

Практическая работа №6

**Принципы легирования тугоплавких металлов с целью
создания жаропрочных сплавов**

Содержание

1. Жаропрочность нелегированных тугоплавких металлов.....
2. Принципы легирования тугоплавких металлов.....
 - 2.1 Твердорастворное упрочнение.....
 - 2.2 Упрочнение за счет образования избыточных фаз. Дисперсноупрочненные и дисперсионноупрочненные сплавы.....
 - 2.3 Использование диаграмм состояния.....

1. Жаропрочность нелегированных тугоплавких металлов

ТМ «большой четвёрки» - W, Mo, Ta, Nb являются наиболее *перспективной* основой для создания жаропрочных сплавов.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости предела прочности и длительной прочности тугоплавких металлов от температуры испытания. Наибольшую жаропрочность при всех температурах испытания имеет самый тугоплавкий металл *W*, наименьшую прочность и жаропрочность имеют *V* и *Cr*.

Видно (рис. 1), что ТМ с ОЦК решёткой при достижении рабочих температур *разупрочняются более чем в 5-7 раз* по сравнению с $T_{\text{комн.}}$. *Единственный способ упрочнения чистых металлов – это деформационное упрочнение.* Упрочнение от нагартовки не может обеспечить высокой жаропрочности, т.к. температура начала рекристаллизации тугоплавких металлов значительно ниже рабочих температур, она находится в пределах $0,3-0,4 T_{\text{пл}}$ (при $\epsilon > 60\%$) табл. 1.

На рис. 3 представлены зависимости удельного предела прочности металлов VA и VIA групп от температуры испытания.

По характеристикам удельной прочности из-за разной плотности здесь металлы VA и VIA групп в определенном диапазоне температур меняются местами по сравнению со свойствами, представленными на рис. 1 и 2. Например, *более легкий Cr по удельной прочности в диапазоне температур 400-800 °C превосходит другие ТМ, в диапазоне температур 800-1200 °C наибольшую удельную прочность имеет Mo* и только *выше 1300-1400 °C у самого тяжелого, но и самого тугоплавкого W по абсолютной и удельной прочности и жаропрочности нет конкурентов.* Характерно, что тугоплавкий, но и очень *тяжелый Ta уступает* по удельной прочности *другим тугоплавким металлам во всем диапазоне рабочих температур.*

Разупрочнение нелегированных ТМ VA и VIA групп обусловлено особенностями их ОЦК решеток. С повышением температуры облегчается поперечное скольжение винтовых дислокаций, уменьшаются силы трения решетки, обусловленные наличием примесей внедрения.

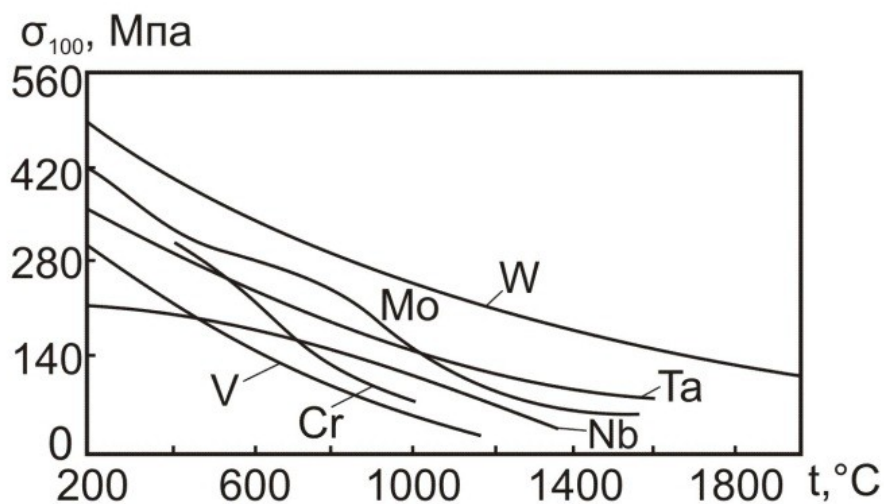


Рис. 1 – Температурные зависимости предела прочности ТМ в рекристаллизованном состоянии

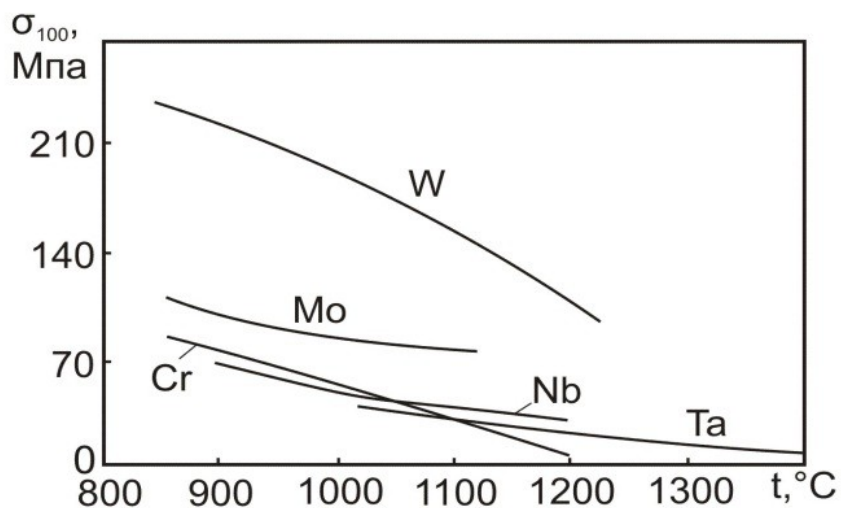


Рис. 2 – Длительная 100-часовая прочность ТМ при разных температурах

Металл(VA)	T _{н.р.} , °C	Металл(VIA)	T _{н.р.} , °C
V	800	Cr	950
Nb	950	Mo	1050
Ta	1200	W	1250

Табл. 1 – Температура начала рекристаллизации металлов VA и VIA групп

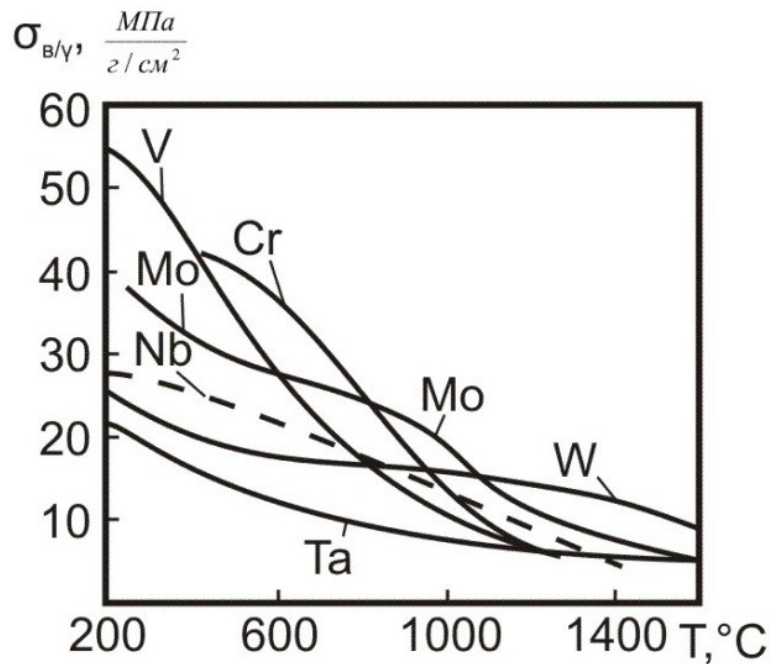


Рис. 3 – Температурные зависимости удельной прочности ТМ VA и VIA группы

2. Принципы легирования тугоплавких металлов

Для создания жаропрочных сплавов ТМ легируют элементами, упрочняющими матрицу за счет образования твердых растворов и частиц избыточных фаз. То есть, реализуются два известных способа упрочнения:

- 1) *твердорастворное упрочнение;*
- 2) *упрочнение за счет образования избыточных фаз при получении гетерофазных сплавов (дисперсионное и дисперсное упрочнение).*

2.1 Твердорастворное упрочнение

Для твердорастворного упрочнения тугоплавких металлов обычно используют другие тугоплавкие металлы по следующим причинам:

1. Из-за близости электронного и кристаллического строения ТМ растворяются друг в друге в больших количествах. В пределах IVA, VA и VIA групп металлы неограниченно растворяются друг в друге (исключение составляют только системы V-Ta и Cr-W).

2. Нетугоплавкие металлы других групп весьма ограниченно растворимы в ТМ. Это ограничивает возможность создания сплавов-твердых растворов. Но не в этом главная проблема. Нетугоплавкие металлы резко снижают солидус даже при введении их в сплавы на основе ТМ в небольших количествах. Это неприемлемо при создании жаропрочных сплавов. В сплавах-растворах с низким солидусом сильно развиваются диффузионные процессы при нагреве, и сплав становится менее прочным, чем нелегированный ТМ-основа. Твердые растворы, образуемые при сплавлении ТМ друг с другом, всегда имеют достаточно высокий солидус. Это является главной причиной твердорастворного упрочнения с использованием в качестве легирующих элементов только тугоплавкие металлы.

ТМ образуют между собой твердые растворы замещения. Упрочнение достигается за счет:

- дополнительного закрепления дислокаций растворенными атомами и в результате торможения дислокаций полями упругих напряжений вокруг растворенных атомов;
- уменьшение при легировании диффузионной подвижности атомов.

Возможности легирования ТМ с целью создания жаропрочных сплавов весьма ограничены, т.к. при этом снижается пластичность и повышается t_{xp} . Кроме того, при образовании сильно легированных твердых растворов ухудшаются деформационные возможности сплавов, и из них нельзя получать деформированные полуфабрикаты.

Это в первую очередь относится к сплавам на основе металлов VIA группы. ***Поэтому почти все сплавы на основе этих металлов являются малолегированными.*** Исключение составляют только сплавы систем Mo-W, Mo-Re, W-Re.

Наиболее жаропрочные ***сплавы на основе металлов VA группы содержат в качестве основной структурной составляющей высокотемпературный твердый раствор.***

2.2 Упрочнение за счет образования избыточных фаз. Дисперсноупрочненные и дисперсионноупрочненные сплавы

При температурах выше 0,5-0,6 $T_{пл}$ твердорастворное упрочнение уже неэффективно. В этом случае увеличение жаропрочности можно получить за счет легирования такими элементами, которые будут обеспечивать получение избыточных фаз.

К фазам-упрочнителям на основе ТМ предъявляются особые требования:

1) они должны быть достаточно жаропрочными, температура плавления их должна быть выше или, по крайней мере, соизмерима с $T_{пл}$ металла-основы сплава;

2) они должны иметь высокую твердость, высокий модуль упругости, малый ТКЛР, т.е. иметь высокие физические и механические свойства, которые определяют высокую прочность связи;

3) высокую термическую стабильность в сплаве, особенно в условиях длительной работы при высоких температурах; поэтому фазы-упрочнители не должны иметь в своем составе атомов металла-растворителя;

4) при введении легирующих элементов, образующих эти фазы, не должен резко понижаться солидус сплава; поэтому данные фазы-упрочнители должны быть конгруэнтно плавящимися;

5) они должны иметь невысокую плотность.

Возможны два пути:

1. Интерметаллидное упрочнение

Для тугоплавких металлов *этот путь по ряду причин не дал положительных результатов* и пока практически не используется. Эти причины сводятся к следующему:

1) Даже самые известные интерметаллидные фазы на основе ТМ $\sigma(W_2Re_3, MoRe_3, Mo_2Os, Mo_3Ir, Ta_3Ir)$, $\lambda(W_2Zr, W_2Hf)$, $\epsilon(WRe_3, WIr_3)$ недостаточно тугоплавки;

2) В большинстве своем они инконгруэнтно плавящиеся, т.е. образуются по перитектическим реакциям. Поэтому введение легирующих элементов, образующих эти фазы, резко понижает солидус сплава, а следовательно, и уровень жаропрочности.

3) Введение в состав сплава необходимого для упрочнения количества интерметаллидной фазы приводит к резкому ухудшению технологичности и снижению низкотемпературной пластичности.

Второй путь связан с упрочнением такими элементами, которые образуют фазы внедрения.

2. Сплавы, упрочненные фазами внедрения

Этот путь оказался наиболее перспективным для создания жаропрочных сплавов на основе ТМ.

В качестве фаз-упрочнителей промышленных сплавов чаще всего используют карбиды, реже нитриды, бориды и оксиды. Гидриды имеют низкую прочность и слабое сцепление с ОЦК матрицей. Поэтому их появление в структуре нежелательно.

Наиболее перспективными фазами-упрочнителями тугоплавких металлов являются карбиды металлов IVA группы – титана, циркония и гафния (TiC, ZrC, HfC). Они жаропрочны, модуль упругости у них выше, чем у тугоплавких металлов, твердость (22-34 ГПа) в 10-50 раз выше, температура плавления некоторых из них (ZrC, HfC, NbC, TaC) превышает температуру плавления вольфрама (3422 °С), плотность фаз внедрения соизмерима с плотностью ТМ. Кроме того, при образовании этих фаз основной твердый раствор рафинируется от других элементов внедрения, что способствует повышению низкотемпературной пластичности.

По способу упрочнения различают дисперсионноупрочненные и дисперсноупрочненные сплавы.

1. Основным признаком первых является способность к старению (дисперсионному твердению), что предполагает наличие заметной растворимости упрочняющей фазы в матричном твердом растворе при высоких температурах и снижение растворимости при понижении температуры.

Дисперсионноупрочненные сплавы на основе ТМ получают методом вакуумной плавки с последующей деформацией слитка или без нее. В этих сплавах фаза внедрения образуется уже при кристаллизации или выделяется из пересыщенного твердого раствора при операциях термо-механической обработки (ТМО). Для получения максимальной жаропрочности необходимо, чтобы частицы избыточной фазы были достаточно дисперсны, близко расположены друг к другу и стабильны при рабочих температурах. Лучше всего эти требования выполняются при использовании закалки и старения, как конечной термической обработки сплава. Однако применительно к тугоплавким сплавам упрочняющая термическая обработка применяется редко из-за нестабильности структуры в процессе эксплуатации. **В основном эти сплавы подвергают различным видам отжига.**

2. Дисперсноупрочненные сплавы на основе ТМ обычно получают методом порошковой металлургии (ПМ).

При получении спеченных сплавов к порошку основного металла добавляют определенную объемную долю порошка фазы-упрочнителя заданной дисперсности. После перемешивания такая смесь подвергается обычным операциям ПМ: брикетирование, спекание, экструзия.

В конечной структуре изделия получают зерна основного металла с равномерно распределенными по их объему частицами второй фазы.

Отличительной особенностью дисперсноупрочненных сплавов (псевдо сплавов) является отсутствие процессов старения при ТМО и во время работы при высоких температурах. Несмотря на то, что в этих сплавах трудно получить такие же мелкие частицы, как в дисперсионноотвердеющих материалах, исключительная термическая стабильность упрочняющих фаз при длительной высокотемпературной эксплуатации обеспечивает получение высоких характеристик жаропрочности. Об этом свидетельствует сопоставление при различных гомологических температурах прочностных свойств ниобия и сплавов на его основе с различными механизмами упрочнения (рис. 4).

Если при относительно низких гомологических температурах ($<0,5T_{пл}$) дисперсионное твердение дает максимальный эффект упрочнения, то при температурах выше $0,6T_{пл}$ основы наиболее высокую прочность имеют уже сплавы с дисперсным механизмом упрочнения (кривая 5).

В качестве упрочняющих фаз в дисперсноупрочненных сплавах чаще всего используют термически стабильные тугоплавкие оксидные фазы типа ThO_2 , Y_2O_3 , HfO_2 и др. Типичный пример – торированный дисперсноупрочненный вольфрам ($W+2\%$ (об.) ThO_2).

В последние годы начинают опробовать метод введения дисперсных частиц путем внутреннего окисления.

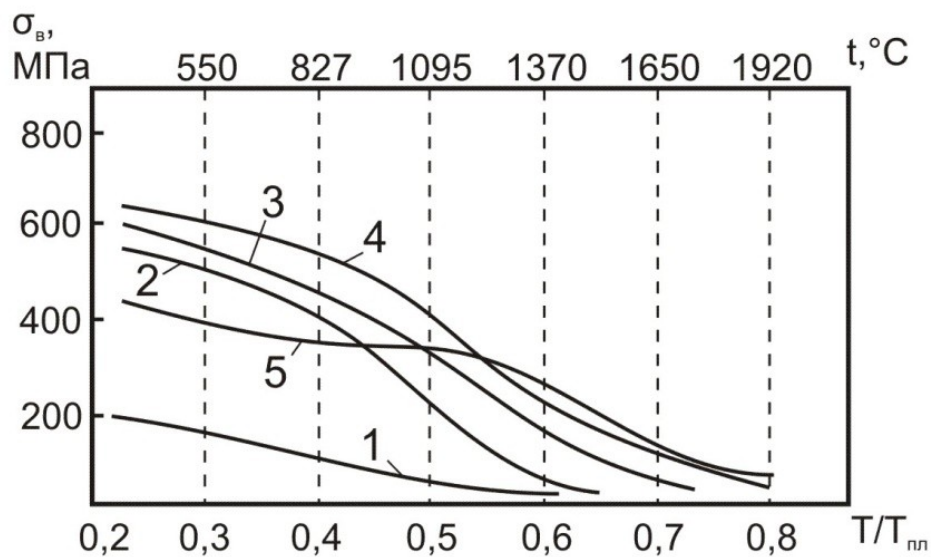


Рис. 4 – Влияние гомологической температуры испытания

$T/T_{пл}$ на предел прочности при различных механизмах упрочнения ниобия:

- 1 – уровень прочности технически чистого Nb;
- 2 – деформационный механизм упрочнения;
- 3 – твердорастворное упрочнение
- 4 – дисперсионное твердение;
- 5 – дисперсное упрочнение.

2.3 Использование диаграмм состояния

Принципы анализа двойных систем при разработке жаропрочных сплавов на основе ТМ:

- анализ только системы, в которых оба компонента – ТМ;
- определение температуры равновесного солидуса изучаемого сплава;
- определение предельной растворимости второго компонента (если она имеется);
- изучение физико-химических свойств ближайшей к основе сплава промежуточной фазы (справочные данные);

и т.д.

Классификация тройных диаграмм состояния на основе тугоплавких металлов предполагает несколько типовых тройных диаграмм состояния $Me-Me'-X$ в виде изотермических сечений (схем) при температурах, близких к рабочим температурам жаропрочного сплава. При выборе типовых диаграмм *учитывают два основополагающих принципа при создании жаропрочных сплавов на основе ТМ:*

1) инструментальное упрочнение при создании гетерофазных сплавов неприемлемо;

2) присутствие в этих сплавах фазы-упрочнителя, содержащей основной компонент (чаще всего это карбидная фаза внедрения Mo_2C , W_2C , Nb_2C , Ta_2C (в зависимости от основы сплава)) нежелательно и ее содержание должно быть исключено или сведено к минимуму.

Основные типовые системы приведены на рис. 5.

1. Первый тип тройной системы (рис. 5а) образуют металлы-аналоги, соседи в периодической системе. В каждой граничной двойной системе $Me-X$ и $Me'-X$ существуют по крайней мере две изоструктурные фазы внедрения типа Me_2X и MeX . Между металлами и изоструктурными фазами образуются непрерывные ряды твердых растворов α , δ $[(Me,Me')_2X]$ и γ $[(Me,Me')X]$. Очевидно, что такая система не перспективна для разработки сплавов с гетерофазным упрочнением, т.к. в равновесии с α_{Me} раствором в любом варианте будет находиться фаза, состав которой входит основной металл: $\alpha_{Me} + \delta[(Me_2Me')X]$.

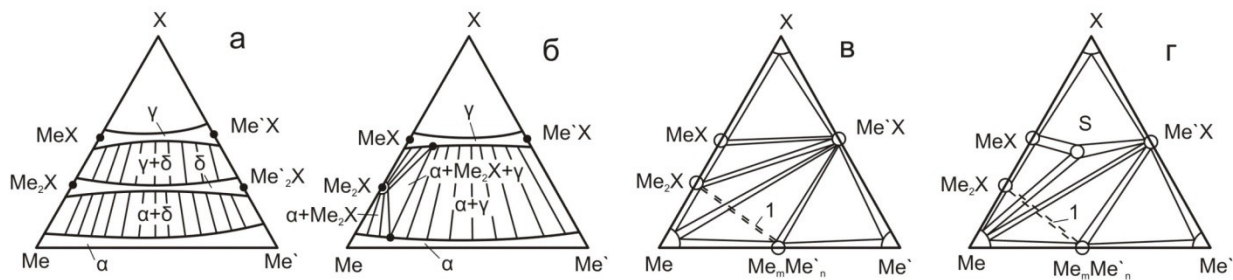


Рис. 5 – Основные типы тройных диаграмм Me–Me'–X

Условные обозначения:

Me – тугоплавкий металл VA или VIA группы (Mo, W, Ta, Nb, V) – основа жаропрочного сплава;

Me' – переходный металл IIIA – VIIA групп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Mo, Re, Y и др.) – основной легирующий металл;

X – элемент внедрений (C, B, N) – легирующий элемент.

2. Ко второму типу (рис. 5б) относятся системы, в которых между металлами и изоструктурными фазами типа MeX образуются непрерывные ряды твердых растворов α_{Me} и $\gamma [(Me, Me')X]$. В этой системе имеется вариант, когда при достаточно высоком содержании легирующего металла Me' в равновесии с α_{Me} твердым раствором будет находиться фаза $\gamma (Me'X)$, которую можно рассматривать как перспективную фаза-упрочнитель.

3. Третий тип диаграммы состояния (рис. 5в) реализуется в системах, в которых металлы Me и Me' находятся в различных группах и имеют ограниченную растворимость друг в друге. Предварительно необходимо провести триангуляцию этой системы. Если отсутствует квазибинарный разрез 1 (показан пунктирными линиями), эту систему считают наиболее перспективной для разработки жаропрочных сплавов на основе ТМ. Для этого в данной системе должен существовать квазибинарный разрез $Me-Me'X$ с тугоплавкой эвтектикой, а избыточная фаза-упрочнитель $Me'X$ отвечает требованиям этого назначения. Наиболее жаропрочные сплавы находятся в фазовой области $\alpha_{Me}+Me'X$ - вблизи квазибинарного разреза.

4. Четвертый тип диаграмм (рис. 5г) образуют металлы, которые находятся в разных группах периодической системы и имеют ограниченную растворимость друг в друге. В системе возможно существование тройных соединений (типа S) и, следовательно, может быть целая серия квазибинарных разрезов.

Поэтому при анализе этой системы сначала необходимо провести ее триангуляцию с целью определения квазибинарных разрезов. Если в системе существует квазибинарный разрез $Me-Me'X$, то такая система в принципе может быть выбрана для разработки жаропрочных сплавов. Если в системе существует разрез 1 (показан пунктирными линиями), то эта система будет неперспективной в любом варианте легирования, т.к. в равновесии с α_{Me} раствором будут находиться фазы Me_2X и $Me_mMe'_n$.

Вопросы для самоконтроля

1. Какой существует способ упрочнения нелегированных ТМ с целью создания жаропрочных материалов?
2. Как сильно разупрочняются металлы VA и VIA групп при достижении рабочих температур?
3. Назовите примерный диапазон рабочих температур для металлов VA и VIA групп. Как он изменяется при расчете жаропрочности на характеристиках удельной прочности?
4. Как создаются жаропрочные сплавы на основе ТМ VA и VIA групп с использованием метода твердорастворного упрочнения? Каковы достоинства и недостатки этих материалов? Какова роль диаграмм состояния при создании таких сплавов?
5. Каковы принципы легирования при создании жаропрочных сплавов на основе металлов VA и VIA групп с упрочнением за счет образования избыточных фаз. Какие требования предъявляются к избыточным фазам при этом?
6. Раскройте тему: Использование диаграмм состояния при выборе составов жаропрочных сплавов на основе металлов VA и VIA групп.
7. Приведите основные типы тройных диаграмм состояния, которые используются при создании жаропрочных сплавов на основе металлов VA и VIA групп. Какие требования предъявляются к упрочняющим фазам при этом?