

ВЫБОР ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ШТАМПОВЫХ NI-СПЛАВОВ

О.Б. Деменок, А.А. Ганеев, А.О. Деменок

В работе использован новый подход к проблеме прогнозирования свойств и синтеза новых дисперсно-упрочненных износостойких штамповых сплавов. Он опирается на критериальный выбор дисперсных упрочнителей и применение методов физического металловедения.

Ключевые слова: тугоплавкие соединения, никелевые сплавы, дисперсные упрочнители, штампы для изотермического деформирования.

В авиационной промышленности, при изготовлении газотурбинных двигателей, большое распространение получили детали из труднодеформируемых сплавов. Поэтому современное развитие кузнечно-штамповочного производства предъявляет повышенные требования к штамповой оснастке, что вызвано широким применением операций штамповки в жестких термомеханических условиях и распространением горячей штамповки труднодеформируемых материалов.

Использование литых штампов для данных условий эксплуатации является наиболее целесообразным с экономической точки зрения, так как снижается трудоемкость их изготовления за счет снижения или полного устранения механической обработки.

В настоящее время отечественная промышленность располагает широким ассортиментом жаропрочных износостойких сплавов различного назначения. Находясь по жаропрочности и износостойкости на уровне зарубежных сплавов, они оригинальны по составу и более экономичны. Однако низкая износостойкость штампов для изотермического деформирования, составляющая 250 – 300 поковок на комплект, делает разработку новых штамповых материалов наиболее актуальной.

Дисперсно-упрочненные материалы, являясь разновидностью композиционных, наиболее перспективны в этой области. Применение таких материалов позволило совершить резкий скачок в создании новых высокожаропрочных износостойких сплавов. Эти сплавы способны сохранять высокий и стабильный уровень эксплуатационных свойств при температурах до 1200 °С, тогда как в стареющих никелевых сплавах уже при температурах 950 °С и выше, происходит ускоренная

коагуляция и растворение упрочняющей γ' – фазы, и как следствие, быстрая потеря работоспособности сплава.

В дисперсно-упрочненных сплавах ведущая роль в упрочнении принадлежит структурным факторам. В этом классе, жаропрочных износостойких композиционных сплавов, повышение термической и структурной стабильности достигается искусственным введением в матрицу весьма дисперсных, и практически с ней не взаимодействующих, до температуры плавления, тугоплавких частиц: карбидов, боридов, нитридов и оксидов.

Решение выбора ТДС весьма сложно, и однозначного ответа не имеет. Решение данной задачи имеет смысл только при комплексном подходе, когда учитываются многие факторы, влияющие на конечный результат. В качестве основных параметров ТДС были предложены: температура плавления соединений, вид контакта металлической матрицы с дисперсной фазой, межфазная энергия на границе ТДС и матрицы, толщина переходного слоя, энергия атомизации и обобщенные технологические параметры.

Проанализировав условия эксплуатации и специфические требования, которые предъявляются к дисперсно-упрочненным штамповым сплавам, работающим в изотермических условиях при высокой температуре, были разработаны требования, которым должны соответствовать дисперсные соединения (таблица 1).

Согласно данным требований и принятой модели, при которой частицы дисперсной фазы должны блокировать движение дислокаций по схеме Орована (рисунок 1) [1], процесс выбора ТДС для дисперсного упрочнения никелевых сплавов был разбит на ряд этапов.

ВЫБОР ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ШТАМПОВЫХ NI-СПЛАВОВ

Таблица 1 – Требования к тугоплавким дисперсным соединениям

Соединения должны:	Соединения не должны:
1. Обладать высокими прочностными характеристиками при температурах 1050 °С и выше. 2. Вносить статические искажения в кристаллическую решетку матрицы, быть с решеткой матрицы некогерентными, и создавать термически стабильные искажения в кристаллической решетке матрицы; 3. Обладать хорошей смачиваемостью расплавом матрицы и создавать прочную границу раздела с ней; 4. Обладать требуемыми геометрическими размерами, формой и поверхностью;	1. Растворяться в жидкой и твердой матрице; 2. Вступать в активную химическую реакцию с матрицей и растворяться в себе матрицу; 3. Ухудшать процесс кристаллизации расплава и концентрироваться по границам зерен; 4. Образовывать эвтектику с матрицей; 5. Подвергаться коалесценции.

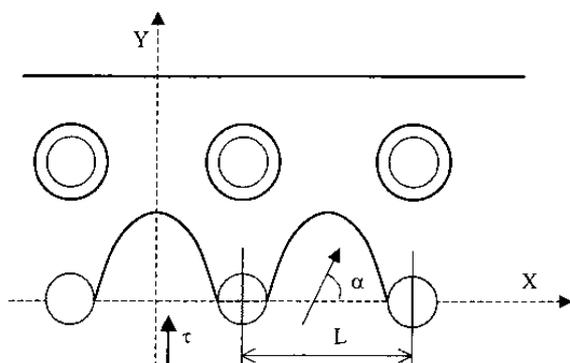


Рисунок 1 – Схема обхода частиц дислокациями в плоскости скольжения по Оровану

Была разработана база данных по тугоплавким соединениям, где представлены все необходимые параметры для выбора ТДС [2], что позволило оптимизировать их выбор. Предварительный этап состоял в выборе тугоплавких дисперсных соединений по температуре плавления.

Граничными условиями были температурный интервал эксплуатации штампов 1000 – 1050 °С и температура ввода ТДС в расплав, при изготовлении дисперсно-упрочненных сплавов жидкофазными методами – 1500+100 °С.

Все соединения имеющие температуру плавления выше 1600 °С являются потенциальными упрочнителями никелевых сплавов. Однако физико-химические и механические свойства дисперсно-упрочненных материалов также зависят от вида контакта металлической матрицы с дисперсной фазой. Контакт определяется механическими силами, химическим взаимодействием, физико-химическими процессами на поверхности раздела фаз и изменением исходного состояния компонентов. В дисперсно-упрочненных материалах, создаваемых жидкофазными методами, контакты реализуются

как на стадии получения, заливки, так и при эксплуатации.

Основываясь на теории образования связей [3] можно допустить, что при формировании дисперсно-упрочненного материала протекают две последовательные стадии: физический контакт упрочняющей фазы и матрицы; объемное развитие процесса упрочнения под действием упругих сил в растущих кристаллах матрицы. При эксплуатации в условиях высоких температур возникают силы химического взаимодействия тугоплавких компонентов и происходят структурные превращения основных соединений, способствующих повышению или сохранению прочностных характеристик сплавов.

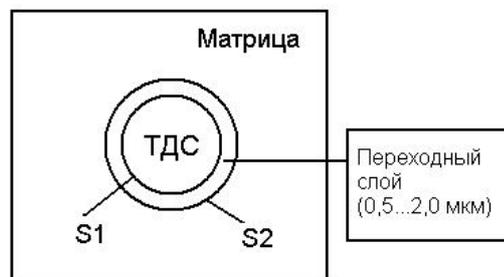


Рисунок 2 – Схема физико-химического взаимодействия тугоплавкого дисперсного соединения и матрицы

Образование твердых растворов в зоне контакта компонентов уменьшает прочность ТДС за счет того, что часть ее расходуется на образование переходного слоя. При толщине переходного слоя от 0,5...2,0 мкм исчезает эффект дисперсного упрочнения, так как материал при приложении нагрузки разрушается по границам фаз, где образуется хрупкий слой. Из изложенного следует, что прочность материала можно сохранить или увеличить только при стабильности исходных свойств матрицы и упрочняющего компонента, и наи-

более прочной связи в зоне контакта. Наиболее прочны ковалентные и смешанные связи.

При получении материалов, реализации подобных связей уделяют мало внимания, а исходят в основном из принципа – чем больше прочность исходных компонентов (с большей энергией связи), тем больше прочность получаемого материала. Однако компоненты с большей энергией связи химически мало активны и поэтому при получении дисперсно-упрочненных сплавов жидкофазными методами, на первый план выходят не столько инертные по отношению к матрице ТДС (например оксиды), сколько ТДС способные реагировать с матрицей до известных пределов, т.е. создающие прочную границу раздела и в тоже время активно не взаимодействующими с матрицей в течении длительного времени. Основную роль при этом играет энергия на границе фаз. Чем меньше межфазная энергия, тем прочнее связь на границе между ТДС и матрицей. Расчет межфазной энергии проводился на основе эмпирического уравнения [2]:

$$\omega_{ab} = 0,268 \cdot \left[\frac{\Delta(H_{mt})_{\alpha}}{(\alpha \cdot V_{mt})^{2/3}} - \frac{\Delta(H_{mt})_{\beta}}{(\beta \cdot V_{mt})^{2/3}} \right], \quad (1)$$

где α – матрица; β – дисперсная фаза; $\Delta(H_{mt})$ – теплота плавления (кДж/моль); (V_{mt}) – молярный объем (m^3).

Теплоту плавления можно рассчитать по уравнению Клайперона-Клаузиуса:

$$d \ln(p)/dT = \Delta H_{пл}/RT^2 \quad (2)$$

Однако необходимо иметь данные о зависимости температуры плавления от давления, которые крайне редко имеются в справочной литературе.

Если известна растворимость исследуемого вещества в какой-либо двухкомпонентной системе (в принципе данные можно получить из диаграмм состояния) расчет теплоты плавления $\Delta H_{пл}$ можно произвести с помощью уравнения идеальной растворимости Шредера:

$$d \ln(x)/dT = \Delta H_{пл}/RT^2, \quad (3)$$

где x – растворимость исследуемого вещества в мольных долях.

Интегрирование этого уравнения между двумя температурами T_1 и T_2 (при которых растворимость соответственно равна x' и x'') дает:

$$\Delta H_{пл} = R \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{x''}{x'} \quad (4)$$

Для повышения точности расчета следует ориентироваться на данные для растворов с малым содержанием второго компонента (x должна быть достаточно близка к единице).

Среди эмпирических методов наиболее точно определяют теплоту плавления с помощью формулы Туркдогана-Пирсона и Робертсона [2].

Формула Туркдогана-Пирсона имеет вид:

$$\Delta H_{пл} / T_{пл} \cdot m = K, \quad (5)$$

где m – число атомов в соединении, а K – коэффициент, выбираемый из таблицы 2

Таблица 2 – Эмпирический коэффициент

$T_{пл}(^{\circ}K)$	98	598	998	> 1600
$K(Дж/моль \cdot K)$	8	10,5	12,6	13,4

Формула Робертсона :

$$\Delta H_{пл} = k \cdot T_{пл} \cdot \sqrt[3]{v}, \quad (6)$$

где $\Delta H_{пл}$ – молярная теплота плавления; $T_{пл}$ – температура плавления; v – молярный объем вещества; k – коэффициент для металлов = 1,13 для неорганических соединений = 2.

Расчет межфазной энергии в системе "Ni – соединение" приведен в таблице 3.

Наиболее низкой межфазной энергией, а следовательно, более прочной связью на границе фаз, обладают карбиды TaC и TiC. Ряд увеличения межфазной энергии выгладит следующим образом: TaC, TiN, TiC, VC, NbC, HfC, ZrC, TiB₂, TaB₂, NbB₂, ZrB₂, HfB₂, ZrO₂, HfO₂, ThO₂, Y₂O₃, Al₂O₃.

При всех температурах эксплуатации штампа размер частиц очень сильно влияет на физико-механические свойства дисперсно-упрочненных сплавов. Чем меньше дисперсность соединений, тем выше прочность. Так высокотемпературная прочность увеличивается, при уменьшении расстояния между ТДС [4]. При разработке дисперсно-упрочненных сплавов, размер дисперсной фазы и ее объем задаются искусственно разработчиком [5]. Зная диаметр частиц, и изменяя объем вводимых компонентов, с помощью формулы (7) [1] можно рассчитать оптимальное расстояние между частицами. Формула для расчета имеет следующий вид:

$$L = \frac{d}{1/(f)^{1/3} - 1}, \quad (7)$$

где L – расстояние между частицами; d – диаметр частиц; f – объемная доля.

Таким образом, зная диаметр дисперсной частицы и время эксплуатации штампов при изотермическом деформировании была

ВЫБОР ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ШТАМПОВЫХ NI-СПЛАВОВ

разработана модель растворения тугоплавкого соединения в матрице. Принимая форму частиц за шар и зная диаметр данного шара, была рассчитана его площадь поверхности S_1 . Через 100 часов (среднее время необхо-

димое для получения 1000 штамповок в режиме ИЗШ) благодаря диффузионному взаимодействию частицы с матрицей поверхность частицы будет иметь площадь поверхности равную S_2 .

Таблица 3 – Межфазная энергия

Соединение	Молекулярная масса	Плотность кг/м ³	Молярный объем, м ³	Теплота плавления кДж/моль	Межфазная энергия, Дж
1	2	3	4	5	6
TiC	59.90	4920	1.29E-05	165.66	—2.3E+11
ZrC	103.22	6660	1.64E-05	193.41	—7.7E+09
HfC	190.49	12600	1.60E-05	209.83	—9.1E+10
VC	62.94	5360	1.24E-05	142.89	—1.7E+11
NbC	104.91	7560	1.47E-05	190.41	—1.4E+11
TaC	192.94	14300	1.43E-05	206.69	—2.5E+11
TiB ₂	69.52	4450	1.65E-05	155.86	1.1E+11
ZrB ₂	112.84	6170	1.94E-05	178.43	1.8E+11
HfB ₂	200.11	10500	2.02E-05	191.73	1.9E+11
VB ₂	72.56	4610	1.68E-05	136.83	1.7E+11
NbB ₂	114.52	6600	1.85E-05	175.76	1.5E+11
TaB ₂	202.57	11700	1.84E-05	183.49	1.3E+11
TiN	61.90	5430	1.21E-05	148.02	—2.4E+11
ZrN	105.22	7000	1.59E-05	163.76	4.9E+10
HfN	192.49	11696	1.74E-05	169.75	1.2E+11
NbN	106.94	8300	1.38E-05	123.46	4.7E+10
TaN	194.90	14100	1.46E-05	164.09	—5.5E+10
TiO ₂	79.90	3840	1.24E-05	120.76	3.7E+11
ZrO ₂	123.21	5680	1.32E-05	181.01	2.9E+11
HfO ₂	210.48	9680	1.30E-05	173.65	3.1E+11
ThO ₂	264.03	9690	2.92E-05	204.72	3.7E+11
Al ₂ O ₃	101.96	3970	2.75E-05	140.01	4.2E+11
Y ₂ O ₃	225.80	4840	4.98E-05	198.87	5.0E+11
Ta ₂ O ₅	441.89	8530	5.37E-05	155.24	5.2E+11

Таким образом, вычисляется толщина переходного слоя, и как следствие скорость растворения частицы. Когда это значение превышало 2 мкм, то соединение выбраковывалось. Основным уравнением для проведения расчетов толщины переходного слоя является [3]:

$$D = D_0 \exp^{(E/RT)}, \quad (8)$$

где E—энергия активации; R – 8,3143*10³, Дж/К*моль; T – температура, °K; D₀ - предэкспоненциальный множитель.

Данные по результатам расчетов приведены в таблице 4. После ранжирования был получен следующий ряд возможных ТДС: карбиды — TaC, NbC, ZrC, TiC, VC, HfC; бо-

риды – SiB₂, TaB₂, HfB₂, NbB₂; нитриды – TiN, HfN; оксиды – ZrO₂, ThO₂, HfO₂, Y₂O₃, Al₂O₃.

В дальнейшем все параметры выбора ТДС были разбиты на несколько групп. В термодинамическую группу параметров вошли: энтропия, энтальпия, энергия Гиббса, константа равновесия. При анализе данных параметров преимущество получила "энергия Гиббса", которая характеризует прочность связи в тугоплавких соединениях и включает в себя ряд термодинамических параметров, тем самым приобретая роль термодинамического критерия.

Таблица 4 – Результаты диффузионного взаимодействия

Система	Температура	D	Система	Температура	D
O – Ti	1400	$3,06 \cdot 10^{-12}$	N – Ti	1000	$1,37 \cdot 10^{-14}$
Zr	1550	$3,69 \cdot 10^{-17}$	V	1000	$3,12 \cdot 10^{-10}$
Nb	1200	$4,75 \cdot 10^{-10}$	Cr	1000	$1,29 \cdot 10^{-1}$
Hf	1200	$2,28 \cdot 10^{-20}$	Zr	1000	$1,26 \cdot 10^{-5}$
Ta	1200	$2,55 \cdot 10^{-12}$	Nb	1000	$9,69 \cdot 10^{-10}$
W	1200	$3,00 \cdot 10^{-7}$	Mo	1000	$6,15 \cdot 10^{-10}$
C – Si	1000	$3,98 \cdot 10^{-1}$	Hf	1000	$6,19 \cdot 10^{-12}$
Ti	1000	$3,68 \cdot 10^{-20}$	Ta	1000	$2,56 \cdot 10^{-8}$
V	1000	$7,30 \cdot 10^{-19}$	W	1000	$3,14 \cdot 10^{-11}$
Cr	1000	$5,83 \cdot 10^{-9}$	Re	1000	$1,25 \cdot 10^{-9}$
Zr	1000	$7,42 \cdot 10^{-22}$	B – Si	1100	$9,59 \cdot 10^{-19}$
Nb	1000	$7,77 \cdot 10^{-22}$	Ti	1100	$3,68 \cdot 10^{-12}$
Mo	1000	$4,94 \cdot 10^{-13}$	Zr	1100	$5,57 \cdot 10^{-13}$
Hf	1000	$4,39 \cdot 10^{-15}$	Nb	1100	$1,69 \cdot 10^{-14}$
Ta	1000	$6,53 \cdot 10^{-27}$	Mo	1100	$1,76 \cdot 10^{-12}$
W	1000	$1,95 \cdot 10^{-14}$	Hf	1100	$1,54 \cdot 10^{-14}$
			Ta	1100	$4,54 \cdot 10^{-15}$

Темп изменения энергии Гиббса с ростом температуры значителен у оксидов и нитридов, но практически не изменяется у карбидов и боридов.

Это в свою очередь сказывается на механических свойствах тугоплавких соединений. Аналогичная зависимость наблюдается и при рассмотрении изменения модуля нормальной упругости от температуры. Модуль упругости оксидов, при температуре эксплуатации штампов, уступает по своим значениям модулю упругости матричного металла. Последовательность уменьшения механических свойств ТДС по классам соединений имеет следующий вид: карбиды, бориды, нитриды и оксиды.

Энергетическая группа параметров включала в себя следующие параметры-критерии: энергию атомизации тугоплавкого соединения, а также ионизационный потенциал. Наиболее высокой энергией атомизации обладают карбиды. Данный параметр характеризует прочность связи в кристаллической решетке соединения, и чем выше энергия атомизации, тем большее количество энергии необходимо затратить для ее разрушения. Ряд уменьшения энергии атомизации имеет следующую последовательность: карбиды, нитриды, оксиды, бориды. Результаты по энергии атомизации занесены в таблицу 5.

Технологическую группу параметров составили: краевой угол смачивания и плотность тугоплавких соединений.

Наибольшей плотностью обладают карбиды, бориды, нитриды и оксиды металлов тантала, вольфрама, гафния и тория. Плотность соединений зависит в основном от плотности металла-основы. Чем выше плотность металла-основы, тем выше, соответственно, плотность соединений. При жидкофазном методе получения дисперсноупрочненных материалов плотность должна соответствовать, или незначительно отличаться от плотности матричного металла, чтобы исключить процессы флотации или осаждения. На краевой угол смачивания соединений большое влияние оказывает атмосфера, в которой происходит процесс взаимодействия тугоплавкого соединения и матричного металла.

Так как жаропрочные и износостойкие сплавы имеют в своем составе высокоактивные легирующие элементы, то процесс плавления происходит либо в вакууме, либо в атмосфере инертного газа.

Большинство карбидов имеют краевой угол смачивания с никелем от 0 до 45. Плохо смачиваются расплавом нитриды и бориды. Замыкают этот ряд оксиды.

По технологическим параметрам-критериям для дисперсного упрочнения никелевых сплавов наиболее приемлемы: TiC, TaC, HfC, но высокая стоимость соединений гафния и их дефицитность, не позволяют в полной мере использовать их для промышленного производства дисперсноупрочненных сплавов.

**ВЫБОР ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ
ШТАМПОВЫХ NI-СПЛАВОВ**

Таблица 5 – Энергия атомизации тугоплавких соединений

Класс	Наименование соединения	Энергия атомизации кДж/моль	Энергия атомизации 1моля(кДж/моль)	Средняя величина для класса
1	2	3	4	5
Карбиды	TiC	1371	685	761
	ZrC	1523	761	
	HfC	1545	772	
	NbC	1537	768	
	TaC	1641	820	
Оксиды	Al ₂ O ₃	3059	611	683
	Y ₂ O ₃	3508	701	
	HfO ₂	2227	742	
	ZrO ₂	2188	729	
	TiO ₂	1904	634	
Нитриды	BN	1286	643	680
	TiN	1269	634	
	VN	1233	616	
	YN	1194	597	
	ZrN	1408	704	
	NbN	1428	714	
	HfN	1557	778	
	TaN	1511	755	
Бориды	TiB ₂	1917	639	655
	VB ₂	1896	632	
	CrB ₂	1645	548	
	ZrB ₂	2050	683	
	NbB ₂	2091	697	
	HfB ₂	2073	691	
	TaB ₂	2093	697	

При анализе обобщенных параметров-критериев, данные по классам соединений, были сведены в таблицу 6.

Согласно проведенного ранжирования по обобщенным параметрам-критериям, карбиды металлов IV периода периодической системы элементов Д.И. Менделеева обладают значительными преимуществами, по сравнению с другими классами тугоплавких

соединений при жидкофазном способе производства дисперсно-упрочненных сплавов. Карбиды являются самыми тугоплавкими соединениями, обладают наивысшей твердостью, имеют малый краевой угол смачивания расплавами никеля, что позволяет достигать равномерного распределения карбидной фазы по всему объему отливки. Хотя оксиды (ZrO₂, ThO₂, HfO₂, Y₂O₃, Al₂O₃) обладают

Таблица 6 – Классификация обобщенных параметров

N	Наименование этапов и основной представитель из группы параметров	Место в группе			
		I	II	III	IV
1.	предварительный (температура плавления)	карбиды	нитриды	оксиды	бориды
2.	термодинамический (энергия Гиббса)	оксиды	карбиды	нитриды	бориды
3.	кристаллохимический (растворимость в Ni)	оксиды	бориды	карбиды	нитриды
4.	механический(модуль упругости)	карбиды	бориды	оксиды	нитриды
5.	технологический (краевой угол смачивания)	карбиды	бориды	нитриды	оксиды

более высокой термодинамической стабильностью по сравнению с карбидами, при жидкофазном методе получения дисперсно-упрочненных сплавов это не играет существенной роли, так как высокий краевой угол смачивания и значительная межфазная энергия

упрочненных сплавов это не играет существенной роли, так как высокий краевой угол смачивания и значительная межфазная энергия

гия приводят к объединению оксидов в крупные агломераты, неравномерно распределенные по объему. Поэтому в качестве дисперсных упрочнителей жаропрочных износостойких никелевых сплавов были использованы карбиды: TaC, TiC, HfC, ZrC, NbC.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Портной К.И., Бабич Б.Н. Дисперсно-проченные материалы.– М.:Металлургия,1976.- 200 с.
2. Деменок О.Б., Ганеев А.А., Шлыгин Е.Н. База данных тугоплавких соединений и инфильтрантов для композиционных сплавов. РосПатент. Свидетельство №2010620389 от 21.07.2010.
3. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. – М.: Metallurgia, 1978.-176 с.
4. Абрамов М.В., Масленков С.Б., Киреев В.Б. Упрочнение жаропрочного хромоникелевого сплава ХН56ВМКЮ дисперсной окисной фазой.

//Металловедение и термическая обработка металлов. 1981, №2, с.59-61.

5. Yamauchi Goro. Модернизация существующих формул для оценки расстояния между частицами в дисперсно-упрочненных сплавах. /Jap.J.Appl.Phys.,1976, 15, №2, с.375-376

Деменок Олег Борисович – к.т.н., доцент кафедры МитЛП, докторант ФГБОУ ВПО УГАТУ,

E-mail: dobor999@mail.ru

тел. 8 (347) 273-77-55

Ганеев Альмир Амирович – д.т.н., профессор кафедры МитЛП ФГБОУ ВПО УГАТУ,

E-mail: kmitlp@mail.ru

тел. 8 (347) 273-77-55

Деменок Анна Олеговна – аспирант кафедры МитЛП ФГБОУ ВПО УГАТУ,

E-mail: nu5tochka@mail.ru

тел. 8 (347) 273-77-55