

МЕТОДИКА ВЫБОРА ДИСПЕРСНЫХ УПРОЧНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЛИТЕЙНЫХ ШТАМПОВЫХ СПЛАВОВ

А. А. Ганеев, О. Б. Деменок, Л. К. Ишмухаметова
Уфимский государственный авиационный университет,
г. Уфа, Россия

Выполненные в последние годы исследования показали значительные преимущества технологии получения нагруженных деталей газотурбинных двигателей (ГТД) деформированием в режиме изотермической штамповки по сравнению с традиционными методами горячей штамповки. Однако внедрение этого прогрессивного процесса в производство, например при изготовлении лопаток компрессора из титановых сплавов или дисков турбин из легированной стали, существенно тормозится из-за отсутствия материалов оснастки, способных длительное время сохранять работоспособность при температурах 950-1050 °С и нагрузках 200-400 МПа.

Между тем, возможности улучшения термо-механических характеристик стареющих литейных никелевых сплавов за счет дальнейшего легирования практически исчерпаны, поэтому актуален поиск и разработка новых литейных дисперсно-упрочненных жаропрочных и износостойких сплавов для деформирующего инструмента.

Дисперсно-упрочненные материалы, являясь разновидностью композиционных, наиболее перспективны в этой области. Применение таких материалов позволило совершить резкий скачок в создании новых высокожаропрочных износостойких сплавов. Данные сплавы способны сохранять высокий и стабильный уровень прочностных свойств при температурах до 1200 °С, тогда как в стареющих литейных никелевых сплавах уже при температуре 1050 °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, повышению 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.

Дисперсные частицы, обладающие вы-

сокой термодинамической стабильностью, позволяют достигать рабочих температур соответствующих 0,95 температуры плавления матрицы, поэтому дисперсно-упрочненные сплавы являются наиболее жаропрочными и износостойкими материалами. Кроме того, они имеют высокое сопротивление циклическому и изотермическому окислению и сульфированию.

Выбор тугоплавких дисперсных соединений (ТДС) для дисперсного упрочнения литейных износостойких никелевых сплавов проводился на основании разработанной информационно-поисковой системы (ИПС) и банка данных [1] по выявленным основным параметрам-критериям. Выбор ТДС, при даже относительно небольшом количестве параметров их характеризующих, весьма сложен. Решение данной задачи имеет смысл только при комплексном подходе, когда учитываются многие факторы, влияющие на конечный результат.

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

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

Предварительный этап состоял в выборе тугоплавких дисперсных соединений по температуре плавления. Граничными условиями были температурный интервал эксплуатации штампов 950–1000 °С и температура ввода ТДС в расплав, при изготовлении дисперсно-упрочненных сплавов жидкофазным методом - 1500 °С. Наиболее тугоплавкими соединениями являются карбиды металлов IV- периода периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Ряд понижения температуры плавления ТДС в (°К) следую-

ший: TaC (4257), HfC (4233), ZrC (3803), HfB₂ (3523), TaB₂ (3480), NbN (3473), ZrB₂ (3473), ThO₂ (3323), ZrO₂ (3173), TiB₂ (3123), VN (3073), TiC (3054), HfO₂ (3053), Y₂O₃ (2683), Al₂O₃ (2319).

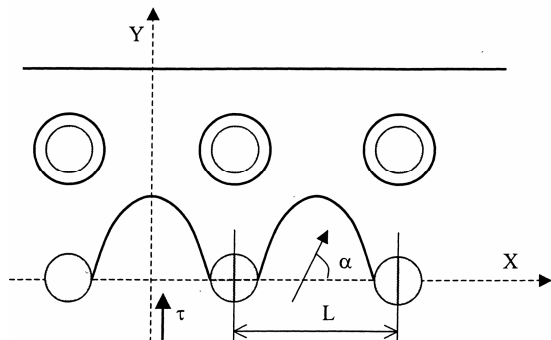


Рисунок 1 – Схема обхода частиц дислокациями в плоскости скольжения по Оровану

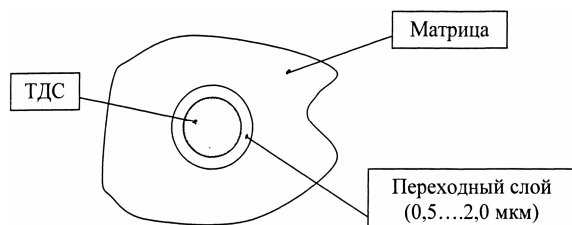


Рисунок 2 – Схема физико-химического взаимодействия тугоплавкого дисперсного соединения и матрицы

Классификация соединений по классам, в ряду понижения температуры плавления, имеет следующий порядок: карбиды, бориды, нитриды, оксиды. Все соединения, по температуре плавления, являются потенциальными упрочнителями никелевых сплавов, однако физико-химические и механические свойства дисперсно-упрочненных материалов 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 сплавах, создаваемых жидкофазными методами, контакты реализуются как на стадии получения, заливки, так и при эксплуатации.

Основываясь на теории образования связей можно допустить, что при формировании дисперсно-упрочненного материала протекают две последовательные стадии: физический контакт упрочняющей фазы и матрицы; объемное развитие процесса уп-

рочнения 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.

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 сохранении исходных свойств матрицы и упрочняющего компонента, и 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

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

где α – матрица;

β – дисперсная фаза;

H_{mt} – теплота плавления (кДж/моль);

V_{mt} – молярный объем (м³).

Теплоту плавления можно рассчитать по уравнению Клайперона-Клаузиуса:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2}$$

МЕТОДИКА ВЫБОРА ДИСПЕРСНЫХ УПРОЧНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЛИТЕЙНЫХ ШТАМПОВЫХ СПЛАВОВ

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:

$$\frac{d \ln x}{dT} = \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2}$$

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:

$$\Delta H_{пл} = \frac{RT_1 T_2}{(T_1 - T_2) \ln \frac{x'}{x''}}$$

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 и Пирсона и Робертсона.

Формула Туркдогана и Пирсона имеет вид:

$$K = m \cdot \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}}$$

где m – число атомов в соединении, а K – коэффициент, равный

$T_{пл}(^{\circ}\text{K})$	298	598	998	> 1600
$K(\text{Дж/моль}\cdot^{\circ}\text{K})$	8	10,5	12,6	13,4

Формула Робертсона:

$$\Delta H_{пл} = k \cdot T_{пл} \cdot \sqrt[3]{V}$$

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.

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

При всех температурах эксплуатации инструмента размер частиц очень сильно влияет на физико-механические свойства дисперсно-упрочненных сплавов. Чем мень-

ше дисперсность соединений, тем выше прочность. Так высокотемпературная прочность увеличивается, при уменьшении расстояния между ТДС. При разработке дисперсно-упрочненных сплавов, размер дисперсной фазы и ее объем задаются искусственно разработчиком. Зная диаметр частиц, и изменяя объем вводимых компонентов, с помощью формулы можно рассчитать оптимальное расстояние между частицами. Формула для расчета имеет следующий вид:

$$L = \frac{d}{1/\left(f^{1/3} - 1\right)}$$

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

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

где E – энергия активации;

R – 8,3143 · 10³, Дж/К·моль;

T – температура, °К;

D_0 – предэкспоненциальный множитель.

После ранжирования был 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.

В дальнейшем все параметры, используемые при выборе 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 соеди-

нениях и включает в себя ряд термодинамических параметров, тем самым приобретая роль термодинамического критерия. 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.

Кристалло-химическая группа параметров представлена растворимостью примесей внедрения (В, С, N, О) в переходных металлах.

Кислород и бор практически нерастворимы в никеле, а углерод и азот имеют 3,6 ат.% и 1,8 ат.% соответственно. Следовательно, процесс химического взаимодействия углерода и азота с никелем идет более активно, что позволяет предположить о наличии прочной химической связи на границе раздела «частица — матрица». Химическое взаимодействие кислорода и бора с никелем вызывает определенные трудности и как следствие отсутствие прочной связи между тугоплавким дисперсным соединением и матричным металлом.

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 кристалли-

ческой 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.

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 металлоосновы. Чем выше плотность металлоосновы, тем выше, соответственно, плотность соединений. При жидкофазном методе получения дисперсно-упрочненных 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 дисперсно-упрочненных сплавов.