

ДИСЛОКАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЕСТЕСТВЕННЫХ МИКРОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.Е. Семенов, Н.Н. Пилипенко, В.А. Позняков*

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Харьков, Украина;*

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

Исследована взаимосвязь между дислокационной структурой тугоплавких эвтектических микрокомпози- тов с ростовыми, релаксационными процессами. Определена дислокационная структура межфазных границ и тугоплавкой матричной составляющей. Обсуждается влияние этих процессов на эксплуатационные харак- теристики жаропрочных материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение эксплуатационных характеристик из- делий из жаропрочных сплавов, обусловленное их структурой, необходимо для элементов конструкций ядерных реакторов, аэрокосмической техники, высо- котемпературного штампового оборудования и изно- стойких покрытий. Современные конструкционные материалы – гетерофазные, состоящие из интерме- таллидов γ' -фазы типа $Ni_3(Ti,Al)$, боридов, карбидов MeC , $Me_{23}C$, карбоборидов и карбидонитридов [1-3]. Практически все монокристаллы жаропрочных спла- вов имеют ячеисто-дендритную структуру, которая зачастую сформирована ветвями одного дендрита, развивающуюся от затравки. Этот дендрит пронизы- вает весь кристалл множеством ветвей различных порядков (от первого до третьего), что ухудшает экс- плуатационные свойства таких материалов [4]. Важной задачей является устранение поперечных границ зерен, создание однородной структуры слит- ка. Исключительное морфологическое разнообразие карбидных эвтектик - важной структурной состав- ляющей большинства жаропрочных материалов, покрытий на их основе, их сложная архитектура, послужила причиной возникновения многих, зачас- тую противоречивых схем возникновения в них ре- гулярных структур [2,5]. Условия композитной тех- нологии с особой настоятельностью требуют реше- ния задач о формах сопряженного роста фаз. До на- стоящего времени не получено надежных экспери- ментальных данных, демонстрирующих микрокар- тину такой кристаллизации, при которой вторая фа- за эвтектики в виде сфероидов или других compac- тных частиц возникает в результате множественного повторения актов зарождения на фронте или перед фронтом кристаллизации матричной фазы. Теорети- чески это вполне объяснимо с учетом того факта, что любая тонко дифференцированная, т.е. типично эвтектическая структура, имеющая регулярное или нерегулярное строение, возникает в ходе роста бик- ристаллических эвтектических колоний [6].

Дальнейшее повышение структурной стабильно- сти, а следовательно, жаропрочности эвтектических микрокомпози- тов (ЭК), дисперсность которых по- рядка микрометра, возможно при изучении внут- ренних физических процессов, протекающих как в матричной и упрочняющих фазах, так и на межфаз-

ных границах непосредственно в процессе затверде- вания, в посткристаллизационный период. Протя- женные межфазные границы ЭК, достигающие $\sim 10^4$ cm^2/cm^3 , различная дисперсность микроструктуры ЭК при одинаковой объемной доле армирующей фазы, релаксационные процессы, дефекты структу- ры, субструктурное упрочнение матрицы при де- формировании, анизотропия свойств обуславливают специфику их поведения [4,5]. Обладая минималь- ной температурой плавления (по сравнению с ис- ходными компонентами), ЭК имеют максимальную жаропрочность, что характерно и для квазиэвтекти- ческих систем тугоплавких металл-фаза внедрения [5,7]. Концентрация атомов внедрения C_x связана с энергией диссоциации ΔH соединения $Me-X$ выра- жением $C_x = \exp(-\Delta H_{MeX} / RT)$, т.е. чем выше энергия диссоциации, тем меньше растворимость частиц и выше жаропрочность [8]. При температурах выше 1800...2000 К тугоплавкие карбиды стабильнее окислов и нитридов, обуславливают эффективное карбидного высокотемпературного упрочнения. Важным фактором, определяющим свойства высоко- прочных материалов наряду со строением, является объемная доля упрочняющих фаз, которая в системах металл-фаза внедрения возрастает в последователь- ности: окислы, нитриды, карбиды, бориды.

В данной работе исследованы тугоплавкие кар- бидные системы, объемная доля карбидов составляет 20...21 % для $Mo-ZrC$, ~ 30 % для $Ta-Ta_2C$ и ~ 45 % для $Mo-Mo_2C$. Жаропрочность материала и проте- кающие в нем диффузионные процессы – взаимосвя- занные явления. Особое значение имеет структура межфазных границ, которая определяет распределе- ние и концентрацию напряжений в микрокомпози- тах, передачу усилий от одной фазы к другой, является очагом разрушения или стабильности конструкци- онного материала [5-7].

Целью данной работы является изучение дисло- кационной структуры межфазных границ и матрич- ной составляющей эвтектических микрокомпози- тов $Me-X$, где Me - Mo, Nb, Ta, Zr, Ni ; X – карбиды соот- ветствующих металлов, которая до настоящего вре- мени исследована, в основном, в легкоплавких сис- темах и монокристаллах тугоплавких металлов с ма- лым содержанием примесей [9,10].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы с регулярной структурой получены методом высокоградиентной зонной перекристаллизации [5]. Для формирования направленных структур поддерживался высокий статический градиент температуры G (450...600 К/см) на протяжении всего процесса кристаллизации. При этом ведущая карбидная фаза (Ta_2C , Ni_2C , ZrC) имела преимущество в скорости роста, а рост ответвлений на базовом кристалле становился ориентированным (рис. 1 и 2).



Рис. 1. Ветвление базового кристалла, ув. 25000

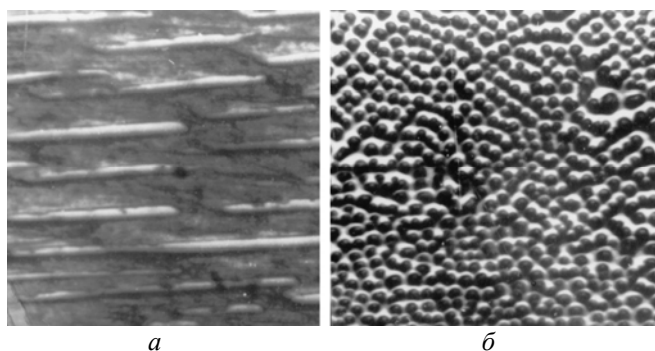


Рис. 2. Регулярная структура Ta , Ta_2C в продольном (а) и поперечном (б) сечении, $R=250$ мм/ч, ув. 550

Дисперсность микроструктуры подчинялась закономерности $\lambda = A \cdot R^n$ ($R = (0,5...6,55) \cdot 10^{-5}$ м/с, $n = 0,4$). Металлографические исследования, в том числе стереомикроскопический анализ, проводили на микроскопе МИМ-8М. Рентгеноструктурный анализ (ДРОН-4М) проводили в два этапа: идентификация образцов (качественный анализ) и определение относительного содержания фазы (количественный анализ). Применение метода отражения лучей, позволяющего охватить большую площадь исследуемого образца по сравнению с применяемыми в данной работе методами ПЭМ (электронной дифракции УЭМВ-100 К), дает больший разброс данных, например ориентаций, вызванных наличием субгранниц и т.п. Поэтому в ряде случаев использовали комплексные методы анализа.

Дислокационную структуру изучали на тонких фольгах методом трансмиссионной электронной микроскопии. Для выявления оптимальных параметров препарирования образцов для ПЭМ в процессе экспериментов сравнивали структуру и плот-

ность дислокации при переменной толщине фольги (до самого края отверстия в фольге), составляли определяемую плотность дислокации в «чистой» матричной фазе с участками, где наблюдалось естественное закрепление дислокаций, например сегрегациями углерода (системы Мо-С, Мо-Зг-С). Таким образом, исследовались участки, в которых не наблюдались «утечки» дислокаций. Плотность линейных дислокаций, выявляемая прямым наблюдением субструктуры по светлопольному изображению, определялась обычными методами количественной металлографии по числу точек выхода на поверхность или по суммарной длине ΣL в объеме (методом секущих) из соотношения: $\rho_D = \frac{2\alpha \cdot N_d \cdot M}{t \cdot L}$, где M - увеличение; N_d - количество пересечений с дислокациями случайных линий длиной L ; t - толщина фольги; α - фактор коррекции для дислокаций, находящихся вне контраста. При измерении суммарной длины учитывали толщину фольги, которая определялась по полосам экстинкции (погасания из-за интерференции многократно отраженных лучей). При наличии в структуре дислокационных петель оценивалось их количество на компараторе, строилась гистограмма их распределения по размерам.

Проведена оценка, согласно которой с учетом флуктуаций дислокаций в кадре измерение, например $\rho_D \sim 3 \cdot 10^9$ см⁻² с точностью 10%, требует анализа не менее 20 кадров площадью $F \approx 10$ мкм². РЭМ использовалась для выявления структурных изменений эвтектических фаз в процессе ТМО-образцов, когда травлением частично (до 20...30 мкм) удалена матрица.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Установлено, что при эвтектической кристаллизации достижение когерентности на межфазной границе затруднено в связи с большой энергией деформации матричной (металлической) фазы. Несоответствие решеток двух фаз при контролируемом затвердевании эвтектик компенсируется образованием межфазных дислокаций.

Как следует из металлографического и электронно-микроскопического анализов микрокомпозитов, закристаллизованных с различными скоростями, в ряде случаев граница карбида не может быть аппроксимирована прямой, т. е. граница раздела не является одной плоскостью. В таких случаях по результатам микродифракционного анализа определялась группа плоскостей, взаимопараллельных в обеих фазах и реализующихся при известной взаимной кристаллографической ориентации фаз, плоскости сопряжения содержались в одной группе.

Установлено, что для эвтектической системы Мо-С в результате конкурентного роста зерен (*colonies*) на стадии установившегося роста оптимальное расположение фаз соответствует ориентациям $\langle 110 \rangle_{Mo} \parallel \langle 100 \rangle_{Mo_2C}$ и $\langle 120 \rangle_{Mo} \parallel \langle 123 \rangle_{Mo_2C}$. Сопоставление результатов электронно-микроскопических исследований участков установившегося роста ЭК Мо-Мо₂С (рис.3), выросших в различных условиях, показывает, что ориентация базовой карбидной фазы

Mo₂C при переходе к кристаллизации в высоком градиенте температур ($G \geq 450$ K/см) сохраняется, однако изменяется как ориентация, так и плоскости сопряжения ведомой металлической фазы: $\langle 111 \rangle_{Mo} \parallel \langle 100 \rangle_{Mo_2C}$, поверхность раздела $\parallel (101)_{Mo} \parallel (0001)_{Mo_2C}$.

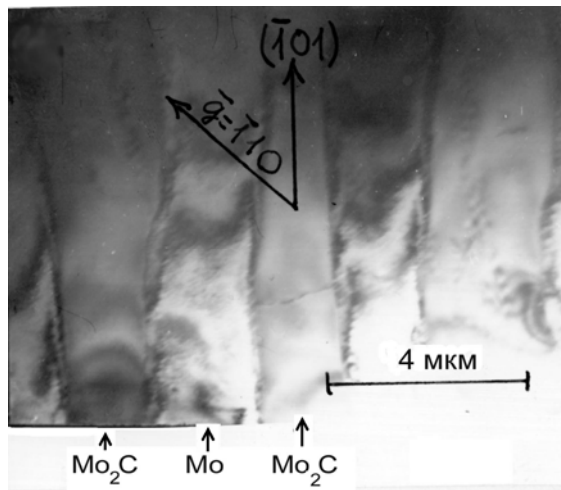


Рис.3. Микроструктура композиции Mo-Mo₂C ($R=2,2 \cdot 10^{-5}$ м/с, $G=450$ K/см)

Результаты аналогичных электронно-микроскопических и рентгеноструктурных исследований показывают, что в направленно-закристаллизованных (НК) системах Mo-ZrC с регулярной структурой устанавливаются ориентационные соотношения: направление роста $\parallel \langle 110 \rangle_{Mo} \parallel \langle 110 \rangle_{ZrC}$. Для ЭК Ta(Nb)-C поверхность раздела $\parallel (110)_{Ta(Nb)} \parallel (001)_{Ta_2C(Nb_2C)}$. Как показывает анализ кристаллогеометрических соотношений в системах с регулярной структурой, лучшим соответствием, т.е. минимальным Δd (Δd - параметр несоответствия решеток фаз), с матрицей обладает ZrC ($\Delta d \approx 4,3\%$), худшим - Mo₂C ($\Delta d \approx 11,7\%$). В микрокомпозитах Ta(Nb)-C с малой величиной Δd получены ориентированные бимонокристаллические структуры в более широком диапазоне скоростей кристаллизации $R = 0,27 \cdot 10^{-4} \dots 8,3 \cdot 10^{-5}$ м/с (см. рис. 2,б.) в сплавах на основе молибдена - только при $R \leq 2,2 \cdot 10^{-5}$ м/с и $G \geq 500$ K/см.

Анализ преимущественных направлений и плоскостей сопряжения фаз Ме-карбид показывает, что дислокационная структура межфазных границ и матрицы определяется ростовыми и релаксационными процессами, а также параметрами кристаллизации (R, G). Определено, что при малых температурных градиентах ($G \geq 400$ K/см) за фронтом кристаллизации в дислокационной структуре преобладают ростовые дислокации. При больших $G \geq 500 \dots 650$ K/см совершенство структуры бипарных сплавов определяется посткристаллизационными процессами. Обнаружено, что дислокации роста берут начало на дислокациях несоответствия, отличаются прямолинейностью и большой протяженностью, сохраняют заданную кристаллографическую ориентировку (рис. 4).

При ростовых механизмах наблюдается зарождение межфазных дислокаций на границе или вбли-

зи нее непосредственно в процессе роста. В начале роста осуществляется частичная релаксация упругих деформаций, и затем возникают дислокации. Поскольку они видны на темнопольных изображениях как в рефлексе матрицы, так и карбида, это означает, что они находятся в плоскости раздела фаз матрица-карбид. Характер контраста между Mo и Mo₂C указывает, что вектор Бюргерса равен $\bar{b} = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$,

для Mo-ZrC - $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ в плоскости $\{111\}$. Для упо-

рядоченных структур межфазные дислокации имели ориентировку, близкую к краевой. Данные ПЭМ-кристаллов твердого раствора молибдена с 0,02 мас.% C показывают, что образование ориентированных выделений $\langle 110 \rangle_{Mo} \parallel \langle 100 \rangle_{Mo_2C}$ происходит

только в местах с повышенной концентрацией углерода. Из-за присутствия крупной частицы дикарида в посткристаллизационный период вокруг нее образуются дислокации (энергия связи атомов углерода с дислокациями довольно высока $\sim 0,7 \dots 0,9$ эВ) [8] и призматические петли, определяющие плоскость интенсивного роста выделений. Возникшие дислокации, в свою очередь, являются центрами зарождения новых карбидных выделений (рис. 5). Установлено, что наблюдаемая на поверхности раздела фаз сетка эпитаксиальных дислокаций распространяется на глубину $\sim 25 \dots 45$ нм.



Рис. 4. Ростовые дислокации

При электронно-микроскопических исследованиях (ПЭМ) тонких фольг по дифракционным условиям контраста дислокации видимы, если $\bar{g} \cdot \bar{b} \neq 0$, где \bar{g} - нормаль к отражающей плоскости, \bar{b} - вектор Бюргерса. Подсчитанная электронно-микроскопическим методом плотность дислокаций ρ_D в металлической матричной фазе, регулярной ЭК, металлкарбид составляет $\sim 10^8$ см⁻² в нитевидных кристаллах карбидов $\sim 10^2$ см⁻². Протяженные нитевидные монокристаллы карбидов ($l/d \sim 1000$, где l - длина, d - диаметр волокна) содержат только дефекты упаковки (ДУ) вычитания или внедрения, ориентированные вдоль направления роста. ДУ обусловлены, вероятно, полиморфными превращениями, происходящими для охлаждения слитка сплава. Других дефектов не обнаружено. Причем их концентрация

существенно уменьшается в условиях стационарного роста. Проводилась корреляция подсчета данных ПЭМ рентгеноструктурным методом, а также металлографически – по ямкам травления дислокаций в монокристаллах тугоплавких металлов (Mo, Ta), полученных электронно-лучевой зонной перекристаллизацией. Так, в монокристаллах молибдена с содержанием 0,02 мас.% С $\rho_D \approx 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (металлографические и электронно-микроскопические данные совпадают). Характерно, что в исследуемых системах при прочих равных условиях (P,G) с минимальным несоответствием $\Delta d \approx 4,3\%$ (Mo-ZrC) плотность дислокаций $\rho_D \leq 10^8 \text{ см}^{-2}$, тогда как в случае $\Delta d \approx 11,7\%$ (Mo-Mo₂C) соответствующая $\rho_D \approx 5,9 \cdot 10^8 \dots 8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ (см. рис. 5 и 6).



Рис. 5. Дислокационная структура Mo с 0,02 мас.% С, ув. 20000



Рис. 6. Межфазные дислокации системы Mo-ZrC, ув. 35000

Следует отметить, что после посткристаллизационного отжига [5] совершенных микрокомпозитов, в результате которого происходила очистка металлической матрицы от углерода, плотность дислокаций уменьшалась $\rho_D \leq 10^7 \text{ см}^{-2}$. Обнаружена взаимосвязь между дефектами структуры эвтектических композитов и дислокационной структурой. Определено, что в местах нарушения правильной формы карбидов наблюдались эпитаксиальные дислокации одного типа: стенки или сетки дислокаций. В целом, спорадические нарушения регулярного роста и соответственно повышение плотности линейных и локальных дефектов эвтектических микрокомпозитов (преимущественное разрастание одной из фаз, консолидация одноименных пластин в одну, сопровождающуюся изменением дисперсности λ композитов) вызывают увеличение плотности дислокаций

до $10^9 \dots 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Во всех случаях при формировании структуры ЭК в местах разветвления эвтектических фаз наблюдалась повышенная плотность дислокаций $\rho_D \geq (1 \dots 8) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

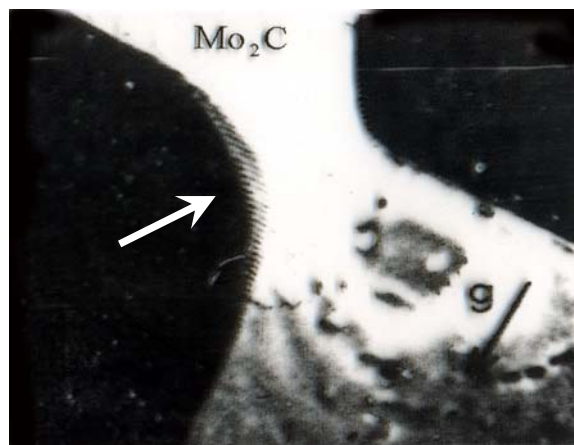


Рис. 7. Система Mo-Mo₂C (стрелкой показаны дислокации)

На рис. 7 показана стенка дислокаций, их распределение на межфазной границе. Такое распределение дислокаций согласуется с моделью решетки совпадающих узлов [6]. Действительно, в системах металл-карбид коэффициенты теплового расширения металлической матрицы и карбидной фазы существенно различаются. В посткристаллизационный период в сплавах, у которых $n = a_{MeC}/a_{Me} \leq 1,25$ (где a_{MeC} и a_{Me} – периоды решеток карбидной и матричной фаз), при охлаждении происходит улучшение структуры границы фаз (ГФ) вследствие перемещения дислокаций с межфазной границы в объем пластичной матрицы. В итоге в матрице наблюдается частичная аннигиляция дислокаций, испущенных границами соседних кристаллов, и выстраивание их в стенки. В системе Ni-NbC перемещение дислокаций с ГФ {100} в матрице может осуществляться путем скольжения в плотноупакованных плоскостях ГЦК-решетки никеля. При скольжении от ГФ {110} дислокаций $\bar{b} = \frac{a}{b} [112]$ происходит образование де-

фектов упаковки. Движение дислокаций $\bar{b} = \frac{a}{3} [111]$

может осуществляться путем диффузии, контролирующей скорость этого процесса [9]. По данным электронно-микроскопических исследований в микрокомпозите Ni-NbC при быстром охлаждении от температуры ликвидуса до комнатной температуры в никелевой матрице возникают напряжения σ_m , вызывающие упругую деформацию карбида ниобия:

$$\sigma_m = \frac{V_b \cdot E_b \cdot E_m \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T}{V_b \cdot E_b + V_m \cdot E_m},$$

где V_m, V_b – объемные доли; E_m, E_b – модули упругости соответственно матрицы и карбидной фазы; $\Delta\alpha$ – коэффициент термического расширения в интервале температур (ΔT), $\Delta\alpha = 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. В результате возникающих напряжений $\sim 2760 \text{ МПа}$ почти половина межфазных дислокаций перемещается в объем матрицы, формируя субзерную структуру, которая оказывает влияние на диффузионную проницаемость

сплава и, следовательно, жаропрочность [5,7]. В целом, существенное влияние на дислокационную структуру матрицы оказывают условия затвердевания слитка в посткристаллизационный период, форма поверхности раздела фаз (плоская, изогнутая), характер ветвления базовой фазы внедрения, степень ориентированности, и, следовательно, совершенства структуры микрокомпозитов. Повышение совершенства структуры микрокомпозитов, достигаемое в условиях высокого статического градиента температур, позволяет получать бимонокристаллические материалы с полукоррелированной межфазной поверхностью раздела и низкой плотностью дислокаций. Последнее позволит их использовать в качестве высокотемпературных жаропрочных материалов, создания жаропрочных износостойких покрытий на их основе штампов высокотемпературного прессового оборудования.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы эвтектические микрокомпозиты, представляющие собой бимонокристаллы - внедренные в термодинамически равных условиях в тугоплавкую металлическую матрицу нитевидные монокристаллы карбидов с малой плотностью дислокаций. Несоответствие решеток двух фаз при контролируемом затвердевании компенсируется образованием межфазных дислокаций.

2. Дислокационная структура межфазных границ и матрицы определяется ростовыми, релаксационными процессами и параметрами кристаллизации. При малых температурных градиентах $G \leq 400$ К/см за фронтом кристаллизации в дислокационной структуре преобладают ростовые дислокации, при более высоких $\sim 500 \dots 650$ К/см совершенство структуры микрокомпозитов определяется послекристаллизационными процессами. Плотность дислокации матричной составляющей $\sim 10^8 \dots 8 \cdot 10^9$ см⁻²

3. Наблюдаемая на полукоррелированной поверхности раздела фаз сетка эпитаксиальных дислокаций распространяется на глубину 25...45 нм. В послекристаллизационный период наблюдаются улучшения структуры границ фаз вследствие перемещения дислокаций с межфазной границей в объем матрицы.

4. Определена корреляция между плотностью дислокаций и дефектами структуры микрокомпозитов. Показано, что в совершенных, регулярных структурах микрокомпозитов уменьшается возмож-

ность миграции межфазных границ, её исчезновение, укрупнение фазовых составляющих, что обуславливает высокую стабильность структуры до предплавильных температур. Бимонокристаллические композиты представляют собой потенциальную основу наиболее жаропрочных и износостойких материалов новой техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Прочность материалов и конструкций* / Ред. В.Т. Трошенко. Киев: «Академперіодика», 2005, с. 574.
2. С.А. Фирстов. Проблемы получения предельного упрочнения в материалах // *Тр. Международной конференции. "Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології" СММТ-2008*. Киев, 2008, с.45-46.
3. V.E. Semenenko, M.M. Pylypenko, A.S. Posukhov. High-strength wear-resistant eutectic composites // *Journal of Superhard Materials*, 2006, v. 28, № 5, p. 57-62.
4. В.М. Ажажа, Г.П. Ковтун, В.Я. Свердлов и др. Микроструктура и свойства монокристаллического сплава НВ-4 // *МФ и НТ*. 2002, т. 24, № 10, с. 1525-1536.
5. В.М. Ажажа, Н.А. Азаренков, В.Е. Семененко, А.В. Кузьмин. Особенности получения и свойства естественных композиционных материалов на основе тугоплавких металлов // *МФ и НТ*. 2008, т.30, №12, с 277-288.
6. С.З. Бокштейн и др. *Автордиографические исследования структуры металлов и сплавов*. М.: «Наука», 1989, с. 395
7. M. Grenosbev et al. Crier and rupture of advanced fiber strength eutectic-composite superalloys // *Proc. International symposium of superalloys*. Pennsylvania, 2008, p. 124-138.
8. G. Fermander et al. Point defect diffusion in superalloys // *PM*. 2007, Germany, p. 191-205.
9. Н.А. Азаренков, В.Е. Семененко, Н.Г. Стервеев, А.С. Посухов. Моделирование диффузионных процессов и экспериментальное определение параметров диффузии с помощью радиоактивных изотопов // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*, 2007, № 2, с. 76-81.
10. Г.С. Бурханов. *Тугоплавкие металлы, сплавы и соединения*. М.: «Наука», 2004, с. 324.

Статья поступила в редакцию 24.09.2009 г.

ДИСЛОКАЦІЙНА СТРУКТУРА ПРИРОДНИХ МІКРОКОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

В.Е. Семененко, М.М. Пилипенко, В.А. Позняков

Досліджено взаємозв'язок між дислокаційною структурою тугоплавких евтектичних мікрокомпозитів та ростовими, релаксаційними процесами. Визначена дислокаційна структура міжфазних меж і тугоплавкої матричної складової. Обговорюється вплив цих процесів на експлуатаційні характеристики жароміцних матеріалів.

DISLOCATION STRUCTURE OF THE NATURAL MICROCOMPOSITION MATERIALS

V.E. Semenenko, M.M. Pylypenko, V.A. Poznyakov

The interrelation between the dislocation structures of refractory eutectic micro-composite with the growth, relaxation processes is investigated. The dislocation structure of phase boundaries and refractory matrix component is determined. The influence of these processes on the operating characteristics of high-temperature and high-strength materials is discussed.