

влияния поверхностно-активных элементов на структурообразование как в твердом, так и жидком состояниях. Термодинамическая устойчивость и эффективность модифицирования существенно зависят от разницы температур плавления модификаторов и сплава. Представлены критерии оценки эффективности модификаторов, а так же классификация процессов модифицирования чугуна.

A.M. Verkhovliuk, R.A. Sergiienko, O.A. Shcheretskiy,
A.G. Potruh, M.V. Afanasiiev

Modern ideas about the structure of formation
in graphitized cast irons

Summary

A literary analysis has been carried out concerning the structure of the liquid state of iron-carbon alloys. It is shown that the cluster theory cannot completely disclose the mechanism of the influence of surface-active elements on the structure formation in both the solid and liquid states. The thermodynamic stability and efficiency of the modifiers depend significantly on the difference of the melting temperatures of the modifiers and the alloy. The criteria of efficiency evaluation of modifiers are presented, as well as the classification of the processes of cast iron modification.

УДК 669.018.95:539.4.015:665.3:621.762.5

*Вплив перемішування розплаву на структуру
та властивості спрямовано
закристалізованого сплаву $Mo - 17,5Si - 8B$*

М. І. Упатов,
Ю. І. Богомол, кандидат технічних наук
В. В. Болбут*,
П. І. Лобода, член-кор. НАН України

Національний технічний університет України «Київський політехнічний
інститут ім. Ігоря Сікорського»
*Отто фон Геріке університет, Магдебург, Німеччина

Методом безтигельної зонної плавки отримані сплави $Mo - 17,5 \% Si - 8 \% B$ (ат. %), при додатковому перемішуванні розплаву обертанням циліндричної заготовки навколо своєї осі. Отримана структура сплаву представляє собою зерна твердого розчину молібдену, навколо яких розташовується дво- та трифазні евтектики ($Mo - Mo_3SiB_2$), ($Mo_3Si - Mo_3SiB_2$) та ($Mo - Mo_3Si - Mo_3SiB_2$). За рахунок твердорозчинного зміцнення мікротвердість твердого розчину молібдену збільшується більше, ніж в 4 рази порівняно з чистим молібденом.

Тріщиностійкість евтектичних ділянок лежить в межах $14 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Показано, що спрямовано закристалізований сплав $\text{Mo} - \text{Si} - \text{B}$ характеризується підвищеною стійкістю до повзучості, що свідчить про перспективу використання його у вузлах високотемпературних установок.

Останнім часом підвищений інтерес для науковців представляють сплави $\text{Mo} - \text{Si} - \text{B}$, які можуть стати потенційними заміниками нікелевих суперсплавів при виготовленні лопаток газових турбін та інших вузлів високотемпературної техніки. Найбільш перспективними вважають сплави, склад яких знаходиться в так званому трикутнику Бюрчека [1].

Такі сплави, що складаються з фаз: твердого розчину молібдену, Mo_3Si та Mo_5SiB_2 , рівномірно розподілених в мікроструктурі, мають підвищені механічні характеристики та стійкість до окиснення при температурах вище 1100°C [1]. Підвищена стійкість до окиснення досягається за рахунок утворення стійкого боросилікатного скла, що покриває поверхню та забезпечує подальший захист від проникнення кисню в об'єм матеріалу [2 – 5]. Проте, такі сплави у діапазоні температур $650 - 900^\circ\text{C}$ активно втрачають масу за рахунок випаровування MoO_3 , коли боросилікатне покриття ще не сформоване [6 – 8].

Основною метою при виготовленні сплавів системи $\text{Mo} - \text{Si} - \text{B}$ є отримання матеріалу з оптимальною мікроструктурою для того, щоб зменшити крихкість матеріалу і при цьому забезпечити максимальну високотемпературну стійкість та стійкість проти окиснення.

Останнім часом для виготовлення сплавів системи $\text{Mo} - \text{S} - \text{B}$ почали використовувати методи спрямованої кристалізації. Цей метод дозволяє виготовляти сплави з дрібнішою та регулярною спрямованою структурою. Така структура є оптимальною для забезпечення стійкості до окиснення та відповідності вимогам щодо анізотропності і механічних властивостей пера лопатки газової турбіни. Цей метод дає можливість у широких межах керувати структурою та властивостями композиційних матеріалів. Проте вплив технологічних параметрів цього процесу на структурно-геометричні характеристики та властивості більшості сплавів системи $\text{Mo} - \text{Si} - \text{B}$ є дослідженим недостатньо [9 – 10].

Тому метою роботи було дослідження впливу умов кристалізації на структуру та механічні властивості спрямовано закристалізованого сплаву $\text{Mo} - 17,5 \text{ Si} - 8 \text{ B}$.

Об'єктом дослідження обрано сплав $\text{Mo} - 17,5 \text{ ат. \% Si} - 8 \text{ ат. \% B}$, що належить до трифазної області $\text{Mo} - \text{Mo}_5\text{SiB}_2 - \text{Mo}_3\text{Si}$ потрібної системи $\text{Mo} - \text{Si} - \text{B}$. Спрямовано закристалізований сплав $\text{Mo} - 17,5 \text{ ат. \% Si} - 8 \text{ ат. \% B}$ одержували методом безтигельної зонної плавки не спечених порошкових пресовок за різних швидкостей перемішування розплаву.

Як вихідні матеріали використовували порошки молібдену, кремнію та бору з чистотою 99,95; 99,9; 98 % відповідно. Середній розмір порошку молібдену становив – 3,4 мкм, порошку кремнію – 1,2 мкм, порошку бору – 0,5 мкм. Суміш порошків $\text{Mo} - 17,5 \text{ ат. \% Si} - 8 \text{ ат. \% B}$ готували 10-кратним протиранням через сито з комірками розміром 50 мкм. Як пластифікатор

використовували 2,5 %-ний водний розчин полівінілового спирту. Довгомірні заготовки діаметром 10 мм і довжиною 145 мм пресували на гідравлічному пресі під тиском 50 МПа і сушили у вакуумній шафі при температурі 100 °С.

Плавку зразків здійснювали у високочастотній установці “Кристалл 206” з індукційним нагрівачем. Заготовка закріплювався у верхній затискач, а в нижньому фіксували затравку з аналогічного спрямовано закристалізованого сплаву. Плавка проводилась в атмосфері гелію під надлишковим тиском 1 атм. Швидкість обертання заготовки становила 9, 18 і 30 об/хв. Мікроструктура одержаних зразків вивчалася з використанням скануючого електронного мікроскопу “SELMI PEM 106И”. Рентгенофазовий аналіз проводився на установці “Rigaku Ultima IV”.

Мікромеханічні властивості визначали за допомогою мікротвердоміра MHV-1000 за навантаження – 0,98; 1,96; 4,9; 9,81 Н. Були визначені значення мікротвердості та тріщиностійкості для фаз твердого розчину молібдену та інтегральна мікротвердість та тріщиностійкість евтектичних ділянок вздовж та поперек напрямку вирощування.

Повзучість матеріалу визначали на установці Zwick/Roell Z100. Зразки закріплювались між двома паралельними пластинами з оксиду алюмінію із зусиллям 70 Н. Після цього піч закривалася і проводився нагрів матеріалу до температури 1100 °С зі швидкістю 5 °С/хв. Навантаження зразків відбувалося ступінчасто з постійним навантаженням до досягнення стаціонарної стадії повзучості. Для одного зразка випробовували три стаціонарні точки з різним навантаженням від 100 до 300 МПа.

Визначення міцності на стискування проводили на установці TIRAtest 2300 для сплаву Мо – 17,5 ат. % Si – 8 ат. % В виготовленого зі швидкістю обертання 18 та 30 об/хв. За отриманими даними були визначені значення модуля Юнга та міцності на стискування.

Отримані сплави складаються з матриці Mo_5SiB_2 (темно-сіра фаза), Mo_3Si (сіра фаза) та твердого розчину молібдену (світле фаза). Структура складається з крупних зерен твердого розчину молібдену 40 – 90 мкм, навколо яких розташовуються фази Mo_3Si та Mo_5SiB_2 у вигляді дво- та трифазних евтектик ($\text{Mo} - \text{Mo}_5\text{SiB}_2$), ($\text{Mo}_3\text{Si} - \text{Mo}_5\text{SiB}_2$) та ($\text{Mo} - \text{Mo}_3\text{Si} - \text{Mo}_5\text{SiB}_2$) (рис. 1), причому зі збільшенням швидкості обертання збільшується об’ємний вміст евтектичних фаз. Причиною укрупнення зерен Мо є те, що в процесі обертання заготовки під час плавлення, інтенсифікуються дифузійні процеси, і так як густина Мо має найбільше значення (10,27 г/см³) відносно інших фаз ($\text{Mo}_3\text{Si} - 8,9$ г/см³, $\text{Mo}_5\text{SiB}_2 - 8,76$ г/см³), то першими центрами кристалізації сплаву є Мо, навколо зерен якого інтенсифікується кристалізація при обертанні. Сам процес обертання приводить до більшої розорієнтованості включень відносно напрямку кристалізації.

Рентгенофазовий аналіз сплаву Мо – Si – В, одержаного при різних швидкостях обертання, підтвердив існування трьох фаз: твердого розчину молібдену та обох інтерметалідних фаз Mo_3Si і Mo_5SiB_2 (рис. 2). Збільшення інтенсивності піків інтерметалідних фаз при збільшенні швидкості обертання

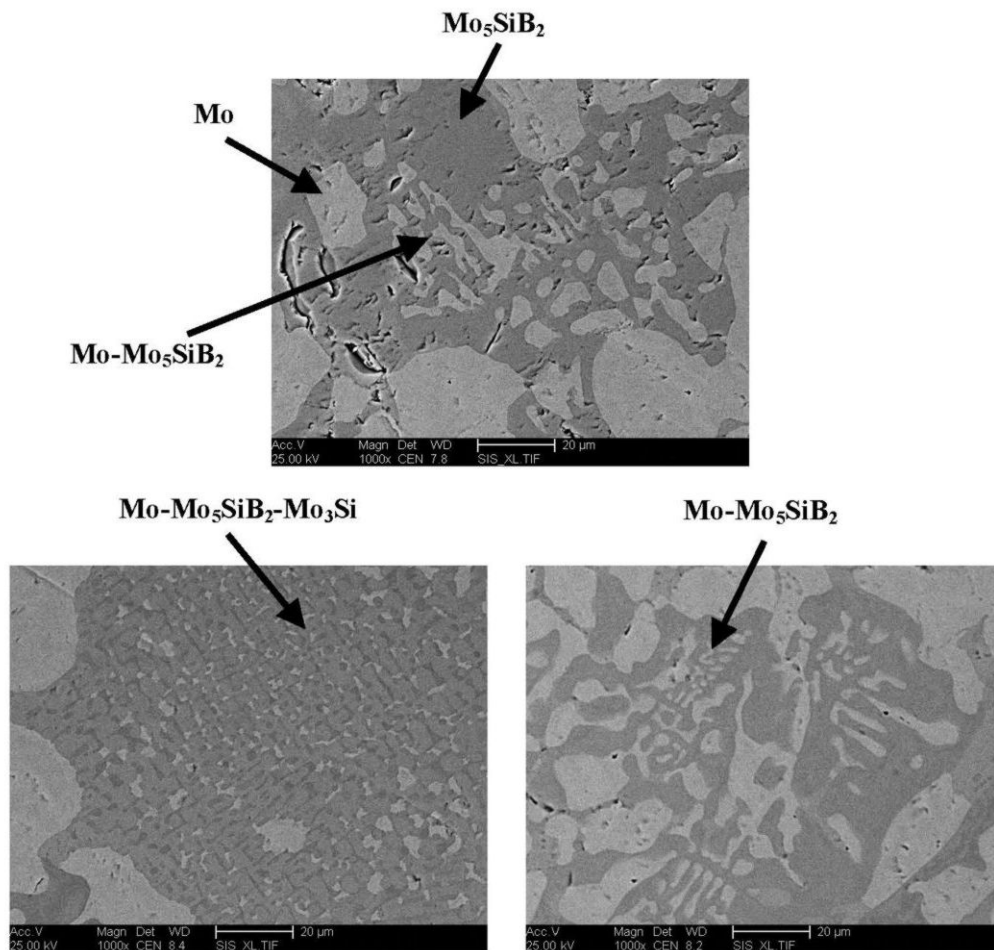


Рис. 1. Мікроструктура сплавів Mo-Si-B, виготовлених методом безтигельної плавки за різних швидкостей обертання заготовки. а – 9 об/хв, б – 18 об/хв, в – 30 об/хв.

під час зонної плавки свідчить про збільшення вмісту Mo_3Si і Mo_5SiB_2 у структурі сплаву.

Визначення мікротвердості одержаного сплаву показало, що отримана структура твердого розчину молибдену за рахунок твердорозчинного зміцнення дозволяє більше, ніж в 4 рази підняти значення мікротвердості до 6,5 ГПа на відміну від твердості чистого молибдену, яка становить 1,53 ГПа [11].

Підвищення мікротвердості при зростанні швидкості обертання (рис. 3 а) заготовки під час плавки досягається за рахунок інтенсифікації дифузійних процесів під час обертання заготовки. Це свідчить про утворення твердих розчинів, що призводить до неупорядкованості кристалічної структури та викривлень кристалічної ґратки. Це зумовлює підвищення опору деформації при навантаженні і, як наслідок, підвищує механічні властивості матеріалу.

Ріст значень тріщиностійкості при збільшенні швидкості обертання (рис. 3 б) пояснюється збільшенням об'єму частки армованої структури та

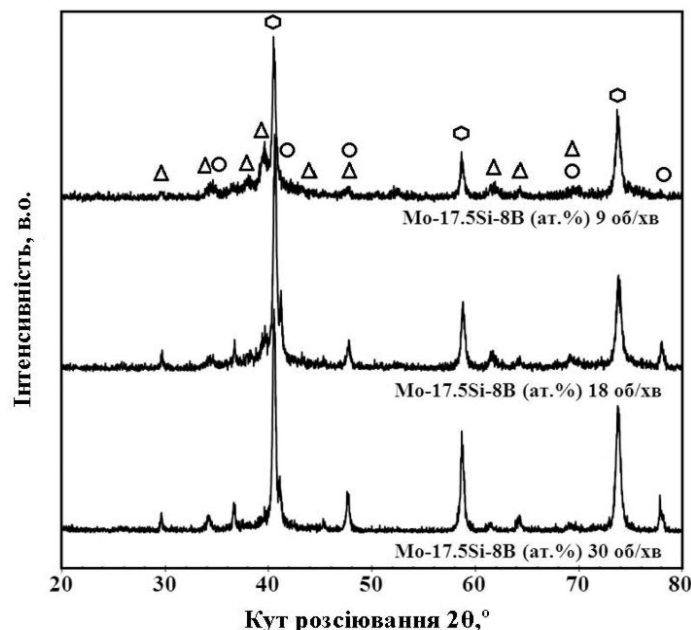


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми сплавів Мо – Si – В, виготовлених методом безтигельної плавки за різних швидкостей обертання заготовки. Δ – Mo_5SiB_2 , \circ – Мо, \hexagon – Mo_3Si .

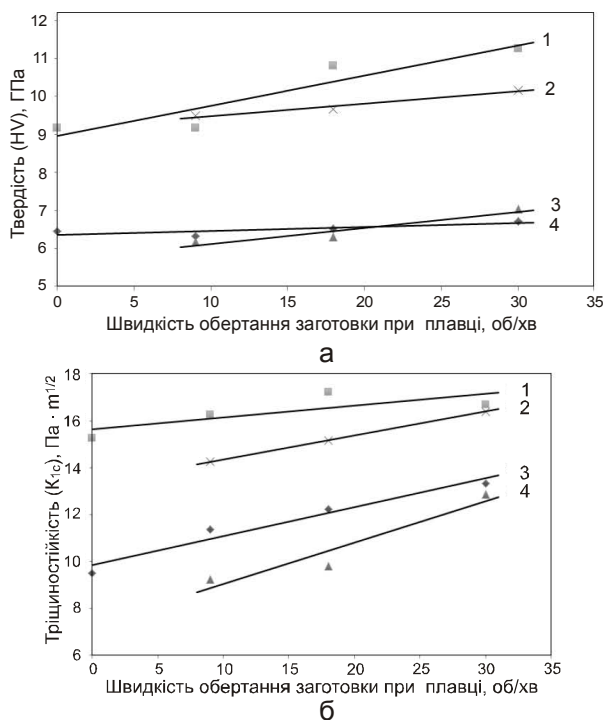


Рис. 3. Мікротвердість (а) та тріщиностійкість (б) сплавів Мо – Si – В, виготовлених методом безтигельної плавки за різних швидкостей обертання заготовки в поперечному (1, 3) та поздовжньому напрямку (2, 4) для евтектичних ділянок та твердого розчину молібдену, відповідно.

твердорозчиним зміцненням твердого розчину молібдену. Невелика різниця в мікротвердості та тріщиностійкості в поздовжньому та поперечному перерізах свідчить про наявність незначної анізотропії структури.

Підвищена тріщиностійкість для евтектичних ділянок, що досягає $14 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, пояснюється тим, що при поширенні тріщини на її шляху лежать включення інших фаз. Тріщина або огинає їх, або зупиняється, тим самим збільшуючи енергію руйнування матеріалу.

Визначення міцності на стискування і аналіз кривих навантаження показало характерну для крихких матеріалів ділянку пружної деформації. Середня границя міцності на

стиснення для сплавів, виготовлених при 18 та 30 об/хв, складала 2140 та 2060 МПа, відповідно.

Фрактографічні дослідження показали, що руйнування зразків відбувається по площині під кутом приблизно 45 градусів до осі зразка. Це пояснюється тим, що на цих площинах діють максимальні дотичні напруження [12]. Характер зламу свідчить про наявність мікропластичної деформації, яка в свою чергу спричинена наявністю великої кількості твердого розчину молібдену в структурі зразків.

Спрямовано закристалізований сплав (Mo – 17,5 Si – 8 B), одержаний при обертанні заготовки зі швидкістю 9 об/хв, був також випробуваний на стійкість до повзучості при 1100 °С. Значення швидкості повзучості сплаву, виготовленого при швидкості обертання 9 об/хв, були порівняні зі швидкістю повзучості нікелевого жароміцного сплаву (CMSX4), чистого

молібдену, сплаву Mo – 9Si – 8B, виготовлених методом порошкової, та сплаву Mo – 17,5Si – 8B виготовленого методом безтигельної зонної плавки без обертання заготовки [10] (рис. 4). Показано, що швидкість повзучості для сплаву Mo – 17,5Si – 8B, виготовленого при обертанні заготовки дещо вища в порівнянні з аналогічним сплавом одержаним без обертання заготовки. Це може бути пояснено наявністю у структурі одержаних зразків великих зерен твердого розчину молібдену, який завдяки найбільшій об'ємній долі у матеріалі, має найбільший вплив на стійкість до повзучості, оскільки є найбільш пластичним ніж Mo_3Si та Mo_5SiB_2 .

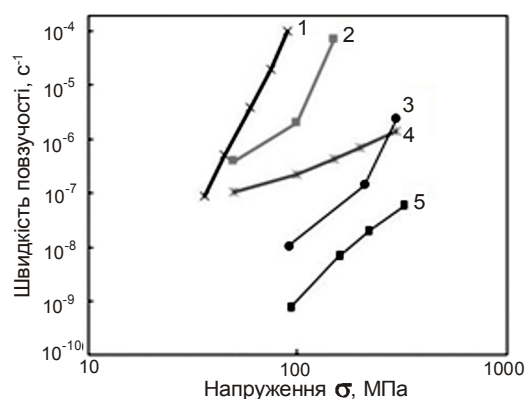


Рис. 4. Порівняння швидкості повзучості для різних сплавів: 1 – чистий молібден при 1200 °С, 2 – нікелевий суперсплав CMSX4 при 1200 °С, 3 – сплав Mo – 17,5Si – 8B (виготовлений при швидкості обертання заготовки 9 об/хв) при 1100 °С, 4 – сплав Mo – 9Si – 8B при 1093 °С, 5 – сплав Mo – 17,5Si – 8B (виготовлений без обертання заготовки) при 1093 °С.

Таким чином показано, що спрямовано закристалізований сплав Mo – 17,5 Si – 8 B володіє підвищеними механічними характеристиками як за кімнатної температури так і при підвищених температурах, що свідчить про перспективу його використання у відповідальних вузлах високо-температурних установок.

Література

1. Lemberg J.A., Ritchie R.O. Mo-Si-B alloys for ultrahigh temperature structural applications // *Advanced Materials*. – 2012. – 24, № 26. – P. 3445 – 480.
2. Rioult F.A., Imhoff S. D., Sakidja R. Transient oxidation of Mo – Si – B alloys. Effect of the microstructure size scale // *Acta Materialia*. – 2009. – № 57. – C. 4600 – 4613.
3. Park J. S. Coating designs for oxidation control of Mo – Si – B alloys // *Scripta Materialia*. – 2002. – № 46. – C. 765 – 770.

4. Potanin A.Y., Pogozhev Y.C., Levashov E.A. Kinetics and oxidation mechanism of MoSi_2 – MoB ceramics in the 600 – 1200 °C temperature range // *Ceramics International*. – 2017. – № 43. – С. 10478 – 10486.
5. Sharma Paswan. Isothermal oxidation behaviour of Mo – Si – B and Mo – Si – B – Al alloys in the temperature range of 400 – 800 °C // *Materials Science and Engineering*. – 2006. – № 424. – С. 251 – 265.
6. Parthasarathy T.A. Oxidation mechanisms in Mo-reinforced Mo_5SiB_2 (T2) – Mo_3Si alloys // *Acta Materialia*. – 2002. – № 50. – С. 1857 – 1868.
7. Mendiratta M. G. Oxidation behavior of α -Mo – Mo_3Si – Mo_5SiB_2 (T2) three phase system // *Intermetallics*. – 2002. – № 10. – С. 225 – 232.
8. Supatarawanich V. Oxidation behavior of multiphase Mo – Si – B alloys // *Intermetallics* 1. – 2004. – № 12. – С. 721 – 725.
9. Богомол Ю.І., Попович О.І., Хаземан М., Лобода П.І. Структура і властивості спрямовано закристалізованого сплаву системи Мо – 8,7Si – 18 В // *Наукові вісті Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут”*. – 2016. – № 106. – С. 69 – 78.
10. Hasemann G., Bogomol I., Schliephake D. Microstructure and creep properties of a near-eutectic directionally solidified multiphase Mo–Si–B alloy // *Intermetallics*. – 2014. – № 48. – С. 28 – 33.
11. Samsonov G.V. Handbook of the physicochemical properties of the elements / Edited by. – New York: IFI/Plenum, 1968.
12. Писаренко Г.С., Агаев А.С., Квитка А.Л. Сопротивление материалов / – Київ: Вища школа, 1986. – 775 с.

References

1. Lemberg J.A., Ritchie R.O. Mo-Si-B alloys for ultrahigh-temperature structural applications // *Advanced Materials*. – 2012. – 24, № 26. – P. 3445 – 3480.
2. Transient oxidation of Mo–Si–B alloys: Effect of the microstructure size scale / F. A.Riout, S. D. Imhoff, R. Sakidja, J. H. Perepezko. // *Acta Materialia*. – 2009. – № 57. – С. 4600 – 4613.
3. Park J. S. Coating designs for oxidation control of Mo–Si–B alloys / J. S. Park, R. Sakidja, J. H. Perepezko. // *Scripta Materialia*. – 2002. – № 46. – С. 765 – 770.
4. Kinetics and oxidation mechanism of MoSi_2 – MoB ceramics in the 600 – 1200 °C temperature range / [A. Y. Potanin, Y. S. Pogozhev, E. A. Levashov] // *Ceramics International*. – 2017. – № 43. – С. 10478 – 10486.
5. Sharma Paswan. Isothermal oxidation behaviour of Mo – Si – B and Mo – Si – B – Al alloys in the temperature range of 400 – 800 °C / Sharma Paswan, R. Mitra, S. K. Roy. // *Materials Science and Engineering*. – 2006. – № 424. – С. 251 – 265.
6. Parthasarathy T. A. Oxidation mechanisms in Mo-reinforced Mo_5SiB_2 (T2)– Mo_3Si alloys / T. A. Parthasarathy, M. G. Mendiratta, D. M. Dimiduk // *Acta Materialia*. – 2002. – № 50. – С. 1857 – 1868.
7. Mendiratta M. G. Oxidation behavior of α Mo– Mo_3Si – Mo_5SiB_2 (T2) three phase system / M. G. Mendiratta, T. A. Parthasarathy, D. M. Dimiduk // *Intermetallics*. – 2002. – № 10. – С. 225 – 232.
8. Supatarawanich V. Oxidation behavior of multiphase Mo–Si–B alloys / V. Supatarawanich, D. R. Johnson, C. T. Liu. // *Intermetallics* 1. – 2004. – № 12. – С. 721 – 725.
9. Структура і властивості спрямовано закристалізованого сплаву системи Мо-8,7Si-18 В / [Y. I. Bogomol, O. I. Popovich, M. Khazeman]. // *Naukovi visti Natsional'nogo*

- tekhnichnogo universitetu Ukraïni "Kiïvs'kiy politekhnichniy institut". – 2016. – № 106. – С. 69 – 78.
10. Microstructure and creep properties of a near-eutectic directionally solidified multiphase Mo – Si – B alloy / [G. Hasemann, I. Bogomol, D. Schliephake]. // Intermetallics. – 2014. – № 48. – С. 28 – 33.
11. Handbook of the physicochemical properties of the elements / Edited by G. V. Samsonov. – New York: IFI/Plenum, 1968.
12. Soprotivlenie materialov / [G. S. Pisarenko, A. S. Agaev, A. L. Kvitka]. – Kiev: Vishcha shk, 1986. – 775 с.

Одержано 07.12.18

Н. И. Упатов, Ю. И. Богомол, В. В. Болбут, П. И. Лобода

**Влияние перемешивания расплава на структуру и свойства
направленно закристаллизованного сплава Mo – 17,5Si – 8B**

Резюме

Методом безтигельной зонной плавки получены сплавы Mo – 17,5 % Si – 8 % B (ат. %), при дополнительном перемешивании расплава вращением цилиндрической заготовки вокруг своей оси. Структура сплава представляет собой зерна твердого раствора молибдена, вокруг которых располагается двух- и трехфазные эвтектики (Mo – Mo₅SiB₂), (Mo₃Si – Mo₅SiB₂) и (Mo – Mo₃Si – Mo₅SiB₂). За счет твердорорастворимого упрочнения микротвердость твердого раствора молибдена увеличивается больше, чем в 4 раза по сравнению с чистым молибденом. Трещиностойкость эвтектических участков лежит в пределах 14 МПа · м^{1/2}. Показано, что направленно закристаллизовавшийся сплав Mo – Si – B характеризуется повышенной устойчивостью к ползучести, что свидетельствует о перспективе использования его в узлах высокотемпературных установок.

M. I. Upatov, Yu. I. Bogomol, V. V. Bolbut, P. I. Loboda

**The influence of melt mixing on the structure and properties of
directed crystallized alloy Mo – 17,5 Si – 8B**

Summary

By method of crucibleless zone melting was obtained alloys Mo – 17,5 % Si – 8 % B (at. %), with additional melt mixing by rotating cylindrical workpiece around its axis. Structure of obtained alloy is a grain of molybdenum solid solution, around which are located two- and three-phase eutectics (Mo – Mo₅SiB₂), (Mo₃Si – Mo₅SiB₂) and (Mo – Mo₃Si – Mo₅SiB₂). Due to solid-hardening, the microhardness of molybdenum solid solution increases by more than 4 times compared with pure molybdenum. The crack growth resistance of eutectic areas lies within 14 MPa · м^{1/2}. It is shown that the directed crystallized Mo – Si – B alloy is characterized by increased resistance of creep, which indicates the perspective of its use in nodes of high-temperature appliance.