

S. V. Gayduk

INVESTIGATION OF STRUCTURE TRANSFORMATIONS DYNAMICS INFLUENCE ON HIGH-TEMPERATURE CREEP STRENGTH OF NICKEL-BASE TANTALUM CONTAINING SUPERALLOYS

Оцінено вплив танталу в сплаві ЗМІ-3У на опір до високотемпературної повзучості, досліджена динаміка структурних перетворень. Наведені результати порівняльних випробувань на довготривалу міцність монокристалічних зразків модельних складів, що містять тантал у дослідженому діапазоні легування, порівняно зі сплавом ЗМІ-3У без танталу. Оптимізовано вміст танталу в сплаві ЗМІ-3У за кращими показниками характеристик міцності.

Ключові слова: жароміцні нікелеві сплави, спрямована (моно) кристалізація, термічна обробка, високотемпературна повзучість, крива повзучості, довготривала міцність, час до руйнування, структурні перетворення.

The tantalum influence on high-temperature creep strength has been evaluated for superalloy ЗМІ-3У. The structure transformation dynamics has been investigated. The comparative test results of long-term strength of the experimental chemical compositions monocrystalline specimens containing tantalum within the investigated range of alloying in comparison with tantalum free superalloy ЗМІ-3У have been represented. The tantalum content has been optimized for superalloy ЗМІ-3У considering the best strength characteristics.

Key words: nickel-base superalloys, directional (mono) crystallization, heat treatment, high-temperature creepage, creep curve, long-term strength, time to rupture, structure transformations.

УДК 669.541

Канд. техн. наук А. В. Мазур

Технологический университет, г. Хельсинки, Финляндия

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОВРЕМЕННОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ Al-21,5 % Si СПЛАВА

При рентгенофазовом *in-situ* исследовании двойного Al – 21,5 масс. % Si сплава в полужидком состоянии после охлаждения от 830 до 610 °C и длительной изотермической выдержке при 610 °C обнаружены рефлексы от α -Al и β -Si кристаллических фаз, рассеянное отражение от жидкой фазы и интерференции от неизвестной кристаллической фазы, которая идентифицирована как метастабильная тетрагональная L_2 фаза. В сплаве, нагретом до 610 °C из области твердого состояния, L_2 фаза не обнаружена.

Ключевые слова: термовременная обработка, расплав, фазовый состав, L_2 фаза, кластер.

Введение

Литейные сплавы на базе системы Al-Si в машиностроении имеют важное значение и занимают большой сегмент рынка продукции. Однако процессы формирования их структуры на ранних этапах кристаллизации не нашли однозначной трактовки вплоть до настоящего времени. Данные о присутствии метастабильных фаз в двойных силуминах и о микрогетерогенном состоянии расплавов периодически публиковались в мировой прессе и ранее [1–5], однако однозначного подтверждения или опровержения эти результаты не получили. В этой работе фазовый со-

став двойного заэвтектического силумина был исследован методом рентгенофазового анализа *in-situ* в полужидком состоянии.

Методика эксперимента

Двойной сплав Al-21,5 Si приготовили с использованием монокристаллического кремния (99,99 %) и высокочистого алюминия (99,95 %) в печи сопротивления с контролируемой гелиевой атмосферой при 1037 ± 5 °C в алуновом тигле.

Рентгенофазовый анализ проводили на Θ - Θ дифрактометре с $Mo K_{\alpha}$ излучением с длиной волны

$\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ с графитовым монохроматором. Пучок с энергетическими параметрами 40kV, 30mA направляли на поверхность образца под углом в интервале $\Theta = 10 \dots 60^\circ$.

Температурно-временную обработку одного и того же образца проводили по двум режимам. Первый из них предусматривал плавление образца, перегрев расплава до $1037 \pm 2^\circ\text{C}$, охлаждение со скоростью 10 K/c до $830 \pm 2^\circ\text{C}$ и последующую изотермическую выдержку в течение 120 мин. Затем образец охлаждали до $610 \pm 2^\circ\text{C}$ со скоростью 10 K/c, выдерживали изотермически еще 120 мин и снимали дифрактограмму с пошаговым интервалом $0,02^\circ$ и числом измерений в каждом шаге не менее 12. Второй режим термовременной обработки того же образца отличался от первого тем, что образец после обработки по первому режиму охлаждали до комнатной температуры, затем его нагревали до $610 \pm 2^\circ\text{C}$ со скоростью 10 K/c в двухфазную область диаграммы состояния и после 120 минутной изотермической выдержки снимали дифрактограмму. В целом экспериментальная процедура подобна описанной в [5]. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программ CaRIne 3.1 и PeakFit v4 с применением Фурье-преобразования для снижения шума. Микроструктура образца была изучена в закаленном состоянии для обоих режимов обработки. Скорость охлаждения при закалке составляла 10^4 K/c . Микроструктурный анализ проводили на металлографическом микроскопе Olympus GX-71, фазовый анализ закаленных образцов осуществляли стандартным рентгенофазовым методом.

Результаты и дискуссия

Дифрактограмма образца, обработанного по первому режиму, приведена на рис. 1, верхняя кривая. Она

содержит интерференции от обеих стабильных фаз и рассеянное отражение от жидкой фазы.

Кроме рефлексов от $\alpha\text{-Al}$ и $\beta\text{-Si}$ твердых растворов [6], были обнаружены отражения, не принадлежащие ни к одной из обеих стабильных фаз.

Теоретически можно предположить, что неизвестные рефлексы могли быть отражениями от следующих кристаллических объектов:

- простые и комплексные оксиды алюминия и/или кремния;
- поверхностно-модулированные ступенчатые структуры обеих стабильных фаз;
- квазикристаллические объекты;
- поверхностные 2-D фазы;
- трехмерные метастабильные кристаллические решетки, образованные атомами алюминия и/или кремния.

Периодические поверхностные структурные модуляции первичных кристаллов $\beta\text{-Si}$ фазы могут быть обнаружены рентгеноструктурным методом. Интерференции от таких 2-D структурированных поверхностей имеют вид характерных расщеплений пиков, принадлежащих стабильным фазам и группирующихся в плотные мультиплексы, но новые интерференции при этом не возникают [7]. В данном эксперименте съемку начинали при $2\Theta = 10^\circ$, вследствие чего большинство возможных отражений от модулированных структур на поверхностях первичных кристаллов $\beta\text{-Si}$ фазы осталось вне регистрации, поскольку для стандартного исследования поверхностных структур необходима специальная малоугловая SAXS техника. Поэтому возможные 2-D структуры, которые могли бы влиять на результаты, не могут быть достоверно измерены в рамках данного эксперимента.

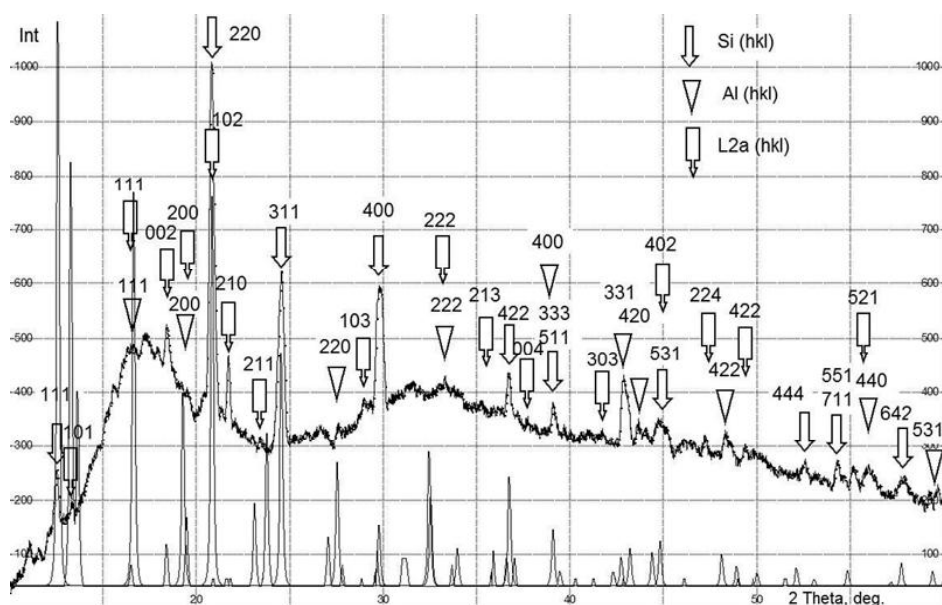


Рис. 1. Дифрактограмма образца, обработанного по первому режиму: вверху – экспериментальная кривая; внизу – расчетная кривая

Формирование пограничного слоя между расплавом Al и поверхностью кристалла β -Si в системе Al-Si исследовали *in-situ* [8] при нагреве в колонне микроскопа в работе при атомном разрешении. Установлено, что межплоскостное расстояние $\{111\}$ в кристалле β -Si не изменяется во время его изотермического роста. Поэтому маловероятно, чтобы в подобных случаях, в частности, в настоящем исследовании, могли бы появиться отражения, вызванные искажением межплоскостных расстояний β -Si первичных кристаллов. Авторы [8] отметили изменение фазового контраста по мере удаления от исходной поверхности кристалла β -Si в твердо-жидком слое, который менялся также с течением времени эксперимента. Однако одни только эти факторы не могут быть ответственными за формирование новых пиков на рентгенограмме.

Квазикристаллические структуры в двойных сплавах Al-Si к настоящему времени не обнаружены, и такая гипотеза требует отдельного исследования.

При идентификации неизвестной фазы для выбора наилучшего соответствия расчетных и экспериментальных результатов были рассмотрены несколько пространственных групп. Наилучшее соответствие было получено в предположении о $D_{4h}^1 - P4/mmm$ пространственной группе. Методом вариаций размерных параметров гипотетической решетки и заполнением

ее узлов атомами Al, Si и вакансиями было установлено, что решетка неизвестной фазы может быть описана как тетрагональная $L2_a$ структурного типа (д-TiCu) с параметрами $a = 4,1981\text{\AA}$, $c = 4,4352\text{\AA}$ ($c/a = 1,056$) [10]. Заполнение узлов решетки: для $\{0,0,0\}$ Al 0,85, Si 0,15, и для $\{1/2,1/2,1/2\}$ Si 0,50, вакансий 0,50 соответственно (рис. 2). Такой тип решетки типичен для металлов и интерметаллических фаз.

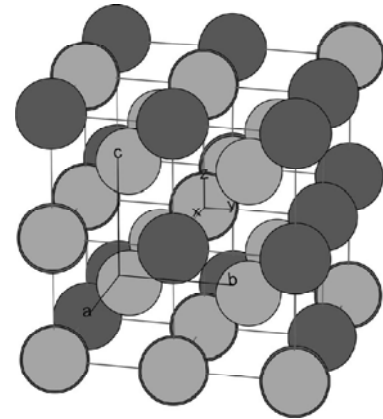


Рис. 2. Тетрагональная $L2_a$ решетка с параметрами $a = 4,1981\text{\AA}$; $c = 4,4352\text{\AA}$

Таблица 1 – $L2_a$ -фаза в Al-21,5 % Si сплаве при 610 °C

(hkl)	2Θ	d_{hkl}	$2\Theta L2_{a_{exp610}}$	$2\Theta \beta\text{-Si}_{exp610}$	$2\Theta \alpha\text{-Al}_{exp610}$
(1 0 1)	13,39	3,049	}13,39		
(1 1 0)	13,75	2,968			
(1 1 1)	16,56	2,467	16,60		
(0 0 2)	18,44	2,218	18,44		
(2 0 0)	19,49	2,099	19,50		
(1 0 2)	20,88	1,961	20,88	(220) 20,84	
(2 0 1)	21,59	1,897	21,40		
(2 1 0)	21,82	1,877	21,74		
(2 0 2)	26,96	1,524	26,90		
(2 2 0)	27,70	1,484	27,58		(220) 27,44
(2 2 1)	29,25	1,407	}29,38		
(3 0 0)	29,42	1,399		(400) 29,80	
(1 0 3)	29,53	1,394	}29,80		
(3 0 1)	30,89	1,334			
(2 2 2)	33,49	1,233	33,28		(222) 33,36
(3 2 1)	36,79	1,126	36,72	(422) 36,72	(422) 36,72
(0 0 4)	38,72	1,072	39,14		(400) 39,14
(1 1 4)	40,01	1,039	40,01		
(4 1 1)	41,97	0,992	41,97		
(2 0 4)	42,50	0,980	42,86		(331) 42,86
(2 1 4)	43,70	0,955	43,68		
(4 2 0)	44,49	0,939	44,68		
(3 3 2)	46,31	0,904	46,14		
(2 2 4)	47,16	0,888	47,20		
(4 2 2)	48,54	0,864	48,44	(620) 48,44	(422) 48,41
(3 1 4)	49,36	0,851	49,36		
(5 1 0)	51,14	0,823	51,26		
(2 1 5)	52,60	0,802	52,54	(444) 52,54	
(5 2 1)	55,14	0,768	55,18		

В табл. 1 приведены экспериментальные и расчетные угловые значения для отражений от соответствующих атомных плоскостей тетрагональной решетки, а также рефлексы от β -Si и α -Al, полученные в том же эксперименте. Существенная концентрация вакансий в решетке вызывает появление сверхструктурных линий, присутствующих как на расчетной, так и на экспериментальной дифрактограммах. Сравнение дифракционных профилей экспериментально полученной (верхняя кривая) и расчетной (нижняя кривая) диаграмм для упорядоченной смеси β -Si, α -Al и $L2_a$ решеток приведено на рис. 1.

В образце, обработанном по второму режиму, были зарегистрированы отражения от кристаллических плоскостей только двух стабильных фаз β -Al и α -Si. Отражений от $L2a$ -тетрагональной решетки зафиксировано не было. Кроме того, дифрактограмма содержала сверхструктурные отражения от известных структурных дефектов типа дислокационных дисклинаций (рис. 3, верхняя кривая). Нижняя кривая на рис. 3

ответствует рентгеновому профилю упорядоченной смеси β -Si и α -Al и приведена для сравнения.

Микроструктура закаленных образцов показана на рис. 4, а (первый режим) и б (второй режим). Темно-травящиеся структурные составляющие являются продуктами распада жидкой фазы в процессе закалки образцов. Возможность существования кристаллической α -Al-фазы с другими фазовыми составляющими исследуемого сплава в условиях эксперимента и причины этого исследованы в работе [6]. Как можно видеть, в образце, обработанном по первому режиму (рис. 4, а), первичные кристаллы β -Si имеют размеры порядка сотен микрон. Размеры же α -Al зерен, растущих на $\{111\}$ поверхностях β -Si первичных кристаллов, значительно меньше и не превышают 3 мкм. Падающий на поверхность образца рентгеновский луч проникает в него на глубину от 7 до 20 мкм в зависимости от угла падения, поэтому в крупных первичных кристаллах β -Si возбуждаются лишь поверхностные слои. С другой стороны, значительно более мелкие кристаллы дру-

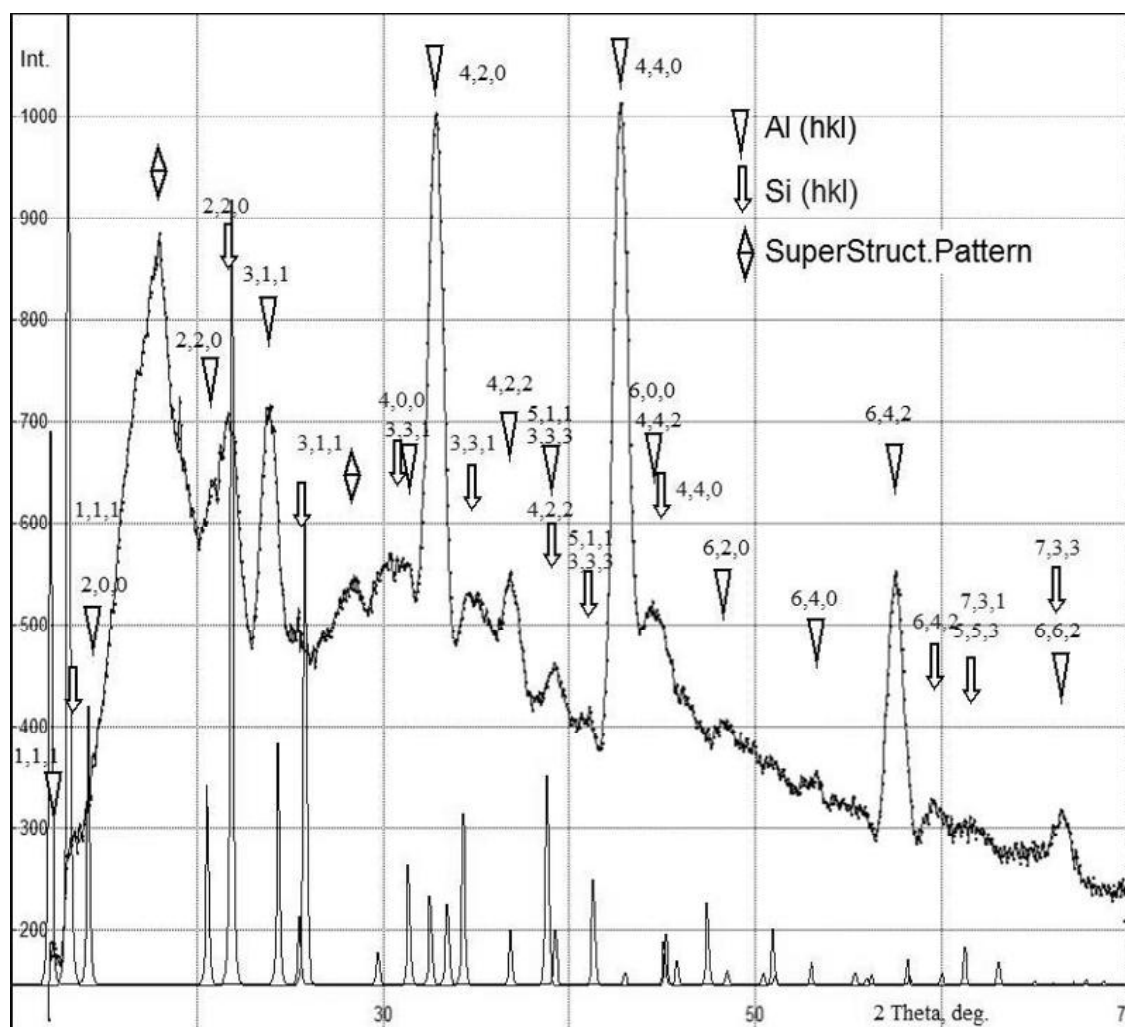


Рис. 3. Дифрактограммы образца, обработанного по второму режиму:

вверху – экспериментальная кривая, внизу – расчетная кривая

гих фаз, розполагаючися на поверхності первичних кристаллов β -Si, равно как и приповерхностные слої жидкости, возбуждаются во всем объеме. Поскольку первичные кристаллы β -Si располагаются под поверхностью образца так, что плоскости их огранки $\{111\}$ ориентированы параллельно ей, то интенсивность $\{111\}$ -отражения будет значительно более низкой по сравнению с расчетной (рис. 1) вследствие ослабления проникающей способности первичного луча при малых 2θ -углах (~ 10 – 18°). Этот эффект заметен на обеих экспериментальных дифрактограммах.

Если светлая прослойка 1 между поверхностью β -Si первичного кристалла и α -Al зернами (рис. 4, а) является продуктом распада закаленной $L2_a$ фазы, то с учетом данных табл. 2 можно предположить, что $L2_a$ -фаза служит подложкой для зарождения и роста α -Al зерен в условиях эксперимента.

Формирование силицидов алюминия Al_3Si в двойных Al-Si сплавах обнаружено в [1, 11, 12]. Силициды Al_4Si [2] и $Al_{3,21}Si_{0,47}$ [3] зафиксированы в быстроохлажденных (закаленных) образцах. Другим свидетельством в пользу гипотезы о возможности существования силицидов алюминия могут служить результаты работ [13, 14]. Методом электронного парамагнитного резонанса было обнаружено, что при температуре 500 К алюминий способен диффундировать в октаэдрические поры в объемно-центрированной решетке кремния, где один атом Si может замещаться двумя атомами Al с образованием комплекса типа AA-15 [14].

Как следует из табл. 2, различия между параметрами соответствующих пар атомных плоскостей $L2_a$ -фазы и обеих стабильных фаз весьма малы и поэтому выполняется принцип размерного и ориентационного соответствия фаз. Следовательно, имеются кристалло-геометрические предпосылки для зарождения $L2_a$ -фазы на поверхности кристаллов β -Si и кристаллов α -Al на поверхности $L2_a$ -фазы.

Рентгенофазовый анализ образца, обработанного по второму режиму, показывает существование в нем, кроме жидкой фазы, только двух кристаллических фаз β -Al и α -Si.

Известно, что расплавы двойных силуминов структурно микронеоднородны и состоят из неупорядоченной жидкости и кластеров различной стехиометрии. Содержание кремния в жидкой фазе при 610°C является околоэвтектическим и не превышает 14,2 % даже у поверхностей β -Si первичных кристаллов. В такой жидкости возможно образование только кремниевых кластеров типа Si_4 - Si_4 [5]. Для образования же кластеров силицидной стехиометрии необходимо содержание кремния в расплаве выше 14,2 % [15]. Коль скоро образование кластеров силицидной стехиометрии в образце, обработанном по второму режиму, невозможно, то невозможно и образование зародышей $L2_a$ -фазы. Поэтому она и не обнаруживается дифракционным методом в образце, обработанном по второму режиму.

Таким образом, силицидная $L2_a$ -фаза может образоваться только при охлаждении изначально полнос-

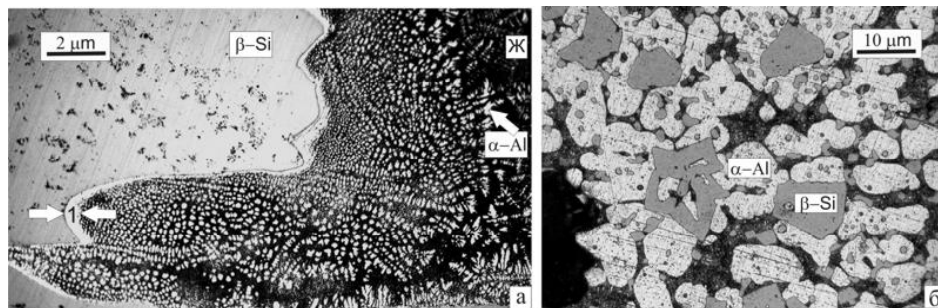


Рис. 4. Микроструктура закаленных образцов, предварительно обработанных по первому (а) и второму (б) режимам:

1 – слой продуктов распада $L2_a$ -фазы в ходе закалки

Таблица 2 – Пространственно-ориентационные соответствия решеток $L2_a$ -фазы с α -Al и β -Si

$L2a$ hkl d_{hkl} , Å	β -Si hkl d_{hkl} , Å	α -Al hkl d_{hkl} , Å	Δ , %
(102) 1,961	(200) 1,965		0,20
(220) 1,484		(220) 1,498	0,94
(103) 1,394	(400) 1,389		0,36
(222) 1,233		(222) 1,223	0,08
(321) 1,126	(422) 1,134		0,71
(400) 1,050		(400) 1,060	0,09
(204) 0,980		(331) 0,972	0,82
(422) 0,864	(620) 0,879	(422) 0,865	0,58 / 0,12
(215) 0,802	(444) 0,802		0,00

тью расплавленного образца заэвтектического силумина в полужидкое состояние и поэтому ее следует рассматривать как метастабильную фазу.

Выводы

1. Методом *in-situ* рентгенофазового анализа полужидкого двойного силумина Al-21,5 (масс) % Si, охлажденного до 610 °С, обнаружены неизвестные ранее рефлексы наряду с рефлексами от α -Al и β -Si стабильных фаз и рассеянного отражения от жидкой фазы.

2. Показано, что наилучшим приближением для описания неизвестных рефлексов является пространственная группа $D_{4h}^1 - P4/mmm$, которой соответствует тетрагональная решетка $L2_a$ типа (δ -TiCu) с параметрами $a = 4,1981 \text{ \AA}$, $c = 4,4352 \text{ \AA}$ ($c/a = 1,056$) и оккупацией ее узлов: для $\{0,0,0\}$ Al 0,85; Si 0,15 и для $\{1/2,1/2,1/2\}$ Si 0,50, вакансии 0,50 соответственно.

3. Тетрагональная $L2_a$ -фаза может существовать только в области полужидкого состояния в заэвтектических силуминах. Она неустойчива в кристаллическом состоянии.

4. $L2_a$ -фаза предположительно зарождается на базе кластеров силицидной стехиометрии в исходном расплаве, которые образуются только в заэвтектических сплавах Al-Si.

5. В сплаве, нагретом до 610 °С из области твердого состояния, $L2_a$ -фаза не обнаружена.

Перечень ссылок

1. Handbook of Aluminium / [Ed. by G. E. Totten and D. S. MacKenzie]. – New York-Basel: Marcel Dekker Inc., 2003. – Vol. 2 : Alloy Production and Materials Manufacturing. – 2004. – P. 81–114.
2. JCPDS. – card #24–0035.
3. JCPDS. – card #41–1222.
4. Gabashuler J. Covalency in liquid Si and liquid transition-metal-Si alloys X-ray diffraction studies / Gabashuler J., Steeb S., Lamparter P. // Z. Naturforsch. – 1979. – P. 1305–1312.

5. The Atomic-Structure Changes in Al-16 Pst Si Alloy above the Liquidus / [Wang W., Bian X., Qin J., Slusarenko S.] // Met. and Mat. Trans. – 2000. –Vol. 31. – P. 2000–2006.
6. Mazur A. In-situ analysis of phase formations in semi-solid state in the hypereutectic Al-Si alloy Kovove Materialy / Mazur A., Gasik M. // Metallic materials. – 2008. –Vol. 46, N 2. – P. 63–71.
7. X-ray diffraction from laterally structured surfaces Crystal truncation rods / [Tolan M., Press W., Brinkop F., Kotthaus J. P.] // J. Appl. Phys. – 1994. – 75. – 12. – P. 7761–7774.
8. High-resolution in-situ transmission electron microscopy observation of a solid-liquid interface in the Al-Si system / S. Arai, S. Tsukimoto, H. Miyai, H. Saka // J. of Electron Microscopy. – 1999. – 48. – 4. – P. 317–324.
9. F. Grey. The phases of Pb/Ge(111) A surface X-Ray diffraction study // The dissertation, Riso National Laboratory : Roskilde. –1988. – 81 p.
10. C. J. Smithells Metal Reference Book. – 5th edit. / C. J. Smithells // Butterworths and Co Pub. Ltd. : London and Boston. – 1976. – 1566 p.
11. Энтальпия образования жидких сплавов алюминия с кремнием [Гизенко Н., Емлин Б., Килессо С. и др.] // Известия Академии наук СССР. Металлы. – 1983. – № 1. – С. 33–39.
12. Термохимические свойства расплавов в тройной системе Si-Al-M3d / [Судавцова В., Белобородова Е., Котова Н. и др.] // Металлы. – 2004. – № 5. – С. 432–438.
13. Watkins G. D. Hydrogen-induced formation of defects nanoclusters in crystalline silicon / Watkins G. D. // Mater. Sci. Forum. – 1994. –N9. – P. 143–149.
14. Горелкинский Ю. В. Обнаружение низкотемпературной диффузии примесных атомов алюминия в имплантированном водородном кремнии / Горелкинский Ю. В., Мукашев Б. Н., Абдуллин Х. А. // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32. – № 4. – С. 421–428.
15. Исследование строения жидких сплавов Al-Si. 2. Заэвтектические сплавы / [Пригунова А. Г., Мазур В. И., Таран Ю. Н. и др.] // Металлофизика. – 1983. – Т. 5. – № 3. – С. 54–57.

Одержано 20.01.2010

A. V. Mazur

INFLUENCE OF TEMPERATURE-TIME TREATMENT OF THE MELT ON THE PHASE COMPOSITION OF Al-21.5% Si ALLOY

У перебігу рентгенофазового in-situ дослідження подвійного Al – 21,5 мас. % Si сплаву в напіврідкому стані після охолодження від 830 до 610 °С та тривалого ізотермічного витримування при 610 °С виявлено рефлекси від α -Al і β -Si кристалічних фаз, розсіяне відбиття від рідкої фази та інтерференції від невідомої кристалічної фази, яка ідентифікована як метастабільна тетрагональна $L2_a$ фаза. У сплаві, нагрітому до 610 °С від твердого стану, $L2_a$ фазу не знайдено.

Ключові слова: термочасова обробка, рідкий стоп, фазовий склад, $L2_a$ фаза, кластер.

At X-ray in-situ research dual Al – 21,5 мас. % Si alloy in semi-fluid condition after cooling from 830 to 610 °С and long isothermal endurance at 610 °С the reflexes from α -Al and β -Si crystal phases, diffuse reflexion from a liquid phase and interferences from an unknown solid phase are found. An unknown crystalline phase is identified as meta-stable tetragonal $L2_a$ phase. This phase is absent in alloy at 610 °С after heating from solid state area.

Key words: temperature- time treatment, melt, phase composition, cluster.