

PRIEBEH TUHNUTIA A VÝVOJ MIKROŠTRUKTÚRY TVRDONÁVAROVEJ ZLIATINY TYPU NiCrSiB

SOLIDIFICATION PROCESS AND MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT OF THE NiCrSiB HARD – SURFACING ALLOY

Lýdia TRNKOVÁ, Peter GRGAČ

Autori: Ing. Lýdia Trnková, Prof. Ing. Peter Grgáč, CSc.

Pracovisko: Katedra materiálového inžinierstva, Materiálovotechnologická fakulta STU

Adresa: J. Bottu 24, 917 24 Trnava, Slovensko

*Tel.: 00421 33 5521 119, fax.: 00421 33 5521 119 E- mail: trnkova@mtf.stuba.sk,
grgac@mtf.stuba.sk*

Abstract

V článku je popísaná zliatina typu NiCrSiB po solidifikácii s rýchlosťou ochladzovania 10 K/min. Experimenty boli vykonané s využitím diferenčnej termickej analýzy, svetelnej a elektrónovej mikroskopie, RTG fázovej analýzy a mikroanalýzy chemického zloženia fáz. Tuhý roztok na báze niklu bol identifikovný ako majoritná fáza analyzovanej zliatiny. V procese troch eutektických reakcií dochádzalo k vzniku intermediárnych fáz typu CrB, Ni₄B₃ a Ni₅Si₂.

Solidification of NiCrSiB alloy type by the cooling rate of 10 K/min. is described in this article. The experiment was performed using the differential thermal analysis, light and scanning electron microscopy, X-ray phase analysis and microanalysis of chemical composition. The solid solution of nickel was identified to be the main phase in analysed alloy. Intermediate phases CrB, Ni₄B₃ and Ni₅Si₂ developed gradually during three eutectic reactions.

Key words

solidifikácia, zliatina niklová, analýza termická diferenčná, mikroskopia svetelná a elektrónová, roztok tuhý, eutektikum

solidification, nickel alloy, differential thermal analysis, light and scanning electron microscopy, solid solution, eutecticum

Úvod

Zliatiny na báze niklu legované chrómom, bórom a kremíkom, prípadne aj ďalšími prvkami sa v priemysle používajú vo forme rýchlo stuhnutých (RS) práškov na termické nástreky odolné proti mechanickému opotrebeniu alebo korózii [1-4]. Z pohľadu mikroštruktúry sú to zliatiny eutektického typu, čo znamená, že ich tuhnutie končí

eutektickou reakciou. Majoritnou fázou mikroštruktúry týchto zliatin je spravidla tuhý roztok na báze niklu. Ďalej sa v nich vyskytujú viaceré druhy intermediárnych fáz solidifikačného pôvodu ako boridy niklu, boridy chrómu, silicidy niklu a prípadne aj karbidy typu Cr_7C_3 [5]. Uvedené zliatiny sa používajú aj na výrobu práškov a amorfných fólií, určených pre vákuové spájkovanie špeciálnych ocelí a zliatin na báze Ni a Co [6]. Analýzy mikroštruktúry a fázového zloženia tvrdonávarových materiálov na báze niklu sa doposiaľ realizovali v nerovnovážnom stave po rôznych spôsoboch solidifikácie [5,7-10].

Cieľom príspevku je z termického, mikroštruktúrneho a fázového hľadiska identifikovať proces kvázirvnovážnej solidifikácie komerčne produkovanej zliatiny typu NiCrSiB pri definovanej rýchlosti ochladzovania v procese tuhnutia.

Analyzovaný materiál a metodika experimentu

Analyzovaná zliatina sa vyrába vo forme rýchlo stuhnutého prášku pod komerčným označením VÚZ NP 52 tzv. mokrou cestou. Smerné chemické zloženie zliatiny je uvedené v tabuľke 1 [11].

SMERNÉ CHEMICKÉ ZLOŽENIE RS PRÁŠKU ZLIATINY
VÚZ NP 52 [hmot. %]

Tabuľka 1

Cr	Si	B	C	Fe	Ni
8 - 14	3,0 – 4,0	2,0 – 3,5	max. 0,5	max. 5,0	zvyšok

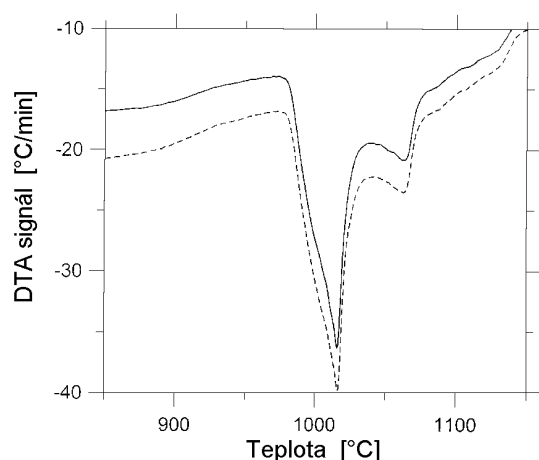
Štúdium etáp procesu kvázirvnovážnej solidifikácie a vývoja mikroštruktúry v procese tuhnutia sa uskutočnilo s využitím diferenčnej termickej analýzy (DTA), svetelnej mikroskopie, riadkovej a transmisnej elektrónovej mikroskopie (TEM), RTG fázovej analýzy a mikroanalýzy chemického zloženia fáz.

Na DTA sa použil prášok v stave po rozstriedaní prúdu taveniny dusíkom. V prístroji typu Perkin-Elmer DTA 7 sa uskutočnili dve nezávislé merania v ochrannej atmosfére argónu. RS prášok bol umiestnený v keramických miskách z Al_2O_3 . Ohrev sa realizoval v intervale teplôt od 40 °C do 1200 °C s rýchlosťou ohrevu 10 K/min a s výdržou 5 minút na teplote 1200 °C. Ochladzovanie prebiehalo v intervale teplôt 1200 °C - 200 °C rýchlosťou 10 K/min. Počas DTA došlo k pretaveniu RS častíc prášku a získali sa kompaktné diskovité vzorky s priermi približne 2 mm. Vzorka po DTA bola pred analýzou mikroštruktúry zaliata do Duracrylu. Po vytvrdení bola brúsená, mechanicky leštená a leptaná. Pre svetelnú mikroskopiu sa použilo leptanie v roztoku HCl : HNO_3 v pomere 3 : 1. Pre elektrónovú mikroskopiu bola vzorka leptaná v roztoku HCl : HNO_3 v pomere 1 : 3. Solidifikačné mikroštruktúry po kvázirvnovážnom tuhnutí boli tiež skúmané pomocou dvojstupňových uhlíkových replík transmisnou elektrónovou mikroskopiou. Mikroanalýza chemického zloženia fáz sa uskutočnila na riadkovacom elektrónovom mikroskope Tesla BS 340 s prídavným zariadením EDAX od firmy Oxford Instruments. RTG analýza bola vykonaná na prístroji DRON 3M. Na analýzu bolo použité filtrované žiarenie CuK_α . Dĺžka RTG expozície jedného kroku $2\theta = 0,1^\circ$ bola 3 sekundy. Kvantifikácia objemového podielu štruktúrnych zložiek sa uskutočnila bodovou metódou [12].

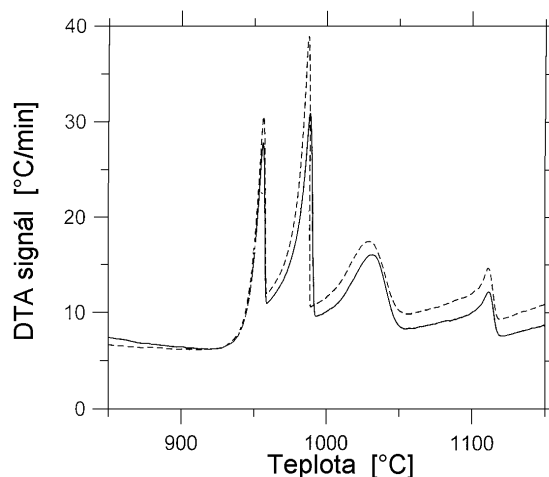
Dosiahnuté výsledky

Diferenčná termická analýza

Diferenčná termická analýza bola použitá ako analytická metóda umožňujúca ohrievať a ochladzovať vzorku skúmaného materiálu v definovaných podmienkach, blízkyh rovnovážnym. Počas analýzy bol zaznamenávaný priebeh uvoľňovania, resp. pohlcovania latentného tepla tuhnutia, čo sa prejavovalo vo forme vzrastu, prípadne poklesu diferencie teploty skúmanej vzorky a porovnávacieho etalónu. Hlavným cieľom DTA a nasledujúcich analýz bolo stanovenie teplôt začiatku tuhnutia a teplotných intervalov priebehu jednotlivých fázových premien a ich priradenie ku konkrétnym dejom v procese kvázirvnovážnej solidifikácie.



Obr. 1. Časť termogramu DTA z režimu ohrevu zliatiny VÚZ NP 52



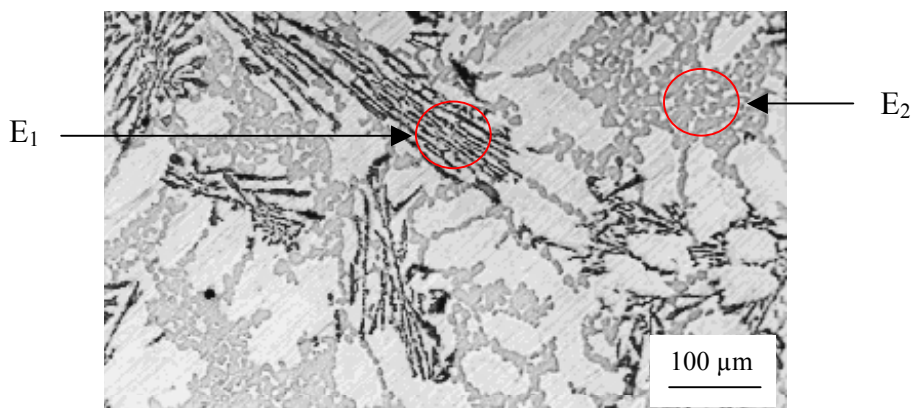
Obr. 2. Časť termogramu DTA z režimu ochladzovania zliatiny VÚZ NP

Časti záznamov kriviek z DTA, získaných pri ohreve rýchlo stuhnutého prášku, sú uvedené na obr. 1. Tepelné efekty v režime ochladzovania dokumentuje obr. 2. Plné a čiarkované čiary na zázname z DTA dokumentujú dve nezávislé merania. Z uvedených kriviek možno usúdiť, že tepelné efekty v procese tavenia a solidifikácie nie sú rovnaké. Z priebehu kriviek ohrevu na obr. 1 vyplýva, že RS prášok sa začína taviť približne pri teplote 970 °C, pričom na krivke možno pozorovať dva endotermické píky.

Na termograme z ochladzovania, obr. 2, sú štyri exotermické píky, ktoré dokumentujú tepelné efekty v procese kvázirvnovážnej solidifikácie analyzovanej zliatiny. Začiatok tuhnutia dokumentuje prvý pík, ktorý začína pri teplote 1120 °C. Ďalší exotermický pík začína vznikať v okolí teploty 1060 °C, tretí pík vzniká pri teplote 990 °C a posledný pík má začiatok okolo teploty 960 °C. Tuhnutie možno považovať za ukončené v blízkosti teploty 950 °C. Z uvedeného priebehu termogramu vyplýva, že solidifikácia zliatiny VÚZ NP 52 z pohľadu tepelných efektov prebieha v štyroch etapách, pričom teplotný interval tuhnutia má hodnotu približne 180 °C.

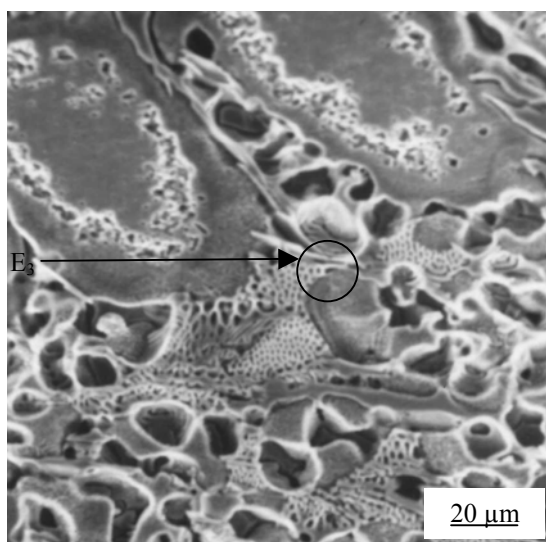
Na obr. 3 je uvedená mikroštruktúra vzorky z DTA v stave po mechanickom leštení. V mikroštruktúre možno pri danom zväčšení pozorovať tri morfológicky odlišné útvary, ktoré tvoria dendrity tuhého roztoku na báze niklu a dva typy eutektických kolónií s rozdielnou morfológiou. Objemový podiel dendritov v mikroštruktúre je približne 32 %. Vzdialenosť sekundárnych dendritických ramien tuhého roztoku na báze niklu dosahuje hodnoty približne

60 μm . Eutektické kolónie označené E_1 , v ktorých sa nachádzajú fázy s ihlicovitým (lamelárnym) tvarom, dosahujú maximálne rozmery až 500 μm a ich objemový podiel v štruktúre sa pohybuje okolo 33 %. Objem druhého štruktúrneho útvaru eutektického typu, označeného E_2 , tvorí približne 35 % objemu.

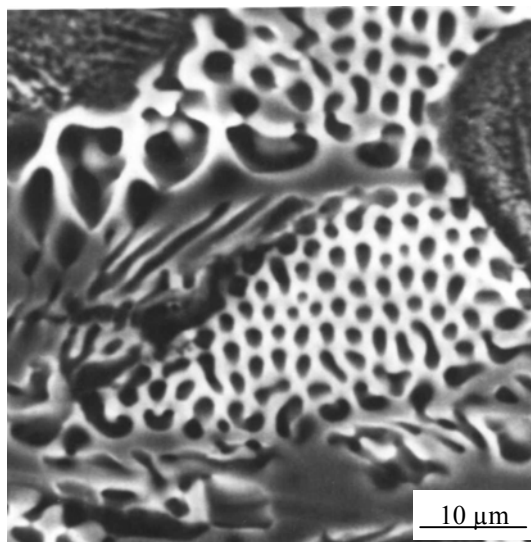


Obr. 3. Mikroštruktúra zliatiny VÚZ NP 52 po DTA v stave po mechanickom leštení

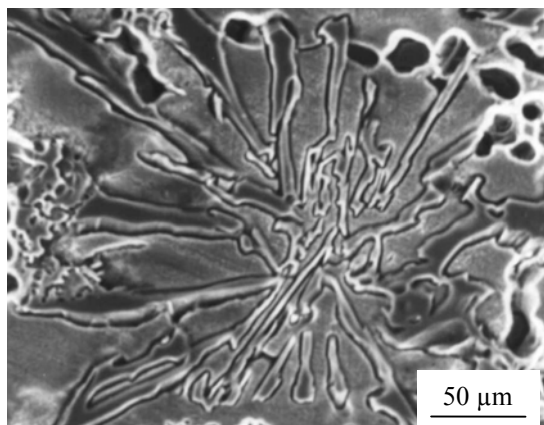
Na obr. 4 je snímka z riadkovacieho elektrónového mikroskopu v stave po naleptaní. V mikroštruktúre možno pozorovať morfológiu a distribúciu veľmi jemných eutektických útvarov skeletovitého typu. Toto eutektikum, označené E_3 , je z hľadiska lokalizácie súčasťou eutektika E_2 a tvorí minoritnú časť mikroštruktúry. Maximálne rozmery útvarov eutektika E_3 dosahujú spravidla hodnoty 30 až 40 μm . Ďalej možno pozorovať v objeme dendritov retiazkovité útvary sekundárnych fáz, resp. jamky, ktoré vznikli po ich odleptaní, sledujúce obrysy dendritov. Tieto fázy pravdepodobne vznikli v dôsledku poklesu rozpustnosti prísadových prvkov v tuhom roztoku na báze niklu v procese ochladzovania stuhnutej zliatiny. Detail morfológie jemného skeletovitého eutektika E_3 je uvedený na obr. 5. Morfológia lamelárneho eutektikum E_2 s lúčovito usporiadanou intermediárnou fázou je zdokumentovaná na obr. 6.



Obr. 4. Mikroštruktúra v stave po naleptaní



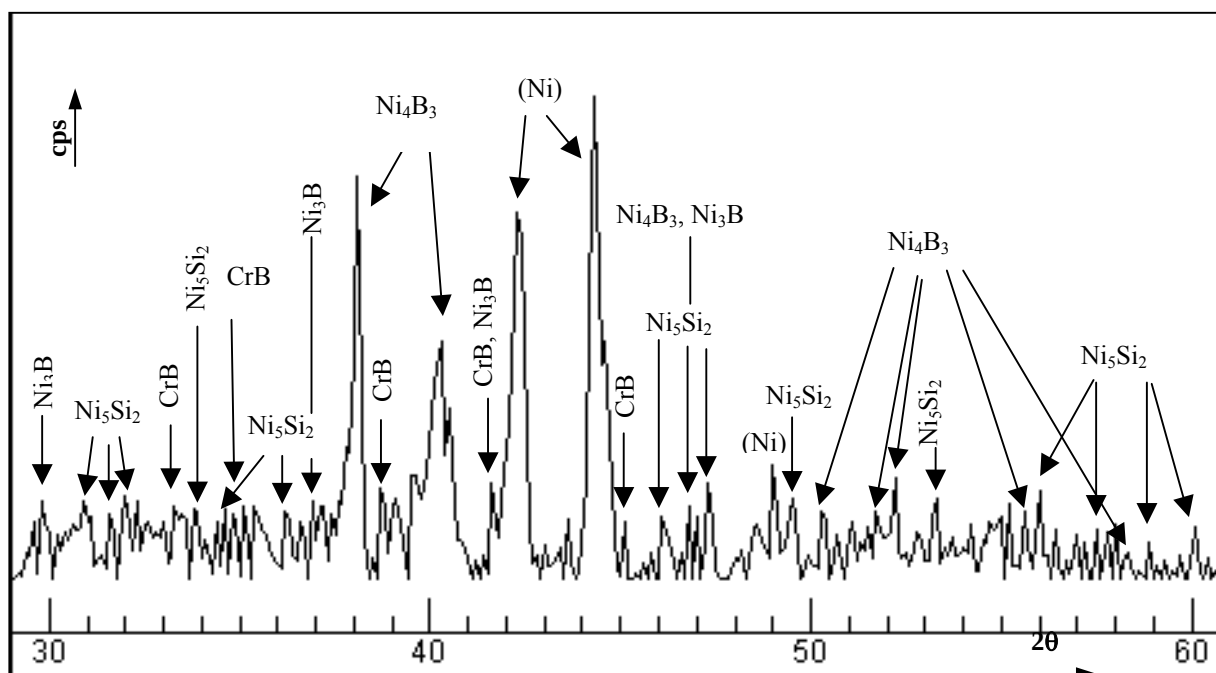
Obr. 5. Detail skeletovitého eutektika E_3



Obr. 6. Detail lamelárneho eutektika E_2

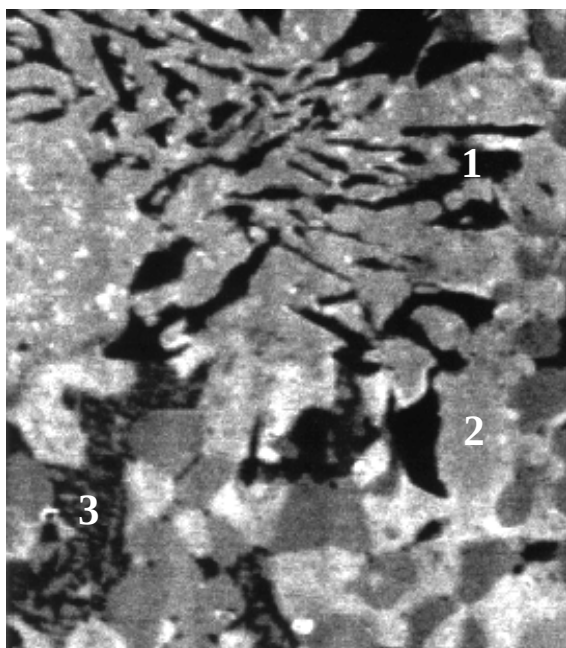
RTG fázová analýza zliatiny

Obr. 7 dokumentuje difraktogram z RTG fázovej analýzy zliatiny VÚZ NP 52 v stave po DTA.



Obr. 7. Záznam z RTG fázovej analýzy zliatiny VÚZ NP 52 po DTA

Z uvedeného difraktogramu vyplýva, že najintenzívnejšie sú reflexie od rovin tuhého roztoku na báze niklu, ktoré sú na obrázku označené symbolom (Ni). Jednoznačná röntgenografická identifikácia intermediárnych fáz prítomných vo vzorke po DTA je však sťažená. Je to spôsobené najmä skutočnosťou, že difrakčné maximá od jednotlivých intermediárnych fáz, očakávaných v skúmanej zliatine, sa prekrývajú [13]. Ďalším faktom je, že analyzovaná zliatina je polykomponentný systém, pričom intermediárne fázy obsahujú v

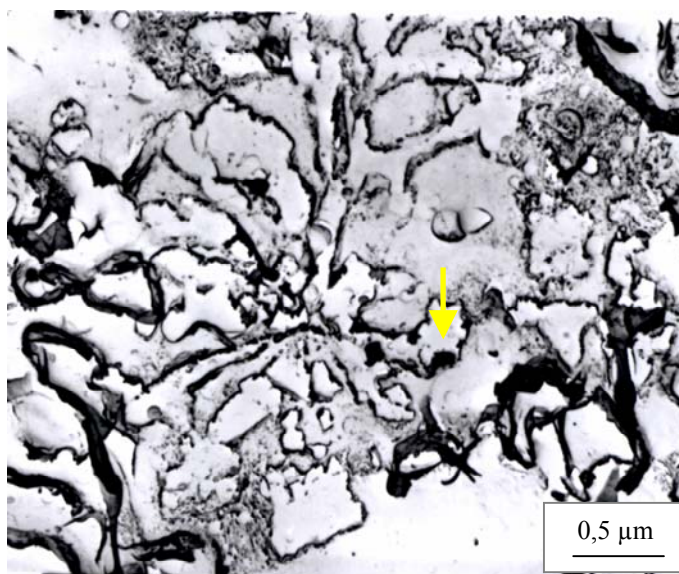


Obr. 8. *Príklady miest mikroanalýzy chemického zloženia liatiny VÚZ NP 52 po DTA*

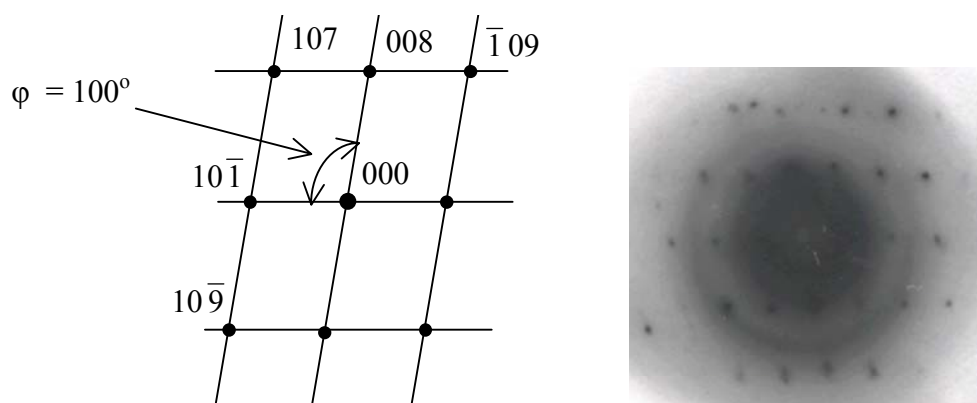
menších množstvách aj ostatné prvky tvoriace zliatinu, čím majú oproti tabuľkovým hodnotám binárnych fáz zmenené medzirovinné vzdialenosti. Difraktogram naznačuje, že v kvázirvnovážnej mikroštruktúre sú spolu s tuhým roztokom na báze niklu prítomné fázy typu CrB, Ni₃B, Ni₄B₃ a Ni₅Si₂. Orientačnou mikroanalýzou chemického zloženia fáz v mikroštruktúre vzorky z DTA (obr. 8) bol nameraný obsah chrómu v intermediárnej fáze lamelárneho eutektika E₁, poloha 1, v rozmedzí 83 až 99 [hmot. %]. V sekundárnom eutektiku E₂, poloha 2, ako majoritný prvok intermediárnej fázy bol identifikovaný nikel v zastúpení 85 - 89 [hmot. %]. Obsah chrómu sa v tejto fáze pohyboval v hodnotách 4 - 9 [hmot. %]. V oblasti výskytu veľmi jemného eutektika E₃, poloha 3, bol detekovaný obsah niklu v intervale 85,5 - 90,4 [hmot. %] a obsah kremíka sa pohyboval v rozmedzí 2,5 - 10,3 [hmot. %] [14]. Vzhľadom na citlivosť

prístroja, použitého pre mikroanalýzu chemického zloženia fáz, nemohol byť analyzovaný obsah bóru. Na základe chemického zloženia skúmanej zliatiny, RTG fázovej analýzy a mikroanalýzy chemického zloženia intermediárnych fáz je možné konštatovať, že intermediárnu fázu eutektika E₁ tvorí borid chrómu. V eutektiku E₂ možno predpokladať prítomnosť boridu niklu a v eutektiku E₃ sa nachádza fáza typu silicid niklu.

Obr. 9 dokumentuje morfológiu lamelárneho eutektika na dvojstupňovej uhlíkovej replike. Z fragmentovanej častice na okraji lamely eutektika bol získaný bodový elektronogram, ktorého tvar a vyhodnotenie je uvedené na obr. 10. Z bodového difrakčného spektra sa zistilo, že sa jedná o fázu borid chrómu typu CrB.

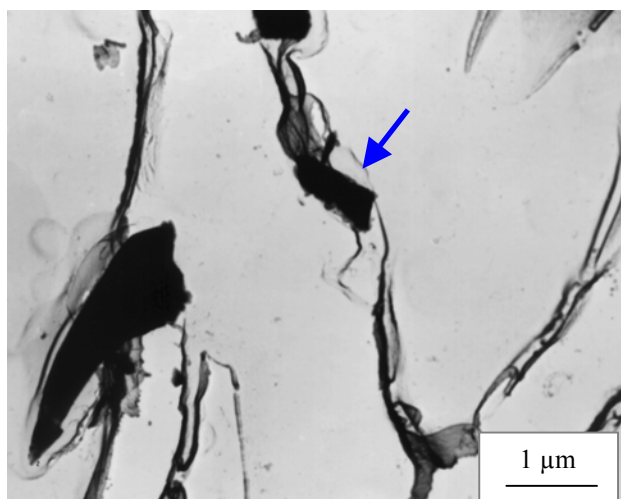


Obr. 9. *Dvojstupňová replika s extrahovanými časticami z lamelárneho eutektika E₁ – TEM*

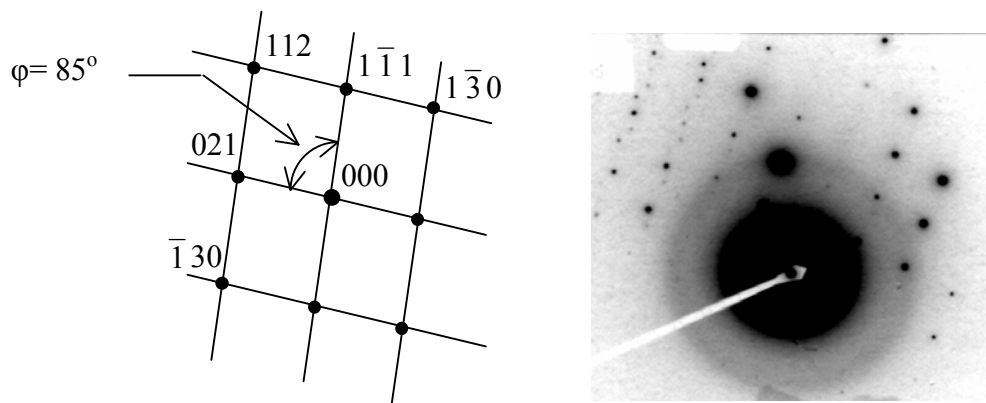


Obr. 10. Elektrogram s bodovým difrakčným spektrom od fázy CrB – TEM

Obr. 11 dokumentuje extrahovanú časticu, ktorej bodové difrakčné spektrum je uvedené na obr. 12. Z vyhodnotenia elektronogramu vyplýva, že sa jedná o fázu typu Ni_4B_3 .

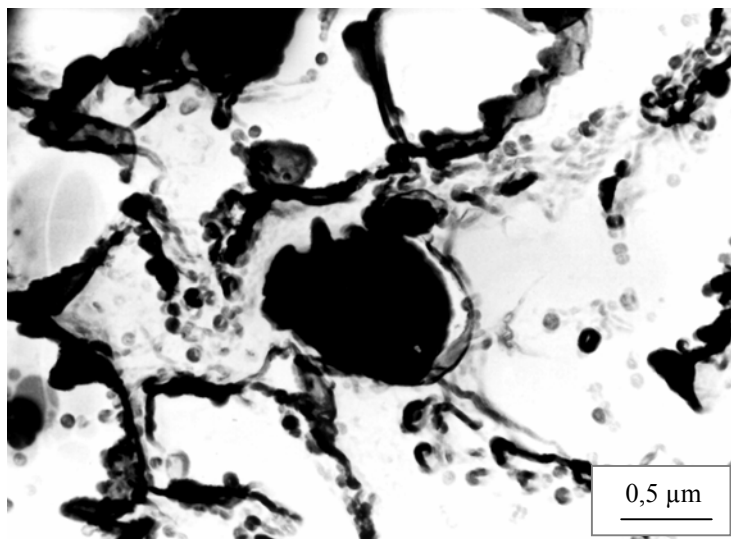


Obr. 11. Extrahovaná častica fázy Ni_4B_3 zo vzorky po DTA na dvojstupňovej replike - TEM

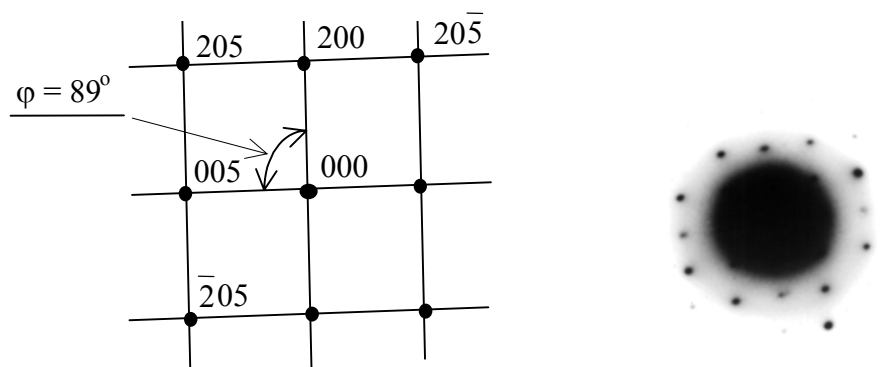


Obr. 12. Elektronogram s bodovým difrakčným spektrom od fázy Ni_4B_3 - TEM

Ďalšiu extrahovanú časticu dokumentuje obr. 13. Vyhodnotením jej bodového difrakčného spektra, obr. 14, bola táto častica identifikovaná ako fáza typu Ni_5Si_2 .



Obr. 13. Dvojstupňová replika s extrahovanou časticou fázy Ni_5Si_2 - TEM



Obr. 14. Elektronogram s bodovým difrakčným spektrom od fázy Ni_5B_3 - TEM

Diskusia

Na základe výsledkov uvedených analýz a priebehu termogramov z DTA možno usúdiť, že proces kvázirvnovážnej solidifikácie zliatiny VÚZ NP 52 začína tvorbou tuhého roztoku na báze niklu, po ktorom postupne nasleduje vznik troch typov eutektík. Z hľadiska postupnosti vzniku jednotlivých štruktúrnych útvarov možno na základe ich lokalizácie a morfológie predpokladať, že po ukončení rastu dendritov ako prvé začína vznikať pri teplote $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$ lamelárne eutektikum E_1 , ktoré priamo nadväzuje na dendrity. Druhá eutektická reakcia, vznik eutektika E_2 , začína okolo teploty $990\text{ }^{\circ}\text{C}$ a končí v blízkosti teploty $960\text{ }^{\circ}\text{C}$. Táto teplota je súčasne začiatkom vzniku tretieho jemného skeletovitého eutektika E_3 . Ukončenie solidifikácie zliatiny nastáva v okolí teploty $950\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Prvotnú informáciu o možnom fázovom zložení analyzovanej zliatiny z hľadiska pôsobenia prísadových zložiek s niklom a ako aj ich vzájomného pôsobenia je možné získať analýzou príslušných rovnovážnych fázových diagramov binárnych zliatin (RFD). Vzhľadom na smerné chemické zloženie zliatiny VÚZ NP 52, uvedené v tabuľke 1, a príslušných RFD [15-17] je možné povedať nasledovné. Chróm s niklom v binárnom systéme [15] vstupuje do tuhého roztoku. Z RFD diagramu Ni – B [17] je zrejmé, že bór prakticky netvorí s niklom tuhý roztok. V binárnych zliatinách tieto prvky tvoria eutektikum typu Ni + Ni₃B. Podľa RFD systému Ni – Si [17], je nikel schopný rozpúšťať v tuhom roztoku určité množstvo kremíka. Pri vyšších obsahoch kremíka sa môže tvoriť niekoľko intermediárnych fáz. Chróm a bór, podľa RFD [16], majú veľmi nízku vzájomnú rozpustnosť a do obsahu cca 9 % bóru vytvárajú spolu eutektikum typu (Cr) + Cr₂B. Pri vyšších obsahoch bóru v tomto systéme vzniká niekoľko typov intermediárnych fáz. Chróm a uhlík majú zanedbateľnú vzájomnú rozpustnosť a tvoria spolu niekoľko karbidických fáz, ako to vyplýva z príslušného RFD [15].

Vzhľadom na publikované údaje [18,19], smerné chemické zloženie zliatiny VÚZ NP 52 a analýzu príslušných rovnovážnych fázových diagramov môžeme predpokladať, že v mikroštruktúre zliatiny VÚZ NP 52 po kvázirôvnovážnej solidifikácii možno očakávať prítomnosť viacerých fáz a to: tuhý roztok na báze niklu, boridy niklu a boridy chrómu, silicidy niklu a prípadne aj karbidy chrómu.

Na základe RTG fázovej analýzy, mikroanalýzy chemického zloženia jednotlivých fáz, transmisnej elektrónovej mikroskopie, morfológických znakov štruktúrnych útvarov a ich lokalizácie možno konštatovať, že v procese solidifikácie zliatiny VÚZ NP 52 ako prvé vznikajú dendrity tuhého roztoku na báze niklu pri teplote 1120 °C. Lamely eutektika E₁, ktoré vzniká v druhej etape solidifikácie v teplotnom intervale 1060 až 990 °C, tvorí fáza boridu chrómu CrB. V tretej etape solidifikácie vzniká v teplotnom intervale 990 až 960 °C eutektikum E₂. RTG fázová analýza naznačila prítomnosť boridov typu Ni₃B a Ni₄B₃ v mikroštruktúre zliatiny VÚZ NP 52 po DTA, avšak TEM nepotvrdila prítomnosť boridu typu Ni₃B. Preto predpokladáme, že eutektikum E₂ pozostáva zo zmesi boridu niklu Ni₄B₃ a tuhého roztoku na báze niklu. V záverečnej etape tuhnutia vzniká jemné skeletovité eutektikum E₃, pričom skelet tohto eutektika tvorí fáza typu Ni₅Si₂. Možno tiež predpokladať, že druhú zložku mikroštruktúry eutektík E₁, E₂ a E₃ tvorí tuhý roztok na báze niklu.

Záver

Na základe uskutočnených analýz možno skonštatovať, že solidifikácia zliatiny VÚZ NP 52 z pohľadu tepelných efektov prebieha v kvázirôvnovážnych podmienkach v štyroch etapách. Solidifikácia zliatiny začína pri teplote 1120 °C vznikom dendritických útvarov tuhého roztoku na báze niklu. Následne vznikajú tri typy morfológicky rozdielnych eutektík. V teplotnom intervale 1060 až 990 °C vzniká eutektikum E₁ s lamelárnou morfológiou. Solidifikácia zliatiny pokračuje vznikom eutektika E₂ v teplotnom intervale 990 až 960 °C. Ako posledné vzniká pri teplote 960 °C jemné skeletovité eutektikum E₃. Solidifikácia zliatiny je ukončená v okolí teploty 950 °C. Na základe RTG fázovej analýzy, mikroanalýzy chemického zloženia fáz a TEM sa v zliatine VÚZ NP 52 zistila prítomnosť tuhého roztoku na báze niklu a troch intermediárnych fáz. Ihlice eutektika E₁ tvorí fáza typu CrB. V eutektiku E₂ bola identifikovaná prítomnosť fázy typu Ni₄B₃ a skelet jemného eutektika E₃ je na báze fázy Ni₅Si₂.

Práca bola vytvorená s grantovou podporou VEGA MŠ a SAV v rámci riešenia projektu 1/0305/03.

Podakovanie patrí RNDr. Emílii Illekovej, CSc. za vykonanie experimentu DTA, Ing. Terézii Kuníkovej, PhD. a Ing. Márii Dománkovej, PhD. za pomoc v oblasti TEM a Ing. Anne Výrostkovej, CSc. za vykonanie mikronalýzy chemického zloženia.

Zoznam bibliografických odkazov:

- [1] ONDREJČEK, P. In *Zváranie*, 1994, 43, č. 5, s. 108.
- [2] REIMANN, H.: In *Welding and Cutting*, 1996, č. 2, s. E 22.
- [3] MATEJKA, D., BENKO, B. *Plazmové striekanie kovových a keramických práškov*. Bratislava: ALFA, 1988.
- [4] WU, J. B.C., REDMAN, J. E. In *Welding Journal*, 1994, č. 9, s. 63.
- [5] IVLEV, A.A. a kol. In *Poroškovaja metallurgija*, 1990, č. 8, s. 1.
- [6] VÚZ-AB Ni. Prospekt VÚZ Bratislava.
- [7] TRNKOVÁ, L., ČAPLOVIČ, L., GRGAČ, P. In *Technológia 97*. Bratislava: SjF TU, 1997, s. 404.
- [8] TUCKER, T. R., AYERS, J. D. In *Metallurgical Transactions A*, 1981, Vol. 12, s. 1801.
- [9] BORISOV, JU. S. a kol. In *Poroškovaja metallurgija*, 1985, č. 9, s. 22.
- [10] BORISOV, JU. S. a kol. In *Automatičeskaja svarka*, 1993, č. 5, s. 4.
- [11] Výskumný ústav zvaračský Bratislava, prospekt Kovové prášky, 2000, s. 3.
- [12] MARTINKOVIČ, M. *Základy stereologickej metalografie*. Bratislava: STU, 1998.
- [13] ICDD: Selected Powder Diffraction Data for Metals & Alloys, International Centre for Diffraction Data, 1982, USA.
- [14] VÝROSTKOVÁ, A. Osobná informácia.
- [15] EROŠENKOVA, I., OLENIČEVA, V. In *Diagramy sostojania metalických system*, 1974, 20 zv.
- [16] EROŠENKOVA, I., OLENIČEVA, V. In *Diagramy sostojania metalických system*, 1974, 31. zv.
- [17] GANINA, N. I. a kol. In *Diagramy sostojania metalických system*, 1987, 32. zv.
- [18] BORISOV, Ju. S. a kol. In *Avtomatičeskaja svarka*, 1995, č. 5, s. 22.
- [19] OŠČEPKOV, Ju.P., OŠČEPKOVA, N.V. In *Metalovednie i termičeskaja obrabotka metallov*, 1979, č. 10, s. 14.