

Д-р техн. наук А. Д. Коваль, д-р техн. наук В. Е. Ольшанецкий  
Национальный технический университет, г. Запорожье

## О КОАЛЕСЦЕНЦИИ ПОГРАНИЧНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ

*Рассмотрено влияние морфологии и линейной плотности пограничных частиц на склонность их к коалесценции и сфероидизации.*

**Ключевые слова:** граница, частицы выделений, линейная плотность, сфероидизация.

### Введение

Как уже неоднократно отмечалось в литературе (см., например, [1, 2]), механические свойства гетерогенных металлических систем в значительной мере определяется морфологией выделений избыточных фаз на границах зерен. Особенно важное значение приобретает форма и характер распределения частиц пограничных фаз в жаропрочных сплавах, т.к. возможность снижения интенсивности процесса межзеренного проскальзывания, осуществления релаксации напряжений в приграничных зонах и локальной миграции граничных участков между частицами выделений (все это весьма существенно для предотвращения образования клиновидных трещин и последующего интеркристаллитного разрушения) прежде всего зависит от того, насколько благоприятны эти морфологические факторы.

Теперь уже общепризнано [3, 4], что с точки зрения предъявляемых практиками требований наиболее желательно иметь на границах зерен прерывистое (цепочечное) распределение частиц избыточной фазы; причем, форма самих частиц в каждой отдельной цепочке должна быть сфероидальной или в какой-то мере приближающейся к ней. Такой характер структурного состояния граничных зон может быть обеспечен путем дробления, сфероидизации и коалесценции межзеренных прожилок выделений («обрывков» или полных сегментов первоначально сформировавшейся пограничной сетки), если не существует ограничений термодинамического плана для реализации всех этих изменений.

Направленная термообработка сплавов как раз и позволяет решить задачу установления цепочечных форм избыточных выделений с заданным значением межчастичного расстояния в каждой отдельной цепочке. Однако, при разработке технологических режимов для получения оптимального структурного состояния границ зерен необходимо учитывать такой важный фактор, как склонность пограничных фаз к коалесценции (без этого невозможно добиться требуемого межчастичного расстояния в цепочках выделений), а так-

же связь этого фактора с геометрией равновесных (по форме) частиц выделений.

### Теоретическая модель

Определим склонность к коалесценции отношением [5]

$$\eta = \frac{\sum_i^n \gamma_i^{(1)}}{\gamma^{(2)}}, \quad (1)$$

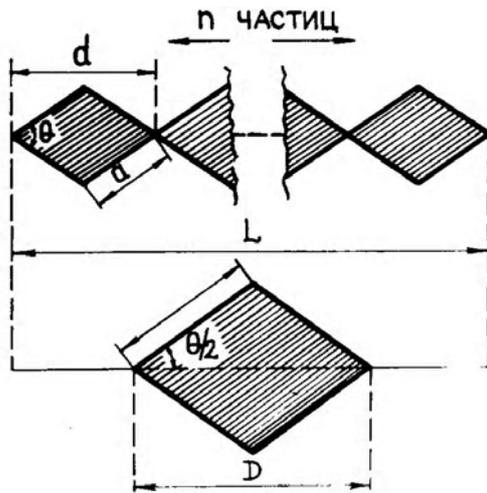
где  $\frac{\sum_i^n \gamma_i^{(1)}}{\gamma^{(2)}}$  – суммарная межфазная энергия цепочки

из  $n$  равных частиц (например, число частиц, приходящееся на единицу длины граничного сегмента), коалесцирующих за определенное время в одну частицу;  $\gamma^{(2)}$  – сумма межфазной энергии всей поверхности этой частицы и межзеренной поверхности, освобожденной частицами в результате их объединения в одну частицу при сохранении прежнего объема.

Безразмерный параметр  $\eta$ , характеризующий собой интенсивность снижения суммарной поверхностной энергии в процессе коалесценции, при таком определении будет зависеть лишь от величины двугранного угла  $\theta$  (в стыке зерна выделения с двумя зернами матричной фазы) и «густоты» первоначальной цепочки (с этой густотой как раз и коррелирует параметр  $n$ ).

Аналитическая оценка  $\eta$  для разнотипных пограничных цепочек, состоящих из одинаковых (по форме и размеру) частиц выделений, весьма желательна, т.к. на основании вида рабочих соотношений можно получить конкретную информацию о склонности пограничных выделений к диффузионной коалесценции.

Расчет выбранного специального параметра (фактора) коалесценции для различных геометрических моделей выделений (по характеру нормального сечения отдельной частицы) дает для линзовидных частиц (рис. 1) следующее выражение [4]:



**Рис. 1.** Цепочка сечений (схема) частиц пограничных выделений избыточной фазы, коалесцирующих в одну крупную частицу (случай линзовидных сечений)

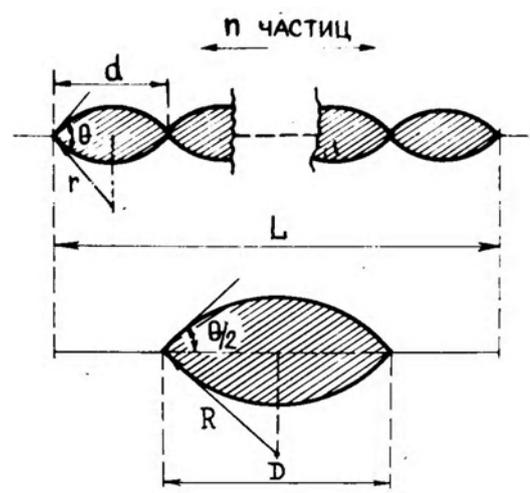
$$\eta(\theta, n) = \frac{\theta}{\sin \theta + \frac{1}{\sqrt{n}}(\theta - \sin \theta)} \quad (2)$$

Эта зависимость достаточно корректна и получена на основании соображений, приведенных ниже.

Пусть в соответствии с реальной структурной картиной первоначальная пленка пограничного выделения (например вторичной карбидной фазы) определенной толщины с межфазной энергией  $\gamma^{\alpha\beta}$  ( $\alpha$  – матрица,  $\beta$  – фаза выделения). В процессе стабилизирующего отжига эта пленка сначала дифференцируется на соприкасающиеся и равные по площади «линзовидного» сечения и длине цилиндрические блоки (рис. 1) с двугранным углом взаимного контакта, равным  $\theta$ . Этот угол в процессе последующей коалесценции сохраняет свое установившееся значение и определяется из соотношения  $\gamma^{\alpha\alpha} = 2\gamma^{\alpha\beta} \cdot \cos(\theta/2)$ , в котором  $\gamma^{\alpha\alpha}$  (межзеренная энергия матричной фазы) и  $\gamma^{\alpha\beta}$  являются термодинамическими константами нашей модели (здесь принимается, что возможная угловая анизотропия  $\gamma^{\alpha\beta}$  вследствие эффекта кристаллогеометрической связи фаз является несущественной). Тогда

$$\eta(\theta, n) = \frac{2\theta r n \gamma^{\alpha\beta} \cdot l}{2\theta R \gamma^{\alpha\beta} l + 2(L - D) \gamma^{\alpha\beta} \cos \frac{\theta}{2}} \quad (2a)$$

где  $l$  – длина отдельного цилиндра. Второе слагаемое знаменателя дроби как раз и характеризует межзеренную энергию освободившейся площади матрицы в результате коалесценции  $n$  равных контактирующих



**Рис. 2.** Цепочка сечений (схема) частиц пограничных выделений избыточной фазы, коалесцирующих в одну крупную частицу (случай ромбовидных сечений)

частиц в одну частицу (рис. 1).

После сокращения ряда членов равенства  $2a$  получаем более простое выражение

$$\eta(\theta, n) = \frac{\theta r n}{\theta R + (L - D) \cos \frac{\theta}{2}} \quad (2б)$$

Далее, согласно рис. 1,  $d = 2r \sin \frac{\theta}{2}$ ;  $D = 2R \sin \frac{\theta}{2}$ ;

$$S_n^r = r^2 (\theta - \sin \theta); \quad S_n^R = R^2 (\theta - \sin \theta) = n S_n^r;$$

$$D/L = \frac{R}{nr} = \frac{1}{\sqrt{n}}; \quad \frac{D}{nd} = \frac{R}{nr} = \frac{1}{n} \cdot \sqrt{\frac{S_n^R}{S_n^r}} = \frac{1}{n} \sqrt{n} = \frac{1}{\sqrt{n}}$$

(здесь  $S_n^r$  и  $S_n^R$  – начальные и конечные значения площадей поперечного сечения линзоподобных частиц). После соответствующих подстановок этих соотношений в выражение (2б) окончательно получаем формулу (2).

В случае цепочки выделений ромбовидной формы (рис. 2, а) с использованием работ [6, 7] можно записать

$$\eta = \frac{\frac{L}{\cos \frac{\theta}{2}} \cdot \gamma^{\alpha\beta}}{\frac{D}{\cos \frac{\theta}{2}} \cdot \gamma^{\alpha\beta} + (L - D) \left( \cos \frac{\theta}{2} - \sin \frac{\theta}{2} \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \right) \gamma^{\alpha\beta}} = \frac{L}{L - 2(L - D) \sin^2 \frac{\theta}{2}}$$

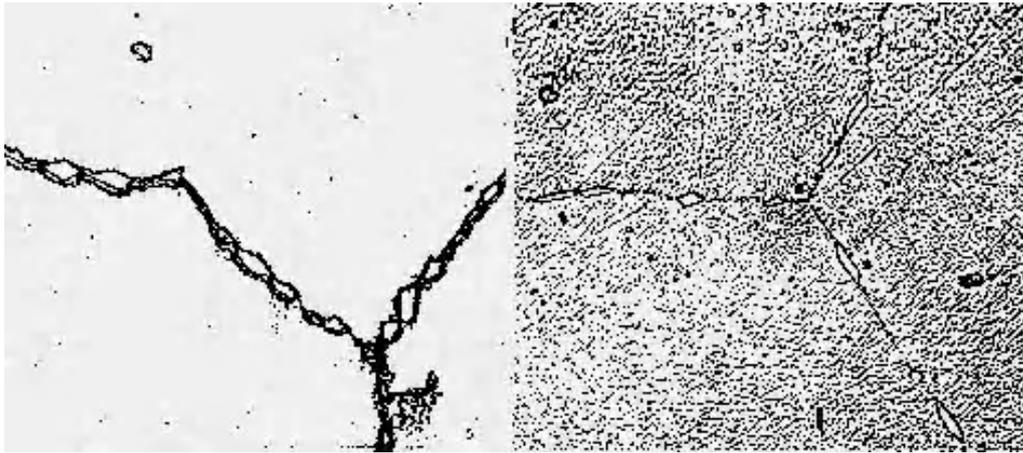


Рис. 2а. Цепочки ромбовидных карбидных частиц в сплаве типа фехраль [6]

и, поскольку  $a$  (или  $A$ ) =  $d$  (или  $D$ ) /  $2 \cos \frac{\theta}{2}$  и  $D/L = \frac{1}{\sqrt{n}}$ , далее после соответствующих преобразований окончательно получаем зависимость в виде функции двух параметров:  $\theta$  и  $n$ .

Далее, если цепочка выделений представлена частицами ромбовидной формы, то в соответствии с рис. 2 можно записать

$$\eta(\theta, n) = \frac{1}{1 - 2 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{n}}\right) \sin^2 \frac{\theta}{2}} \quad (3)$$

Как следует из графиков зависимостей (2) и (3), представленных на рис. 3, а и 3, б,  $\eta$  круто увеличивается с ростом  $n$  для любых по форме частиц (у ромбовидных частиц склонность к коалесценции при этом

выше). Для ромбовидных частиц параметр  $\eta$  крайне чувствителен еще и к изменению двугранного угла  $\theta$ , т.е. склонность к коалесценции таких частиц в значительной мере будет зависеть от соотношения между зернограничной ( $\gamma^{\alpha\alpha}$ ) и межфазной ( $\gamma^{\alpha\beta}$ ) удельными

энергиями ( $\frac{\gamma^{\alpha\alpha}}{\gamma^{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} \frac{1}{\cos \frac{\theta}{2}}$  (линзовидная форма час-

тиц) и ( $\frac{\gamma^{\alpha\alpha}}{\gamma^{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} \frac{1}{\left(\cos \frac{\theta}{2} - \sin \frac{\theta}{2} \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}\right)}$  (ромбовидная

форма частиц (рис. 2, а)) [5, 6]).

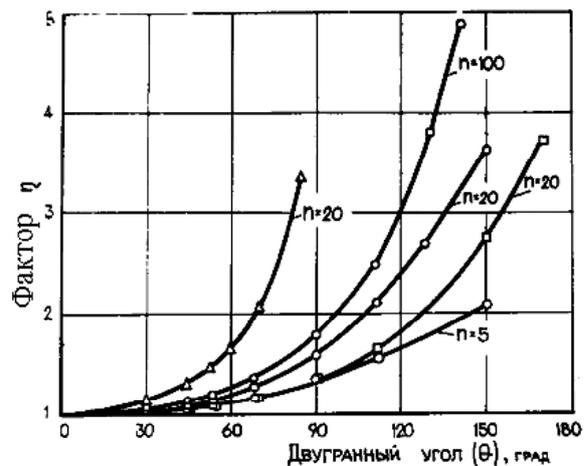
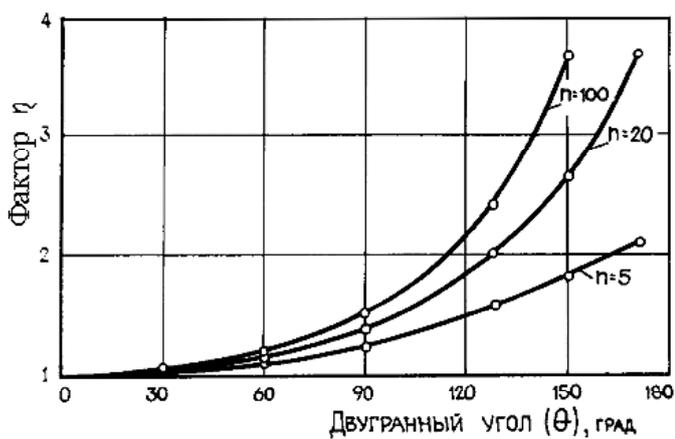


Рис. 3. Зависимость критерия  $\eta$  от двугранного угла  $\theta$  и числа частиц ( $n$ ), коалесцирующих в одну частицу:

а – расчет по соотношению 2; б – расчет по соотношению 3 (○), 2 (□) и с учетом «сглаженности» контура коалесцирующих частиц 4 (Δ)

При малых значениях двугранного угла  $\theta$  формулу (3) можно несколько упростить

$$\eta(\theta, n) \cong \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{1}{\sqrt{n}}\right) \sin^2 \frac{\theta}{2}}. \quad (4)$$

По-видимому, это соотношение хорошо работает также при средних (и даже больших) значениях угла  $\theta$ , поскольку в результате эффекта «сглаживания» кон-

тура сечения частицы выделения член  $\sin \frac{\theta^*}{2} \cdot \operatorname{tg} \frac{\theta^*}{2}$

(при этом  $\theta^* \neq \theta$ ) должен продолжать оставаться малым. В этом случае  $\theta^*$  уже является не реальным двугранным углом контакта, а лишь некоторой эффективной характеристикой, равной одному из промежуточных значений  $\theta$  в интервале малых двугранных углов стыка двух зерен матрицы с зерном выделения (например в интервале  $0 \dots 30^\circ$ ).

В контексте данного рассмотрения определенный интерес представляет анализ предельных ситуаций. Так, независимо от формы частиц выделений избыточной фазы, при  $\theta \rightarrow 0$  параметр  $\eta$  устремляется к единице (например

$$\begin{aligned} \eta(\theta, n) &= \lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{\theta}{\sin \theta + \frac{1}{\sqrt{n}}(\theta - \sin \theta)} = \\ &= \lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{1}{\sin \theta / \theta + \frac{1}{\sqrt{n}}(1 - \sin \theta / \theta)} = 1. \end{aligned}$$

В этом случае коалесценция отсутствует. При  $\theta = 180^\circ$  или  $\theta = 90^\circ$  (для чистого ромба в сечении частицы), наоборот, склонность к коалесценции максимальна и будет определяться величиной параметра  $n(\eta = \sqrt{n})$ . Действительно, в этих случаях имеем

$$\eta(\pi, n) = \lim_{\theta \rightarrow \pi} \frac{\theta}{\sin \theta + \frac{1}{\sqrt{n}}(\theta - \sin \theta)} = \frac{\pi}{\sqrt{\frac{1}{n}} \cdot \pi} = \sqrt{n}.$$

и

$$\begin{aligned} \eta\left(\frac{\pi}{2}, n\right) &= \lim_{\theta \rightarrow \frac{\pi}{2}} \frac{1}{1 - 2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \cdot \left(1 - \frac{1}{\sqrt{n}}\right)} = \\ &= \frac{1}{1 - 2 \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{n}}\right)} = \sqrt{n}. \end{aligned}$$

### Практическое использование модельных представлений

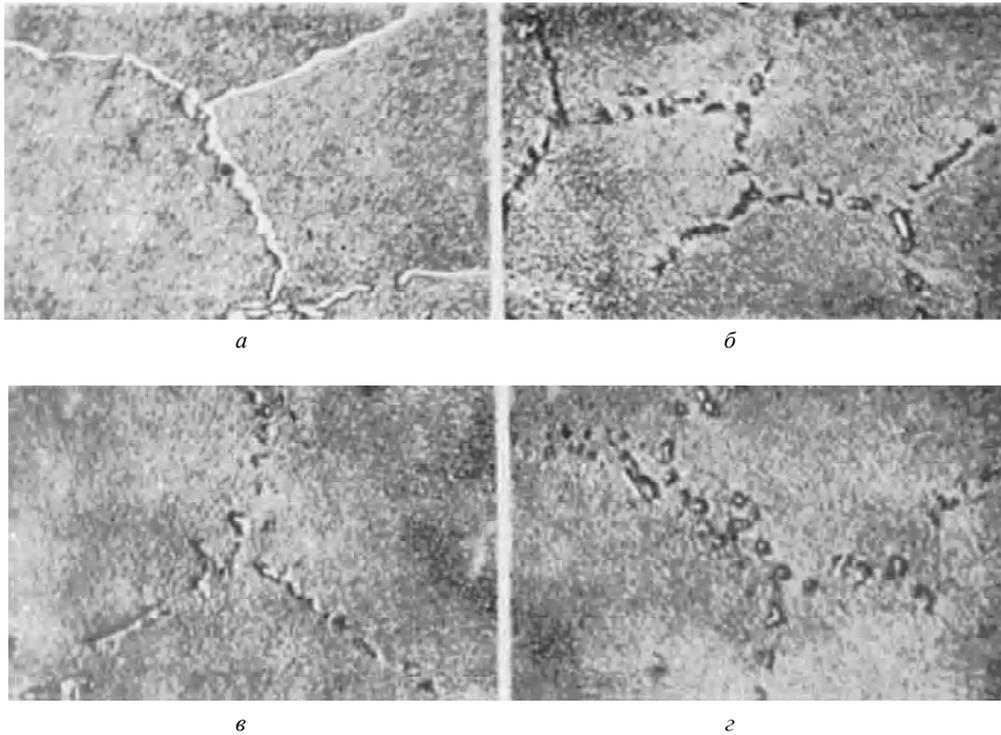
Исходя из графиков, приведенных на рис. 3, можно всегда путем микролегирования сплавов лантанидами, бором и некоторыми другими элементами [4], «подобрать» допустимый двугранный угол контакта выделения с двумя смежными зернами матрицы ( $\theta$ ) и обеспечить тем самым достижение желательного межпластиночного расстояния в процессе коалесценции пограничных выделений с сохранением двугранного угла  $\theta$ . Для этого в каждом случае проводили специальные отжиги экспериментальных образцов жаропрочных материалов (вместе с образцами-свидетелями).

В результате проведенных исследований была осуществлена структурная оптимизация ряда авиационных жаропрочных сплавов типа ЖС (ЖСЗЛС, ЖС6К и др.) за счет уточнения химического состава (путем микролегирования добавками лантана, церия, иттрия, бора и др.) с использованием эффекта влияния этих горофильных микродобавок на пограничную свободную энергию [5]. В процессе высокотемпературной стабилизации специальных образцов жаропрочных сплавов ( $1000^\circ\text{C}$  4...6 часов выдержки) под влиянием определенных количеств соответствующих микродобавок происходила дифференциация первоначальных сеточных выделений карбидов на межзеренных границах, сопровождающаяся сфероидизацией частиц с установлением определенных межчастичных расстояний (рис. 4).

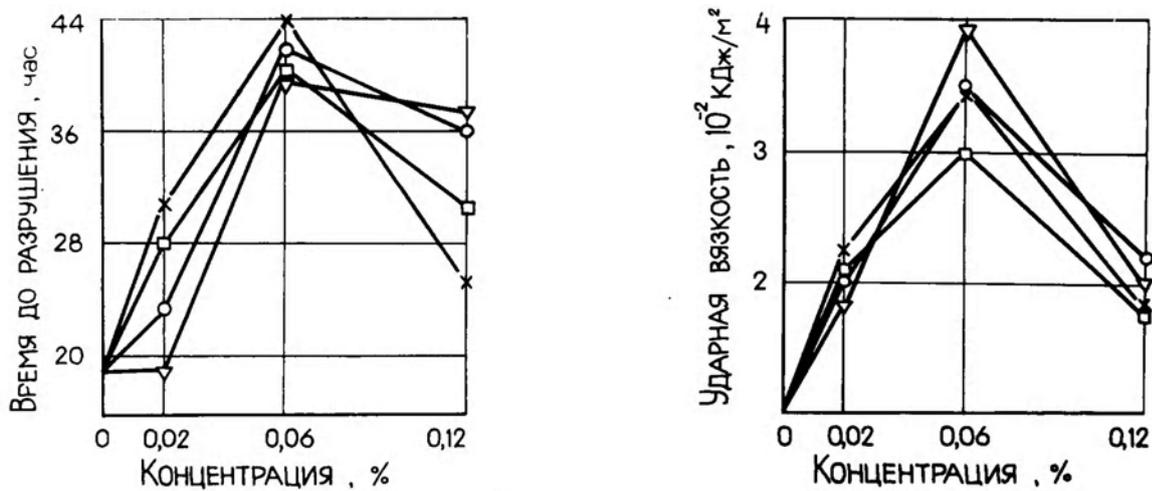
Последующая проверка жаропрочности (время до разрушения) и ударной вязкости специальных образцов позволила определиться с количествами вводимых в расплав микродобавок лантанидов ( $\sim 0,05\text{--}0,08\%$ , масс.), обеспечивающих получение наилучших технологических параметров.

Зависимость свойств от строго определенного количества поверхностно-активной микродобавки иллюстрируют графики, приведенные на рис. 5. Как показывают эти зависимости, количество того или иного горофильного лантонида должно быть таким, чтобы только обеспечить достижение необходимых морфологических параметров пограничных выделений, не допуская при этом изменения физико-химических характеристик самих границ раздела (это, как показывают те же графики, может привести к снижению свойств из-за эффекта «передозировки» границ вводимыми элементами).

На основании проведенных исследований в условиях предприятия «Мотор Сич» был оптимизирован состав ряда жаропрочных сплавов, предназначенных для рабочих лопаток горячего тракта газотурбинных двигателей (например состав сплава ЖСЗЛС для двигателя ДЗ6 (поставляемого заводом для авиалайнеров Як-42)).



**Рис. 4.** Пограничные выделения карбидов в никелевом сплаве (ЖСЗЛС), микролегированном церием: а – 0,002 % (масс.) церия; б – 0,050 % (масс.) церия; в – 0,100 % (масс.) церия; г – 0,200 % (масс.) церия. ( $\times 1150$ )



**Рис. 5.** Влияние микролегирования лантанидами на свойства жаропрочного сплава (типа ЖС6К) [2]:

∇ – Pr; ○ – Nd; □ – La; x – Ce

В последние годы кафедрой физического материаловедения ЗНТУ совместно с рядом организаций Украины и России была разработана целая группа жаропрочных никелевых сплавов, стойких к сульфидной коррозии (ЧС70ВИ, ЗМИ-3, ЗМИ-11, ЧС91ВИ и др. [8]) и содержащих такие микролегирующие добавки, как церий, лантан, иттрий и некоторые другие, вводимые с целью дробления и последующей сфероидиза-

ции пограничных карбидов  $MC$  и  $M_{23}C_6$  (все эти сплавы содержали от 0,05 до 0,15 % масс. углерода).

Описанная выше процедура облагораживания границ зерен за счет коалесценции пограничных карбидов и для указанных выше сплавов оказалась достаточно эффективным технологическим приемом с точки зрения увеличения, прежде всего, их длительной прочности.

**Вывод**

Приведенная выше теоретическая информация позволяет на основании учета типичной формы частиц карбидной или какой-либо другой фазы правильно спрогнозировать технологию стабилизирующей термообработки жаропрочных сплавов для получения оптимального структурного состояния границ зерен (как результат осуществления процесса необходимой коалесценции пограничных выделений), а следовательно, и повышения жаропрочных свойств (и прежде всего длительной прочности).

**Перечень ссылок**

1. Ольшанецкий В. Е. О сфероидизации пограничных прослоек карбидной фазы в инструментальных сталях / Ольшанецкий В. Е. // Производство и исследование быстрорежущих и штамповых сталей. – М. : Металлургия, 1970. – С. 139–144.
2. Ольшанецкий В. Е. Влияние поперечно-активных элементов на структуру границ зерен и свойства металлических сплавов / Ольшанецкий В. Е., Коваль А. Д. // ФХММ. – 1972. – № 4. – С. 103–104.
3. Симс Ч. Жаропрочные сплавы / Симс Ч., Хагель В. – М. : Металлургия, 1976. – 567 с.
4. Ольшанецкий В. Е. Влияние адсорбционной активности легирующих элементов на характер распределения избыточных фаз по границам зерен сплавов с никелевой основой / Ольшанецкий В. Е., Натапов Б. С. // Свойства и применение жаропрочных сплавов. – 1966. – М. : «Наука». – С. 194–200.
5. Ольшанецкий В. Е. Разработка научных принципов управления структурно-энергетическим состоянием внутренних граничных зон с целью улучшения свойств и служебных характеристик металлических материалов: дисс. ... доктора техн. наук : 7.112.93 / Вадим Ефимович Ольшанецкий. – Д., Национальная металлургическая академия Украины, 1993. – 387 с.
6. Ольшанецкий В. Е. Об оценке средней относительной энергии в некоторых моделях пограничных выделений / Ольшанецкий В. Е. // Металлофизика, вып. 50. – К. : Наукова думка, 1974. – С. 89–94.
7. Ольшанецкий В. Е. Связь морфологии пограничных частиц с относительной межфазной энергией / Ольшанецкий В. Е. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2004. – № 1. – С. 8–15.
8. Коваль А. Д. Принципы легирования жаропрочных никелевых сплавов, стойких к высокотемпературной коррозии / А. Д. Коваль, С. Б. Беликов, Е. Л. Санчугов // МиТОМ, 2001. – № 10. – С. 5–9.

Одержано 11.01.2010

A. D. Koval, V. E. Olshanetskiy

**ABOUT COALESCENCE OF BOUNDARY PARTICLES IN METALLIC ALLOYS**

*Розглянутий вплив морфології і лінійної густини пограничних частинок на схильність їх до коалесценції і сфероїдизації.*

**Ключові слова:** межа, частинки виділень, лінійна густина, сфероїдизація.

*Influence of morphology and linear density of boundary particles on inclination their to coalescence and spheroidizing is considered.*

**Key words:** boundary, particles, linear density, spheroidizing.

УДК 669.245.018: 620.193.53

Канд. техн. наук С. В. Гайдук

Национальный технический университет, г. Запорожье

## **ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТАНТАЛА В СПЛАВЕ ЗМИ-3У НА СОПРОТИВЛЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ФАЗ УСКОРЕННОМУ КОРРОЗИОННОМУ ПРОНИКНОВЕНИЮ**

*Оценено влияние тантала в сплаве ЗМИ-3У на сопротивление отдельных фаз, выходящих на поверхность, ускоренному проникновению продуктов коррозии. Приведены результаты сравнительных коррозионных испытаний монокристаллических образцов модельных составов, содержащих тантал в исследованном диапазоне легирования, в сравнении со сплавом ЗМИ-3У без тантала. По лучшим суммарным показателям сопротивления фаз ускоренному коррозионному проникновению оптимизировано содержание тантала в сплаве ЗМИ-3У.*