

## МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА, ЛЕГИРОВАННОГО ЦИРКОНИЕМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Н.Н. Черенда<sup>1</sup>, В.В. Квасницкий<sup>2</sup>, В.В. Углов<sup>1</sup>, Л.В. Баран<sup>1</sup>, С.В. Гусакова<sup>1</sup>,  
В.М. Асташинский<sup>3</sup>, А.М. Кузьмицкий<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет  
Беларусь, 220030, г. Минск, пр. Независимости, 4

<sup>2</sup>Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»  
Украина, 03056, г. Киев, проспект Победы, 37

<sup>3</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси  
Беларусь, 220072, г. Минск, пр. Независимости, 68

В данной работе методами растровой электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии исследована морфология поверхности жаропрочного никелевого сплава ЧС88У-ВИ, легированного атомами циркония под действием компрессионных плазменных потоков, генерируемых газоразрядным магнитоплазменным компрессором компактной геометрии. Обнаружено формирование ячеисто-дендритной структуры с характерными размерами 100-500 нм и формирование пакетов упорядоченных выступов на поверхности. Исследовано влияние режимов воздействия на поверхностную плотность трещин.

### ВВЕДЕНИЕ

Повышение качества соединений однородных и разнородных материалов является актуальной задачей современного машиностроения. Одним из перспективных подходов к ее решению является использование импульсных потоков частиц с высокой удельной мощностью (более  $\sim 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>) для модификации соединяемых поверхностей.

Импульсные потоки частиц с высокой удельной мощностью в настоящее время активно используются для модификации и повышения эксплуатационных характеристик металлических материалов, в том числе жаропрочных никелевых сплавов [1-3], применяющихся в газовых турбинах. Для создания изделий из таких сплавов широко используются различные способы сварки в твердой фазе, при которых состояние поверхности играет важную роль. Наличие на поверхности адсорбированных газов и оксидных плёнок препятствует образованию связей между атомами соединяемых материалов, что обуславливает необходимость проведения дополнительной активации поверхностей соединения.

Воздействие высокоэнергетических потоков частиц сопровождается высокоскоростным ( $10^6 - 10^9$  К/с) нагреванием и охлаждением расплава, что обеспечивает формирование на поверхностях соединения субмикронных и нанораз-

мерных структурных составляющих, повышающих скорость протекания диффузионных процессов, приводящих к активации поверхностей соединения, повышая тем самым стабильность формирования соединений и их качество. Обработка высокоэнергетическими потоками частиц может быть эффективно использована для легирования поверхностного слоя материалов дополнительными элементами, снижающими температуру плавления сплавов и не влияющими на уровень эксплуатационных свойств соединений, полученных диффузионной сваркой с расплавляющимися прослойками. Легирование осуществляется путем нанесения пленки или покрытия легирующего элемента на поверхность материала и последующего воздействия потоком высокоэнергетических частиц. Основным механизмом легирования является конвективное перемешивание расплава в условиях высоких градиентов давления, температуры и концентрации [4].

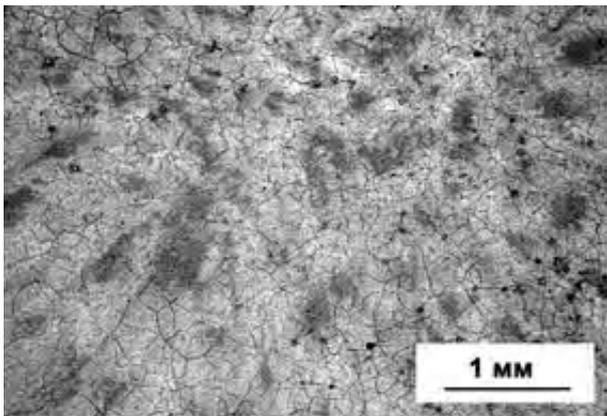
Целью данной работы являлось исследование морфологии жаропрочного никелевого сплава ЧС 88У-ВИ, легированного атомами циркония под действием компрессионных плазменных потоков. Цирконий был выбран в качестве легирующего элемента, так как среди других возможных элементов депрессантов этот элемент не имеет резкого негативного влияния на свойства сплава [5].

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

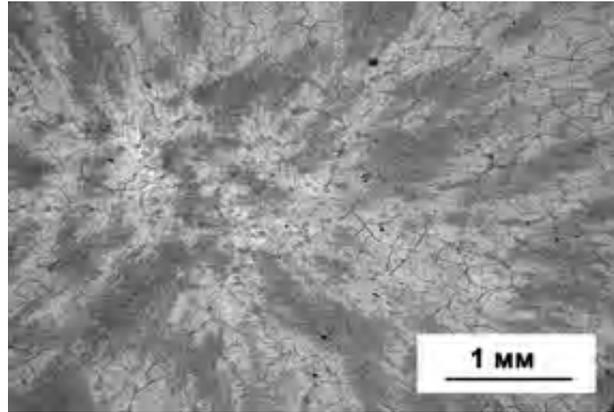
Объектом исследования являлись образцы жаропрочного никелевого сплава ЧС 88У-ВИ со следующей концентрацией легирующих элементов: Cr – 15.9 %, Co – 11.0 %, W - 5,3 %, Ti – 4.6 %, Al – 3.05 %, Mo – 1.9 %, Fe - 0,5 %, Hf – 0.3 %, Nb – 0.2 %, Mn  $\leq$  0.5 %, Si  $\leq$  0.5 %, C – 0.06 %, В – 0.08 %, Zr 0.05 %, Y - 0,03 %, Се - 0,015 % (в мас. %). Образцы проходили термическую обработку, включающую аустенизацию при температуре 1170-1180 °С и последующее старение при температуре 850°С.

Легирующие атомами циркония осуществлялось в два этапа. На первом этапе на образцы сплава никеля проводилось осаждение покрытия циркония с помощью метода конденсации с ионной бомбардировкой на многоцелевой вакуумной установке ВУ-2МБС. Осаждение покрытий осуществлялось в атмосфере аргона для предотвращения формирования нитридов и оксидов циркония на поверхности. Предварительно поверхность была подвергнута очистке ионами ар-

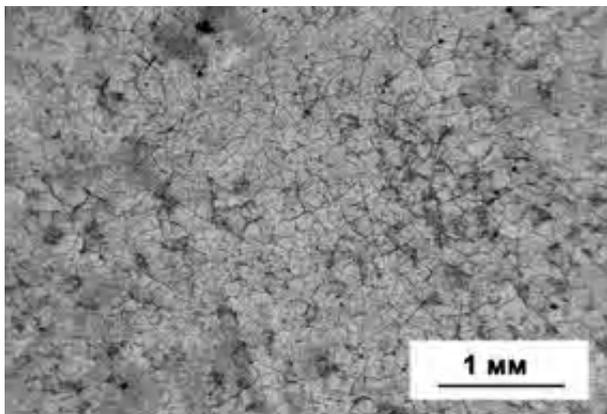
гона. Время осаждения составляло 10 минут, ток дуги – 140 А, напряжение смещения – минус 120 В. Толщина покрытия циркония при таком режиме осаждения составила ~ 2.5 мкм. На втором этапе образцы с покрытием обрабатывались компрессионными плазменными потоками (КПП), генерируемыми газоразрядным магнито-плазменным компрессором компактной геометрии в режиме «остаточного газа», при котором предварительно откачанную вакуумную камеру заполняли рабочим газом – водородом до давления 400 Па. Обработка проводилась тремя и пятью импульсами КПП. Длительность импульса ~ 100 мкс. Начальное напряжение на конденсаторной батарее составляло 3 кВ. Расстояние между образцом и центральным катодом изменялось в диапазоне 8-14 см. Изменение расстояния обуславливало изменение плотности энергии, поглощенной поверхностью образца, в диапазоне 13-21 Дж/см<sup>2</sup> за импульс. Основные принципы генерации КПП и описание магнитоплазменного компрессора изложены более подробно в [6].



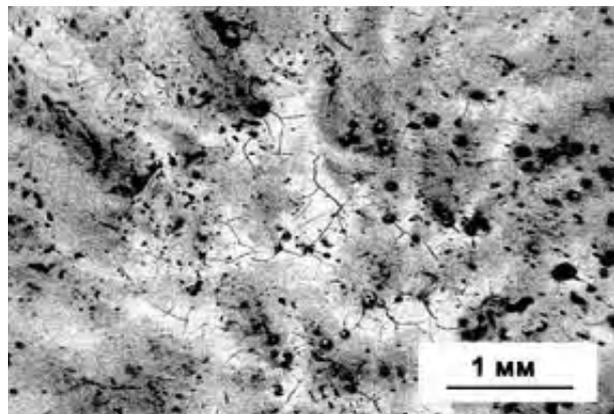
а)



б)



в)



г)

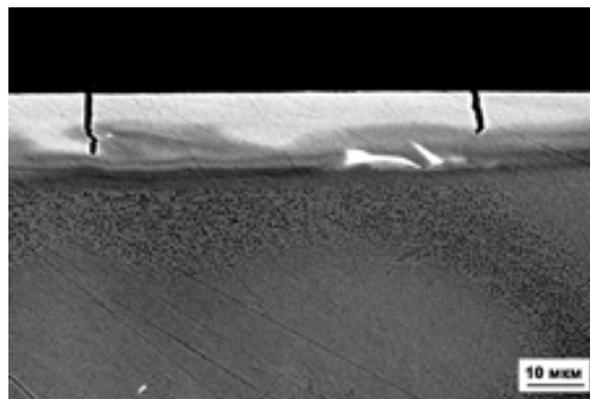
**Рис. 1.** Морфология поверхности сплава ЧС 88У-ВИ, легированного атомами циркония при воздействии КПП: 3 импульса при 13 Дж/см<sup>2</sup> (а), 3 импульса при 21 Дж/см<sup>2</sup> (б), 5 импульсов при 15 Дж/см<sup>2</sup> (в), 5 импульсов при 21 Дж/см<sup>2</sup> (г)

Исследование морфологии поверхности проводилось с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе LEO1455VP с датчиками вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным микроанализатором Roentec, а также с помощью сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) на микроскопе Solver P47 Pro. Шероховатость поверхности характеризовалась величиной среднеарифметического отклонения Ra, которая определялась как среднее по 10 различным участкам 10x10 мкм на образце. Относительная погрешность определения Ra не превышала 20 %.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из характерных черт воздействия КПП в использованном диапазоне режимов на исследуемую систему является растрескивание поверхности. На рисунках 1а и 1б представлены результаты РЭМ исследований морфологии поверхности сплава ЧС 88У-ВИ, легированного атомами циркония при воздействии трех импульсов КПП. Как видно из рисунка, трещины локализованы на светлых участках, которые выделяются на изображении из-за элементного контраста, формируемого благодаря использованию датчика отраженных электронов. В этом режиме съемки, более светлые области содержат атомы с большей массой, что позволяет визуально судить о распределении элементов в поверхностном слое. Согласно данным энерго-дисперсионного микроанализа, средняя концентрация циркония в поверхностном слое (определенная по всей поверхности в слое толщиной ~ 1 мкм) легированных КПП образцов изменяется в диапазоне 6.5 – 8.5 ат. %, что существенно превышает концентрацию более тяжелых элементов, таких как вольфрам и молибден, входящих в состав сплава. Таким образом, можно сделать вывод, что более светлые области обогащены атомами циркония (это подтверждается данными микроанализа, проведенного в отдельных областях), а распределение циркония по поверхности имеет неоднородный характер.

Такой характер распределения позволяет выявить основные причины растрескивания поверхности. Во-первых, формирование трещин может быть связано с процессом кристаллизации областей с различным элементным составом и различной плотностью в условиях сверхбыстрого охлаждения [7]. Области сопряжения таких участков могут являться концентраторами напряжений и источниками возникновения трещин. Тогда наибольшие напряжения следует ожидать в приграничной области между легированным атомами циркония слоем и матрицей. Исследо-

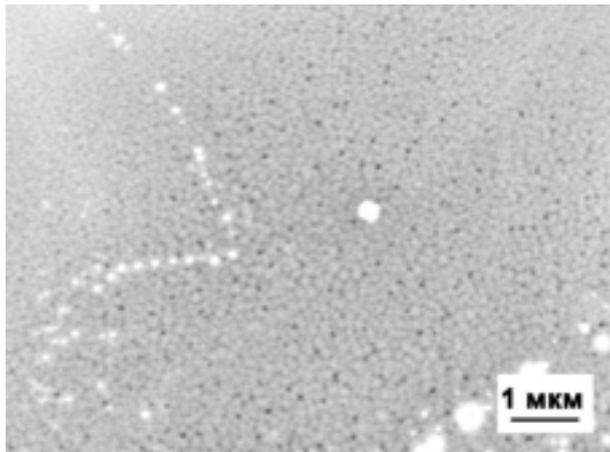


*Рис. 2* Морфология поперечного сечения сплава ЧС 88У-ВИ, легированного атомами циркония при воздействии 3 импульсами КПП при 13 Дж/см<sup>2</sup>

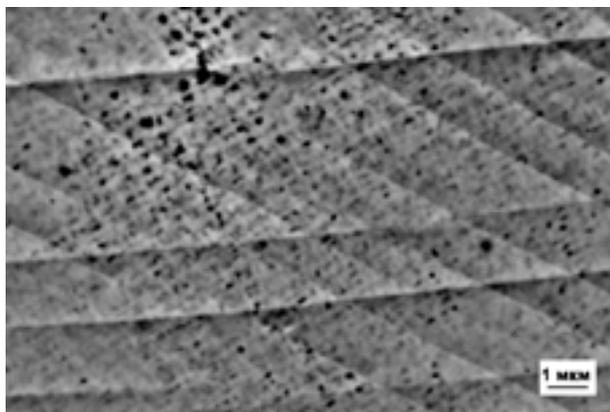
вания поперечного сечения легированного образца, проведенные с помощью РЭМ, подтверждают это предположение (рисунок 2). Как видно из рисунка, в условиях фронта кристаллизации, распространяющегося из объема к поверхности, трещины зарождаются на границе легированной области. Толщина легированного слоя при этом режиме обработки является непостоянной из-за неравномерного перемешивания. Толщина расплавленного слоя составляет ~ 12 мкм.

Во-вторых, возможной причиной возникновения трещин является наводороживание поверхности образца и формирование гидридов на основе интерметаллидов системы Ni-Zr [8, 9]. Искажение решетки интерметаллидов при внедрении в нее атомов водорода из остаточной атмосферы в сочетании с низкой способностью интерметаллидов к пластической деформации, согласно [9], приводит к возникновению трещин в поверхностном слое. Формирование интерметаллидов из системы Ni-Zr подтверждается данными фазового анализа слоя, легированного с помощью КПП [10], поэтому возможность существования такого механизма растрескивания тоже необходимо учитывать.

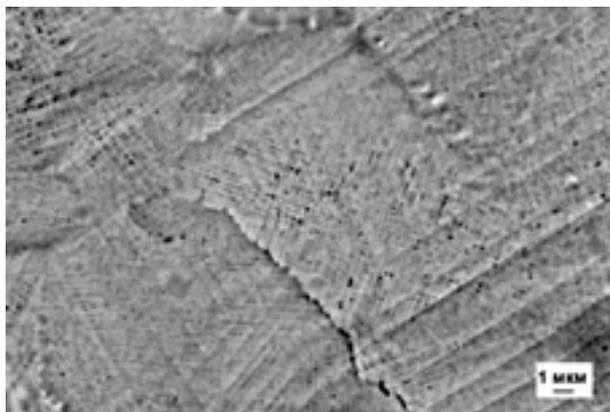
Согласно полученным данным, независимо от механизма растрескивания, наибольшей поверхностной плотности трещин можно ожидать при малой плотности поглощенной энергии, не обеспечивающей достаточное время существования расплава, что приводит к большей концентрации легирующего элемента, большей неоднородности его распределения и большей концентрации интерметаллидов. Поскольку равномерность перемешивания, обусловленного конвективными процессами в жидкой фазе, будет увеличиваться с ростом времени существования расплава, было увеличено количество



а)



б)



в)

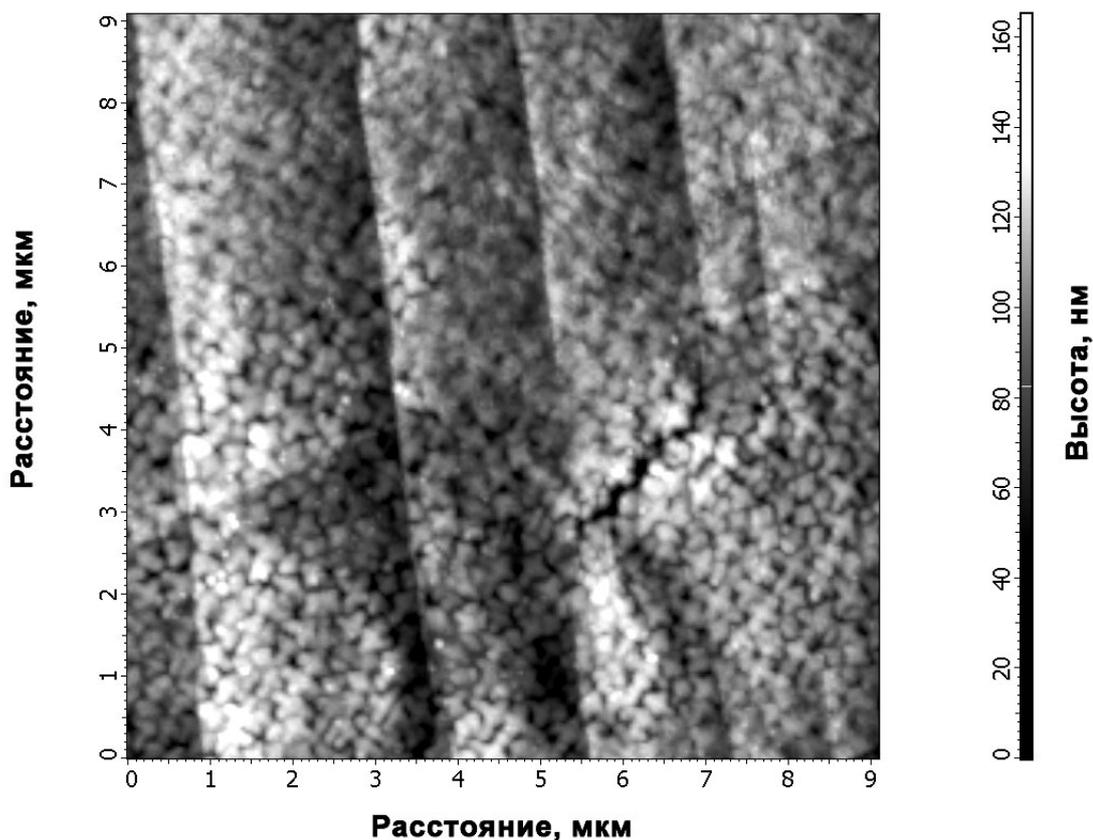
**Рис. 3.** Морфология поверхности сплава ЧС 88У-ВИ, легированного атомами циркония при воздействии пяти импульсов КПП и 15 Дж/см<sup>2</sup> (а), 18 Дж/см<sup>2</sup> (б), 21 Дж/см<sup>2</sup> (в)

импульсов воздействия КПП до пяти при обработке с плотностью поглощенной энергии в диапазоне 15-21 Дж/см<sup>2</sup>. Результаты представлены на рисунках 1в и 1г. Как видно из рисунка, для

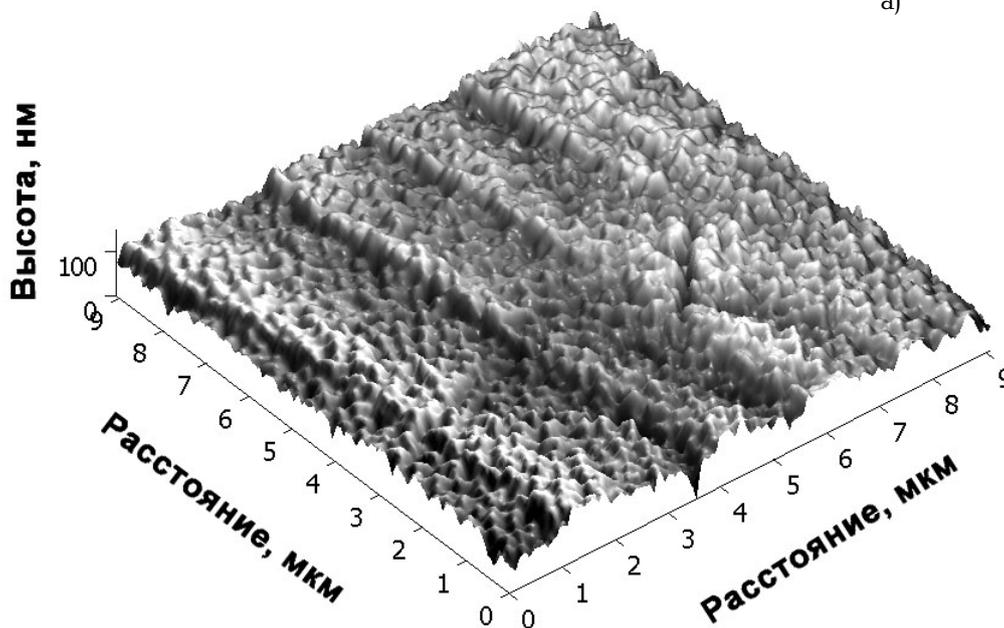
образца, обработанного КПП при 15 Дж/см<sup>2</sup>, трещины равномерно распределены по поверхности. С увеличением плотности поглощенной энергии характер распределения меняется, трещины появляются только на некоторых участках, выделяющихся на изображении по контрасту. Сравнивая рис. 1 б и 1 г, можно увидеть, что увеличение количества импульсов, при одинаковой плотности энергии, поглощенной за импульс, приводит к уменьшению количества трещин на поверхности.

Еще одной характерной чертой морфологии поверхности исследуемых образцов является формирование ячеисто-дендритной структуры (рис. 3). После пяти импульсов воздействия с плотностью поглощенной энергии 15 Дж/см<sup>2</sup> в областях, обогащенных никелем, наблюдается формирование ячеистой структуры с размером ячеек 100-200 нм (рис. 3а). С дальнейшим ростом плотности поглощенной энергии до 18 Дж/см<sup>2</sup> происходит переход от ячеистой к дендритной структуре (рис. 3б), которая сохраняется и при плотности поглощенной энергии 21 Дж/см<sup>2</sup> (рис. 3в). При этом режиме обработки может происходить формирование микротрещин на границе областей с различной ориентацией дендритов. Размер и форма дендритов была определена с помощью СЗМ (рис. 4). Из рисунка видно, что оси дендрита расположены под углом 90°, размеры кристаллов варьируются в диапазоне 300-500 нм, что соответствует и расстоянию между осями дендритов, расположенными перпендикулярно поверхности. Согласно [11], направлением дендритного роста в кристаллах с гранецентрированной кубической решеткой является направление типа <001>, что позволяет объяснить величину угла между осями дендрита.

Такая морфология поверхности может быть объяснена на основе теории концентрационного переохлаждения, включающей представление о диффузионном перераспределении компонентов сплава в расплаве вблизи межфазной границы [11, 12]. Различие в растворимости легирующих элементов в твердом и в жидком состояниях обуславливает возникновение концентрационного переохлаждения на границе раздела. Любые случайные выступы, образующиеся на плоском фронте кристаллизации, в условиях концентрационного переохлаждения начинают развиваться. В результате возникновения боковых диффузионных потоков примеси в направлениях, параллельных фронту кристаллизации, рост выступов в этих направлениях тормозится, и поэтому они занимают ограниченную площадь на фронте кристаллизации. Ряд таких выступов и



а)

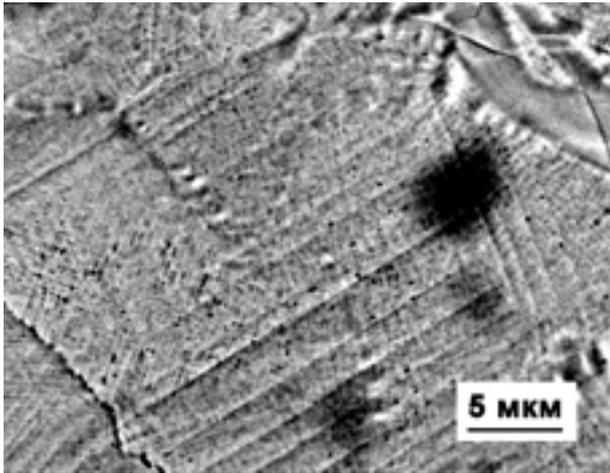


б)

*Рис. 4.* Планарное (а) и трехмерное (б) изображение морфологии поверхности сплава ЧС 88У-ВИ, легированного атомами циркония при воздействии пяти импульсов КПП и  $18 \text{ Дж/см}^2$

образует ячеистую структуру. При увеличении термического или концентрационного переохлаждения ячеистая структура переходит в дендритную. В условиях данного эксперимента,

увеличение плотности поглощенной энергии приводит к увеличению градиента температур и уменьшению концентрации атомов циркония, за счет перераспределения атомов в слое расплава



*Рис. 5.* Морфология поверхности сплава ЧС 88У-ВИ, легированного атомами циркония при воздействии пяти импульсов КПП и 21 Дж/см<sup>2</sup>

большей толщины. При уменьшении концентрации атомов циркония, атомы других легирующих элементов будут сильнее влиять на концентрационное переохлаждение, что может объяснить изменение характерных размеров ячеисто-дендритной структуры со 100 до 500 нм. Ячеисто-дендритная структура часто наблюдается в условиях высокой скорости охлаждения материала после воздействия высокоэнергетическими потоками частиц.

Для всех использованных режимов воздействия КПП характерно появление на поверхности пакетов параллельных полос (рис. 3, 4). Углы между пакетами не являются постоянными и изменяются в широком диапазоне. Расстояние между полосами варьируется от одного до нескольких микрометров. Каждая из таких полос является выступом над поверхностью (рис. 4б), высотой несколько десятков нанометров. Направление полос в пакете не связано с ориентацией дендритных структур. Из рисунка 5 видно, что полосы сохраняют свое направление в областях с различной ориентацией дендритов. Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что такие структуры не являются следствием каких-либо сдвиговых деформаций, происходящих в поверхностном слое после кристаллизации. Ранее проведенные эксперименты [13] показали, что воздействие КПП на кремний и алюминий приводит к формированию протяженных упорядоченных поверхностных структур с характерными размерами, близкими к полученным в данных экспериментах. Основная причина их появления связывалась с формированием гидродинамических не-

устойчивостей на границе «плазма-расплав», в частности, с неустойчивостью Кельвина-Гельмгольца [13].

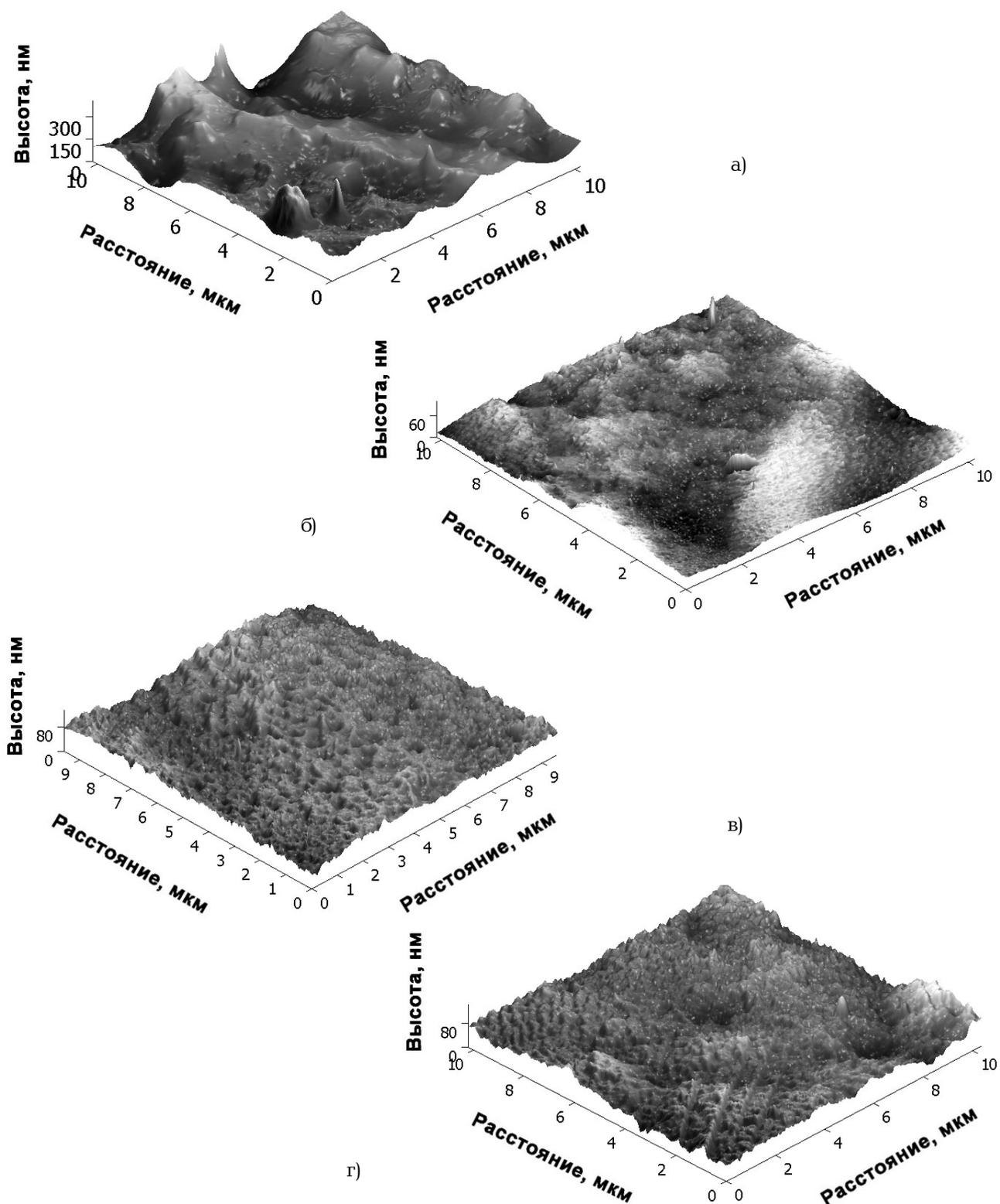
Развитие гидродинамических неустойчивостей при плазменном воздействии, наряду с другими процессами, обуславливает и другой эффект – изменение шероховатости поверхности. Анализ результатов исследований, проведенных с помощью СЗМ, показал, что воздействие компрессионных плазменных потоков ведет к сглаживанию поверхности (рисунок 6) в микромасштабе на участках размером до (10x10) мкм. Средняя величина Ra для исходного образца составила ~60 нм, для образца, обработанного пятью импульсами при 15 Дж/см<sup>2</sup> – 21 нм, при 18 Дж/см<sup>2</sup> – 15 нм, при 21 Дж/см<sup>2</sup> – 24 нм. При определении Ra учитывались и участки, содержащие пакеты упорядоченных выступов. Такое изменение рельефа поверхности, согласно модели, предложенной А.Я. Лейви [14], может быть связано с возникновением различного рода неустойчивостей на границе «плазма-расплав», а также действием сил поверхностного натяжения. Следует отметить, что при анализе морфологии в макромасштабе (1-10 мм), с увеличением плотности поглощенной энергии происходит рост высоты микронеровностей, что наблюдается визуально.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что воздействие компрессионных плазменных потоков на систему Zr/никелевый сплав ЧС88У-ВИ приводит к легированию поверхностного слоя сплава атомами циркония. Увеличение количества импульсов и плотности поглощенной поверхностным слоем энергии обеспечивает уменьшение поверхностной плотности трещин, формирование которых связывается с неоднородным распределением легирующих атомов циркония.

Для модифицированной поверхности характерно появление субмикронной ячеисто-дендритной структуры. Формирование ячеек размером 100-200 нм наблюдается при обработке с плотностью поглощенной энергии до 15 Дж/см<sup>2</sup>. В диапазоне 18-21 Дж/см<sup>2</sup> зафиксировано формирование дендритной структуры с характерным размером на поверхности 300-500 нм и направлением преимущественного роста <001>.

Воздействие компрессионных плазменных потоков приводит к изменениям в морфологии поверхности, включающих изменение шероховатости и формирование пакетов упорядоченных выступов. Наблюдаемые изменения могут быть обусловлены действием гидродинамических не-



**Рис. 6.** 3D изображение морфологии поверхности исходного образца (а) сплава ЧС 88У-ВИ и образцов, легированных атомами циркония при воздействии пяти импульсов КПП и 15 Дж/см<sup>2</sup> (б), 18 Дж/см<sup>2</sup> (в), 21 Дж/см<sup>2</sup> (г)

устойчивостей на границе «плазма-расплав», протекающих при взаимодействии плазмы с поверхностью материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследова-

ний (Ф11К-049) и Украинского государственного фонда фундаментальных исследований (F41.2/016).

### Summary

The findings showed that treatment of the Zr/nickel alloy system by compression plasma flows resulted in doping of the alloy surface layer with zirconium atoms. The increase of a number of pulses or the energy density absorbed by the surface layer led to the reduction of the cracks density. The formation of cracks can be explained by a nonuniform distribution of zirconium atoms.

The submicron cellular-dendritic structure is typical of a modified surface. The formation of cells with the size of 100-200 nm is observed after treatment at the energy density up to 15 J/cm<sup>2</sup>. The dendritic structure with the features size of 300-500 nm and <001> direction of a preferential growth is observed in the energy density range of 18-21 J/cm<sup>2</sup>.

Treatment by compression plasma flows also leads to the change of surface roughness and to the formation of ordered strips packets. These changes can be attributed to the action of hydrodynamic instabilities appeared on the "plasma-melt" border during plasma interaction with a material surface.

### Литература

1. Hao S., Zhang X., Mei X., Grosdidier T., Dong C. Surface treatment of DZ4 directionally solidified nickel-based superalloy by high current pulsed electron beam. *Materials Letters*, 2008. Vol. 62. Issue 3. P. 414-417.
2. Шулов В.А., Крайников А.В., Пайкин А.Г., Быценко О.А., Энгелько В.И., Ткаченко К.И. Модифицирование жаростойкого вакуумно-дугового покрытия Ni-Cr-Al на поверхности лопаток из жаропрочных никелевых сплавов ЖС6У и ЖС26НК сильноточными импульсными электронными пучками. Упрочняющие технологии и покрытия, 2009. №2. С. 24-30.
3. Yang Y., Hu J.D. Effects of laser power density on the microstructure and microhardness of Ni – Al alloyed layer by pulsed laser irradiation. *Optics & Laser Technology*, 2011. Vol. 43. P. 138-142.
4. Буговских Е.А., Сарычев В.Д., Симаков В.П., Носарев П.С. О конвективном механизме жидкофазного легирования поверхности металлов при импульсном плазменном воздействии. *Физика и химия обработки материалов*, 1993. № 1. С. 59 – 66.
5. Kostin A.M., Kvasnitski V.V., Stepanov S.I. Brazing technologies of heatproof nickel alloy casting defects. *DVS-Berichte*, 1998. Band 192. P. 270 – 271.
6. Cherenda N.N., Uglov V.V., Anishchik V.M., Stalmashonak A.K., Astashinski V.M., Kuzmickii A.M., Punko A.V., Thorwarth G., Stritzker B. Modification of high-speed steels by nitrogen compression plasma flow: structure, element composition, tribological properties. *Surface & Coatings Technology*, 2006. Vol. 200, P. 5334-5342.
7. Abdul Aleem B.J., Hashmi M.S.J., Yilbas B.S. Laser controlled melting of pre-prepared inconel 718 alloy surface. *Optics and Lasers in Engineering*, 2011. Vol. 49. P. 1314 – 1319.
8. Escobar D., Srinivasan S., Goswami Y., Stefanakos E.. Hydrogen storage behavior of ZrNi 70/30 and ZrNi 30/70 composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008. Vol. 458. P. 223 – 230.
9. Roustila A., Chene J., Severac C.. XPS study of hydrogen and oxygen interactions on the surface of the NiZr intermetallic compound. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. Vol. 32. P. 5026 – 5032.
10. Черенда Н.Н., Углов В.В., Русальский Д.П., Квасницкий В.В., Квасницкий В.Ф., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М. Фазовый и элементный состав сплава никеля, легированного атомами циркония под действием компресссионных плазменных потоков. Труды XXI Международной конференции «Радиационная физика твердого тела», 2011. Т. 2. С. 622-628.
11. Вайнгарг У. Введение в физику кристаллизации металлов. М., Мир, 1967.
12. Sekerka R.F. Morphological stability. *Journal of Crystal Growth*, 1968. Vol. 3, 4. P. 71-81.
13. Анищик В.М., Асташинский В.М., Квасов Н.Т., Углов В.В., Черенда Н.Н., Шегко Ю.Г. Неустойчивость Кельвина-Гельмгольца при взаимодействии компрессионной плазмы с веществом. *Физика и химия обработки материалов*, 2008. №5. С.27-33.
14. Баран Л.В., Бибик Н.В., Лейви А.Я., Талала К.А., Черенда Н.Н., Шиманский В.И., Яловец А.П. Моделирование рельефа поверхности мишени, обрабатываемой интенсивными плазменными потоками. Материалы 9-ой международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом», 2011 г. С. 192-194.