

УДК 621.74:669.018.44

Ю. В. Самойлов, д-р техн. наук Э. И. Цивирко, канд. техн. наук В. Е. Самойлов

Национальный технический университет, г. Запорожье

## ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛИТЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

*В работе исследовано влияние поверхностного натяжения никелевых сплавов методом «лежащей капли». В качестве легирующих элементов использованы Ta, Zr, Cr, Ti, Co, Al, Nb, W и W-Re комплексы. Установлено, что химический состав никелевых сплавов существенно изменяет поверхностное натяжение расплава и, в итоге, макро- и микроструктуру, микротвердость литого металла.*

*Поверхностное натяжение, никелевый сплав, структура, легирующие элементы*

### Введение

В металлургии и литейном производстве поверхностные явления играют значительную роль. Физико-механические и служебные характеристики литых деталей в значительной степени зависят от размеров и расположения макро- и микророзерн металлической матрицы сплавов.

Изучение закономерностей образования новых фаз имеет большое значение для правильного понимания многих литейных процессов, к ним, в первую очередь, относят возникновение зародышей при кристаллизации. Для начала выделения новой фазы необходимы центры кристаллизации, образование которых связано с затратой энергии на создание поверхности раздела. Одновременно с этим образование поверхности раздела вызывает рост энтропии, что способствует дроблению системы [1].

Критический размер зародыша, что отвечает максимальному выделению энергии, определяется по формуле

$$r_k = \frac{2MT\sigma}{L\rho\Delta T}, \quad (1)$$

где  $M$  – молярная масса, кг/моль;

$T$  – температура кристаллизации, К;

$L$  – скрытая теплота кристаллизации, Дж/м<sup>3</sup>;

$\rho$  – плотность расплава, кг/м<sup>3</sup>;

$\Delta T$  – переохлаждение, К;

$\sigma$  – поверхностное натяжение на границе фаз, мДж/м<sup>2</sup>.

Выходя из энергетического отношения образования зародышей, все центры кристаллизации, величина которых лежит в интервале  $r < r_k$ , растворяются в расплаве, а при  $r > r_k$  становятся активными центрами и могут расти.

Работа образования зародыша критических размеров:

$$A = \frac{B\sigma^3}{(\Delta T)^2}, \quad (2)$$

где  $B$  – величина, которая зависит от свойств жидкости, которая кристаллизуется, то есть от изменения ее общей свободной энергии [2].

Согласно приведенным зависимостям (1, 2) кристаллизации, на параметры структуры сплавов существенно влияет поверхностное натяжение расплава, управляя которым, можно заметно улучшить качественные характеристики отливок, что является в настоящее время вполне актуальным.

Из отношения (2) видно, что, чем больше поверхностное натяжение тем большую работу нужно совершить для образования зародыша критического радиуса.

В настоящем исследовании изучали влияние поверхностного натяжения расплава на микротвердость, макро- и микроструктуру никелевых сплавов, легированных различными элементами.

### Методика исследований

Навеска электролитического никеля или сплава массой  $3,5 \pm 0,5$  г размещалась на электрокорундовой подложке в специальной установке (рис. 1) для определения поверхностного натяжения жидкого металла методом «лежащей капли». Навеска расплавлялась в атмосфере очищенного аргона (рис. 2) при различных температурах (табл. 1), а геометрические параметры капли фиксировались фотокамерой. Полученные параметры капли позволяли получить следующие данные: поверхностное натяжение на границе металл – газ ( $\sigma_{ж.г.}$ ), краевой угол смачивания ( $\theta$ ) и адгезию на границе металл-подложка ( $A_a$ ).

Установлено, что температура нагрева жидкой капли никеля заметно влияет на краевой угол смачивания и стабильное состояние капли на подложке. В дальнейших экспериментах поддерживалась температура  $(1510 \pm 5)$  °С, что максимально снижало взаимодействие жидкого никеля с подложкой ( $A_a = 305$  мДж/м<sup>2</sup>).

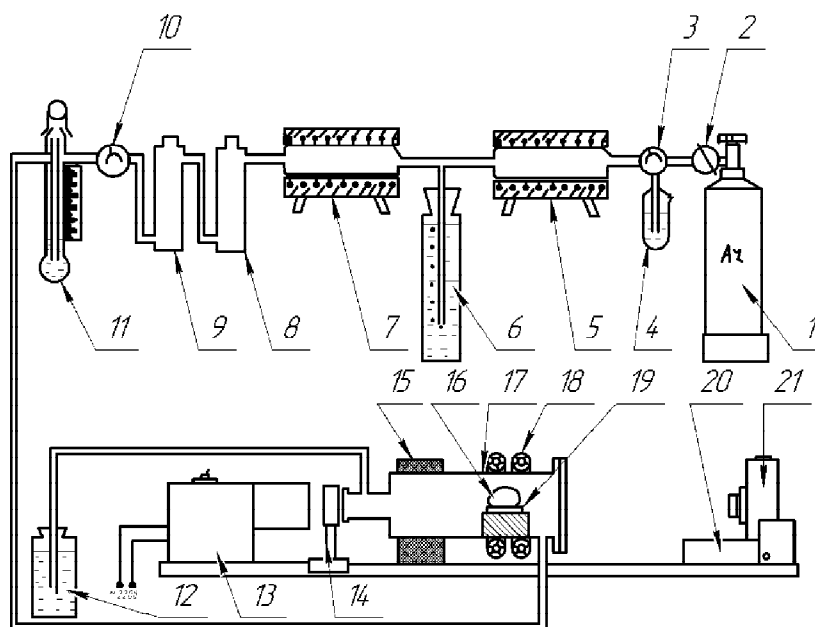


Рис. 1. Схема установки для определения поверхностного натяжения жидкого металла методом «лежащей капли»:

- |   |                                 |
|---|---------------------------------|
| 1 – баллон с аргоном;                   | 12 – колба;                     |
| 2 – редуктор;                           | 13 – проекционная лампа;        |
| 3 – трехходовой кран;                   | 14 – линза;                     |
| 4 – дрэксель;                           | 15 – стойка крепления печи;     |
| 5 – печь с восстановленной медью;       | 16 – капля;                     |
| 6 – моностат;                           | 17 – печь из кварцевого стекла; |
| 7 – печь с палладиевым катализатором;   | 18 – индуктор;                  |
| 8–9 – колонки з силикагелем и цеолитом; | 19 – подложка;                  |
| 10 – двухходовой кран;                  | 20 – стойка крепления камеры;   |
| 11 – реометр;                           | 21 – фотокамера                 |

Таблица 1 – Влияние температуры на поверхностные характеристики никеля (подложка  $Al_2O_3$ )

| $t, ^\circ C$ | $\theta$ , град | $\sigma_{ж.г.}, мДж/м^2$ | $A_d, мДж/м^2$ |
|---------------|-----------------|--------------------------|----------------|
| 1450          | 146             | 2337                     | 400            |
| 1480          | 144             | 1467                     | 280            |
| 1510          | 137             | 1134                     | 305            |
| 1540          | 121             | 1053                     | 511            |

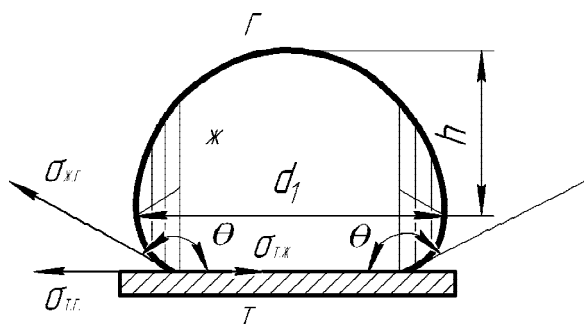


Рис. 2. Параметры взаимодействия капли жидкого металла с окружающей средой:

- $d_1$  – максимальный диаметр капли;  
 $h$  – расстояние от максимального диаметра до вершины капли;  $\theta$  – краевой угол смачивания

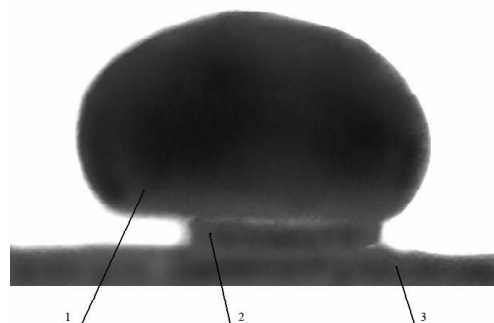


Рис. 3. Схема размещения образца и легирующей присадки на подложке:

- 1 – никелевый образец; 2 – легирующая присадка;  
 3 – подложка из  $Al_2O_3$

В полученные капли электролитического никеля вводились такие легирующие элементы: тантал, цирконий, хром, титан, кобальт, вольфрам и ниобий. Введение легирующих элементов в никель осуществлялось по следующей технологии (рис. 3): расчетное количество легирующего элемента размещалось на подложке, сверху ложилась готовая капля никеля, комплекс двух металлов расплавлялся и выдерживался при температуре  $1510 \pm 5$  °С. Геометрические параметры капли фиксировали фотокамерой для последующего определения поверхностных характеристик. Массовая доля легирующих элементов составила 2,17...4,87 %. Из полученных затвердевших капель изготавливали металлографические шлифы, на которых измеряли микротвердость на микротвердомере «Mistomet» фирмы «Vuehler» при нагрузке 0,1Н, а также изучали макро- и микроструктуру. Макроструктуру металла выявляли с помощью травителя, состоящего из 80 % HCl и 20 % H<sub>2</sub>O. Микроструктуру – в реактиве Марбле.

Сплав ЭИ 435 ГОСТ 5632–85 (Ni – основа; Cr – 20 %; Ti – 0,35 %) легировали следующими элементами: титаном, вольфрамом, танталом, кобальтом, ниобием, алюминием и цирконием по 34 % каждого, а также вольфрам-ренийевым сплавом из расчета введения W = 3,2...3,8 % и Re = 0,2...0,8 %. Исследования проводили по той же методике, что и с никелем.

Травление на макроструктуру осуществляли в реактиве «Фри»: 27 г FeCl<sub>3</sub>; 36 мл HCl; 30 мл H<sub>2</sub>O.

Средние размеры макро- и микрозерен как никеля, так и сплава определяли методом секущих.

### Обсуждение результатов

Измерениями показателей поверхностного натяжения установили, что заметно уменьшил краевой угол смачивания никеля ниобий (на 18 град). Остальные легирующие элементы практически не изменяли краевой угол смачивания (131±5 град). В то же время легирующие элементы существенно изменили поверхностное натяжение жидкого никеля. Тантал увеличил поверхностное натяжение, по сравнению с никелевым расплавом, на 107 мДж/м<sup>2</sup>, а цирконий, титан и вольфрам снизили на 286 мДж/м<sup>2</sup>, 280 мДж/м<sup>2</sup>, 267 мДж/м<sup>2</sup> и 101 мДж/м<sup>2</sup>, соответственно. Влияние кобальта и хрома на поверхностное натяжение никеля было минимальным (менее 7 %) (табл. 2).

Установлено, что легирование увеличивает взаимодействие жидкого металла с материалом подложки (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) по сравнению с чистым никелем. Адгезия (A<sub>д</sub>) при всех вариантах легирования возросла, причем максимально – при введении ниобия – на 132 мДж/м<sup>2</sup> (табл. 2).

Легирование никеля исследуемыми элементами изменяло средние размеры макрозерна. Существенное измельчение макрозерна произошло при легировании никеля цирконием, титаном, а укрупнение – при легировании танталом и хромом. Математическая обработка полученных экспериментальных данных показала, что с увеличением поверхностного натяжения ( $\sigma_{ж.г.}$ ) под влиянием легирования размеры макрозерен растут

$$d_{ср. макро} = 2 \cdot 10^{-17} \sigma_{ж.г.}^{5,493}, \text{ мм } r = 0,88 \pm 0,05. (3)$$

Микроструктура чистого никеля (рис. 4, а) представляла собой  $\gamma$ - твердый раствор с наличием эвтектики, располагающейся преимущественно по границам зерен. Аналогичную структуру имеет никель, легированный кобальтом (рис. 4, з). При легировании никеля танталом, хромом, вольфрамом и ниобием микроструктура представляла собой  $\gamma$ - твердый раствор с наличием карбидов. После легирования никеля цирконием (рис. 4, д) в микроструктуре  $\gamma$ - твердого раствора присутствовала эвтектика типа  $\gamma + (Ni_3Zr)$ . Присадка титана приводила к появлению совместно с  $\gamma$ - твердым раствором карбидов и интерметаллидной фазы типа Ni<sub>3</sub>Ti (рис. 4, б). Легирование никеля исследуемыми присадками существенно изменило размеры микрозерен. Заметно измельчили микрозерно цирконий, титан, ниобий. Увеличение размеров микрозерен произошло после введения в никель тантала и хрома. Установили, что с увеличением поверхностного натяжения растет средний размер микрозерна в никеле:

$$d_{ср. микро} = 4 \cdot 10^{-5} \sigma_{ж.г.}^2, \text{ мкм } r = 0,88 \pm 0,06. (4)$$

Изучение связи средних размеров макро- и микрозерен (5) показало что с ростом размеров микрозерен увеличились и размеры макрозерен:

$$d_{ср. макро} = 30,64 d_{ср. микро} + 21,884, \text{ мкм } r = 0,94 \pm 0,04. (5)$$

Легирующие элементы в ряде случаев заметно изменяли микротвердость никеля. Существенно повысили микротвердость цирконий и ниобий. Установили, что с увеличением поверхностного натяжения микротвердость заметно уменьшается ( $R = 0,77$ ).

Изучение влияния структуры легированного никеля на микротвердость показало, что с измельчением макро- и микрозерен твердость металлической матрицы возрастает (табл. 2).

В сплаве ЭИ 435 заметно уменьшил краевой угол смачивания титан (на 70 град), остальные легирующие элементы его практически не изменили (145±5 град). Все легирующие элементы уменьшили поверхностное натяжение сплава ЭИ 435, но наиболее существенно – алюминий (на 2271 мДж/м<sup>2</sup>) (табл. 2).

Таблица 2 – Результаты исследований никеля и сплава ЭИ 435

| Присадка | Массовая доля % | $\sigma_{ж.з.}$<br>мДж/м <sup>2</sup> | $\theta^\circ$ | $A_a$<br>мДж/м <sup>2</sup> | $d_{мик}$ мкм | $d_{макр}$ мм | Микротвердость<br>HV, МПа |
|----------|-----------------|---------------------------------------|----------------|-----------------------------|---------------|---------------|---------------------------|
| никель   |                 |                                       |                |                             |               |               |                           |
| –        | –               | 1134                                  | 137            | 305                         | 43            | 0,9           | 1612                      |
| Ta       | 2,34            | 1241                                  | 135            | 363                         | 80            | 1,8           | 1697                      |
| Zr       | 2,17            | 854                                   | 126            | 352                         | 30            | 0,1           | 2119                      |
| Cr       | 2,23            | 1160                                  | 136            | 326                         | 64            | 1,1           | 1560                      |
| Ti       | 2,31            | 867                                   | 127            | 345                         | 33            | 0,2           | 1865                      |
| Co       | 2,33            | 1058                                  | 135            | 310                         | 42            | 0,8           | 1633                      |
| W        | 4,87            | 1033                                  | 130            | 369                         | 36            | 0,7           | 1795                      |
| Nb       | 4,33            | 848                                   | 119            | 437                         | 34            | 0,5           | 2343                      |
| ЭИ 435   |                 |                                       |                |                             |               |               |                           |
| –        | –               | 2687                                  | 145            | 486                         | 70            | 2             | 2395                      |
| Ti       | 4               | 1361                                  | 75             | 1713                        | 28            | 1,75          | 4413                      |
| W        | 4               | 2051                                  | 143            | 413                         | 46            | 1,5           | 2842                      |
| Ta       | 4               | 2420                                  | 145            | 438                         | 40            | 2             | 2636                      |
| Co       | 4               | 1198                                  | 144            | 229                         | 38            | 1,85          | 2667                      |
| Nb       | 4               | 2393                                  | 148            | 364                         | 37            | 1,75          | 3712                      |
| Al       | 4               | 416                                   | 150            | 56                          | 25            | 0,6           | 3394                      |
| Zr       | 3               | 1433                                  | 146            | 245                         | 30            | 0,76          | 2561                      |
| W        | 20              | 1460                                  | 119            | 752                         | 30            | 0,3           | 2667                      |
| W+Re     | 3,8+0,2         | 2638                                  | 147            | 426                         | 46            | 0,85          | 2942                      |
| W+Re     | 3,2+0,8         | 1514                                  | 132            | 501                         | 47            | 0,5           | 3123                      |

При этом установлено, что при всех вариантах легирования изменяется взаимодействие сплава с материалом алундовой подложки. Алюминий максимально снижает ( $A_a = 56$  мДж/м<sup>2</sup>) это взаимодействие, а титан максимально усиливает ( $A_a = 1713$  мДж/м<sup>2</sup>).

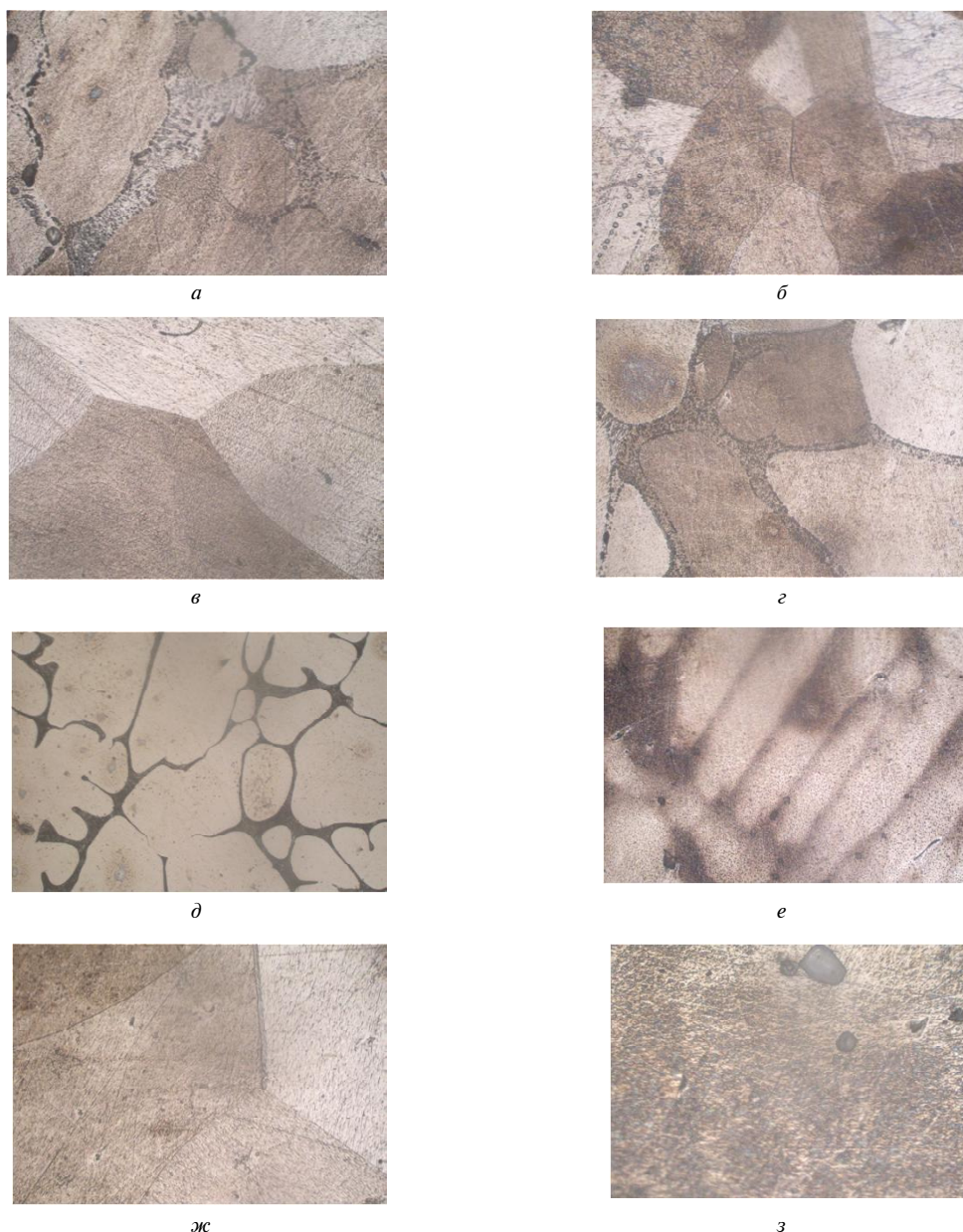
Легирование сплава ЭИ 435 исследуемыми элементами изменяло размеры макрозерна. Существенное измельчение макрозерна произошло при легировании сплава алюминием, цирконием и вольфрам-ренийевым комплексом. Практически не изменял макрозерно тантал. Полученная зависимость (6) показала, что при увеличении поверхностного натяжения сплава под влиянием легирования размеры макрозерен растут

$$d_{ср.макро} = 0,0004\sigma_{ж.з.} + 0,4929, \text{ мм } r = 0,47 \pm 0,15. (6)$$

Микроструктура исходного сплава ЭИ 435 (рис. 5, а) представляет собой гетерогенную систему, состоящую из  $\gamma$ - твердого раствора на основе никеля с наличием карбидов типа MeC.

Структура сплава, в который вводили 4 %Ti (рис. 5, б), состоит из  $\gamma$ - матрицы, карбидов, упрочняющей интерметаллидной  $\gamma'$ - фазы типа (Ni<sub>3</sub>Ti) с наличием значительного количества крупных частиц оксинитридов и нитридов титана.

В структуре образцов с присадкой 4 %W (рис. 5, в) наблюдается выделение интерметаллида типа WNi<sub>4</sub>, а при наличии в сплаве рения, наряду с интерметаллидами, образуется эвтектика типа ( $\gamma$ - WNi<sub>4</sub>), располагающаяся в междендритных пространствах. Введение вольфрама, в особенности в присутствии рения, способствует уменьшению размеров дендритной ячейки и структурных составляющих.



**Рис. 4.** Микроструктура легированного никеля ( $\times 500$ ):

*a* – без легирования; *б* – Ti; *в* – Ta; *г* – Co; *д* – Zr; *е* – W; *ж* – Cr; *з* – Nb

Для структуры образцов с присадками 4 %Ta (рис. 5, *г*) и 4 %Nb (рис. 5, *е*) характерно выделение из твердого раствора упрочняющей интерметаллидной фазы  $Ni_3Ta$  и  $Ni_3Nb$ , соответственно. Кроме того, в структуре образцов также присутствуют достаточно крупные включения окислов и карбидов.

Микроструктура сплава с присадкой 4 %Co (рис. 5, *д*), представляет собой твердый раствор кобальта в Ni–Cr  $\gamma$ - матрице с наличием незначительного количества мелких окислов и карбидов.

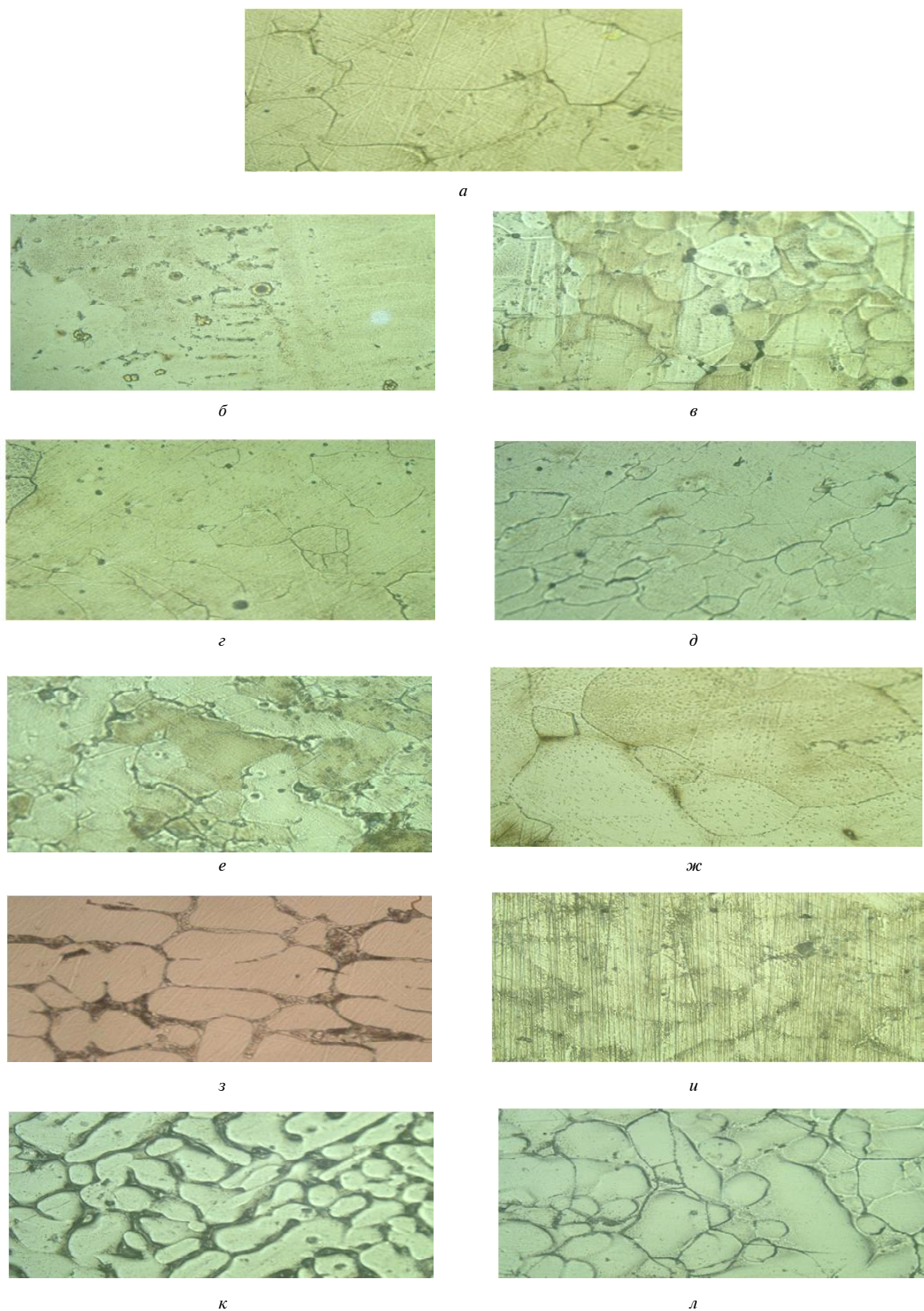
Введение в сплав циркония (34 %) (рис. 5, *з*), способствует образованию эвтектики типа ( $\gamma$  –

$Zr_2Ni$ ), располагающейся по границам зерен, а также интерметаллида  $Zr_2Ni$ .

Структура сплава, в который вводили 4 %Al (рис. 5, *ж*), состоит из  $\gamma$ - матрицы, карбидов и упрочняющей интерметаллидной  $\gamma'$ - фазы типа  $Ni_3Al$ .

Легирование сплава ЭИ 435 исследуемыми присадками уменьшило размеры микрзерна, с увеличением поверхностного натяжения растет его средний размер

$$d_{\text{ср.микро}} = 4 \cdot 10^{-6} \sigma_{\text{ж.г.}}^2 - 0,0003 \sigma_{\text{ж.г.}} + 26,439, \text{ мкм} \\ r = 0,72 \pm 0,08. \quad (7)$$



**Рис. 5.** Микроструктура легированного сплава ЭИ 435 ( $\times 500$ ):

*a* – исх.; *б* – Ti 4 %; *в* – W 4 %; *г* – Ta 4 %; *д* – Co 4 %; *е* – Nb 4 %; *ж* – Al 4 %; *з* – Zr 3 %; *и* – W 20 %;  
*к* – W 3,8 % + Re 0,2 %; *л* – W 3,2 % + Re 0,8 %

Определение связи средних размеров макро- и микрозерен (8) показало, что однозначной связи этих параметров для данного сплава не наблюдается

$$d_{\text{ср. макро}} = 0,0199 d_{\text{ср. микро}} + 0,4708 \text{ ,мм } r = 0,38. (8)$$

Изучение влияния микроструктуры легированного сплава на микротвердость показало, что с измельчением микрозерна микротвердость возрастает (табл. 2).

#### Выводы

1. Легирование никеля и сплава ЭИ 435 элементами, используемыми для получения разнообразных жаропрочных никелевых сплавов, изменяет характеристики поверхностного натяжения сплава.

2. С повышением поверхностного натяжения при легировании никеля и сплава ЭИ 435 в литом металле увеличиваются размеры макро- и микрозерен.

3. Заслуживает внимания влияние легирующих элементов, а, соответственно, и поверхностного натяжения на микротвердость, что может заметно изменять физико-механические и служебные характеристики изделий из никелевых сплавов.

4. Результаты исследований показали, что между поверхностным натяжением, структурой и механическими свойствами, существуют зависимости.

#### Перечень ссылок

1. Васильев В. А. Физико-химические основы литейного производства : [уч. для вузов]. — М. : «Интермет Инжиниринг», 2001. — 336 с.
2. Теоретичні основи ливарних процесів : навч. посібник / Л. П. Горюшкіна. — К. : НМК ВО. — 1993. — 288 с.

Поступила в редакцію 06.07.2009

**Yu. V. Samoylov, E. I. Tsivirko, V. Ye. Samoylov**

### **SURFACE TENSION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF CAST HEAT-RESISTANT NICKEL ALLOYS**

*У роботі досліджено вплив поверхневого натягу нікелевих сплавів методом «лежачої краплі». У якості легуючих елементів використані Ta, Zr, Cr, Ti, Co, Al, Nb, W и W-Re комплекси. Встановлено що хімічний склад нікелевих сплавів істотно змінює поверхневий натяг розплаву і, у результаті, макро- і микроструктуру, микротвердість литого металу.*

#### **Поверхневий натяг, нікелевий сплав, структура, легуючі елементи**

*There is investigated influence of surface tension of nickels alloys by «flat drops» method. Ta, Zr, Cr, Ti, Co, Al, Nb, W and W-Re complexes are used as alloying elements. It is determined that chemical composition of nickel alloys substantially changes surface tension of the melt and, as a result, macrostructure and microstructure, microhardness of cast metal.*

#### **Surface tension, nickel alloy, structure, alloying elements**