

УДК 669.187.2.002.202

ВЛИЯНИЕ РЕНИЯ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО ХРОМА И ЕГО СПЛАВОВ С ЛАНТАНОМ

А. П. Рудой, Л. П. Жученко, В. Х. Мельник, А. П. Портнов

Индукционным и дуговым способами в печах с медными тиглями и кристаллизаторами выплавлены слитки сплавов хром–лантан с добавками рения. Исследованы твердость и температура хрупкого перехода этих сплавов. Показано, что твердость сплавов хрома с лантаном при содержании 0,10... 0,13 мас. % рения снижается до 1140 МПа, а при 0,46 мас. % — повышается до 1235 МПа. Температура хрупкого перехода возрастает от 20 до 180 °С при увеличении концентрации рения до 4,0 мас. %.

Ingots of chromium-lanthanum alloys with rhenium additions were melted by induction and arc methods in furnaces with copper crucibles and moulds. Hardness and transition temperature of these alloys were investigated. It is shown that the hardness of alloys of chromium with lanthanum at rhenium content of 0.10-0.13 mass % is decreased to 1140 MPa, and at 0.46 mass % it is increased up to 1235 MPa. Transition temperature increases from 20 to 180 °C with increase in concentration of rhenium up to 4.0 mass %.

Ключевые слова: хром, рений, лантан, твердость, температура хрупкого перехода

Данная работа проведена с целью проверки возможности использования сплава тройной системы хром–рений–лантан в качестве материала для нанесения жаропрочного и жаростойкого покрытия на внутренние поверхности артиллерийских стволов и камер сгорания жидкостных реактивных двигателей (ЖРД).

Основой для создания конструкционных материалов, характеризующихся повышенными жаропрочностью и окалиностойкостью, являются недорогие тугоплавкие металлы с ОЦК решеткой, к которым в первую очередь следует отнести хром. Однако он, как и другие переходные металлы VI А группы периодической системы элементов (ПСЭ), например молибден, вольфрам, имеет недостаточную низкотемпературную пластичность, что является существенным ограничением при его использовании. Прежде всего это следует связывать с высоким химическим сродством хрома к примесям элементов внедрения — кислороду, азоту и углероду.

Одним из наиболее распространенных способов очистки хрома от этих примесей является рафинирование его добавками высокоактивных элементов, в частности редкоземельными металлами (РЗМ), которые при введении в хром способны образовать

с кислородом и азотом труднорастворимые тугоплавкие соединения — оксиды и нитриды, равномерно располагающиеся в виде дисперсных включений в зернах хрома.

Изучение влияния РЗМ на технологическую и низкотемпературную пластичность хрома позволило установить, что наиболее подходящим для этих целей пластификатором является лантан [1–3], оптимальное содержание которого в хrome должно составлять 0,2... 0,4 мас. % [4]. При этом повышается плотность и адгезия Cr_2O_3 к хрому, изменяется фазовый состав поверхностного окисленного слоя за счет образования в нем хромитов, резко повышающих жаростойкость материала. Если же вводить в хром более 0,2... 0,4 мас. % лантана, будут образовываться легкоплавкие фазы, которые, располагаясь по границам зерен, приведут к ухудшению прочностных характеристик хрома, поскольку при нагрузках они становятся зародышами трещин.

Добавка лантана в хром не только повышает его окалиностойкость, но и позволяет снизить температуру хладноломкости T_x литого хрома до -10 °С [4]. Такой сплав отличается повышенной деформируемостью в литом состоянии, что проявляется в снижении температуры деформационной обработки и увеличении степени обжатия.

© А. П. РУДОЙ, Л. П. ЖУЧЕНКО, В. Х. МЕЛЬНИК, А. П. ПОРТНОВ, 2005



Содержание рения в сплавах, определенное методом рентгеноспектрального анализа

Состав шихты, мас. %	Массовая доля рения в слитке, %
Cr	0
Cr + 0,5 Re	0,51
Cr + 1,0 Re	0,94
Cr + 1,5 Re	1,49
Cr + 2,0 Re	1,96
Cr + 2,5 Re	2,45
Cr + 3,0 Re	3,0
Cr + 3,5 Re	3,48
Cr + 4,0 Re	4,02

Положительное влияние лантана на структуру и свойства хрома сохраняется также и в рекристаллизованном состоянии, что проявляется в заметном измельчении структуры зерна и улучшении низкотемпературной пластичности.

Поскольку сплавы системы Cr–La не отличаются достаточной прочностью и в какой-то мере подвержены рекристаллизационному охрупчиванию, не представляется возможным использовать их в качестве материала для нанесения покрытий без дополнительного легирования. Поэтому возникла необходимость в подборе такого металла, введение небольшого количества которого в сплав Cr–La позволило бы улучшить его эксплуатационные свойства.

Переходной металл VII группы ПСЭ рений близок по своему положению в периодической таблице к металлам платиновой группы, в частности к осмию, известному своим пластифицирующим действием на хром, но из-за высокой стоимости совершенно недоступному для практического применения в сплавах, предназначенных для нанесения покрытий на внутренние поверхности указанных изделий.

Рений, в отличие от РЗМ, не может рафинировать матрицу хрома от примесей элементов внедрения, поскольку имеет сравнительно небольшое химическое сродство к азоту и кислороду, но способен влиять на распределение примесей в структуре сплава.

Легирование хрома значительным количеством рения приводит к так называемому рениевому эффекту, т. е. к существенному повышению низкотем-

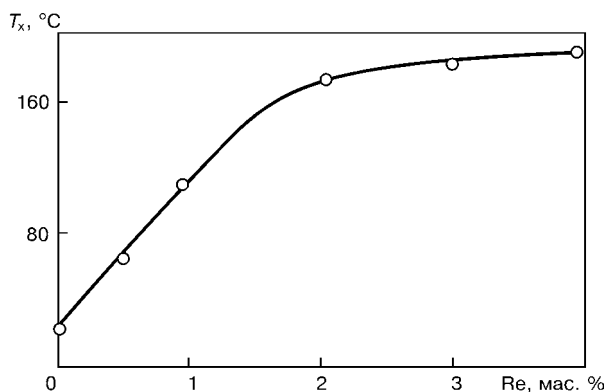


Рис. 1. Влияние рения на T_x литого сплава Cr–La

пературной пластичности при одновременном улучшении прочностных характеристик, причем наибольший эффект зафиксирован при содержании рения в хrome, близком к пределу растворимости, тогда как при дальнейшем легировании образуется σ -фаза, и пластичность ухудшается [5].

Так, при температуре примерно 800 °C в хrome растворяется свыше 30 мас. % рения [6], при 1000 °C предельная его растворимость в хrome составляет уже примерно 70 мас. %, а σ -фаза образуется при 82... 88 мас. % [7].

Порог хрупкости рекристаллизованного сплава хрома с 65 мас. % рения, согласно данным испытаний надрезанных образцов, составляет 260 °C, для рекристаллизованного иодидного хрома — 380 °C [6]. Очевидно, что с практической точки зрения такой путь улучшения ударной вязкости хрома неприемлем из-за высокой стоимости рения, вводимого в сплав в больших количествах.

Но существует и другой способ улучшения свойств пластичности хрома, заключающийся в легировании последнего небольшими количествами переходных металлов других групп ПСЭ. Поскольку растворимость элементов замещения, как и элементов внедрения, существенно повышается на дефектах кристаллического старения (границах зерен, дислокациях и т. п.), сегрегация легирующих добавок на дефектах кристаллической решетки затрудняет образование на них примесных атмосфер из элементов внедрения.

В монографии [8] приведены полученные Алленом, Джаффи и Ганом графики влияния ряда металлов (железа, кобальта, осмия, иридия, рутения, рения) на пластичность хрома, показывающие, что при содержании 1... 2 мас. % легирующего элемента на кривых твердости имеется минимум. Исключение составляет рений, добавка которого в хром в указанных пределах приводит к увеличению уровня твердости, что и подтвердили результаты исследований влияния рения на пластичность электролитического рафинированного хрома, подвергнутого зонному переплаву [9]. Здесь температура хладноломкости возросла от 60 °C у чистого хрома до 250 °C у сплава, содержащего 5 мас. % рения.

Для проверки этих результатов способом индукционной плавки в «холодном» тигле [10] получена серия слитков сплавов высокочистого хрома с содержанием в них рения от 0 до 4,2 мас. %. Плавки проводили в дополнительно очищенном аргоне при давлении, несколько превышающем атмосферное, для исключения натекания воздуха в рабочее пространство печи в процессе получения слитков (таблица).

На рис. 1 дана кривая зависимости T_x от содержания рения в хrome. Как следует из рисунка, добавки рения заметно ухудшают пластичность хрома (T_x изменяется от 18 °C у исходного высокочистого хрома до 190 °C у сплава Cr + 4 % Re).



При продолжении легирования происходило бы дальнейшее ухудшение пластичности сплава, что свойственно практически всем металлам группы хрома, легированных рением, когда температура хладноломкости с увеличением количества рения от 1...2 мас. % до концентрации, близкой к пределу растворимости и приводящей к «рениевому эффекту», проходит через максимум (кроме системы Mo-Re). Затем значение T_x резко уменьшается при существенном изменении электронного строения в процессе легирования [8], нарушая тем самым оптимальные условия резонансной ковалентной связи и изменяя заполнение энергетических зон. Это приводит к увеличению растворимости элементов внедрения и возможности реализации дополнительного механизма пластической деформации — двойникования. Тип кристаллической решетки при этом сохраняется.

Как видно из рис. 1, сплав двойной системы Cr-Re при содержании рения до 4 мас. % имеет низкую технологическую пластичность и поэтому не может быть использован для изготовления катодов для напыления покрытий на внутренние поверхности камер сгорания ЖРД и танковых стволов.

Имея положительный результат, полученный при микролегировании медью раскисленного лантаном высокочистого хрома [11], авторы решили проверить, как поведет себя литой сплав тройной системы Cr-La-Re, содержащий десятые доли процента рения. С этой целью в индукционной печи с медным водоохлаждаемым кристаллизатором в высокочистых условиях плавки получена серия прецизионных слитков диаметром 34 мм. Химический состав сплавов, определенный с помощью рентгеноспектрального анализа, следующий, мас. %:

Cr + 0,11Re + 0,12La; Cr + 0,23Re + 0,12La;
 Cr + 0,11Re + 0,26La; Cr + 0,23Re + 0,26La;
 Cr + 0,10Re + 0,20La; Cr + 0,38Re + 0,20La;
 Cr + 0,19Re + 0,10La; Cr + 0,19Re + 0,55La;
 Cr + 0,45Re + 0,26La; Cr + 0,05Re + 0,26La;
 Cr + 0,18Re + 0,26La; Cr + 0,38Re + 0,25La.

Для устранения влияния изменения концентрации лантана из выплавленных сплавов были отобраны те, в которых содержание лантана колеблется в пределах 0,25... 0,30 мас. % и может быть принято постоянным. По результатам измерения твердости этих сплавов построена кривая зависимости бинарного сплава Cr+0,27 % La от содержания в нем рения (рис. 2), из которой видно, что добавка 0,10... 0,13 мас. %

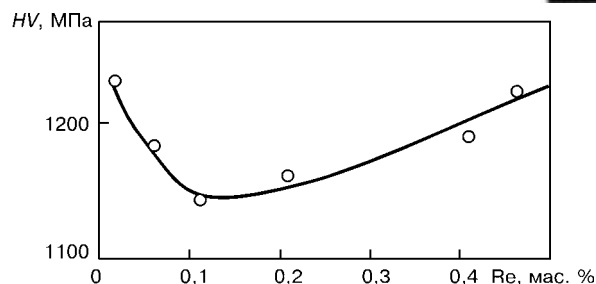


Рис. 2. Влияние рения на твердость литого сплава Cr-La

рения обеспечивает максимальное (хотя и небольшое) снижение твердости. По мере дальнейшего увеличения концентрации рения в сплаве твердость повышается, что, вероятнее всего, следует связывать с упрочнением твердого раствора, а некоторое увеличение пластичности объясняется перераспределением элементов внедрения.

1. Ракицкий А. Н., Рудой А. П. Влияние редкоземельных металлов на температуру хрупкого перехода хрома // *Металлофизика*. — 1971. — Вып. 36. — С. 59–62.
2. Влияние редкоземельных металлов на испаряемость хрома / О. И. Микадзе, Ф. Н. Тавадзе, А. П. Рудой и др. // *Сообщ. АН Грузинской ССР* 71. — 1973. — № 2. — С. 409–411.
3. Влияние редкоземельных металлов на механические свойства хрома / В. Г. Горбач, А. Н. Ракицкий, А. П. Рудой, В. И. Трефилов // *Пробл. прочности*. — 1972. — № 2. — С. 78–82.
4. Ракицкий А. Н., Трефилов В. И. Успехи в разработке конструкционных сплавов на основе хрома. Возможности и ограничения // *Конструкционные сплавы хрома*. — Киев: Наук. думка, 1986. — С. 5–32.
5. Ган Г. Г., Гильберт А., Джаффи Р. И. Свойства тугоплавких металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1968. — С. 49–55.
6. Салли А., Брендз Э. Хром. — М.: Металлургия, 1971. — 228 с.
7. Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Поварова К. Б. Сплавы рения. — М.: Наука, 1965. — С. 128–129.
8. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. — Киев: Наук. думка, 1975. — С. 252–253.
9. Бутиленко А. К., Гриднев В. Н. Исследование пластических свойств сплавов хрома с переходными металлами // *Вопросы физики металлов и металловед.* — 1964. — № 19. — С. 54–68.
10. Етифанов В. Г., Лесник А. Г. Зонная плавка металлов в водоохлаждаемых тиглях // *Там же*. — 1964. — № 20. — С. 185–190.
11. Влияние меди на свойства высокочистого хрома и его сплавов с лантаном / А. П. Рудой, Л. П. Жученко, В. Х. Мельник, А. П. Портнов // *Соврем. электрометаллургия*. — 2004. — № 1. — С. 26–28.

Ин-т проблем металловедения им. И. М. Францевича
 НАН Украины, Киев
 Поступила 19.10.2004