

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ Mo-Zr-C

*В.Е. Семененко, А.И. Овчаренко, Н.Н. Пилипенко**

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

E-mail: physics-energy@khnu.org;

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

Проведено изучение структурно-фазовых превращений и механических свойств карбидных молибденовых сплавов в области температур 300...2500 К. Образцы подвергались различным видам термообработки для выявления характера распада матричного твердого раствора. Определены области дисперсионного и композиционного механизмов упрочнения жаропрочных тугоплавких карбидных микрокомпозитов.

ВВЕДЕНИЕ

Для дальнейшего развития ядерной, термоядерной и нетрадиционной энергетики, металлообрабатывающей промышленности необходимы высокотемпературные и особо прочные конструкционные материалы, основой которых являются тугоплавкие металлы. Гидриды тугоплавких металлов используются в водородной энергетике [1-4]. Молибден и его сплавы – основной конструкционный материал для осуществления термоэмиссионных программ ядерных тепловых реакторов. Листы молибденовых жаропрочных сплавов больших размеров используются для обкладки камер реакторов поддержания плазмы и являются перспективным материалом для изготовления blankets термоядерного реактора [5-7].

В ряду жаропрочных материалов заметное место занимают сплавы системы тугоплавкий металл–фаза внедрения, в которых наблюдается существенное упрочнение в результате блокировки движения дислокаций примесями внедрения или мелкодисперсными выделениями оксидов, нитридов, карбидов. Максимальный прирост высокотемпературной прочности достигается введением малых присадок тугоплавких карбидов $Me^{IV}C$ или более тугоплавкого вольфрама (рис. 1).

Назначение молибдена и его сплавов примерно такое же, как и вольфрама, однако применение молибдена более экономически выгодно, кроме того, он легко обрабатывается. Карбидообразующие элементы, фазы внедрения типа MeC (NbC , TiC и др.) приводят к уменьшению скорости ползучести, снижению радиационного распухания, охрупчивания [8-10].

Применяемые в настоящее время разнообразные технологические термообработки сопровождаются изменением структуры сплава за счет рекристаллизации, а также образования и движения линейных и точечных дефектов, способных взаимодействовать с примесями внедрения. Такое взаимодействие может приводить к перераспределению примесей между позициями различного типа: изолированный атом; атом в атмосфере дислокаций; атом, связанный в комплексе с другими примесными атомами и т. п. [9]. Поэтому актуальной является проблема изучения механизмов изменения физико-механических

свойств при различных видах термообработки сплавов. Представляется важным выяснение условий сохранения деформационного упрочнения и торможения посткристаллизационных процессов в гетерофазных сплавах с большой объемной долей карбидных сплавов [10-11].

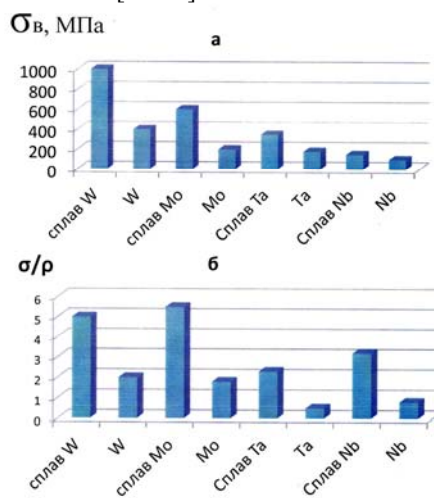


Рис. 1. Характеристики современных жаропрочных материалов [1-4, 8, 12]:

а – прочности; б – удельной прочности

Целью данной работы является изучение взаимосвязи изменения механических свойств сплавов системы Mo-Zr-C в широкой области температур и составов с процессами структурно-фазовых превращений, происходящих в них при различных видах термообработок.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на молибденовых сплавах с различным содержанием углерода и циркония (мас.%): сплав 1 – 0,018% C; сплав 2 – 0,25% C, 0,25% Zr; сплав 3 – 0,4% C, 0,4% Zr; сплав 4 – квазиэвтектического состава (86% Mo, 12,4% Zr, 1,6% C), в котором объемная доля ZrC – 20...21,5 об.%. Содержание примесей внедрения (O, N), согласно данным химического анализа, составляло менее $2 \cdot 10^{-3}$ мас.% каждого, водорода – менее $(1...3) \cdot 10^{-4}$ мас.%. Образцы сплавов 1-3 получали из прутка диаметром 8...12 мм, полученного электрон-

но-лучевой плавкой с последующей деформацией до 90% на вакуумно-прокатном стане, аналогично [11]. Диффузионный отжиг осуществляли в вакууме $P < 2 \cdot 10^{-5}$ Торр. Сплавы Mo-Zr-C квазиэвтектического состава получали методом высокоградиентной направленной кристаллизации [12-13].

За закалку принимали такой режим теплообработки, при котором после высокотемпературной выдержки (2400 К, 1 ч) образцы охлаждали с отключенным нагревателем со скоростью ~ 1100 К первую минуту и 600...700 К последующие 5...7 мин. Старение сплавов 1-3 после закалки-отжига проводили в течение одного часа при 1200...2100 К. Электронно-микроскопические исследования проводили с использованием в качестве препарата тонких фольг и экстракционных реплик [11]. Микротвердость измеряли на ПМТ-3, механические испытания проводили на образцах, вырезанных из слитка электролитическим способом с последующей электрополировкой для снятия искаженного, наклепанного слоя, на разрывной машине Instron, скорость нагружения 10^{-3} с $^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным электронной микроскопии структура состаренных сплавов 1 незначительно отличается от структуры закаленных сплавов. Наблюдаются отдельные выделения в виде тонких частиц Mo₂C неправильной формы размером 0,4...0,6 мкм (рис. 2). Вокруг этих частиц обнаружены ряды призматических дислокационных петель, размеры которых близки к размеру карбида, являющегося источником их зарождения. Наблюдаемые явления, вероятно, обусловлены нестабильностью твердого раствора углерода в молибдене [11]. Заметим, что растворимость углерода в молибдене при 2500 К составляет 0,2 ат.% (0,02 мас.%), в то же время растворимость молибдена при комнатной температуре практически отсутствует. Закалкой, даже с применением высоких скоростей охлаждения, не удается полностью подавить распад твердого раствора.

Структура закаленного сплава оказывается неустойчивой, при последующем старении распад твердого раствора и сопутствующие ему явления продолжают развиваться, развитие их происходит неравномерно и локализуются они вблизи уже существующих границ раздела фаз Mo-Mo₂C. Однако это не исключает возможности образования в некоторых объемах твердого раствора новых карбидных фаз в процессе старения. Именно поэтому в наблюдаемых при электронно-микроскопических исследованиях состаренных образцах чаще обнаруживаются карбидные выделения и дислокации вокруг них. Следует учитывать, что из-за малой растворимости углерода в молибдене при комнатной температуре (приблизительно 10^{-4} ат.%) по сравнению с температурой закалки ($3,8 \cdot 10^{-2}$ ат.%) объемная доля карбидных выделений, образующихся при распаде твердого раствора, всегда будет небольшой, поэтому значитель-

ного повышения прочности сплава Mo-C (сплав 1) за счет дисперсионного твердения не наблюдалось.

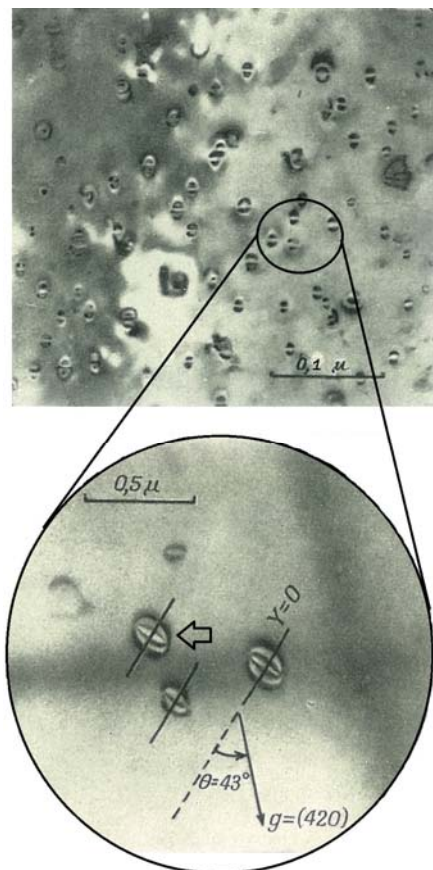


Рис. 2. Выделение карбидов в сплаве 1 и призматические петли дислокаций. Стрелкой указаны призматические петли

По данным микродифракционного анализа, в сплавах 2 и 3 при закалке и старении наблюдаются структурные изменения – выделения в молибденовой матрице в форме пластин или дисков, которые соответствуют структуре карбидов циркония с ГЦК-решеткой (рис. 3).

Следует отметить, что введение циркония в сплавы Mo-Zr-C значительно повышает растворимость углерода в твердом растворе при температурах, близких к эвтектической (приблизительно 2500 К). В аналогичных системах сплавов наблюдается повышение высокотемпературной стабильности [14]. Обнаружено, что при закалке в твердых растворах сплавов 2, 3 фиксируется значительно большее количество углерода, чем в сплавах Mo-C, что связано с увеличением размеров междоузлий. Цирконий имеет больший, чем молибден, атомный радиус и образует с ним твердый раствор замещения. Высокая степень пересыщения твердого раствора углеродом, образующегося при закалке этих сплавов, приводит к интенсивному его распаду в процессе отпуска с образованием большого количества ZrC. Однако, так как для зарождения и роста карбида циркония необходима определенная диффузионная подвижность атомов, наиболее интенсивно распад твердого раствора сплавов 2 и 3 протекает при 1800...1900 К.

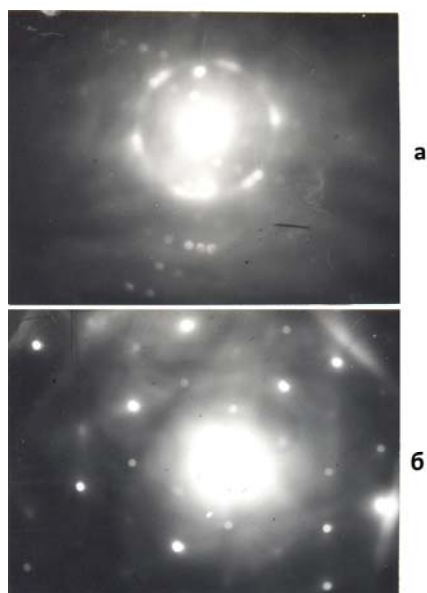


Рис. 3. Электронограмма естественно состаренного сплава (а) и подвергнутого контролируемому старению (б) Mo-Zr-C

Установлено, что образующие при этом выделения ZrC служат эффективными барьерами для перемещения дислокаций, вызывая упрочнения сплавов до температур более 2000 К (рис. 4).

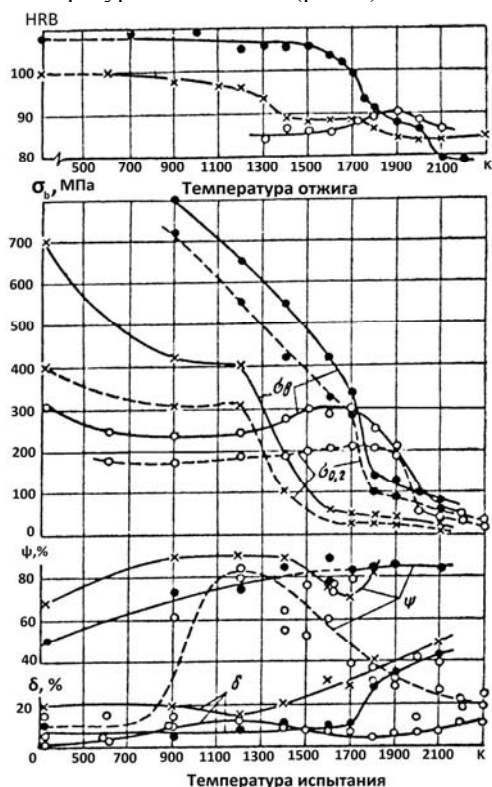


Рис. 4. Температурные зависимости механических свойств молибденовых сплавов: x – деформированного сплава 1; ● – деформированного и ○ – литого сплава 3

Как видно из рис. 4, наблюдаемое экстремальное значение твердости при 1500...1900 К совпадает с температурой максимального выделения карбидной упрочняющей фазы ZrC в сплавах 2 и 3. Таким об-

разом, в закаленном (рекристаллизованном) состоянии, как и в деформированном, общий уровень жаропрочности возрастает с увеличением общей объемной доли карбида циркония. При температуре меньше 1700 К наблюдается рост σ_b до 470 МПа. Наблюдаемая температура максимальной прочности примерно на 100 град ниже температур максимальной твердости, что объясняется ускорением процесса распада твердого раствора под действием нагрузки при пластической деформации сплавов. Дополнительный отпуск сплава 3 при 1600 К перед проведением механических испытаний практически не изменяет прочностные свойства (по сравнению с закаленным) при высоких температурах, так как при этом старение протекает в незначительной степени.

Повышение температуры отпуска до 1900 К полностью снимает эффект упрочнения металла в процессе испытания при 1700 К. Определено, что в случае предварительного старения при 1600...1900 К практически не изменяется относительное удлинение ($\delta \sim 5...10\%$), но сужение ψ повышается в 3...4 раза по сравнению с закаленным сплавом (рис. 5). Аналогичные результаты наблюдались при исследовании сплавов Mo-TZC [15]. Наибольшее повышение жаропрочности в сплавах 3 происходило в диапазоне температур 1400...1700 К с максимумом при ~ 1700 К.

Таким образом, экстремумы на кривых $\sigma_b(T)$ для сплавов 1-3 свидетельствуют об определенной степени пересыщенности их твердых растворов. Размытый максимум на кривой прочности характерен для литого сплава, находящегося (см. рис. 5) в неравновесном состоянии. Наблюдается корреляция снижения прочности молибденовых сплавов в зависимости от температуры кристаллизации, которая составляла для сплава 1 ~ 1200 К, для сплава 2 более 1700 К.

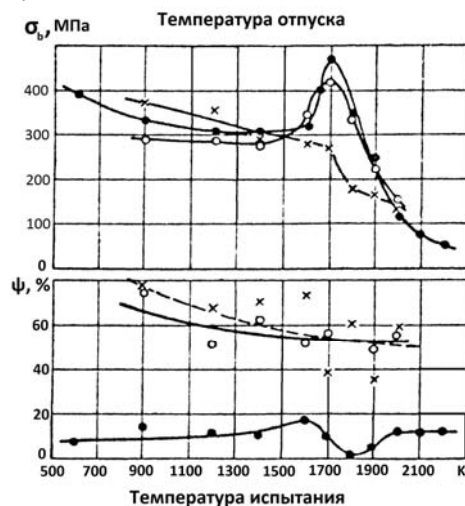


Рис. 5. Влияние режима предварительного старения в течение 1 ч на температурные зависимости механических свойств сплава 3: ● – 2400 К; ○ – 2400 + 1600 К; x – 2400 + 1800 К

С целью повышения эффективности упрочнения молибденовых сплавов карбидом циркония методом высокоградиентной направленной кристаллизации

получен эвтектический микрокомпозит (МКМ) Mo-ZrC, в котором объемная доля карбидов составляла 20...21,5 об.%. Следует отметить, что в сплаве Mo-1,6 мас.% C введение до 12 мас.% Zr (сильного карбидообразователя) существенно изменит как процесс направленной кристаллизации, так и свойства квазибинарной композиции в целом.

Система Mo-ZrC характеризуется большим различием энтропий плавления фаз: $S_{пл. Mo} = 12,65$ Дж/(моль·град), а $S_{пл. ZrC} = 54,62$ Дж/(моль·град), т. е. наблюдается явный случай ограниченной-неограниченной эвтектической системы. Для такой системы определенная методом декантации дистанция лидирования ведущей кристаллизации карбидной фазы высока [10], поэтому существуют большие возможности свободного разветвления ведущей кристаллизации фазы, что вызывает уменьшение регулярности структуры квазиэвтектического сплава. Использование резких градиентов температур на фронте кристаллизации G более 500...600 К/см и малых скоростей кристаллизации $R > 22 \cdot 10^{-2}$ м/ч приводит к резкому подавлению развития дендритных ветвей, неблагоприятно ориентированных в направлении тепловода. Последнее уменьшает разветвленность фаз в ходе их парного роста и снижает плотность локальных дефектов. В результате предотвращается двухфазная нестабильность, что приводит к получению регулярной, пространственно-ориентированной структуры. Последнее наблюдается при скоростях кристаллизации $R > 13,8 \cdot 10^{-4}$ м/с и градиентах температуры на фронте кристаллизации $G > 450 \dots 600$ К/см. В результате формируется однородная, пространственно-ориентированная структура – естественный МКМ. Совершенный МКМ представляет собой бимонокристалл – внедренные в монокристаллическую молибденовую матрицу нитевидные кристаллы карбидов (рис. 6).



Рис. 6. Микроструктура композита Mo-Zr-C, продольное сечение. $X 600$. $R = 1,6 \cdot 10^{-5}$ м/с

Анализ процесса деформирования МКМ в процессе растяжения показывает, что в системе Mo-ZrC деформация молибденовой матрицы в направлении $\langle 110 \rangle$ осуществляется скольжениями по плоскости (110). При высоких температурах (более $0,7 T_{пл}$) активизируются новые плоскости скольжения в

матричной и карбидной фазах. У карбидов исчезают различия в кристаллографических особенностях скольжения в плоскостях (110), (100) и в направлении $\langle 110 \rangle$, наиболее характерных для данной системы. В процессе пластической деформации МКМ отдельные участки дислокации взаимодействуют с препятствиями, образуя барьеры типа Коттрелла-Ломера, и тем самым, формируя дислокационные сплетения – эффективные препятствия для движения дислокаций, вытянутые вдоль направления скольжения в плоскостях типа $\langle 110 \rangle$ (рис. 7,а,в). По данным электронной микроскопии, плотность дислокаций монокристаллов молибдена, деформированных на 20...40%, составляет $\rho_d \sim 10^{10} \dots 3 \cdot 10^{11}$ см⁻², тогда как в МКМ Mo-Zr-C при тех же условиях $\rho_d = 10^{13}$ см⁻². Измеренная микротвердость молибдена в процессе однотипной деформации изменялась от 1400 до 2500...2600 МПа, при этом в МКМ она возросла до 3000...3700 МПа. Полученные результаты указывают на деформационное упрочнение матрицы, что способствует ее большему вкладу в механизм композиционного упрочнения при повышенных температурах (дисперсионное упрочнение), которое наблюдалось при $T \leq 1400 \dots 1700$ К (см. рис. 1).

Обнаружено, что в процессе механических испытаний МКМ на поверхности карбида в результате скопления дислокаций (см. рис. 7,а) создаются локальные напряжения, превышающие теоретическую прочность на сдвиг $\sim G/15$ (G – модуль сдвига). В результате совершенные кристаллы карбидов (плотность дислокаций $\rho_d \sim 10^2$ см⁻²) хрупко разрушаются по дефектам упаковки (см. рис. 7,б). Тугоплавкие МКМ с протяженными карбидными волокнами (отношение длины l к диаметру d достигает ~ 1000) выдерживают многократное дробление до достижения ими $(l/d)_{кр} = \sigma_b^*/2\tau$ (σ_b^* – напряжение разрушения карбида, τ – предел текучести матрицы).

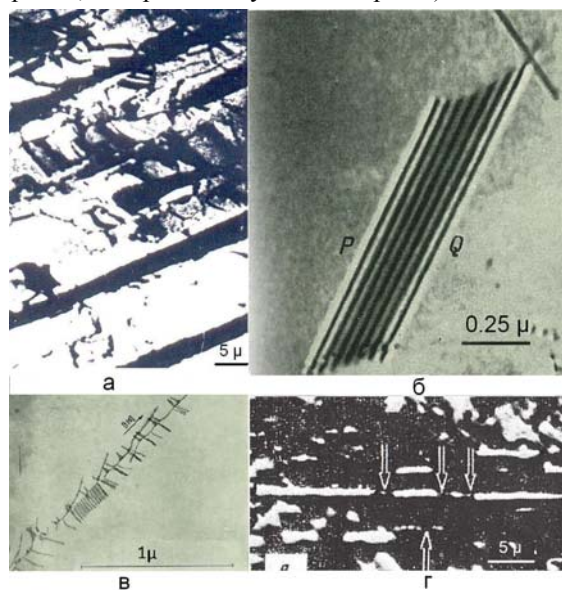


Рис. 7. Микроструктура композита Mo-Zr-C: а – субмикроскопические нарушения; б – дефект упаковки в нитевидных кристаллах ZrC; в – барьеры Коттрелла-Ломера; г – фрагментирование карбидов

Показано, что образование субмикротрещин происходит в участках плоскостей скольжения, где сдвиг заторможен прочным карбидным препятствием. Последнее, вероятно, служит подтверждением тесной связи распространения микротрещин с предшествующим процессом скольжения. Обнаружены два типа полос скольжения – равномерно распределенные по всему сечению образца и локализованные вблизи мест дробления волокон. С ростом дисперсности МКМ полосы скольжения первого типа выражены слабее, что обусловлено эффектом «стеснения» матрицы. Для очень тонких волокон (≤ 1 мкм) с ростом степени деформации наблюдали полосы ротационных сбросов шириной до 0,2 мм, на фронте которых волокна разрушались из-за изгиба или скручивания, аналогично описанному в [16].

Результаты кратковременных механических разрывных испытаний тугоплавкого МКМ Mo-Zr-C приведены на рис. 8.

Как видно из рисунка, наблюдается существенное увеличение прочности МКМ в диапазоне температур 300...~2500 К по сравнению с аналогичными данными для современных жаропрочных сплавов (см. рис. 1).

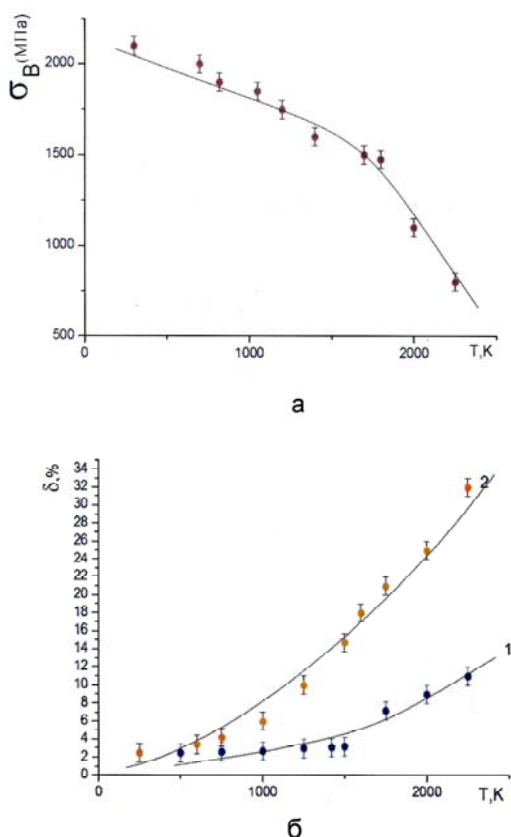


Рис. 8. Температурные зависимости: а – прочности; б – пластичности исходной (1) и после отжига в посткристаллизационный период (2) направленно-закристаллизованной композиции Mo-ZrC

Изменение характера наклона кривой $\sigma_B(T)$ свидетельствует об изменении характера упрочнений жаропрочного материала – дисперсионного и композиционного [5, 13, 17]. Последний механизм преобладает при температурах более 1600...1700 К.

Показано, что пластичность соответственно и жаропрочного МКМ увеличивается. Это обусловлено тем, что в процессе посткристаллизационного отжига карбидная фаза является подложкой при распаде пересыщенного твердого раствора. Происходит очистка матрицы от углерода и охрупчивающих карбидов Mo_2C , повышается пластичность жаропрочного материала на 15...20%.

ВЫВОДЫ

Определены оптимальные режимы закалки сплавов молибден-углерод, легированных цирконием. Изучена микроструктура состаренных сплавов и показано, что источником зарождения карбидов являются ряды призматических дислокационных петель. Последующий распад твердого раствора происходит неравномерно вблизи образованных границ раздела фаз. Наиболее интенсивный распад протекает при 1800...1900 К, упрочнение сплавов дисперсными частицами циркония наблюдается до температур менее 2000 К. Происходит корреляция снижения прочности молибденовых сплавов в зависимости от температуры кристаллизации, которая составляет для сплава 1 ~ 1200 К, для сплава 2 более 1700 К.

Изучен характер упрочнения МКМ Mo-ZrC с большим объемным (20...21,5 об.%) содержанием карбидной фазы. В процессе пластической деформации МКМ дислокации взаимодействуют с нитевидными кристаллами карбида, образуются барьеры типа Коттрелла-Ломера и формируются дислокационные сплетения – эффективные препятствия для движения дислокаций.

Определены характер деформационного упрочнения молибденовой матрицы, области температур, в которых наблюдаются эффективные механизмы дисперсионного и композиционного упрочнений.

Установлен механизм зональной очистки матрицы МКМ от углерода и сопутствующих карбидов, что обуславливает рост на 15...20% технологической пластичности тугоплавких карбидных материалов. Полученные результаты можно использовать при выборе условий термообработки высокопрочных карбидных материалов, которые могут быть применены в качестве штампов и матриц высокопрочного прессового оборудования при высоких температурах, и структурно-стабильных износостойких покрытий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В.М. Ажажа, М.А. Тихоновский и др. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2006, №1, с. 266-274.
2. Г.Я. Колбеков, Л.Г. Щербакова. *Фундаментальные проблемы водородной энергетики*. Киев: КИМ, 2010, 170 с.
3. В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов. *Эволюция структурно-фазового состояния и конструкционная стойкость материалов*. Киев: «Наукова думка», 2006, с. 115-160.
4. Н.А. Азаренков, В.Е. Семененко, А.В. Леонович. Термическая и размерная стабильность

тугоплавких карбидних мікрокомполитов // *Проблеми прочності*. 2013, №4, с. 135.

5. J. Bolgomol et al. High temperature alloys WC-WC₂ // *Journal Alloy Compound*. 2010, issue 1-2, v. 490, p. 557.

6. N.A. Azarenkov, V.E. Semenenko, A.V. Leonovich. Bimonocrystall materials – In Situ Refractory Microcomposites // *Journal of Knarkiv National University №1041. Physical series «Nuclei, Particles, Fields»*. 2013, issue 2/58, p. 111-115.

7. *Structural integrity and lifetime of NPP equipment “SIL”*: Abstracts of international Conference, Kyiv, Ukraine, 2012.

8. В.И. Изотов. Выделение дисперсных карбидов ванадия на межфазных границах при перлитном превращении сталей // *Физика металлов, металлосведение*. 2011, т. 111, №6, с. 619-625.

9. A.M. Kosevich. *The crystal lattice: Photons, Solution, Dislocation, Superlattices*. Willey-Vergard, Weinheim, 2005, p. 241-244.

10. V.E. Semenenko, A.S. Posukhov, N.N. Piliipenko. High-strength and wear-resistant eutectic composites // *Journal of Superhard materials*. 2006, v. 28, №5, p. 57-62.

11. Н.А. Азаренков, В.Е. Семененко, В.А. Позняков. Высокотемпературные естественные микрокомполиты // *Металлофизика новейших технологий*. 2011, т. 33, №12, с. 379-391.

12. H.B. Dong. Analysis of Grain Selection during Directional Solidification of Gas Turbine Blades // *Proceedings of the World Congress on Engineering*. 2007, v. II WCE, July 2-4, 2007, London, U.K.

13. В.Е. Семененко, Н.Н. Пилипенко. Жаропрочные композиционные материалы на основе тугоплавких металлов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2011, №6, с. 79-84.

14. Haisheng et al. Microstructure and microhardness of directional solidified and heat treatment on Columbian alloys // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011, v. 21, issue 6.

15. Г.С. Бурханов. *Тугоплавкие металлы и сплавы*. М.: «Наука», 2007, 325 с.

16. В.И. Владимиров, А.Е. Романов. *Дисциплины в кристаллах*. Л.: «Наука», 1996, 228 с.

17. Р.В. Херцберг. *Деформация и механика разрушения конструкционных материалов*. М.: «Металлургия», 1999, 345 с.

Статья поступила в редакцию 08.11.2013 г.

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ НА МІЦНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВІВ Mo-Zr-C

В.Е. Семененко, А.І. Овчаренко, М.М. Пилипенко

Проведено вивчення стуктурно-фазових перетворень і механічних властивостей карбідних молібденових сплавів в області температур 300...2500 К. Зразки піддавалися різним видам термообробки для виявлення характеру розпаду матричного твердого розчину. Визначено області дисперсійного та композиційного механізмів зміцнення жароміцних тугоплавких карбідних мікрокомполитів.

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON THE STRENGTH OF THE Mo-Zr-C ALLOY

V.E. Semenenko, A.I. Ovcharenko, M.M. Pylypenko

A study of structural phase transitions and mechanical properties of carbide molybdenum alloys in the temperature range 300...2500 K was conducted. Samples were subjected to various kinds of heat treatment for detecting the character of the decay of matrix solid solution. Areas of dispersive and composite mechanisms of hardening of heat-resistant refractory carbide microcomposites were identified.