

# 5. Жаропрочность тугоплавких металлов и принципы их легирования с целью создания жаропрочных сплавов <sup>57</sup>

## 5.1. Жаропрочность (основные понятия и определения)

**Жаропрочность – это способность материала работать под напряжением в условиях повышенных температур без заметной деформации и разрушения.**

Для количественной оценки характеристик жаропрочности металлов и сплавов используют несколько методов механических испытаний. Наиболее важным из них является **испытание на длительную прочность и ползучесть**. Эти испытания проводятся по схеме одноосного растяжения.

### Испытания на длительную прочность

**Предел длительной прочности – это условные напряжения( $\sigma$ ), под действием которого материал разрушается при данной температуре ( $t$ ) за заданный промежуток времени( $\tau$ ).**

Предел длительной прочности обозначается буквой( $\sigma$ ) с двумя индексами: верхний – температура( $t, ^\circ\text{C}$ ) испытания, нижний – время( $\tau$ , часы) до разрушения.

Обозначается:

$\sigma_\tau$ ,  $\sigma_{1000}$  ( $t=800^\circ\text{C}$ ,  $\tau=1000\text{ч}$ ).

# Испытания на ползучесть

Ползучестью называют явление непрерывной деформации под действием постоянного напряжения при повышенной температуре.

*Основной целью стандартных испытаний на ползучесть при растяжении является определение явления ползучести.*

Существует два ограничения для критерия ползучести:

**1. Ограничения по скорости ( $V(\%/ч)$ ) на установившейся стадии ползучести.**

В этом случае **предел ползучести – это условное напряжение, при котором скорость ползучести достигает определённой величины.** Предел ползучести обозначается буквой  $\sigma$  с двумя индексами: нижний соответствует заданной скорости ползучести ( $V(\%/ч)$ ), верхний – температура испытания  $t_{исп}$  ( $V/n \cdot 10^{-4} \%/ч$ ).

**2. Ограничение по деформации ползучести.**

В этом случае предел ползучести обозначается буквой  $\sigma$  с тремя индексами: верхний определяет температуру испытания ( $t_{исп}$ ), два нижних – деформацию ( $\varepsilon$ ) и время ( $\tau$ ):

$\sigma_{\varepsilon/\tau}^{t_{исп}}$  ( $\sigma_{1/1000}^{800} = 100 \text{ МПа}$ ) - предел ползучести 100 МПа при 800°C, когда деформация  $\varepsilon=1\%$  достигается за 1000ч.

## Другие характеристики жаропрочных материалов

**Для летательных аппаратов** важны не только показатели жаропрочности, но и **удельные характеристики**, когда показатель жаропрочности относится к единице массы материала. В этом случае показатели длительной прочности или предел ползучести относятся к единице массы материала. В этом случае показатель длительной прочности или предел ползучести относятся к плотности материала ( $\gamma$ ). При равных значениях, например, длительной прочности преимущество получает тот материал, у которого удельная длительная прочность выше.

**Важнейшим показателем жаропрочности материала является предельная рабочая температура ( $T_{\text{раб}}$ , °C).** Она определяет физическую возможность использования данного металла или сплава на его основе в конструкциях при высоких температурах. Естественно, что она в значительной степени зависит от температуры плавления металла.

Поэтому сначала проведём ранжировку сплавов по данному параметру.

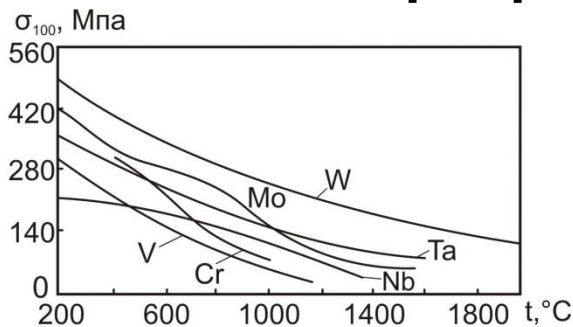


Рис. 19 Температурные зависимости предела прочности ТМ в рекристаллизованном состоянии

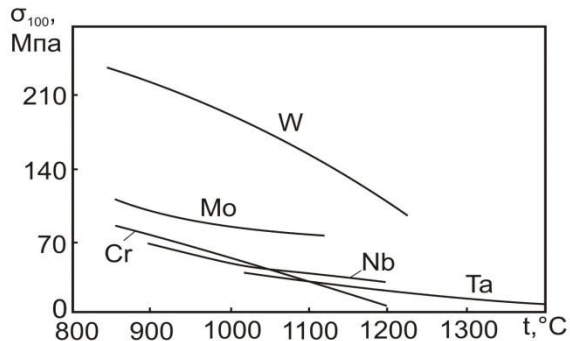


Рис. 20 Длительная 100-часовая прочность ТМ при разных температурах

Таблица 5. Температура начала рекристаллизации металлов VA и VIA групп

Металл (VA)	$T_{н.р.}, ^\circ\text{C}$	Металл (VIA)	$T_{н.р.}, ^\circ\text{C}$
V	800	Cr	950
Nb	950	Mo	1050
Ta	1200	W	1250

Бурное развитие авиации, ракетной техники и ядерной энергетики определило новые области применения ТМ как основы жаропрочных сплавов. **ТМ «большой четвёрки» - W, Mo, Ta, Nb являются наиболее перспективной основой для создания жаропрочных сплавов.**

На рис. 19 и 20 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. 19), что ТМ с ОЦК решёткой при достижении рабочих температур разупрочняются более чем в 5-7 раз по сравнению с комнатной.

**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  $0,3-0,4 T_{пл}$  (табл. 5).

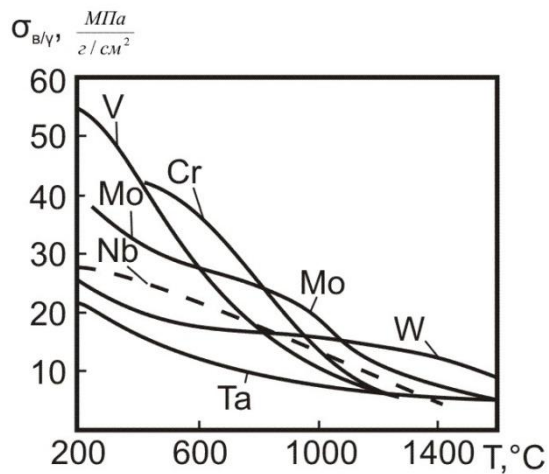


Рис. 21 Температурные зависимости удельной прочности ТМ VA и VIA группы

На рис. 21 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 VI A групп в определенном диапазоне температур меняются местами** по сравнению со свойствами, представленными на рис.19 и 20. Например, **более легкий Cr по удельной прочности в диапазоне температур 400-800°C превосходит другие ТМ, в диапазоне температур 800-1200°C наибольшую**

**только выше 1300-1400°C у самого тяжелого, но и самого прочного сплава 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.**

Существенное разупрочнение нелегированных ТМ VA и VIA групп при относительно низких гомологических температурах обусловлено особенностями их ОЦК решеток. С повышением температуры облегчается поперечное скольжение винтовых дислокаций, уменьшаются силы трения решетки, обусловленные наличием примесей внедрения, растет число действующих систем скольжения.

Тем не менее, **благодаря тугоплавкости и большой прочности межатомной связи, металлы VA и VIA групп даже без легирования**

оказываются жаропрочнее всех старых суперсплавов при температурах

**Уровень жаропрочности ТМ может быть существенно повышен за счет легирования.** Как и при создании жаропрочных сплавов на любой основе, ТМ легируют элементами, упрочняющими матрицу за счет образования твердых растворов и частиц избыточных фаз. Иными словами, **реализуются два известных способа упрочнения:**

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

### **Твердорастворное упрочнение**

**Принципы легирования ТМ имеют свои специфические особенности. Для твердорастворного упрочнения тугоплавких металлов обычно используют другие тугоплавкие металлы.** Это объясняется двумя причинами.

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).

ОЦК металлы VA и VIA групп так же растворяются друг в друге неограниченно (исключение только Cr-Nb и Cr-Ta). Неограниченная или весьма высокая растворимость существует между металлами VA и VIA групп, с одной стороны, и высокотемпературной модификацией металлов IVA группы с ОЦК структурой с другой.

## **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 тугоплавких металлов 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 VIА 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.**

**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



- 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 (22-34ГПа) в 10-50 раз выше, температура плавления некоторых из них (ZrC, HfC, NbC, TaC) превышает температуру плавления вольфрама (3422°C), 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.

## сплавы

*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:

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 дисперсионотвердеющих 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. 22).

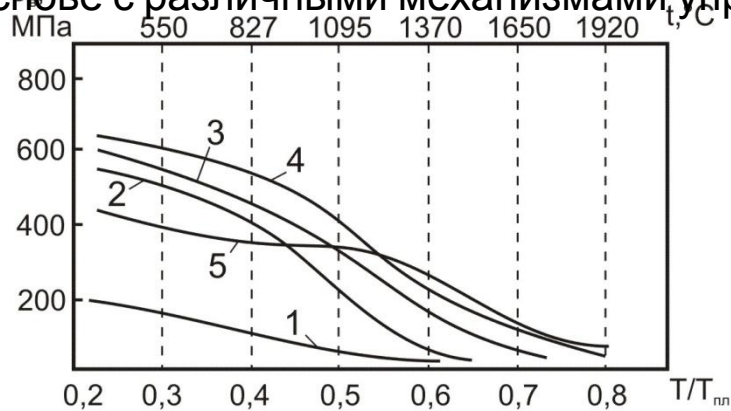


Рис. 22 Влияние гомологической температуры испытания ( $T/T_{пл}$ ) на предел прочности при различных механизмах упрочнения ниобия:

1 – уровень прочности технически чистого Nb;

2 – деформационный механизм упрочнения;

3 – твердорастворное упрочнение

4 – дисперсионное твердение;

5 – дисперсное упрочнение. 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.

## жаропрочных сплавов на основе тугоплавких металлов

Это сопоставление рассматривается на примере Mo и его сплавов, при создании которых использовались различные механизмы упрочнения (рис. 23).

Как следует из рис. 23, даже технически чистый молибден (кривая 1) является превосходным жаропрочным металлом. Уже при температурах выше  $0,5T_{пл}$  ( $1178^{\circ}\text{C}$ ) по уровню прочности и жаропрочности он превосходит лучшие жаропрочные суперсплавы на никелевой и кобальтовой основах. Существенное упрочнение тугоплавких металлов может быть достигнуто в результате наклепа при пластической деформации. При низких температурах оно может быть выше, чем у сплавов с гетерофазным упрочнением (кривая 2). Однако при нагреве деформированный металл быстро разупрочняется. Поэтому деформационный механизм упрочнения не может использоваться для создания жаропрочных материалов на основе тугоплавких металлов. Как показывают данные механических испытаний, эффективным способом создания жаропрочных

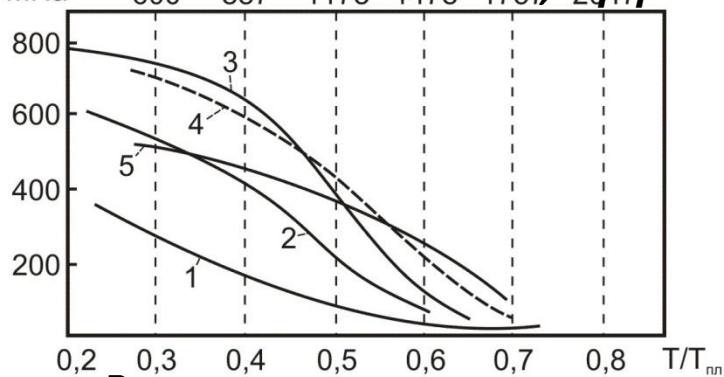


Рис. 23 Влияние температуры испытания на предел прочности молибдена и сплавов на его основе с различными механизмами упрочнения:

- 1 – уровень прочности технически чистого Nb;
- 2 – деформационный механизм упрочнения;
- 3 – твердорастворное упрочнение

твердорастворное упрочнение (кривая 3).

Высоколегированные сплавы – твердые растворы по уровню прочности и жаропрочности при рабочих температурах  $<0,5T_{пл}$  могут превосходить сплавы с гетерофазным упрочнением (кривые 4 и 5).

И только при высоких гомологических температурах (больше или равно  $0,5T_{пл}$ ) сплавы с гетерофазным упрочнением превосходят по жаропрочности материалы с другими механизмами упрочнения (рис 23). Причем при температурах выше  $0,6T_{пл}$  основы наиболее высокую прочность имеют сплавы с дисперсным механизмом упрочнения (кривые 4 и 5). Это объясняется особой термической стабильностью упрочняющих фаз в

## Использование диаграмм состояния при выборе составов жаропрочных сплавов на основе тугоплавких металлов

Принципы анализа двойных систем при разработке жаропрочных сплавов на основе ТМ уже обсуждались в предыдущих разделах: необходимо анализировать только системы, в которых оба компонента – ТМ, определить температуру равновесного солидуса изучаемого сплава, предельную растворимость второго компонента (если она имеется), изучить физико-химические свойства ближайшей к основе сплава промежуточной фазы (справочные данные) и т.д.

Сейчас делаются первые попытки классифицировать тройные диаграммы состояния на основе тугоплавких металлов. По этой классификации предлагается 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 следующем слайде.

# Основные типы тройных диаграмм Me – Me' – X (изотермические сечения (схемы))

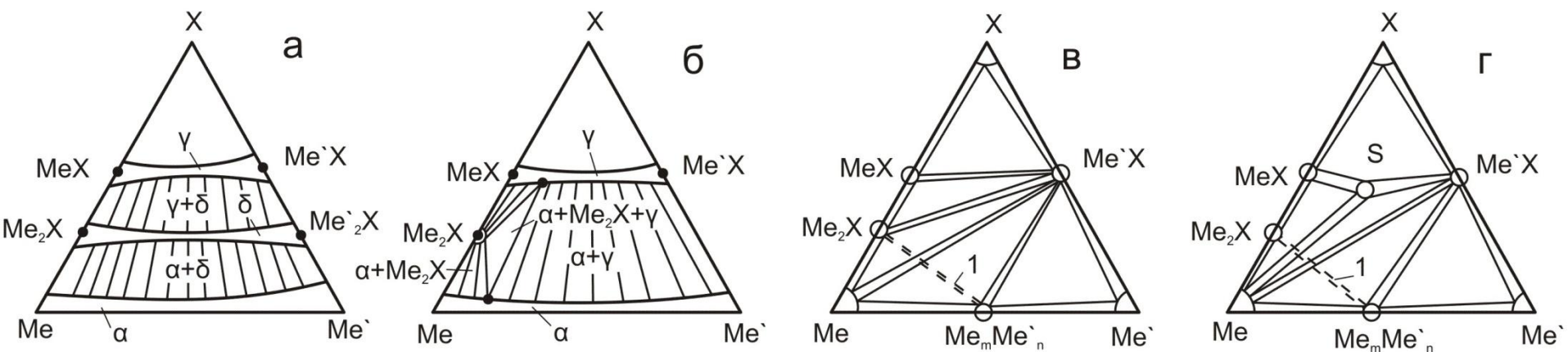


Рис. 24 Основные типы тройных диаграмм Me – Me' – X

## 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.

1. Первый тип тройной системы (рис. 24а) 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  $\alpha$ ,  $\delta [(Me, Me')_2X]$  и  $\gamma [(Me, Me')X]$ . Очевидно, что такая система не перспективна для разработки сплавов с гетерофазным упрочнением, т.к. в равновесии с  $\alpha_{Me}$  раствором в любом варианте будет находиться фаза, состав которой входит основной металл:  $\alpha_{Me} + \delta [(Me_2Me')X]$ .

2. Ко второму типу (рис. 24б) относятся системы, в которых между металлами и изоструктурными фазами типа MeX образуются непрерывные ряды твердых растворов  $\alpha_{Me}$  и  $\gamma [(Me, Me')X]$ . В этой системе имеется вариант, когда при достаточно высоком содержании легирующего металла Me' в равновесии с  $\alpha_{Me}$  твердым раствором будет находиться фаза  $\gamma (Me'X)$ , которую можно рассматривать как перспективную фазу-упрочнитель.

3. Третий тип диаграммы состояния (рис. 24в) 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 (см. слайд 64). Наиболее жаропрочные сплавы находятся в фазовой области  $\alpha_{Me} + Me'X$  - вблизи квазибинарного разреза

4. Четвертый тип диаграмм (рис. 24г) 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  $\alpha_{Me}$  раствором будут находиться фазы  $Me_2X$  и  $Me_m Me'_n$ .

Рассмотренные типы диаграмм состояния не исчерпывают всего многообразия реальных тройных систем на основе тугоплавких металлов. Они являются упрощенной схемой, которая помогает при выборе новых композиций сплавов и анализе их структуры. Следует отметить, что составы многих промышленных жаропрочных сплавов на основе молибдена и вольфрама находятся в тройных и более сложных системах ( $Mo-Zr(Ti,Hf)-C$ ,  $Mo-Tc-Zr-C$ ,  $W-Hf(Zr)-C$ ), в которых имеются квазибинарные разрезы эвтектического типа ( $Me-Me'C$ ), а упрочняющими фазами являются жаропрочные и исключительно тугоплавкие карбиды металлов IVA группы:  $TiC$ ,  $ZrC$  и  $HfC$ .