

ЖАРОПРОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

*В.Е. Семененко, Н.Н. Пилипенко**

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина;

**Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,*

Харьков, Украина

E-mail: tpylyprnko@kipt.kharkov.ua

Рассмотрена эффективность карбидного высокотемпературного упрочнения в квазибинарных сплавах на основе ниобия и молибдена. Проведены механические испытания в диапазоне температур 300...2500 К. Определена температура начала рекристаллизации и характер деформационного упрочнения. Максимальная реализация высокой прочности нитевидных кристаллов карбидов наблюдается в бимонокристаллической композиции с регулярной структурой, стабильной до 0,85 $T_{пл}$.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач современного материаловедения является создание структурно-стабильных при повышенных температурах композиционных материалов, способных выдерживать термические, радиационные нагрузки и т. п. [1-3]. Известные конструкционные материалы, получаемые традиционными методами, достигли своего предела по конструктивной прочности. Последнее обусловлено, в основном, как неоднородностью фазовых составляющих в объеме слитка, так и различными их макро- и микроморфологиями, что ограничивает пределы эксплуатации при температурах 0,6...0,7 $T_{пл}$. В современных авиационных турбинах температура газа близка к температуре плавления никелевых сплавов, что ограничивает их применение в ракетно-космической технике; возрастают требования к высокотемпературным материалам ядерных и термоядерных реакторов [4, 5].

Использование ниобия, молибдена, тантала и вольфрама в качестве основы наиболее жаропрочных тугоплавких материалов обусловлено их электронной структурой. Максимальное значение характеристик термодинамической прочности, температур плавления, энергий образования, а также наличие так называемой технологической совместимости определяют выбор в качестве упрочняющих компонентов сплавов фаз внедрения, образованных переходными металлами IV–V(VI)A групп периодической системы. Эффект упрочнения в значительной степени определяется количеством армирующей фазы и изменяется в зависимости от температуры. Возрастание объемной доли фаз внедрения в квазиэвтектических сплавах наблюдается в следующей последовательности – оксиды, нитриды, карбиды, бориды. Эффективность карбидного высокотемпературного упрочнения связана с большей стабильностью карбидной фазы, что обусловлено наличием сильной ковалентной σ -связи (рис. 1), образованной перекрывающимися орбиталями p^6 -оболочек [7].

Жаропрочность сплавов тесно связана с фазовыми равновесиями, отражаемыми диаграммами состояния, и прежде всего с приближением к температуре плавления (солидус), означающей активацию

атомов развития высокотемпературной ползучести и разупрочнения [2,6].

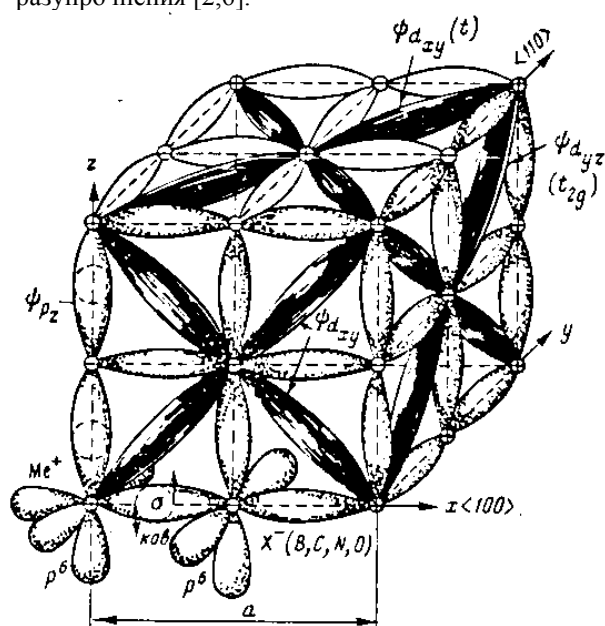


Рис. 1. Образование сильных ковалентных σ -связей Me-X в тугоплавких монокарбидах и моноситридах вследствие перекрытия p_x, p_y, p_z -орбиталей расщепленных p^6 -оболочек ионов Me^+ и C, N; электронные мосты, образуемые избыточными d-электронами, находящимися в t_{2g} -состоянии, представляют металлические связи Me-Me вдоль $\langle 110 \rangle$

В настоящей работе изучены две группы композиционных материалов: дисперсно-упрочненные и естественные композиты, полученные в системах $Me_{V-(VI)}-Me_{IV}-C$, где C – углерод. Твердые растворы на основе $Me_{V-(VI)}$ могут находиться в равновесии с собственными соединениями типа $Me_{V-(VI)}_2C$ и соответствующими соединениями легирующего металла. Для большинства систем области равновесия относятся к квазибинарным разрезам эвтектического типа [8]. Известные высокотемпературные сплавы обычно выплавляют в дуговых, электронно-лучевых и плазменных печах. В расплавах высококовалентных тугоплавких металлов V и VI групп происходит диссоциация и растворение тугоплавких

карбидов, нитридов и частично оксидов. Как правило, большой интервал кристаллизации жаропрочных сплавов обуславливает дендритный рост, что позволяет изготавливать их со столбчатой и монокристаллической структурой [4]. Высокопрочные никелевые сплавы для лопаток газовых турбин или их модификаций получают направленной кристаллизацией с целью устранения поперечных границ зерен, перпендикулярных к оси главных напряжений. Данные обстоятельства имеют два важных обоснования: разрушение при высокотемпературной ползучести осуществляется по механизму зернограничного проскальзывания и при термическом ударе трещины зарождаются преимущественно по границам зерен.

Наблюдаемое разнообразие условий кристаллизации и охлаждения слитков сплавов не позволяет однозначно определять оптимальные условия упрочнения и стабилизации структуры. Принцип естественного формирования фазовых составляющих одинаков при изотропной и направленной кристаллизациях (НК). Однако именно в процессе получения ориентированных анизотропных материалов имеется возможность обеспечить заданную структуру и, следовательно, особые свойства [8,9]. Кроме того, это дает чрезвычайно важную научную информацию, необходимую для развития материаловедения.

Целью данной работы является изучение областей концентраций сплавов Nb-Zr-C, Nb-Mo-Zr-C, Mo-Zr-C и условий, обеспечивающих максимальное упрочнение, а также выявление механизмов дисперсионного и композиционного упрочнений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Изучены микроструктуры и механические свойства квазибинарных сплавов на основе тугоплавких металлов Mo(Nb)-Me_{IV}C в интервале составов по углероду от примесного до эвтектического. Сплавы получены в условиях изотропной и высокоградиентной направленной кристаллизации

[8]. Как показывают металлографические исследования, сплавы, созданные в условиях обычного электронно-лучевого переплава, являются гетерофазными с выделениями карбидов, количество, состав и морфология которых определяются содержанием в сплаве углерода и переходного металла IV группы. Формирующаяся в сплавах изученных составов структура изменяется до характерной эвтектической (рис. 2) для высоких содержаний углерода.

Анализ профиля рентгеновских интерференционных линий и наблюдение первых точечных рефлексов, аналогично [10], на сплошных линиях рентгенограммы, снятых с деформированных образцов после отжига при различных температурах, показали, что увеличение содержания углерода от 0,02 до 0,13...0,15 мас.% в сплаве Nb с 1 мас.% Zr (это соответствует 1 мол.% и менее карбидной фазы в расчете на ZrC) практически не меняет температуру рекристаллизации сплава, составляющую ~1400 К. Увеличение в сплаве содержания циркония и углерода до количества, соответствующего 2...3 мол.% карбидной фазы в расчете на ZrC, приводит к повышению температуры рекристаллизации до 1500 К. Дальнейшее увеличение объема карбидной фазы до 5 мол.% с большим количеством молибдена приводит к повышению температуры рекристаллизации до 1700 К. Таким образом, совместное действие молибдена и карбидной фазы в большей степени тормозит начало рекристаллизации, чем молибден в твердом растворе и карбидная фаза в отдельности.

Известно, что для большинства тугоплавких металлов с ОЦК кристаллической решеткой характерно слабое упрочнение при холодной и пластической деформациях. Введение в ниобий и твердый раствор молибдена в ниобии карбидной фазы приводит к значительному изменению характера упрочнения.

Как видно из рис. 3,а, сплавы с карбидной фазой с увеличением степени обжата упрочняются примерно вдвое больше, чем чистый ниобий.

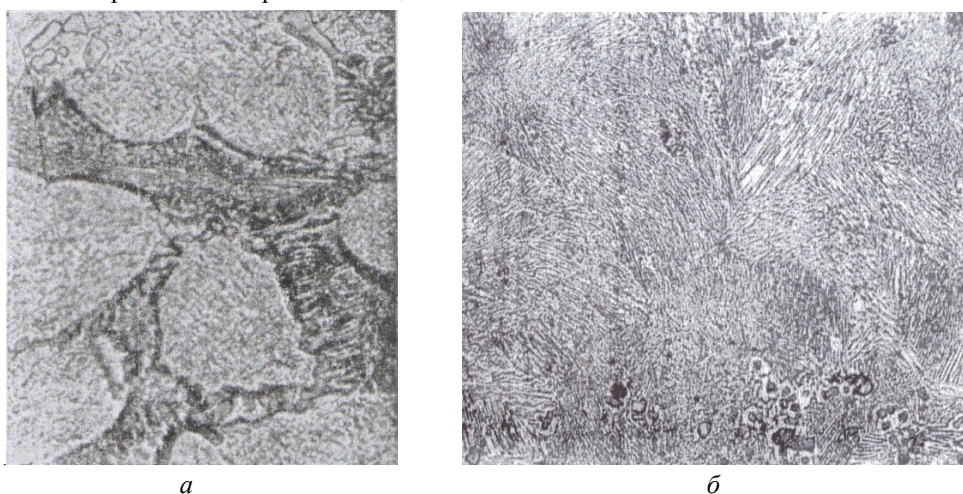


Рис. 2. Микроструктуры литого сплава Nb-Mo-Zr-C доэвтектического состава (а) и эвтектического компонента Mo-ZrC (б); темные участки – выпадения карбидов, ув. 500

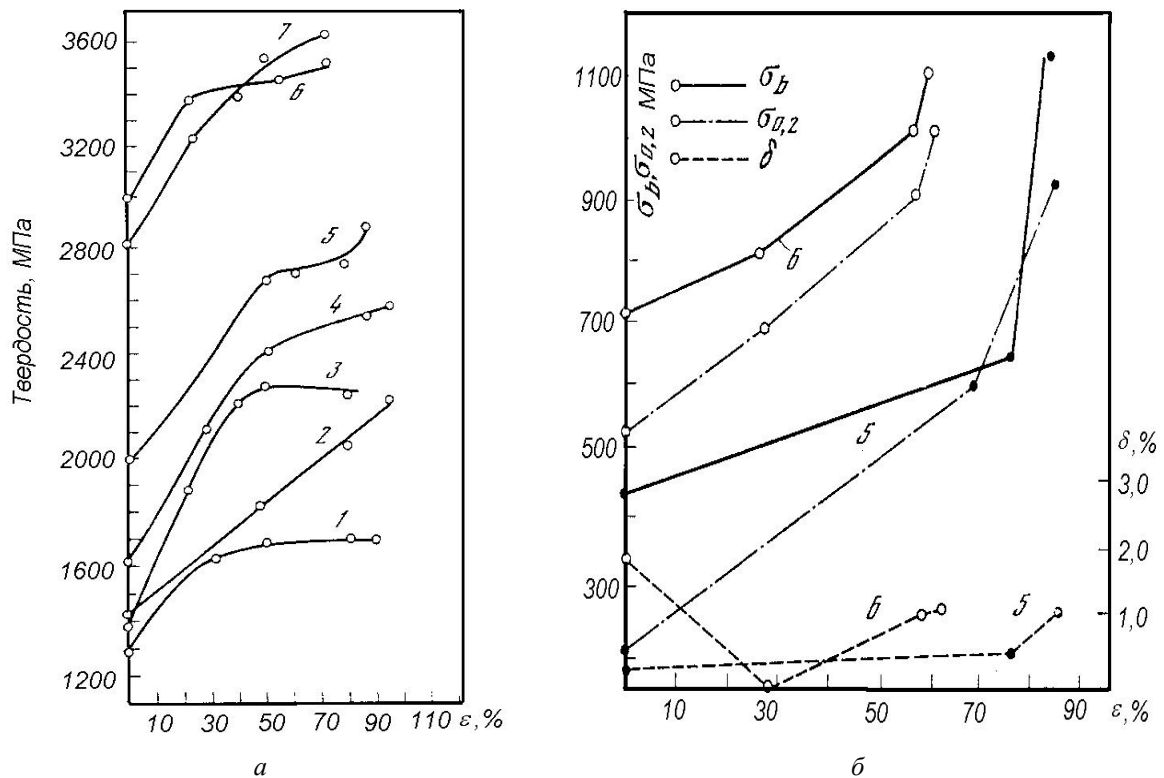
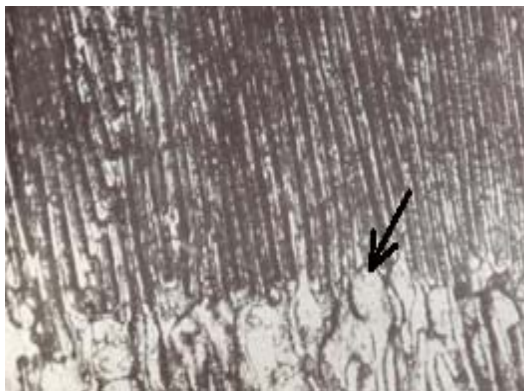


Рис. 3. Влияние степени деформации при гидроэкструзии на твердость (а) чистого ниобия (1), сплавов Nb-Zr-C (2-5), сплавов Nb-Mo-Zr-C (6,7) с различным содержанием карбидной фазы и их прочностные характеристики при $T = 300\text{ K}$ (б)

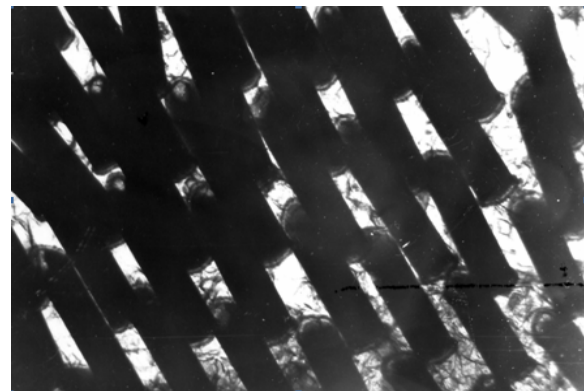
Изменение характера упрочнения двухфазных сплавов по сравнению с ниобием и с его однофазными сплавами определяется барьерным действием дисперсных выделений на движение дислокаций.

Обнаружено, что интенсивное деформационное упрочнение карбидсодержащих сплавов позволяет повысить пределы прочности и текучести ниобия

при комнатной температуре до 1000...1100 и 900 МПа при степени деформации $\epsilon \approx 80\%$, а для сплава Nb-9 мас.% Мо до тех же значений при степени деформации $\epsilon \approx 60\%$ (рис. 4,б). Такое интенсивное деформационное упрочнение играет важную роль в проблеме получения жаропрочных сплавов на основе ниобия.



а



б

Рис. 4. Микроструктуры тугоплавких композитов, полученные с помощью РЭМ: а – система Mo-ZrC (стрелкой показан фронт кристаллизации, выше – регулярная структура), ув. 800; б – Ta-Ta₂C, ув. 5000

Высокопрочные состояния сплавов тугоплавких металлов с высоким содержанием карбидной фазы в определяющей степени зависят от морфологии и расположения карбидов в матричной фазе. В случае направленной кристаллизации естественных микрокомпозитов осуществляется контроль формы, дисперсности и расположения фазовых составляющих.

Занимая промежуточное положение между искусственными микрокомпозитами и дисперсно-упрочненными материалами, естественные микрокомпозиты металл-карбид представляют сложный объект исследования. Характерная их особенность – протяженные межфазные границы, различная дисперсность микроструктуры при одинаковой объем-

ной доле армирующей фазы, дефекты структуры (примесная полосчатость, колонийная структура), субструктурное упрочнение матрицы при деформировании. Последнее, вероятно, обусловило отсутствие единой точки зрения относительно механизма упрочнения естественных микрокомпозитов [1,11].

С целью выяснения механизмов упрочнения тугоплавких карбидных сплавов получены бимонокристаллические образцы с совершенной, регулярной структурой в ограниченно-неограниченных системах Mo-ZrC, Ta(Nb) – Ta(Nb)₂C в условиях интенсивного направленного теплоотвода, резких статических температурных градиентов $G = 400...650$ К/см на границе жидкость–твердая фаза, что вызвало преимущественное ветвление базового карбидного кристалла и соответственно парный рост фаз (см. рис. 4). При этом дистанция лидирования карбидной фазы $d = \delta\Delta T/G$, где $\delta\Delta T$ – переохлаждение металлической α - и карбидной β -фаз, т. е. $\delta\Delta T = \Delta T_\alpha - \Delta T_\beta$. Для бимонокристаллических композитов характерны полукогерентная поверхность раздела и прочная межфазная связь; наблюдается преимущественная

ориентация фазовых составляющих, например, в микрокомпозите Mo-ZrC-плоскости сопряжения фаз – $(110)_{Mo} \parallel (110)_{ZrC}$ и направление роста – $\langle 110 \rangle_{Mo} \parallel \langle 110 \rangle_{ZrC}$. Показано, что о монокристалличности фаз можно судить по их регулярному, упорядоченному расположению вдоль оси слитка. Причем, существует однозначная связь между совершенством структуры двухфазного бикристалла в целом и его отдельными монокристаллическими составляющими.

Результаты кратковременных механических испытаний (скорость деформирования $\sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, вакуум $P < 2 \cdot 10^{-4}$ Па) бимонокристаллических сплавов с совершенной структурой приведены на рис. 5.

Обнаружено, что с увеличением объемной доли фаз внедрения более эффективно карбидное высокотемпературное упрочнение по сравнению с нитридным и оксидным (см. рис. 5,а). Как видно из рис. 5,б, прочность исследуемых систем сплавов существенно выше прочности аналогичных сплавов на тугоплавкой основе [12,13].

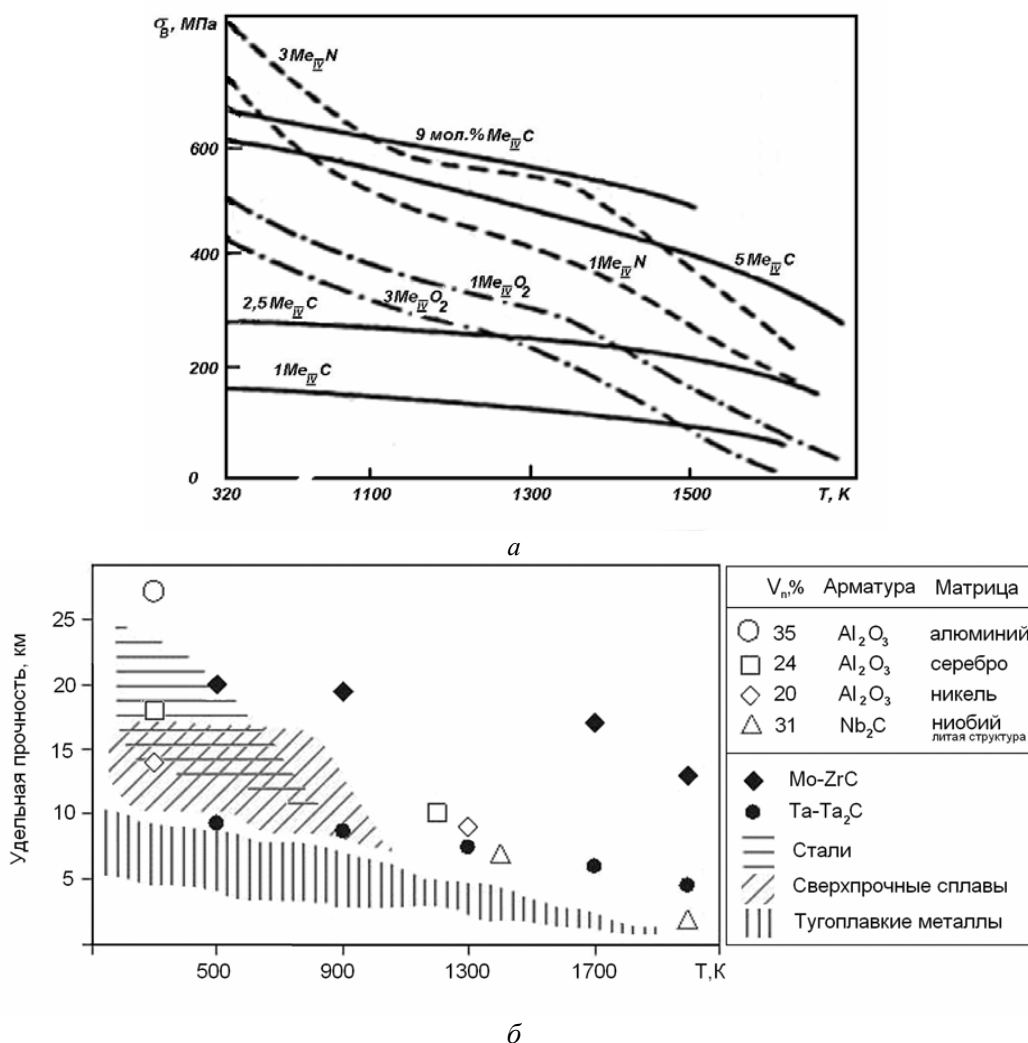


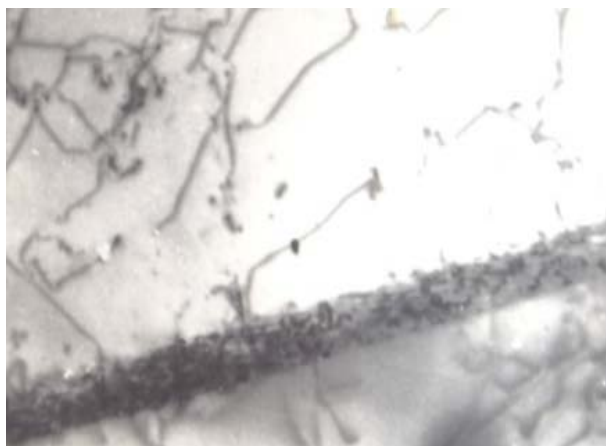
Рис. 5. Прочностные характеристики сплавов: Nb-ZrC, Nb-ZrN [11] и Nb-ZrO₂ [15] (а) и температурная зависимость удельной прочности конструкционных материалов (б)

Анализ фрактограмм поверхности разрушения показывает, что при температурах испытания менее $0,3 T_{пл}$ наблюдаются хрупкий характер разрушения,

малое общее число разорванных волокон, разрывы их сосредоточены вблизи пути прохождения магистральной трещины. При температурах более 800 К

деформация осуществляется более равномерно: в эвтектических микрокомпозитах наблюдаются параллельные и пересекающиеся полосы скольжения, множественное дробление карбидных волокон (рис. 6,б).

С увеличением дисперсности очень тонких волокон (≤ 1 мкм) и с ростом степени деформации наблюдались полосы ротационных сбросов до 0,2 мм, на фронте которых волокна разрушались путем изгиба или скручивания аналогично [14]. Как обнаружено, образование субмикротрещин происходит, прежде всего, в участках плоскостей скольжения,



а

где сдвиг заторможен прочным карбидным препятствием, обладающим совершенной структурой (плотность дислокаций $\rho_D \sim 10^2 \text{ см}^{-2}$). В системе Mo-ZrC с пластинчатой микроструктурой деформация молибденовой матрицы происходит в направлении $\langle 110 \rangle$ по плоскости (110). При высоких температурах (более $0,7 T_{пл}$) активируются новые плоскости скольжения в плоскостях (110) и (100) в направлении $\langle 110 \rangle$, и скольжение осуществляется по одной из плотноупакованных плоскостей в соответствии с направлением растяжения.



б

Рис. 6. Микроструктура эвтектических композитов: а – скопление дислокаций у поверхности; б – дробление волокон, ув. 12000

Из характера зависимости $\sigma_s(T)$ (см. рис. 5) можно сделать заключение о существовании двух механизмов упрочнения: дисперсионного и композиционного. Наблюдаемый заметный «скачок» прочности в области температур 1400...1500 К обусловлен, вероятно, ослаблением роли примеси внедрения (углерода), упрочняющей матрицу композиции. В дальнейшем с ростом температуры уменьшение прочности микрокомпозитов вызвано в основном прочностью карбидной фазы. Протяженные монокарбиды ($l/d \sim 1000$, где l – длина, d – диаметр карбида) выдерживают многократную нагрузку, происходит их фрагментирование при сохранении высокого уровня прочности композиции в целом. При этом взаимодействие дислокаций с поверхностью раздела фаз (см. рис. 6,а) приводит к дополнительному упрочнению матрицы за счет образования субструктуры в межволоконном объеме (дисперсность микроструктуры композитов составляет 0,8...7,5 мкм) при изменении скорости кристаллизации от 10^{-5} до $2 \cdot 10^{-3}$ м/с. Пост-кристаллизационный отжиг композиционных материалов и последующие разрывные испытания показали, что наблюдается рост технологической пластичности микрокомпозитов на 10...15 %, что обусловлено локальной очисткой тугоплавкой матрицы от углерода и охрупчивающих карбидов [8].

ВЫВОДЫ

Таким образом, определены условия и получены жаропрочные бимонокристаллические сплавы системы тугоплавкий металл–карбид с совершенной структурой и высоким содержанием упрочняющей

фазы (20...30 об. %). Выявлена взаимосвязь между структурой и высокотемпературными свойствами композиций. Определен характер деформационного упрочнения сплава Nb-9 мас.% Мо и показано, что увеличение объема карбидной фазы до 5 мол.% в сплавах Nb-Zr-C приводит к повышению температуры начала рекристаллизации до 1800 К. Дальнейшее изучение аналогичных систем сплавов позволит выявить оптимальные режимы термообработки гетерофазных сплавов, создать высокопрочные и технологичные материалы с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Kelly. *Concise Encyclopedia of Composite Materials*. NY, Pergamon Press, 2005, 286 p.
2. С.А. Котречко, Ю.Я. Мешков. *Предельная прочность. Кристаллы, металлы, конструкции*. Киев: «Наукова думка», 2008, 342 с.
3. Н.А. Азаренков, В.Е. Семененко, Н.Г. Стервиедов. Влияние диффузионных процессов на структурную стабильность и износостойкость эвтектических микрокомпозитов // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2011, №2, с. 165-171.
4. В.М. Ажажа, В.Я. Свердлов, А.Н. Ладыгин и др. Изменение ячеисто-дендритной морфологии Ni-сплавов под действием механических напряжений // *МФ и НТ*. 2010, т. 32, №4, с. 549–558.
5. В.М. Воеводін, І.М. Неклюдов. *Еволюція структурно-фазового стану та радіаційна стійкість конструкційних матеріалів*. Київ: «Наукова думка», 2006, 376 с.

6. Н.А. Азаренков, В.Е. Семенов, С.В. Литовченко. *Фазовые равновесия и диаграммы состояния*: Учебное пособие. Харьков: ХНУ, 2006, 101 с.
7. T. Shishido et. al. Structural analysis of group V, VI, VII metal compounds // *Proceeding of the 14th International Conference of X-ray absorption fine structure, Camerino, Italy, v. 1, July 2009*, p. 453-456.
8. В.М. Ажажа, Н.А. Азаренков, В.Е. Семенов, А.В. Кузьмин. Особенности получения и свойства естественных композиционных материалов на основе тугоплавких металлов // *МФ и НТ*. 2008, т. 30, №12, с. 277-288.
9. Lamellar orientations and growth directions of β dendrites in directionally solidified Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy // *Journal of Crystal Growth*. 2011, v. 324, iss. 1, p. 309-313.
10. В.Е. Семенов, Д.В. Лысан. Особенности рекристаллизации меди высокой степени чистоты // *Вісник ХНУ*. 2011, в. 1(49), с. 70-74.
11. В.И. Изотов. Выделение дисперсных карбидов ванадия на межфазной границе при перлитном превращении стали // *ФММ*. 2011, т. 111, №6, с. 619-625.
12. J.V. Christian et al. Deformation of construction materials // *Progress in materials science*. 2005, v. 44, p. 41-120.
13. С.А. Котречко и др. Концепция механической стабильности конструкционных сталей // *Проблемы прочности*. 2009, №2, с. 55-78.
14. А.М. Kosevich. *The crystal lattice: Phonons, Solution, Dislocation, Superlattices*. Willey-Vergand, Weinheim, 2005, p. 241 - 244.
15. H. Berns et al. Deformation of tungsten metal and alloys // *Steel Research Instr.* 2007, v. 78, №9, p. 710.

Статья поступила в редакцию 14.09.2011 г.

ЖАРОМІЦНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ

В.Є. Семенов, М.М. Пилипенко

Розглянуто ефективність карбідного високотемпературного зміцнення в квазібінарних сплавах на основі ніобію і молібдену. Проведено механічні випробування в діапазоні температур 300...2500 К. Визначено температуру початку рекристалізації і характер деформаційного зміцнення. Максимальна реалізація високої міцності ниткоподібних кристалів карбідів спостерігається в бімонокристалічній композиції з регулярною структурою, стабільною до $0,85 T_{пл}$.

HEAT- STRENGTH COMPOSITE MATERIALS BASED ON REFRACTORY METALS

V.E. Semenenko, M.M. Pylypenko

Examined the effectiveness of carbide high temperature hardening in quasi-binary alloys based on niobium and molybdenum. Mechanical tests conducted in the temperature range 300...2500 K. We define the onset of recrystallization temperature and the nature of strain hardening. Maximum realization of high strength whiskers carbide observed in singlecrystal composition with a regular structure stable up to $0.85 T_m$.