

ВЫБОР ТУГОПЛАВКИХ ДИСПЕРСНЫХ УПРОЧНИТЕЛЕЙ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ШТАМПОВОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ С РАБОЧЕЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ 1000–1050 °С

А.А. Ганеев, В.А. Енгулатова (г. Уфа, Россия)

В настоящее время все большее распространение получают материалы с наноструктурой, которые обладают уникальной структурой и свойствами. К наноструктурным материалам относят материалы со средним размером зерен или других структурных единиц, не более 100 нм.

Разработано несколько методов получения таких материалов. Это прежде всего газовая конденсация с последующим компактированием и обработка порошков в шаровой мельнице с последующей консолидацией, метод интенсивной пластической деформации. Для реализации последнего метода в качестве одной из специальных схем используется схема механического деформирования, в частности, равноканально-угловое прессование (РКУ). Однако ее внедрение затруднено вследствие отсутствия штампового материала для РКУ-прессования отвечающего в полной мере всем необходимым требованиям.

В современном машиностроении в качестве штампового материала используют жаропрочные никелевые сплавы. Авиационная промышленность и машиностроение располагают широким ассортиментом жаропрочных сплавов различного назначения. Они находятся на одном уровне по жаропрочности с зарубежными материалами, являются оригинальными по составу и более экономичными. Однако специализированных износостойких жаропрочных штамповых сплавов, применяемых при РКУ-прессовании, на данный момент не существует.

В качестве жаропрочных сплавов чаще всего применяют дисперсно- и дисперсионно-упрочненные сплавы.

Из рисунка 1 видно, что при пониженных температурах дисперсионно-твердеющие сплавы обладают более высоким предельным напряжением, однако с увеличением температуры более высокие свойства приобретают дисперсно-упрочненные сплавы.

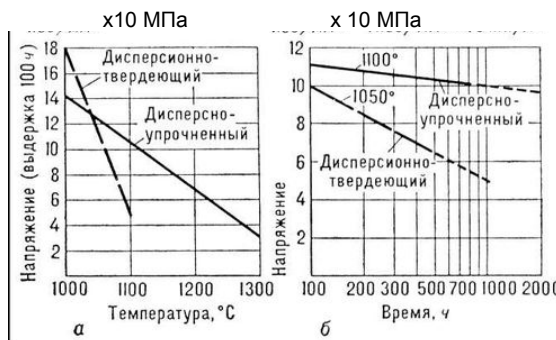


Рисунок 1 – Зависимость изменения напряжения от температуры для дисперсно- и дисперсионно-упрочненных сплавов

Ведущая роль в упрочнении дисперсных сплавов принадлежит структурным факторам. В этих сплавах 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.

Обладая высокой термодинамической стабильностью дисперсные частицы позволяют достигать рабочих температур соответствующих 0,95 температуры плавления матрицы. Кроме того, они имеют высокое изотермическое сопротивление окислению и сульфированию.

При этом больший эффект упрочнения достигается при более высоких рабочих температурах и на больших базах испытания (рисунок 1).

Задачей данной работы является синтез дисперсно-упрочненного литейного штампового материала для РКУ-прессования с рабочей температурой 1000-1050 °С, имеющего высокую износостойкость и механические свойства.

Начальным этапом на пути создания жаропрочных износостойких материалов является обоснование выбора дисперсных частиц. Большое количество химических соединений, потенциально возможных для дисперсного упрочнения сплавов, осложняет их рациональный выбор эмпирическим путем. Несколько десятков физико-химических показателей характеризующих эти соединения, затрудняет выбор дисперсных частиц с единых позиций.

Для выявления наиболее значимых параметров тугоплавких дисперсных соединений и их ранжирования, были сформулированы требования к ним. На основании этих требований разработаны критерии выбора тугоплавких дисперсных частиц, которые подразделяются на две группы: основную и вспомогательную.

К основной группе критериев относятся: теоретическая прочность, температура плавления, константа равновесия, параметры кристаллической решетки, энергия кристаллической решетки, температура полиморфного превращения, пластичность, твердость. К вспомогательной - диаметр дисперсной частицы, расстояние между дисперсными частицами сплава, изобарный потенциал Гиббса (энергия Гиббса), энтальпия, энтропия, электронная концентрация, скорость реакции.

Процесс выбора тугоплавких дисперсных соединений был разбит на ряд этапов. Один из этапов заключался в ранжировании тугоплавких дисперсных соединений по их температуре плавления, характеризующей силы межатомного взаимодействия кристаллической решетки. Ряд понижения температуры плавления ТДС следующий: TaC, HfC, ZrC, HfB₂, TaB₂, NbN, ZrB₂, ThO₂, TiB₂, VN, TiC, HfO₂, Y₂O₃, Al₂O₃.

На этапе ранжирования по группе термодинамических параметров в качестве одного из критериев была определена энергия Гиббса, которая характеризует скорость протекания процесса распада дисперсных частиц. Ранжирование показало, что темп изменения энергии Гиббса с ростом температуры значителен у оксидов и нитридов, и практически не изменяется у карбидов и боридов.

Проведено ранжирование по коэффициенту диффузии, который характеризует скорость растворения дисперсных частиц в окружающей матрице сплава. В результате получен следующий ряд соединений: карбиды TaC, NbC, ZrC, TiC, VC, HfC; бориды SiB₂,

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

К технологической группе параметров относятся краевой угол смачиваемости и плотность тугоплавких соединений. Плотность тугоплавких соединений должна быть приблизительно равна плотности расплава, чтобы исключить самопроизвольное всплывание или оседание дисперсных частиц.

Ранжирование показало, что наибольшее соответствие по плотности у оксидов металлов тантала, вольфрама, гафния, тория.

При получении дисперсно-упрочненных сплавов определяющее значение имеют не инертные по отношению к матрице ТДС, а способные реагировать с матрицей до известных пределов, которая создает прочную границу раздела и в тоже время активно не взаимодействующие с матрицей сплава в течение длительного времени.

Основное значение при этом имеет энергия на границе раздела между ТДС и матрицей. Расчет этой межфазной энергии производится на основе эмпирического уравнения

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

где $\Delta(H_{mt})_{\alpha}$ – теплота плавления матрицы,

$\Delta(H_{mt})_{\beta}$ – теплота плавления дисперсной фазы,

V_{mt} – молярный объем.

Ряд увеличения межфазной энергии в результате ранжирования выглядит следующим образом: TaC, TiN, TiC, VC, NbC, HfC, ZrC, TiB₂, TaB₂, NbB₂, ZrB₂, HfB₂, ZrO₂, ThO₂, Y₂O₃, Al₂O₃.

Для реализации процесса выбора ТДС на основании предложенных критериев разработана база данных тугоплавких термодинамически устойчивых соединений в программном пакете Access. В ней представлены термодинамические параметры ТДС, такие как энтропия, энтальпия, энергия Гиббса, константа равновесия; механические (модуль упругости и др.), и технологические свойства (плотность тугоплавких соединений). Созданная база данных позволят формализовать и автоматизировать выбор тугоплавких дисперсных частиц по заданному комплексу критериев.