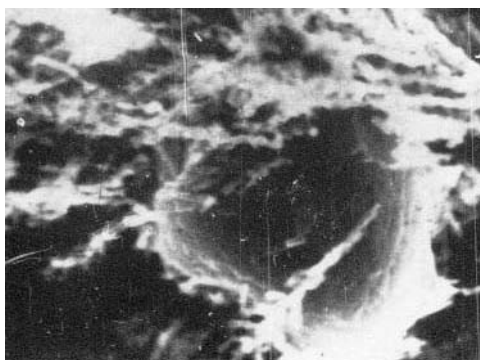
а



в

С увеличением скорости роста  $R$ , у фронта кристаллизации растет переохлаждение ( $\Delta T \sim R^{1/2}$ ), приводя в конечном итоге к неоднородной колонийной структуре. Нарушение плоской формы фронта кристаллизации, приводящее к формированию ячеистых и дендритных структур (морфологической неустойчивости) наблюдалось во всех изучаемых карбидных эвтектиках при высоких  $R$  ( $G = G_{кр} \sim 350 \dots 400$  К/см). Переход от направленной структуры к структуре в виде колоний сопровождается трансформацией микроструктуры эвтектики. Наглядный пример последнему явлению – переход от пластинчатой к волокнистой структуре у границы колонии.

При этом морфологический переход обусловлен увеличением суммарной энергии межфазных границ при искривлении карбидных фаз по новым низкоиндексным плоскостям, а также потерей устойчивости плоских торцов эвтектического пакета фаз. С ростом  $R$  менее стабильным становится рост пластин и интенсивней происходит их ветвление – образуются волокнистые кристаллы карбидов. Аналогично влиянию  $R$  повышение градиента от  $G_{кр}$  до  $500 \dots 800$  К/см ускоряет переход от пластинчатой к волокнистой микроструктурам. Наблюдалось характерное явление (система Ta-C) – использование исходных «грязных» технической чистоты тантала с последующей кристаллизацией  $R < 20$  мм/ч ( $G < G_{кр}$ ) после одного прохода зоны приводило к чешуйчатой форме карбидов тантала, тогда как с ростом  $G > G_{кр}$  карбиды тантала приобретали волокнистую форму. Заметим, что появление структуры с пластинками в виде чешуек совпадают с началом множественного двойникования ограниченной карбидной фазы Ta<sub>2</sub>C.



б

Рис.2. Однородная (регулярная) микроструктура эвтектических сплавов:  
 а – Nb-Nb<sub>2</sub>C, продольное сечение,  $R = 120$  мм/ч ; б – Ta-Ta<sub>2</sub>C, поперечное сечение,  $R = 15$  мм/ч,  $G = 300$  К/см, ув.10000; в – Ta-Ta<sub>2</sub>C, поперечное сечение,  $R = 200$  мм/ч, ув.6500

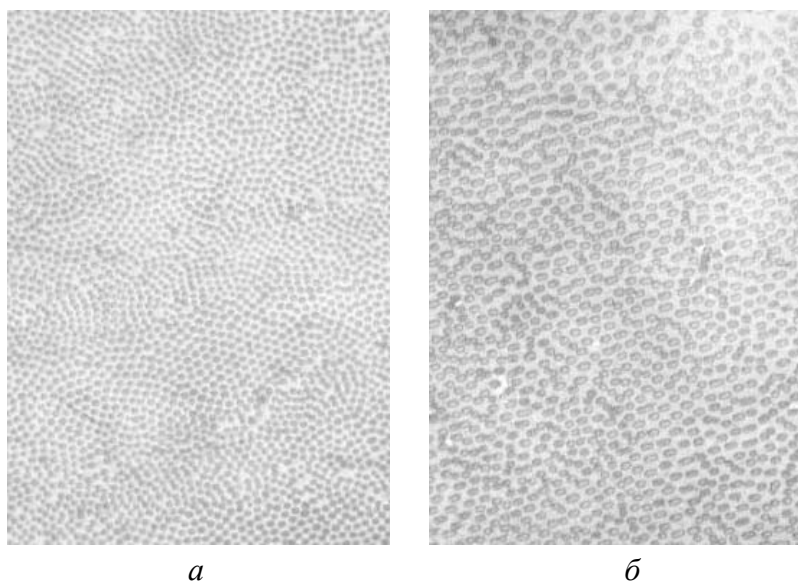


Рис.3. Микроструктура системы Nb-Nb<sub>2</sub>C продольное сечение, ув.750: а - исходная структура, R = 200 мм/ч, G = 500 К/см; б - после отжига при 2050°C в течение 200 ч

Экспериментально установлено, что в процессе зонной перекристаллизации слитков сплавов с очень большими температурными градиентами ( $G \sim 650 \dots 750 \text{ К/см} \gg G_{кр}$ ) в зоне расплава возможны колебания температуры на фронте кристаллизации и, следовательно, периодические изменения линейной скорости кристаллизации. Последнее приводит к ветвлению фаз при сохранении преимущественного роста карбидной фазы.

В целом, изменение формы выпадений в НК эвтектических сплавах определяется: а) содержанием примесей; б) скоростью кристаллизации R и градиентом температуры G; в) относительными объемными долями фаз, анизотропией поверхностной энергии; г) ростом в определенном направлении в результате макроскопического искривления поверхности раздела.

Анализ полученных данных свидетельствует, что нарушение направленной структуры при изотермическом отжиге (предплавильные температуры) происходило в результате двумерного роста пластин (волокон) и миграции структурных дефектов, наблюдаемых при скоростях  $R > 300 \text{ мм/ч}$  – для системы Nb(Ta)-C и  $R > 80 \text{ мм/ч}$  – для Mo-C и Mo-ZrC. Отжиг волокнистой структуры Nb-C заэвтектического состава ( $\sim 12 \text{ ат.}\% \text{C}$ ) сопровождается некоторой коалесценцией, но структурная однородность при этом сохраняется (рис.3). Обнаружено, что в системе Mo-ZrC на участках с чисто пластинчатой структурой коагуляция наблюдалась (при прочих равных условиях) при значительно более высоких температурах ( $\geq 0,92 T_{пл}$ ), чем в системе Mo-Mo<sub>2</sub>C, что, вероятно, обусловлено более высокой термодинамической стабильностью карбида циркония. Кроме того, характер миграции структурных дефектов в

пластинчатых и волокнистых композициях отличается, что обусловлено различной особенностью образования межфазной поверхности в них и соответственно, самой морфологией карбидов. По данным металлографического анализа в регулярной пластинчато-стержневой композиции Mo-ZrC высокотемпературному огрублению в первую очередь подвергались участки с волокнистой структурой. Немаловажную роль играет, вероятно, более высокая величина межфазной поверхности волокон:  $S_{пл} = 0,25 S_{вол}$  [4].

## ВЫВОДЫ

1. В тугоплавких эвтектических сплавах зарождающей и лидирующей фазой, определяющей морфологию эвтектического сплава, является карбидная фаза.
2. В процессе роста двухфазного бикарбида наблюдалось декорирование ведомой металлической фазой поверхности базового кристалла карбида. Характер ветвления ведущей кристаллизацию фазы в значительной мере определяется направлением роста, что обуславливает морфологию эвтектического зерна (колонии).
3. Изменение морфологии карбидов в сплавах с регулярной структурой происходило при заданном соотношении фаз, неизменном кристаллографическом направлении роста, т.е. реализовывался так называемый «псевдопереход» [6]. Причиной такого перехода является увеличение вероятности ветвления карбидной фазы при реализации вышеуказанных условий.

Структурная стабильность рассматриваемых материалов определяется формой и характером расположения фазовых составляющих сплавов.

Авторы признательны кандидату физ.-мат. наук Тихоновскому М.А. за полезные замечания и дискуссию.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A.Jonson et al. Creep behavior of advanced materials for the 21<sup>st</sup> century // *Symposium on creep behavior advanced materials*. San Diego, CA. March 5-10, 2001, p.68-84.
2. Ю.Н.Таран-Жовнир. Строеие эвтектик и создание новых сплавов эвтектического типа // *Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя*. Київ: "Наукова думка", 1998, с.178-180.
3. В.М.Ажажа, В.Е.Семененко, П.Н.Вьюгов. Зарождение и рост бимонокристаллических структур in situ композитах на основе тугоплавких активных металлов // 9-й Международный симпозиум «Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы», Харьков: ННЦ ХФТИ, 21-26 апреля 2003 г.
4. Karma Aline. Morphological stability lamellar eutectic // *Met. and Mater. Trans. A*. 1996. v.27, № 3, p.635-656.
5. J.Bornier, R.Birochel. Reological behavior of lamellar eutectic Al-Al<sub>2</sub>Cu elaborated by conduction heating // *Cryst. Res and Techn.* 2000, v.32, № 9, p.899-908.
6. В.Е.Семененко, Г.П.Ковтун. Влияние прокатки на устойчивость композиционной микроструктуры сплавов эвтектического типа // *ВАНТ. Серия: «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники» (12)*. 2002, № 1, с.148-150.
7. О.М.Варабаш, Ю.В.Милман, I.V.Voskoboynik et al. Structure and physical-mechanical properties of gradient eutectic materials Al-Mg<sub>2</sub>Si(Ge) // *Funct. Materials*. 2001, v.8, № 1, с.159-161.
8. Н.К.Засимчук. Физические условия достижения оптимальной структуры монокристаллов разбавленных металлических сплавов, выращиваемых из расплава // *МфунТТ*. 2001, v.23, № 3, с.293-296.
9. В.М.Ажажа, В.А.Еленский, З.Г.Карлина, Н.Н.Пилипенко. Особенности микроструктуры монокристаллов рения и тантала при выращивании их зонной перекристаллизацией // *ВАНТ. Серия: "Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники" (11)*. 2000, № 5, с.12-18.

## МОРФОЛОГІЯ КАРБІДНИХ ФАЗ В ЕВТЕКТИЧНИХ СПЛАВАХ, ОТРИМАНИХ НАПРАВЛЕНОЮ КРИСТАЛІЗАЦІЄЮ

*В.Е.Семененко, М.М.Пилипенко\**

*Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна, м. Харків, Україна;  
\*Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»,  
м. Харків, Україна, azhazha@kipt.kharkov.ua*

Розглянуто морфологічні переходи у тугоплавких евтектиках з високою об'ємною часткою (20...48 %) карбідних фаз. Встановлено, що зміна морфології карбідів у сплавах с просторово-однорідною структурою відбувалось при заданому об'ємному співвідношенню фаз, незмінному кристаллографічному напрямку росту. З'ясовано взаємозв'язок морфології та структурної стабільності високотемпературних матеріалів із контрольованою структурою.

## THE MORPHOLOGY OF CARBIDE PHASES IN EUTECTIC ALLOYS CREATED BY UNIDIRECTIONAL SOLIDIFICATION

*V.E.Semenenko, M.M.Pylypenko\**

- Kharkov National University, Kharkov, Ukraine*
- *National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology",*
  - *Kharkov, Ukraine, e-mail: azhazha@kipt.kharkov.ua*

The morphological transition in refractory eutectic alloys contented carbide ~ 20...48 vol.% are examined. The change of morphology carbides in alloys with regular structure observed in given volume part of phases, by constant

crystallographic direction of growth. The correlation of morphological and structure stability of high temperature materials with controlled structure were discussed.