

УДК 669.25'24'295'71:621.78:66.046.96:66.081 ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Ю. К. НАЗАРОВ, А. Д. КОРОТАЕВ, Г. С. КОНДЖАРИЯ, Л. С. ПШЕНИНА

К ВОПРОСУ О СТАБИЛИЗАЦИИ МОДУЛИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 5 IX 1974)

Для практического использования эффектов дисперсионного твердения в сплавах с модулированной структурой решающим является их термостабильность. К сожалению, в большинстве жаропрочных сплавов выделения второй фазы (как правило, интерметаллиды) либо интенсивно коагулируют, либо растворяются при $T > 900^\circ \text{C}$. Более перспективными в отношении стабильности могли бы быть окислы, карбиды и нитриды. Однако получающаяся в процессе внутреннего окисления (карбидизации, нитридации) структура в большинстве случаев является неоднородной по глубине материала и более грубой, чем в дисперсионно-твердеющих сплавах (¹⁻⁴). Огрубление структуры, как следует из анализа исследований процессов типа внутреннего окисления (¹⁻⁶), в основном определяется особенностями зарождения в условиях изменяющегося или малого пересыщения матрицы. Это дает основание предположить, что увеличения дисперсности фазы, возникающей при внутреннем окислении, можно добиться путем введения мелкодисперсных частиц второй фазы, которые будут являться местами предпочтительного зарождения окислов. Кроме того, если исходная фаза содержит элемент, имеющий высокое сродство к примеси внедрения, не исключено, что образование неметаллической фазы будет происходить в условиях разложения первой.

Если высказанное предположение найдет экспериментальное подтверждение, представляется возможным получение заранее заданного распределения частиц фазы, возникающей в процессе типа внутреннего окисления. Положительного решения подобной задачи на литых материалах до сих пор не было получено. В работе (³), посвященной решению этой задачи с использованием мелкодисперсного порошка, не доказано предположение о стабилизации интерметаллидной фазы в сплаве Ni—Cr—Ti—Al. На наш взгляд, наиболее подходящими для этой цели являются сплавы с модулированной структурой, которые позволяют методически достаточно просто решить вопрос о том, где и каким образом возникают частицы неметаллической фазы.

Известно (²), что успешное применение процессов типа внутреннего окисления для создания материалов возможно, если:

- 1) высока растворимость примеси внедрения (кислород, углерод, азот) в матрице;
- 2) высока диффузионная подвижность этой примеси (гораздо выше таковой для атомов легирующей добавки);
- 3) высока скорость зарождения частиц при тех температурах, при которых ведется процесс, и выполняются условия 1) и 2).

В сплавах на основе никеля и кобальта два первых условия наилучшим образом выполняются для углерода (⁷⁻¹¹), поэтому для выбранного нами сплава Co—Ni—Ti—Al более подходящим является проведение процесса карбидизации. Что касается зарождения карбидов TiC, то можно полагать, что возможно их образование в процессе карбидизации на неогерентных частицах второй фазы Co₃Ti в предварительно состаренном сплаве. При этом, поскольку свободная энергия образования карбида TiC (40 ккал/моль

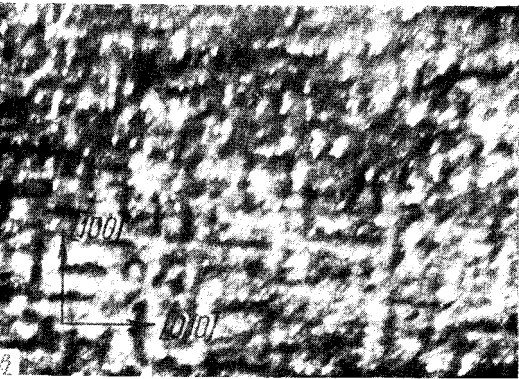
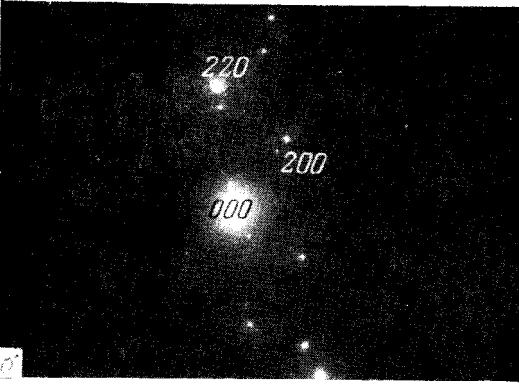
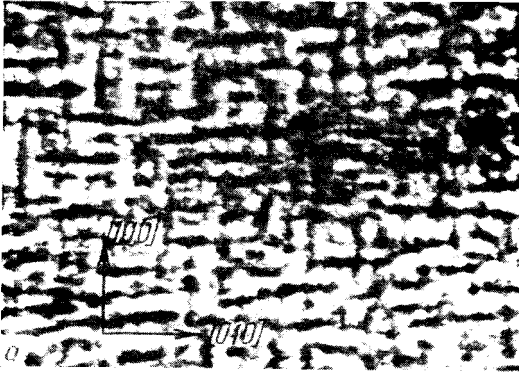


Рис. 1. Модулированная структура в сплаве Co-Ni-Ti-Al после карбидизации. *a* – светопольное изображение, *б* – электронограмма к рис. 1*a*, *а'* – темнопольное изображение в рефлексе карбида титана. 25 000×

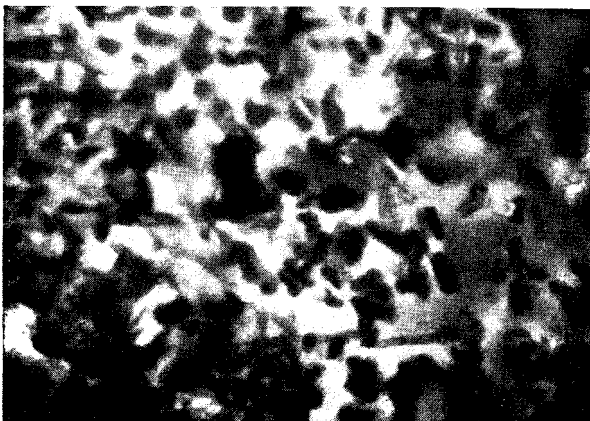


Рис. 2. Структура сплава Co-Ni-Ti-Al после карбидизации в однофазном состоянии при 920°, 2 часа. 1000×

(¹²) значительно превышает свободную энергию образования соединения Co_3Ti (8 ккал/моль (¹³)), то следовало ожидать образования TiC в условиях разложения исходной фазы в процессе карбидизации.

Карбидизация фольг толщиной 0,1 мм проводилась в твердом карбюризаторе (ГОСТ 2407-64). Фольги сплава (вес.%) 53 Ca+Ni+4,3 Ti+1,5 Al были предварительно состарены по режиму: 860°, 5 час.+830°, 7 час.+800°, 10 час.+770°, 10 час.+730°, 10 час.+700°, 10 час.+650°, 20 час.+600°, 20 час., обеспечивающему подавление дисконтинуального распада. Структура, соответствующая такой обработке, представляет собой периодические распределения упорядоченных по типу $L1_2$ выделений второй фазы Co_3Ti , выстроенных вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и имеющих правильную геометрическую форму. Период модуляции составляет 1600 Å. Согласно критерию Брукса (¹⁴), частицы такого размера некогерентны с матрицей.

Состаренные таким образом фольги карбидизировали по режиму 800°, 3 часа+840°, 2 часа, позволявшему сохранить как можно большую объемную долю выделений Co_3Ti при минимальном времени карбидизации. Как видно из рис. 1а, после карбидизации периодическая модулированная структура сохраняется. При этом период модуляции остается таким же, что и до карбидизации. Однако микродифракционный анализ показывает, что сверхструктурные отражения от фазы Co_3Ti исчезают. Вместо них наблюдаются рефлексы, расположение которых имеет ту же симметрию, что и расположение рефлексов матрицы (рис. 1б).

Параметр решетки фазы, рассчитанной по электронограммам, составил $a=4,30$ Å, что удовлетворительно согласуется с данными (¹²) для TiC ($a=4,32$ Å).

Снимки, полученные в рефлексах новой фазы (рис. 1в), подтверждают принадлежность последних к выделениям TiC .

Анализ темнопольных микрофотографий показал, что частицы TiC имеют форму неправильных полиэдров и что зарождение их происходит на частицах фазы Co_3Ti . Действительно, во-первых, карбиды образуют периодические распределения вдоль $\langle 100 \rangle$ с тем же периодом модуляции, что и предшествовавшие им выделения Co_3Ti . Во-вторых, указанные распределения состоят не из отдельных частиц, а из групп частиц, располагающихся на таком же расстоянии одна от другой, как и частицы Co_3Ti в исходных образцах. По-видимому, на границе частицы интерметаллида с матрицей, являющейся благоприятным местом для зарождения, одновременно образуется несколько зародышей TiC . Вследствие большого химического сродства титана к углероду происходит разложение интерметаллида, на что, в частности, указывает исчезновение сверхструктурных отражений от фазы Co_3Ti .

В пользу того, что образование TiC непосредственно связано с наличием предшествовавших карбидизации частиц интерметаллида, говорят результаты следующих опытов. Образцы сплава старили в условиях, отвечающих зарождению Co_3Ti на дислокациях. После карбидизации характер распределения частиц не изменяется. В случае карбидизации сплавов в однофазном состоянии размер частиц на порядок больше, а распределение их случайное (рис. 2). Указанное огрубление структуры не связано с процессом коагуляции частиц TiC вблизи фронта карбидизации, так как увеличение времени карбидизации предварительно состаренных образцов до 12 час. при 840° не изменяет размер частиц.

Полученные результаты указывают, во-первых, на то, что грубодисперсная структура, возникающая в процессе карбидизации сплава, обусловлена особенностями зарождения карбидов при малом пересыщении матрицы. Во-вторых, эти результаты свидетельствуют о возможности получения материалов с заданным распределением частиц неметаллической фазы путем карбидизации.

Было проведено исследование термической стабильности структуры, полученной в процессе карбидизации. Отжиг в вакууме при 1000° в тече-

ние 50 час. и при 1100° в течение 1 часа не приводит к существенному изменению структуры сплава. Однако увеличение времени отжига до 50 час. при 1100° приводит к резкому огрублению структуры.

Приведенные результаты указывают на принципиальную возможность стабилизации модулированной структуры и создания материалов с заданным распределением частиц. Однако для практического применения полученного эффекта (при $T > 1000^\circ$) необходим поиск сплавов с более стабильной неметаллической фазой, нежели в исследованном сплаве.

Усть-Каменогорский педагогический институт

Поступило
18 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. J. Bonis, N. J. Grant, Trans. AIME, v. 224, 308 (1962). ² R. J. Murphy, N. J. Grant, Trans. ASM, v. 60, 29 (1967). ³ Л. Дж. Бонис, Р. М. Роджерс, Сб.: Новые тугоплавкие металлические материалы, М., 1971, стр. 171. ⁴ G. Böhm, M. Kahlweit, Acta metallurg., v. 12, 641 (1964). ⁵ P. Bolsatis, M. Kahlweit, Acta metallurg., v. 15, 765 (1967). ⁶ R. A. Rapp, Corrosion, v. 21, 382 (1965). ⁷ H. Lafitau, C. R., v. 267, 132 (1968). ⁸ W. W. Dunn, R. B. McLellan, W. A. Oates, Trans. AIME, v. 242, 2129 (1968). ⁹ И. И. Коневский, Физ. мет. и металловед., т. 16, 613 (1963). ¹⁰ G. J. Lloyd, J. W. Martin, Metal Sci. J., v. 6, 7 (1972). ¹¹ R. A. Swalin, A. Martin, Trans. AIME, v. 206, 567 (1956). ¹² Р. Киффер, Ф. Бенезовский, Твердые материалы, М., 1968, стр. 57. ¹³ Интерметаллические соединения, М., 1970, стр. 59. ¹⁴ H. Brooks, Metall Interfaces, Cleveland (ASM). 1952.