

УДК 621.762

*Р.В. Батиенков¹, И.Ю. Ефимочкин¹, С.Г. Колышев¹, А.А. Худнев¹***ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ Mo–Ti–Zr–C, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-3-12

Исследованы особенности структурообразования в процессе термической обработки порошковых материалов системы Mo–Ti–Zr–C, полученных методом электроискрового плазменного спекания. Отработан режим спекания материала для получения плотности, близкой к теоретической. Определены физико-механические характеристики материала: плотность, предел прочности и пластичность. Для повышения показателей механических свойств материала и получения дисперсной структуры проведена термическая обработка, а также исследована его микроструктура с помощью оптической и электронной микроскопии, а затем проведены механические испытания полученного материала.

Ключевые слова: молибден, дисперсноупрочненный композит, порошковая металлургия, искровое плазменное спекание, термическая обработка.

*R. V. Batiенkov¹, I. Yu. Efimochkin¹, S. G. Kolyshev¹, A. A. Khudnev¹***THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AN ALLOY OF THE Mo–Ti–Zr–C SYSTEM OBTAINED BY ELECTRIC PULSE PLASMA SINTERING**

The characteristics of structural changes during heat treatment of Mo–Ti–Zr–C powder alloy obtained by spark plasma sintering were studied. The sintering conditions to obtain nearly theoretical density were worked out. The mechanical and physical characteristics like density, bending strength and plasticity were defined. In order to improve mechanical properties of the material and to obtain dispersion-strengthened structure the heat treatment was carried out. After this the material's structure was investigated using optical and scanning electron microscopy and mechanical tests were carried out.

Keywords: molybdenum, dispersion-reinforced composite, powder metallurgy, spark plasma sintering, heat treatment.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В связи с непрерывным развитием техники, эксплуатирующейся при повышенных температурах, возрастает внимание к тугоплавким металлам и сплавам [1–3]. Сплавы на основе молибдена интересны для исследователей тем, что обладают целым комплексом уникальных свойств, таких как высокие жаропрочность, модуль упругости, удельная прочность, температура плавления и др. [4]. Дополнительного увеличения физико-механических свойств этих сплавов добиваются либо за счет получения структуры твердого раствора, либо за счет создания композиционных материалов, упрочненных, как правило, дисперсными частицами (оксиды, бориды, карбиды) или волокнами [5, 6].

Получение материалов на основе молибдена методами порошковой металлургии представляет особый интерес, так как молибден относится к тугоплавким материалам и использование литейной технологии не всегда выгодно экономически, особенно при массовом производстве изделий. Применение методов порошковой металлургии предпочтительнее ввиду формирования более гомогенной структуры и лучшего распределения фаз [7].

В данной статье исследован процесс получения дисперсноупрочненного сплава на основе молибдена из порошковой композиции. Следует отметить, что в промышленных масштабах выпуск таких сплавов на территории РФ весьма ограничен, а зарубежные корпорации, такие как Plansee, H.C. Starck и др., представлены на рынке более широкой номенклатурой продукции из порошковых дисперсноупрочненных сплавов на основе молибдена [8]. Из них изготавливают элементы тепловых двигателей, теплообменников, атомных реакторов, металлообрабатывающие инструменты, рентгеновские мишени, радиационную защиту, матрицы для экструзии, борштанги и другие изделия, работающие в тяжелых условиях при повышенных температурах [7, 9].

Материалы и методы

Для изготовления образцов в качестве основы выбраны порошки молибдена (ТУ48-16-69–80), циркония, титана и углерода. Титан и цирконий являются элементами, в наибольшей степени повышающими температуру рекристаллизации молибдена и, следовательно, максимальную температуру его эксплуатации [10]. Небольшие добавки данных элементов также упрочняют материал за счет образования как твердого раствора, так и тугоплавких частиц (например, ZrO_2 , ZrC) [5]. Цель данной работы – получение молибденового сплава, упрочненного дисперсными тугоплавкими соединениями: карбидами, оксидами титана и циркония. Известно, что эти частицы препятствуют протеканию рекристаллизации и могут увеличить температуру рекристаллизации на ~ 500 °С по сравнению с чистым молибденом [10].

Для приготовления шихтовых материалов применено механическое легирование порошков путем их размолла в планетарной мельнице в среде аргона в течение 10 ч, что должно не только привести к гомогенизации порошковой смеси, но и способствовать некоторому растворению элементов, а также образованию карбидов титана и циркония. Далее готовую смесь компактировали на установке искрового плазменного спекания в вакууме по следующему режиму: нагрев до температуры >1400 °С со скоростью $50\text{--}100$ °С/мин с последующей выдержкой при данной температуре. Этот метод позволяет значительно сократить продолжительность получения сплава и подвергать прессованию труднодеформируемые материалы [11] (молибден, в частности, относят к таковым). При помощи искрового плазменного спекания можно добиться практически беспористой структуры при относительно низких температурах и продолжительности выдержки. Как следствие, в прессованных образцах, полученных данным методом, удастся сохранить относительно малую величину зерна, что должно благоприятно сказываться на механических свойствах изделия.

На следующем этапе исследований прессованные образцы, полученные искровым плазменным спеканием, подвергли отжигу при температуре >1800 °С в течение 1 ч в вакууме. Для ускоренного охлаждения после выдержки при заданной температуре в камеру подавали аргон. В результате скорость охлаждения до 1000 °С составила >100 °С/мин, а в начальный момент времени превышала 800 °С/мин, что позволяет такую термическую обработку назвать закалкой [5]. Цель термообработки – получение структуры пересыщенного твердого раствора. Это возможно благодаря тому, что максимальная растворимость всех легирующих элементов в молибдене при

температуре выдержки намного больше их фактического содержания в сплаве. При этом растворимость элементов при комнатной температуре пренебрежимо мала. Данный факт иллюстрируют изотермические разрезы четверной диаграммы Mo–Ti–Zr–C при постоянном содержании 0,06% (по массе) C (рис. 1) [5]. Видно, что с увеличением температуры расширяется область существования α -фазы, т. е. твердого раствора, и уже при нагреве до 1800 °С сплав, содержащий 0,5% (по массе) Ti и 0,1% (по массе) Zr, попадает в данную область. Однако при температуре 1200 °С в таком сплаве отсутствует область существования α -фазы, поскольку из твердого раствора выделяется вторая фаза – твердый раствор карбидов титана и циркония.

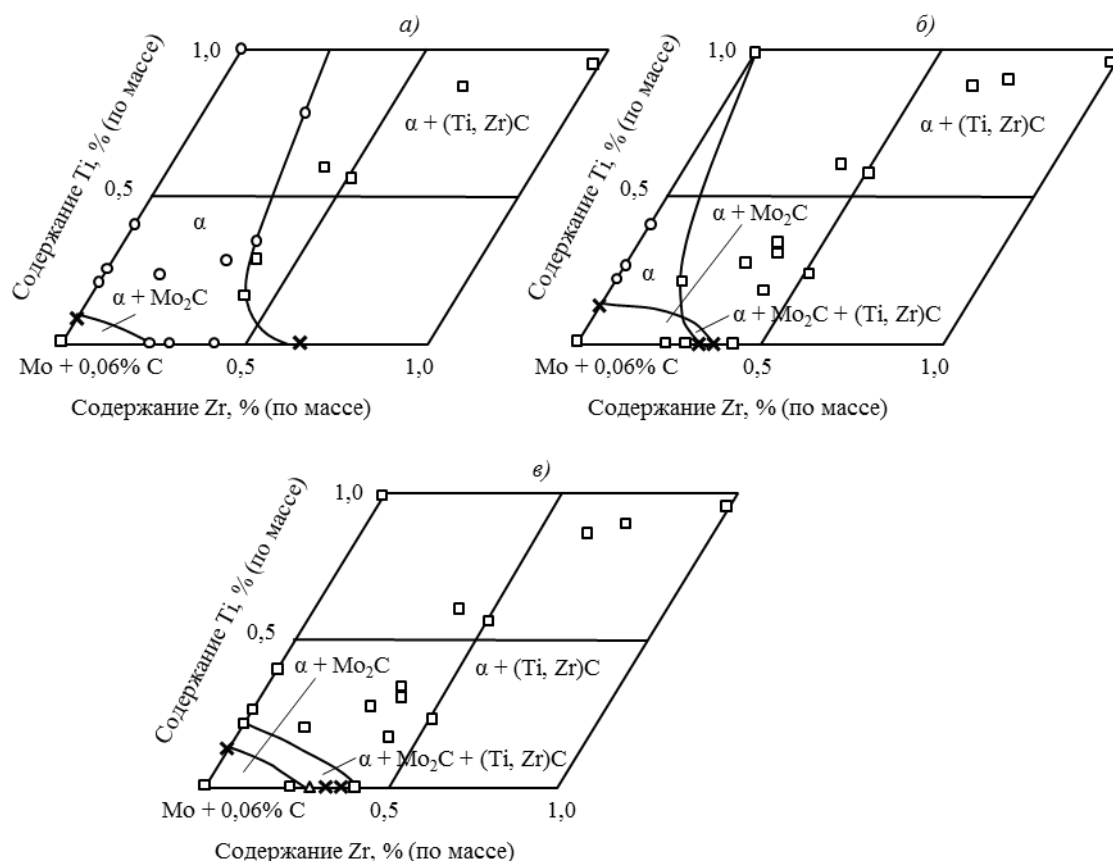


Рис. 1. Изотермы первичного разреза с 0,06% (по массе) C тетраэдра Mo–Ti–Zr–C при температурах 1800 (а), 1500 (б) и 1200 °С (в) [5]

После этого образцы нагревали в вакууме до 1450 °С и выдерживали при данной температуре в течение 2 ч с последующим охлаждением вместе с печью. Такую термическую обработку, согласно работе [5], следует считать старением, в процессе которого из пересыщенного твердого раствора выделяются частицы упрочняющих фаз – например, TiC и ZrC.

Плотность прессованных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 20018–74. Прочность при изгибе определяли по ГОСТ Р 57749–2017 на образцах длиной 40 мм, вырезанных из прессованных образцов. Испытания на ударную вязкость проводили в соответствии с ГОСТ 9454–78. Структуру исследовали на универсальном оптическом микроскопе Olympus BX51 с использованием камеры Olympus DP73 и растрового электронного микроскопа Hitachi SU8010 с приставкой энергодисперсионного спектрометра. Шлифы для микроструктурного

анализа травили реактивом Мураками. Измерение микротвердости проводили по ГОСТ 9450–76, а электрического сопротивления – при помощи микроомметра MMR-630, обладающего разрешением до 0,1 мкОм. Образцы, представляющие собой бруски длиной 60 мм, вырезали из прессованных образцов и затем доводили до размера сечения 3×3 мм при помощи шлифования на плоскошлифовальном станке КШМ-1.

Результаты и обсуждение

Значение плотности прессованных образцов после компактирования методом искрового плазменного спекания оказалось равным 9,77 г/см³, что соответствует 96,11% от теоретической плотности сплава. Следует отметить, что данное значение является весьма высоким с учетом относительно малых значений температуры спекания и продолжительности выдержки.

В результате измерения прочностных характеристик установлено, что спеченные образцы обладают прочностью при изгибе $\sigma_{в.изг}=400$ МПа и ударной вязкостью без надреза $KC=8,84$ кДж/м². Таким образом, пластические и вязкие характеристики находятся на относительно низком уровне. Сравнение полученных значений свойств с аналогичными значениями свойств зарубежных дисперсноупрочненных молибденовых сплавов схожего химического состава, представленными в стандарте ASTM B386-03 [12], показало, что полученный материал уступает зарубежному аналогу. Следует сделать важное замечание, что в стандарте [12] даны значения свойств для деформированного материала, поэтому такие высокие показатели свойств обусловлены высокой степенью деформации. Вероятно, деформационная обработка материала системы Mo–Ti–Zr–C после электроимпульсного плазменного спекания позволит повысить показатели механических свойств. Для идентификации причины низкого уровня прочностных свойств проведено исследование структуры образцов.

Характерная микроструктура материалов представлена на рис. 2. Видно, что структура сплава состоит из двух фаз: основной (светлой) и фазы темных включений. Отличие в цвете зерен основной светлой фазы связано, вероятно, с различной кристаллической ориентировкой зерен, что при подготовке шлифов приводит к их различному внешнему виду. Следует также отметить, что в структуре присутствуют две характерные области: одна состоит из более мелких зерен со средним размером зерна основной фазы $d=3,56$ мкм, в то время как другая – из значительно более крупных зерен основной фазы ($d=8,86$ мкм) и скоплений темной фазы. Вероятно, дисперсные включения темной фазы первой из вышеуказанных зон эффективно препятствовали протеканию рекристаллизации сплава во время спекания, в отличие от крупных темных включений во второй зоне.

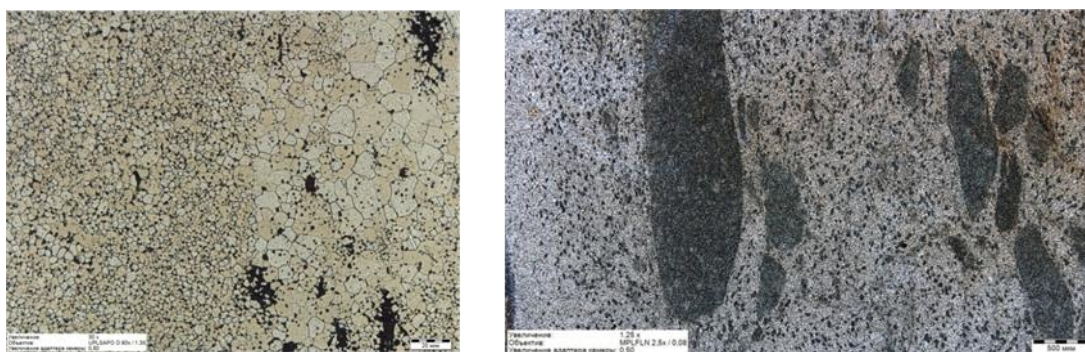


Рис. 2. Характерная микроструктура материала системы Mo–Ti–Zr–C после искрового плазменного спекания при различных увеличениях

Элементный анализ сплава, проведенный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в режиме картирования при помощи растрового электронного микроскопа и соответствующей приставки (рис. 3), показал, что в структуре сплава присутствует значительное количество кислорода, большая часть которого равномерно распределена по объему, но скопления кислорода также имеются и в местах включений титана и циркония, что свидетельствует об образовании оксидов данных элементов (темная фаза на рис. 2). Поскольку смешивание порошков происходило в среде аргона, а спекание – в вакууме, то, вероятнее всего, кислород попал в шихту вместе с исходными порошками. Углерод же вместо ожидаемого связывания с частицами титана и циркония и образования соответствующих карбидов оказался равномерно распределен по объему сплава.

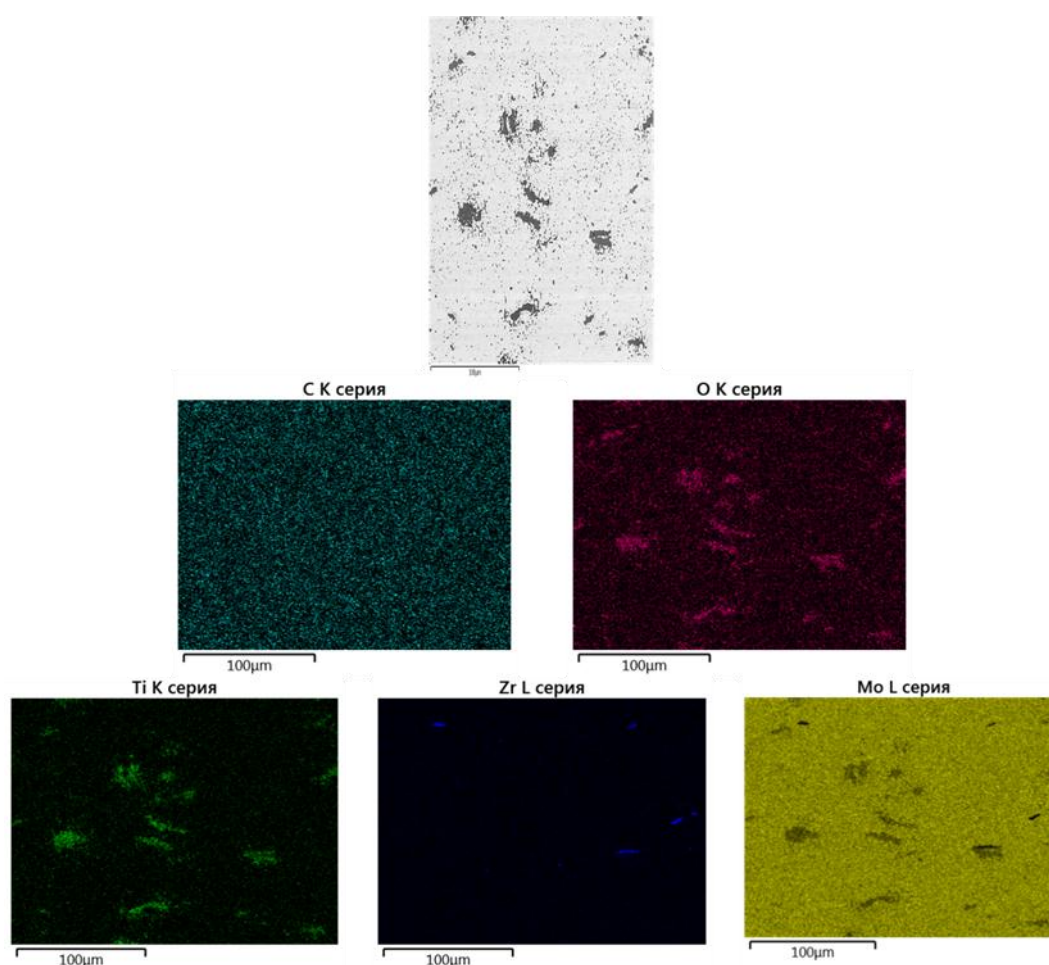


Рис. 3. Результаты элементного анализа спеченного образца, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Можно сделать предположение, что, несмотря на относительно низкую пористость материала ($\sim 3,89\%$), режимы его получения не являются оптимальными. В связи с этим представляют интерес исследования, направленные на оптимизацию данных режимов как на стадии приготовления порошковой смеси и ее механической активации, так и в процессе электроискрового плазменного спекания.

В результате измерения микротвердости образцов установлено, что ее среднее значение составляет $HV_{0,1}=233,5$. Среднее значение удельного электрического сопротивления образцов оказалось равным $7,30 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, что больше, чем у чистого

молибдена ($5,4 \cdot 10^{-8}$ Ом·м). Увеличенное значение удельного электрического сопротивления связано с наличием в структуре сплава различных дефектов кристаллического строения – в первую очередь пор, дислокаций, границ зерен, а также включений второй относительно дисперсной фазы (оксидов титана и циркония) [13].

Как отмечено ранее, наличие температурной зависимости растворимости элементов в молибдене, в том числе и в сплавах системы Mo–Ti–Zr–C, открывает возможность создания сплавов, упрочненных при помощи закалки и старения. Поскольку проведение механического легирования не привело к получению дисперсноупрочненной карбидами структуры материала непосредственно после спекания, то далее осуществлена его соответствующая термическая обработка – закалка с последующим старением.

Нагрев материала до температуры >1800 °С, по результатам исследований авторов работы [5], обеспечивает полное растворение всех легирующих элементов в молибденовой матрице, а скорость охлаждения непосредственно после отключения нагревателя печи составляет ~ 800 °С/мин и является достаточной для получения структуры пересыщенного твердого раствора при комнатной температуре.

На рис. 4 представлена микроструктура сплава после проведения закалки. Видно, что в структуре сплава, как и до проведения термической обработки, присутствует основная (светлая) фаза с включениями по границам зерен второй темной фазы, однако в гораздо меньшем количестве. Вместе с тем в сплаве появились частицы еще одной белой фазы, расположенные также преимущественно по границам зерен основной фазы.



Рис. 4. Характерная микроструктура материала после закалки

Исходя из результатов элементного анализа сплава, проведенного методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рис. 5), можно предположить, что основная фаза на рис. 4 является молибденом, белая (округлой формы) – оксидом титана, темная – карбидом молибдена. При этом полученная этим же методом карта распределения элементов (рис. 6) свидетельствует о равномерном распределении циркония и титана по объему материалу.

Анализ структуры образца позволил сделать вывод о том, что в результате проведения закалки произошло растворение титана, циркония и углерода в молибденовой матрице, но при этом в структуре остались оксиды титана, а также выделилось незначительное количество карбидов молибдена, что, скорее всего, связано с недостаточной скоростью охлаждения при закалке. Средний размер зерен молибдена увеличился до $d=28,39$ мкм, при этом исчезло ярко выраженное разделение на зоны с крупным и мелким размерами зерен.

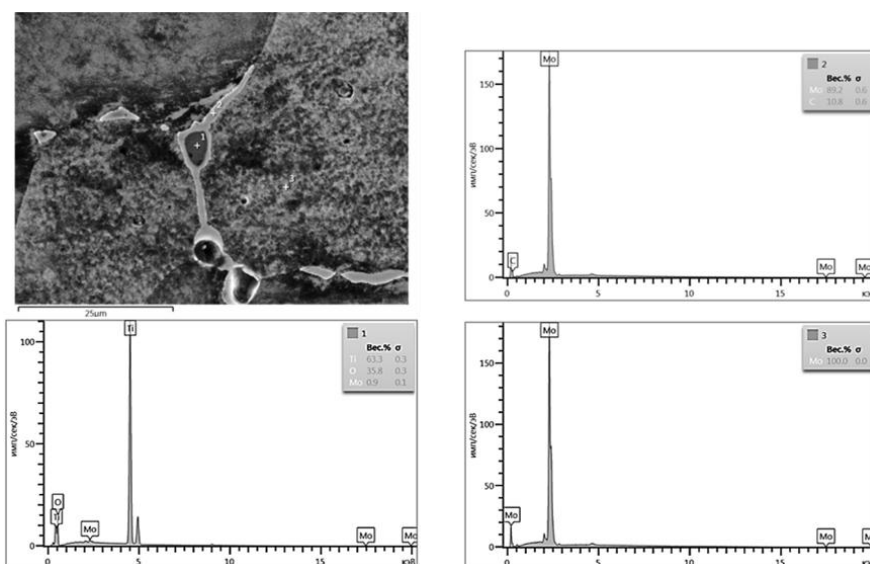


Рис. 5. Результаты элементного анализа образца после закалки, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

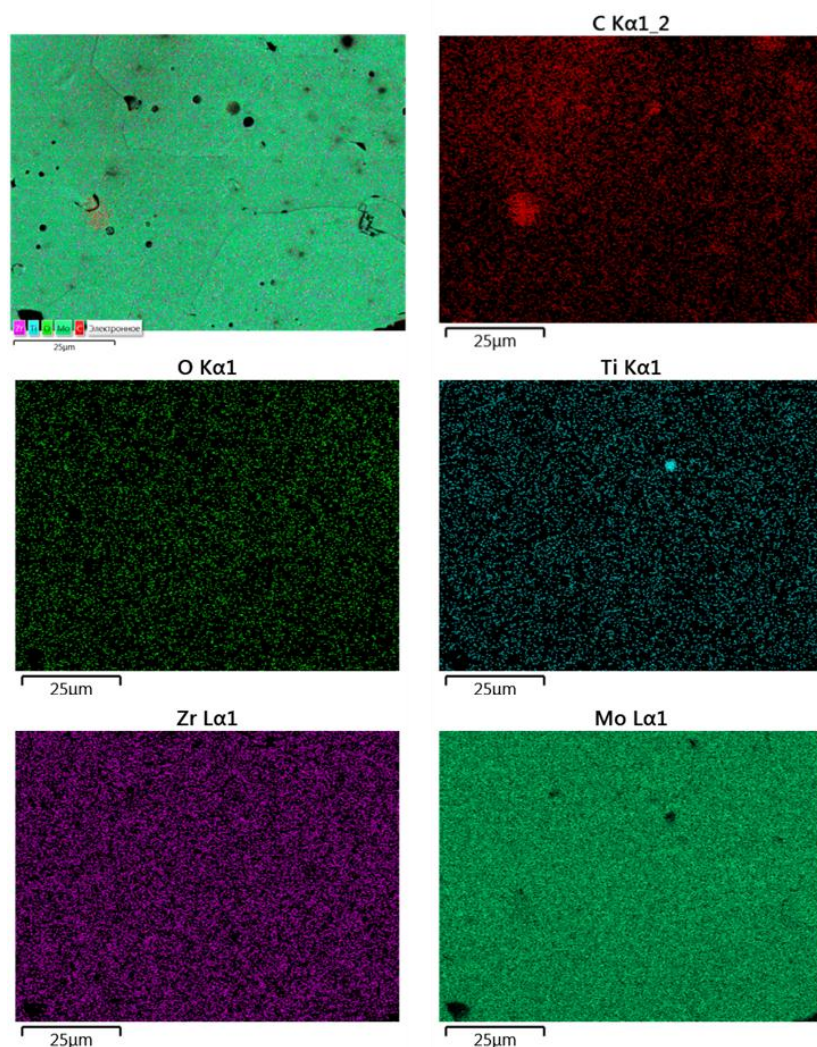


Рис. 6. Карта распределения элементов, полученная методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Среднее значение микротвердости после проведения закалки составило $HV_{0,1}=207,9$. Уменьшение среднего значения микротвердости по сравнению с соответствующим значением у образца, полученного после спекания, свидетельствует о растворении легирующих элементов при проведении закалки, поскольку образование пересыщенного твердого раствора незначительно влияет на показатели твердости [14], но при этом растворение в молибденовой матрице образовавшихся после спекания частиц должно привести к уменьшению твердости, что и произошло.

Среднее значение удельного электрического сопротивления образцов после проведения закалки незначительно увеличилось до $7,46 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, что также свидетельствует об образовании твердого раствора [15]. Вместе с тем в ходе высокотемпературной выдержки, вероятно, произошли процессы, приводящие к снижению удельного электрического сопротивления (например, рост зерен молибдена, уменьшение количества точечных и линейных дефектов), что привело лишь к незначительному суммарному росту сопротивления после проведения закалки. Следует также отметить, что после закалки возросли прочностные характеристики материала, прочность на изгиб увеличилась до значения $\sigma_{в.изг}=590$ МПа.

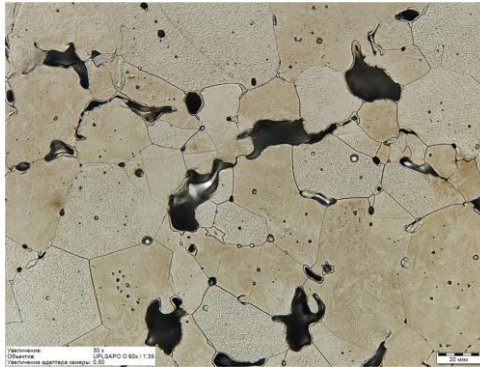


Рис. 7. Характерная микроструктура материала после старения

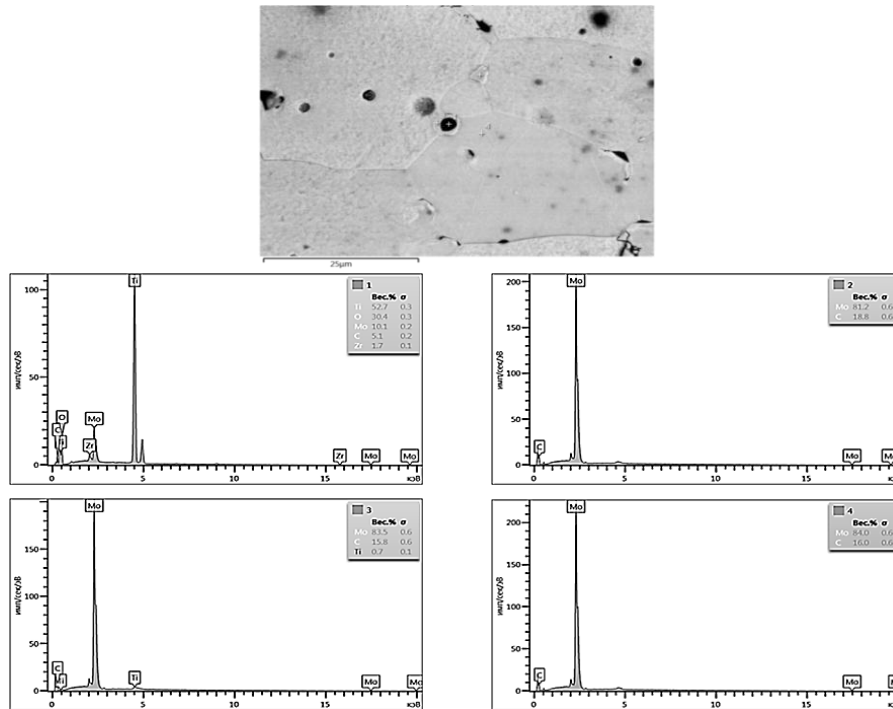


Рис. 8. Результаты элементного анализа образца после старения, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Как отмечалось ранее, последующий нагрев материала до 1450 °С в среде вакуума и выдержку при данной температуре считают старением. Характерная микроструктура образцов после такой термической обработки представлена на рис. 7, а результаты элементного анализа – на рис. 8. Исходя из полученных данных, к основным изменениям, произошедшим в структуре, можно отнести незначительный рост зерен молибдена до среднего значения $d=32,02$ мкм и небольшое увеличение количества включений карбида молибдена. Вместе с тем в структуре также выделилось небольшое количество соединений, состоящих из титана, кислорода, молибдена, углерода и циркония (точка 1 на рис. 8). Вероятнее всего, данная фаза является сложным карбидом нестехиометрического состава, выделение которого отмечено в работе [16]. Кроме того, среднее значение микротвердости несколько увеличилось после термической обработки до значения $HV0,1=209,1$, что также можно связать с выделением небольшого количества упрочняющей фазы.

Заклучения

В ходе работы установлено, что для получения дисперсноупрочненного порошкового сплава системы Mo–Ti–Zr–C можно использовать метод искрового плазменного спекания.

В структуре материалов после искрового плазменного спекания включений карбидов практически не наблюдают. Однако произошло образование оксидов титана и циркония, которые также могут являться упрочняющей фазой. Для протекания процессов карбидообразования при электроискровом плазменном спекании следует провести коррекцию режимов получения порошковой смеси и самого спекания.

Наиболее перспективным способом получения в структуре карбидов является применение механического легирования. Данный процесс реализуют при надлежащем подборе режимов смешивания исходных порошков в планетарной мельнице или атриторе. В этом случае возможно использование в полной мере всех преимуществ метода искрового плазменного спекания, в результате чего за весьма короткий срок можно получить прессованный образец с плотностью, близкой к теоретической, мелким размером зерна, но при этом имеющий необходимую структуру, содержащую карбиды.

В данной работе смешивание в течение 10 ч и последующее компактирование не привели к образованию нужных фаз в сплаве. В дальнейших исследованиях планируется подбор оптимального соотношения массы мелющих шаров к массе порошка, скорости, продолжительности, среды и других параметров смешивания.

Получение в структуре сплава карбидов возможно также и при проведении соответствующей термической обработки – закалки и старения. Однако в рамках данного исследования термическая обработка привела к выделению карбидов молибдена и сложных карбидов нестехиометрического состава, а для выделения в структуре именно карбидов титана и циркония необходимо оптимизировать режимы термической обработки – в особенности скорость охлаждения при закалке, а также температуру и продолжительность выдержки при старении.

Удельное электрическое сопротивление сплава после спекания оказалось равным $7,3 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Весьма значительное увеличение этого показателя по сравнению с удельным электрическим значением чистого молибдена ($5,4 \cdot 10^{-8}$ Ом·м) свидетельствует о присутствии в материале различных препятствий для свободного пробега электронов. К ним можно отнести в первую очередь наличие большого количества структурных дефектов (пор, дислокаций и вакансий), а также значительного количества примесей (кислорода, углерода).

Особое внимание следует обратить на содержание кислорода, поскольку данный элемент оказывает существенное влияние на все процессы, протекающие в сплаве при спекании и термической обработке, препятствуя получению упрочненной карбидами дисперсной структуры. Вместе с тем удалось достичь упрочнения сплава – главным образом за счет образования оксидов титана и циркония, а также карбидов молибдена и сложных карбидов нестехиометрического состава.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // *Тенденции и ориентиры инновационного развития России*. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. №2 (14). С. 16–21.
4. Оспенникова О.Г., Подъячев В.Н., Столянков Ю.В. Тугоплавкие сплавы для новой техники // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2016. №10 (46). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-5-5.
5. Моргунова Н.Н., Клыпин Б.А., Бояршинов В.А. и др. Сплавы молибдена. М.: *Металлургия*, 1975. 392 с.
6. Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №5. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9240-2017-0-S-318-328.
7. Majumdar S., Sharma I.G. Development of Mo base TZM (Mo–0.5Ti–0.1Zr–0.02C) alloy and its shapes // *BARC Newsletter*. 2010. Vol. 312. P. 21–27.
8. Батиенков Р.В., Большакова А.Н., Ефимочкин И.Ю. Проблема низкотемпературной пластичности молибдена и сплавов на его основе (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. №3 (63). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-12-17.
9. Majumdar S., Kapoor R., Raveendra S. et al. A study of hot deformation behavior and microstructural characterization of Mo–TZM alloy // *Journal of Nuclear Materials*. 2009. Vol. 385 (3). P. 545–551.
10. Yavas B., Sahin F., Yucel O., Goller G. Preparation of Pre-Alloyed TZM Alloy with Addition of B4C by Using Spark Plasma Sintering // *6th International Conference on Materials Science and Technologies*. 2016. P. 75–76.
11. Торресильяс Сан Миллан Р., Пинарготе Солис Н.В., Окунькова А.А., Перетягин П.Ю. Основы процесса искрового плазменного спекания нанопорошков. М.: *Техносфера*, 2014. 96 с.
12. ASTM B386-03. Standard Specification for Molybdenum and Molybdenum Alloy Plate, Sheet, Strip, and Foil. West Conshohocken: *ASTM International*, 2003. P. 1–5.
13. Батиенков Р.В., Ефимочкин И.Ю., Худнев А.А. Исследование удельного электрического сопротивления порошковых Mo–W сплавов, полученных методом искрового плазменного спекания // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. №7 (79). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-50-58.
14. Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф. и др. *Материаловедение: учебник для вузов*. 2-е изд., испр. и доп. М.: *Машиностроение*, 1986. 384 с.
15. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. *Физические свойства металлов и сплавов*. М.: *Металлургия*, 1980. 318 с.
16. Danisman C.B., Yavas B., Yucel O. et al. Processing and characterization of spark plasma sintered TZM alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 685. P. 860–868.