

УДК 621.762.5:548.5

ВПЛИВ СПОСОБУ ОДЕРЖАННЯ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Mo-Si-B

*П. І. Лобода, В. В. Щирська, І. Ю. Криклива,
В. В. Чернявський, О. О. Терещенко*

*Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”*

В роботі вивчено процес формування мікроструктури та механічні властивості сплавів Mo-6 ат.% Si-5 ат.% В; Mo-6 ат.% Si-8 ат.% В; Mo-9 ат.% Si-8 ат.% В та Mo-9 ат.% Si-15 ат.%, отриманих спрямованою кристалізацією із розплаву зі швидкістю 3- 5 мм/хв. в умовах зонної плавки порошкових пресовок.

В работе изучен процесс формирования микроструктуры и механические свойства сплавов Mo-6 ат.% Si-5 ат.% В; Mo-6 ат.% Si-8 ат.% В; Mo-9 ат.% Si-8 ат.% В та Mo-9 ат.% Si-15 ат.%, полученных направленной кристаллизацией из расплава со скоростью 3-5 мм/мин. в условиях зонной плавки порошкових пресовок.

The process of forming of microstructure and mechanical properties of alloys of Mo-6 ат.% Si-5 ат.% В; Mo-6 ат.% Si-8 ат.% В; Mo- 9 ат.% Si-8 ат.% В and Mo-9 ат.% Si-15 ат.%, which received by directional crystallization from fusion at a speed of 3-5 mm/min in the conditions of the melting zone of the compacted billets is studied in work.

Вступ

Зважаючи на те, що силіциди тугоплавких металів мають цілий ряд переваг перед тугоплавкими металами і перш за все позитивно відрізняються стійкістю проти окислення, їх застосування в турбінобудуванні можливе при вирішенні проблеми міцності та крихкості. Сплави в системі Mo-Si-B можуть відповідати вимогам щодо стійкості проти окислення. Під час кристалізації із розплаву згідно з діаграмою стану [1] випадатимуть кристали первинного Mo_{ss} і останніми затвердіють крихкі інтерметалічні сполуки як частина евтектичної області, що оточує тверді частинки Mo_{ss}.

Щоб не допустити цю небажану деформовану мікроструктуру, що обумовлює крихкість матеріалу в патентах Берчика [2, 3] пропонується

швидкісне затвердіння (через розпилювання в газі гелію), що дозволяє сформувати перенасичений твердий розчин молібдену, який може бути керовано термооброблений з метою виділення однорідно розподілених інтерметалічних фаз в металевій матриці. Але при цьому розчинність кремнію досить мала і не дозволяє забезпечити необхідний рівень міцності – не достатня кількість кремнію і бору для утворення щільного захисного боросилікатного скляного шару на металевій поверхні. Якщо б останній утворився на поверхні при вищих температурах – це могло б запобігти шкідливому явищу при проміжних температурах. Проте Берчик, Мендірата і інші [3-5] також відзначили, що для сплавів з необхідною стійкістю проти окислення вищий вміст Si потрібен для того, щоб одержати трифазні сплави з об'ємними включеннями інтерметалічних фаз T_2 та Mo_3Si близько 50% і вище. Але недоліком цих матеріалів є висока температура плавлення приблизно $1760^\circ C$. А через низьку пластичність трифазні сплави зі складом $Mo-8.9Si-7.7B$ не могли б виготовлятися за допомогою процесів гарячої екструзії, ковки чи прокатки.

Тому, намагалися отримувати сплави $Mo-8,9Si-7,7B$ для промислового застосування методом порошкової металургії, що включає змішування порошку, спікання в сухому H_2 , розпилювання з оплавленого електроду в чистій атмосфері аргону і на завершення гаряче ізостатичне пресування (ГІП). Це дозволяє отримати сплави з дещо нижчим вмістом 30% фази T_2 і 15% фази Mo_3Si з розсіяними кулястими острівками Mo . Використання аргону замість гелію, як охолоджуючого агента, не приводить до достатньо швидкісного закалювання розплаву та до повного перенасичення. Тому така мікроструктура погіршує механічні властивості. Підвищується температура переходу з ковкого до крихкого стану ($\sim 1100^\circ C$) і зменшується пластичність при випробуваннях на розтяг в порівнянні з безперервною матрицею Mo . Тому вивчались можливості подрібнення структури сплаву до ультратонкої за рахунок застосування технології механічного легування вихідних порошків і наступного гарячого пресування. Також, застосування подальшої термічної обробки відкриває можливість виготовлення безперервної матриці Mo_{ss} . Такі роботи проводилися у зв'язку з тим, що:

1. Ультра зерниста мікроструктура допускає надпластичну деформацію з розширеною пластичністю на розтяг при температурах нижчих $1300^\circ C$, які відкривають можливість ізотермічної текучості в закритих матрицях деталей складної форми.
2. Збільшена текучість обробленого механічним легуванням матеріалу може вигідно сприяти бездефектному утворенню цього сплаву на стандартних засобах виробництва тугоплавких металів.

3. Поліпшення опору повзучості до рівня передових монокристальних суперсплавів третього покоління може бути досягнуто подальшим укрупненням мікроструктури удосконаленою термомеханічною обробкою.

Попит на матеріали високотемпературного структурного застосування при температурах вищих 1100°C спонукав до широкої дослідницької роботи у тугоплавких металевих системах. Помітний приклад багатообіцяючої системи забезпечується сплавами Mo-Si-B, особливо для складів, які включають міжметалеву фазу Mo_5SiB_2 (T_2). Одна важлива перевага системи Mo-Si-B є існування стійкої двофазної області між фазою T_2 і твердим розчином Mo при високій температурі більше 1600°C .

Тенденція розвитку матеріалів для лопаток турбін від 1940 і до сьогодні представлена на рисунку 1. Якщо вдасться застосувати тугоплавкі матеріали для виготовлення лопаток турбін, то це дозволить збільшити на $300\text{-}400^{\circ}\text{C}$ робочі температури і потужність турбіни, а також зменшити шкідливі викиди в атмосферу та зекономити паливні ресурси.

Постановка задачі дослідження

Виходячи з особливостей будови двофазної області $T_2 - \text{Mo}$, найбільш ефективним способом одержання сплавів системи Mo-Si-B може бути спрямована кристалізація, яка дозволяє формувати армовану структуру матеріалу з термодинамічно та кінетично рівноважними границями розподілу фаз. На жаль, до теперішнього часу практичні дані про можливість застосування спрямованої кристалізації в літературі майже відсутні.

Тому, актуальним є вирішення проблеми підвищення міцності та пластичності матеріалів на основі молібдену шляхом зонної плавки порошкових матеріалів, дослідження їх хімічного, фазового складу, кінетичних умов одержання та вивчення механічних властивостей в умовах високих температур.

Методика проведення експериментів

Вирощування кристалів здійснюється за допомогою безтигельної зонної плавки на установці "Кристал-206". Це індукційна установка призначена для вирощування високочистих монокристалів кремнію. Для вирощування кристалів тугоплавких матеріалів була змінена конструкція індуктора, що дала можливість одержувати високу щільність магнітних ліній на одиницю об'єму матеріалу, що дозволяє розігрівати його до температури плавлення.

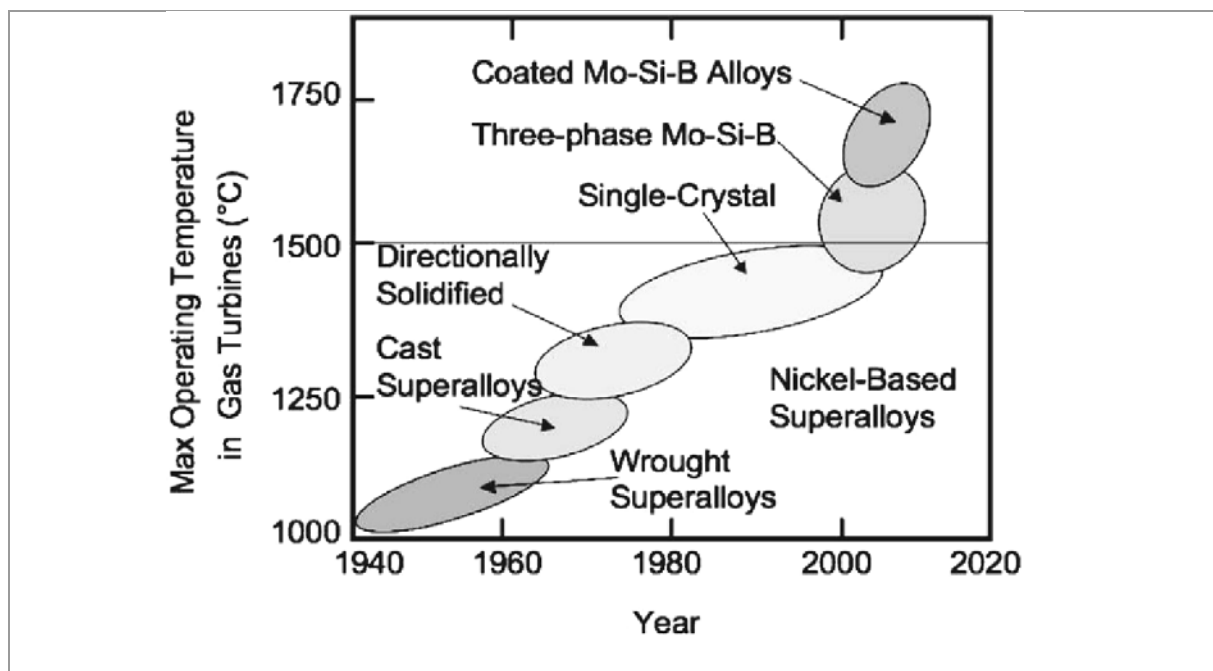


Рис. 1 Зміна поверхневих температур матеріалів для лопаток турбін з плином часу [7]

Одержані стрижні закріплюються в затискачі верхнього і нижнього штоків установки "Кристал-206" в робочій камері пічного блоку. Обидва затискачі мають цангову конструкцію і виготовляються з нержавіючої сталі.

Після закріплення стержня камера герметизується і вакуумується до 10 Па. Плавку проводять в атмосфері інертного газу, що перешкоджає інтенсивному випаровуванню компонентів розплаву. Випаровування домішок і самого розплавленого матеріалу може привести до спалахування розрядів у камері. Для перешкодження цьому камера заповнюється гелієм.

Після плавки зразки ріжуться на електроіскровому станку і досліджується їх мікроструктура за допомогою оптичного мікроскопу Neophot 21. Процентний вміст пор та фаз обчислювався за допомогою програми „Image J“.

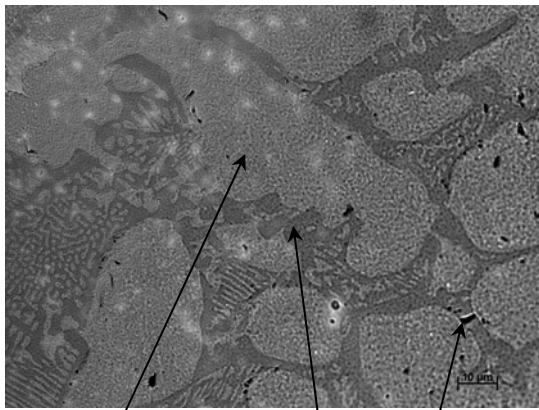
Результати дослідження

Результати представлено в таблиці 1, а нижче приведені всі знімки мікроструктури матеріалів.

Під оптичним мікроскопом в структурі Mo-6Si-5B можна розрізнити 2 фази: світла Mo, що має сферолітичну форму зерен; які є нерівномірно розподіленими в інтерметалічній фазі (рис. 2). В окресленій області можна розрізнити дендритні зерна (рис.2), що може свідчити про евтектичну кристалізацію (між Mo_{ss} та Mo₅SiB₂).

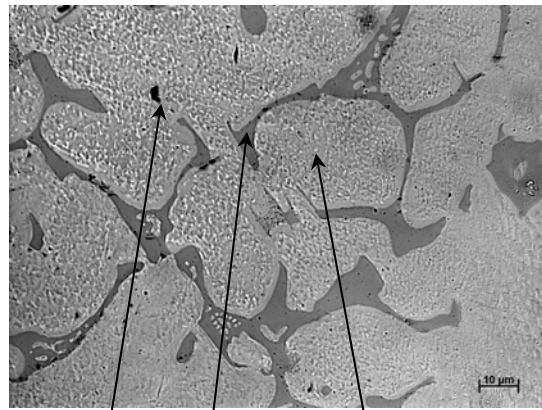
Таблиця 1. Пористість зразків

Вміст чистих елементів в сплаві (ат.%)			Об'ємна частка пор, %	
Mo	Si	B	У напрямку росту кристалів	Перпендикулярно до напрямку росту кристалів
89	6	5	0,5	0,3
86	6	8	3,2	3,1
83	9	8	0,9	0,4
76	9	15	2,0	5,0



Mo Mo₅SiB₂ пори

а



пори Mo₅SiB₂ Mo

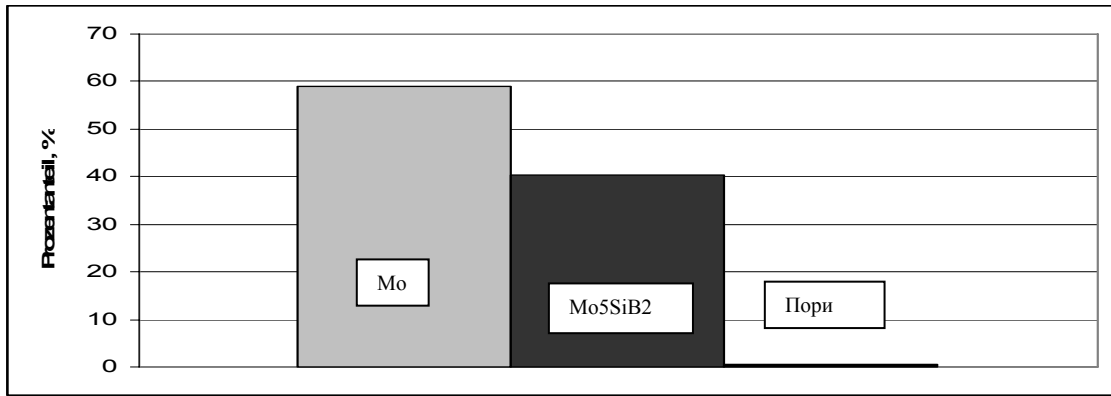
б

Рис. 2 Мікроструктура сплаву Mo-6Si-5B

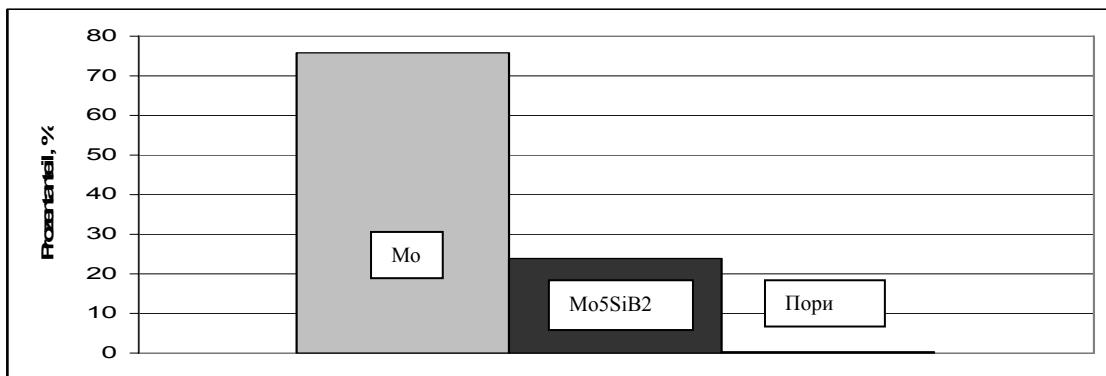
а – вздовж напрямку кристалізації; б – впоперек напрямку кристалізації

Структури Mo-6Si-8B (рис. 4) та Mo-9Si-8B (рис. 6) виглядають майже однаково та подібно до Mo-6Si-5B, але в цих сплавах можна дуже ясно розрізнити наявність двох інтерметалічних фаз. Це можуть бути: темна фаза – Mo₅SiB₂ та сіра – Mo₃Si. Вміст сірої фази для Mo-6Si-8B – 8-11%, а для Mo-9Si-8B – 21-25%. Зі зростанням вмісту Si, зростає процентний вміст сірої фази в матеріалі. Як і у мікроструктурі Mo-6Si-5B можна розлічити дендрити в цих сплавах, зерна Mo_{ss} мають також значно більший розмір ніж зерна Mo_{ss} в структурах на рисунку 10.

В структурі Mo-9Si-15B (рис. 8) під оптичним мікроскопом можна розрізнити 3 фази: Mo_{ss}, Mo₃Si та Mo₅SiB₂, що утворюють дендритні штанги у напрямку кристалізації кристалів.



а



б

Рис. 3 Процентний вміст кожної фази сплаву Мо-6Si-5В
а – вздовж напрямку кристалізації; б – впоперек напрямку кристалізації

В напрямку кристалізації пористість складає 2%, а у перпендикулярному напрямку – 5%. Світла фаза Мо переважає у напрямку росту кристалів, а в поперечному напрямку переважає темна фаза Мо₅SiB₂. Сіра фаза Мо₃Si має видовжені зерна в напрямку кристалізації (30%), у поперечному напрямку частка сірої фази складає лише 4%.

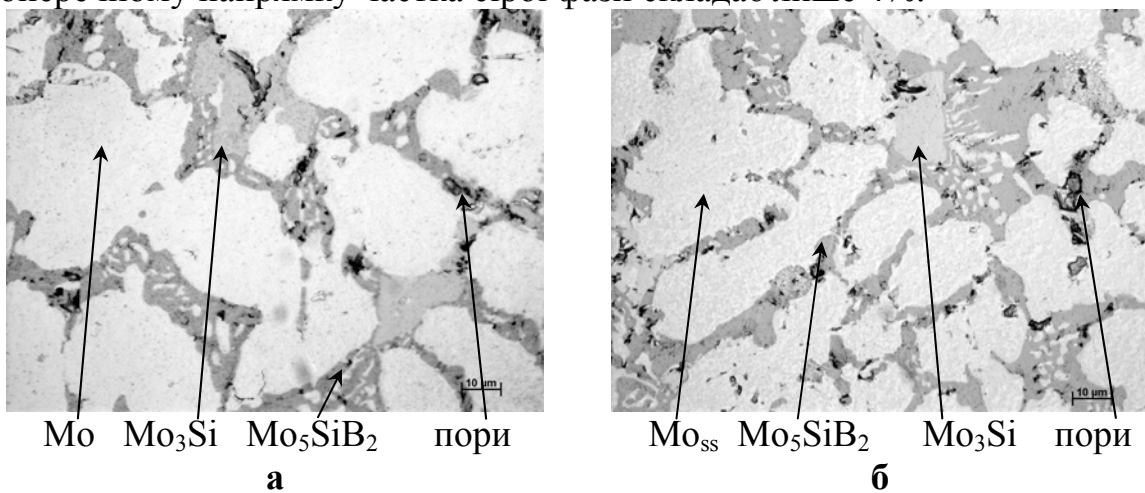
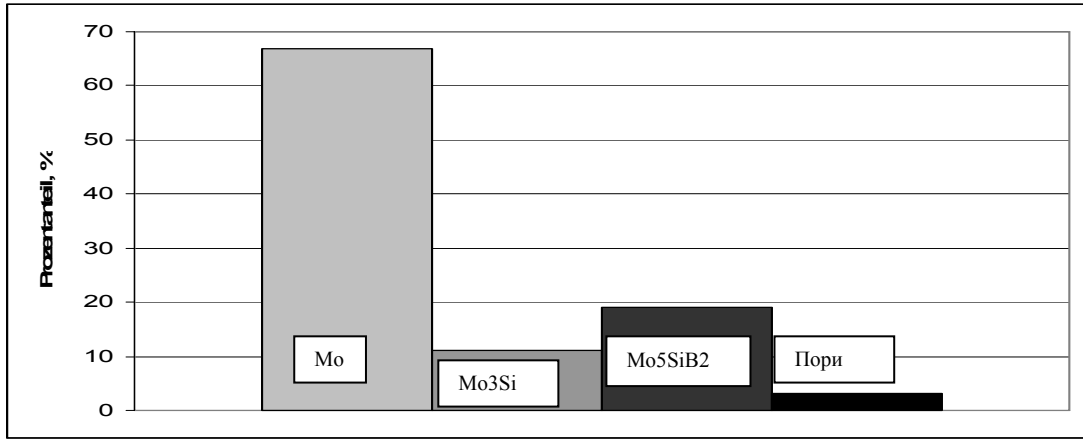
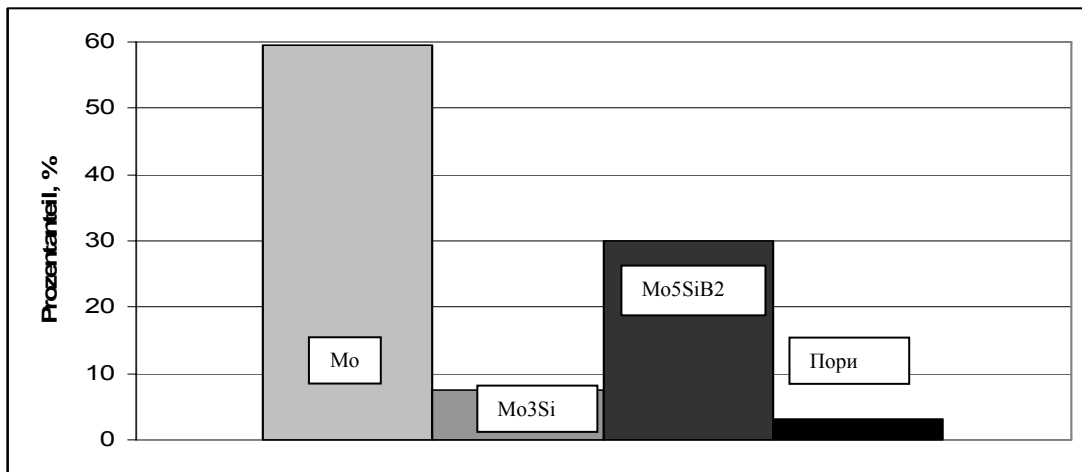


Рис. 4 Мікроструктура сплаву Мо-6Si-8В
а – вздовж напрямку кристалізації; б – впоперек напрямку кристалізації



а



б

Рис. 5 Процентний вміст кожної фази сплаву Мо-6Si-8В
а – вздовж напрямку кристалізації; б – впоперек напрямку кристалізації

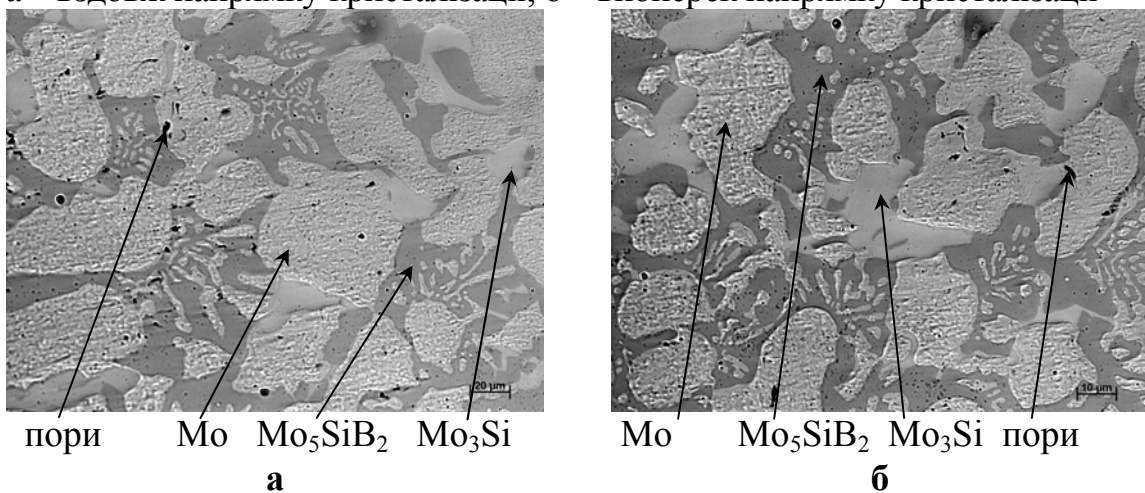
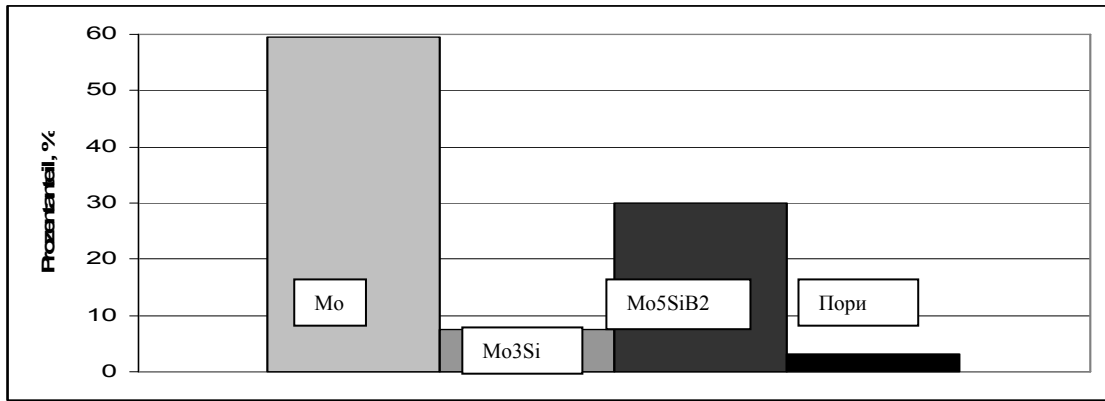
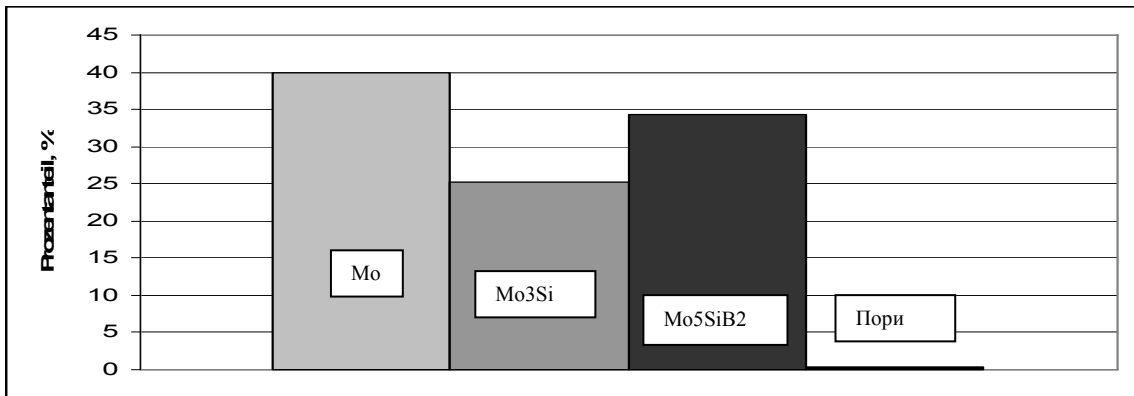


Рис. 6 Мікроструктура сплаву Мо-9Si-8В
а – вздовж напрямку кристалізації; б – впоперек напрямку кристалізації

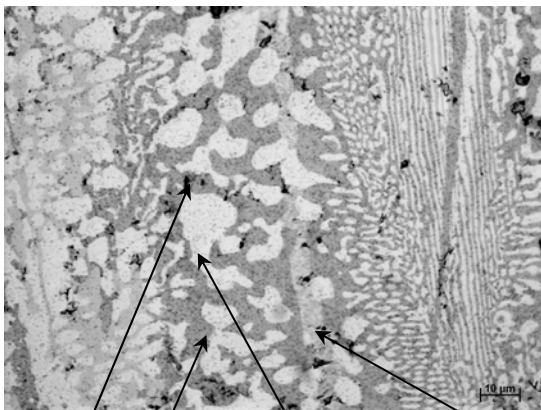


а



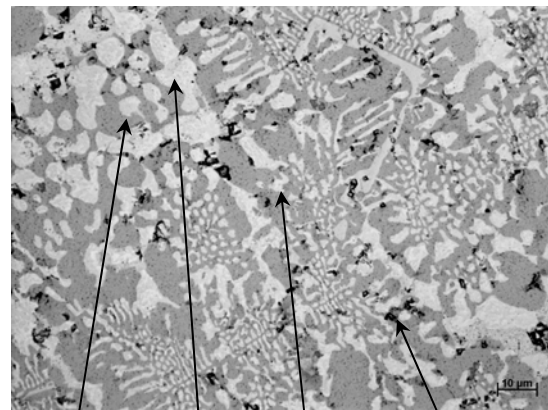
б

Рис. 7 Процентний вміст кожної фази сплаву Mo-9Si-8B
а – вздовж напрямку кристалізації; б – впоперек напрямку кристалізації



пори Mo₅SiB₂ Mo Mo₃Si

а



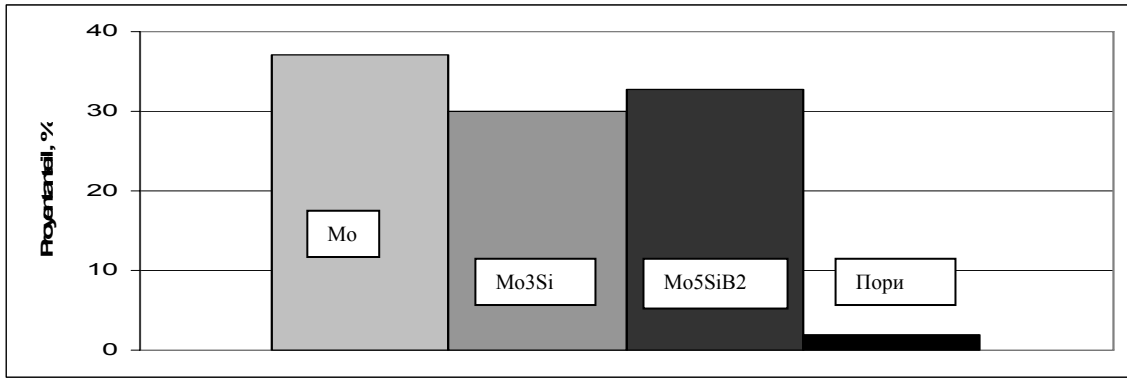
Mo₅SiB₂ Mo Mo₃Si пори

б

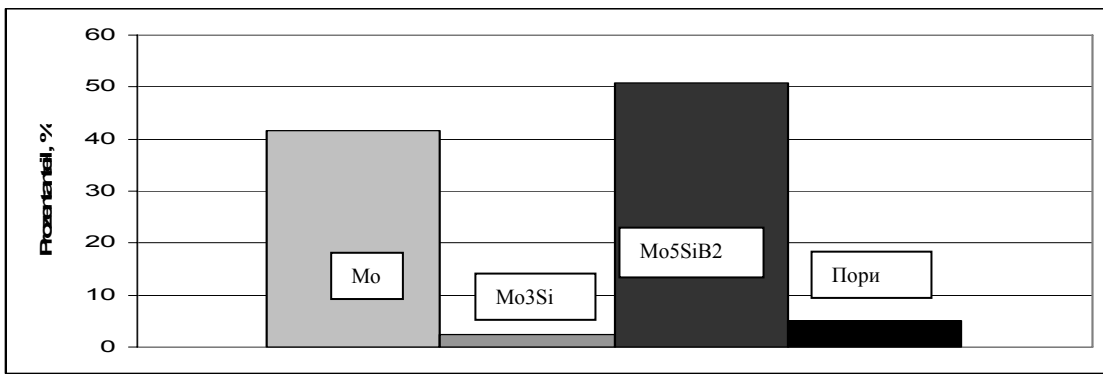
Рис. 8 Мікроструктура сплаву Mo-9Si-15B
а – вздовж напрямку кристалізації; б – впоперек напрямку кристалізації

На співвідношення фазових складових компоненту може впливати окрім вихідного складу ще й умови кристалізації, тому в роботі для сплаву 76Mo-9Si-15B було досліджено вплив швидкості кристалізації на розподіл

темної фази по довжині кристалу.

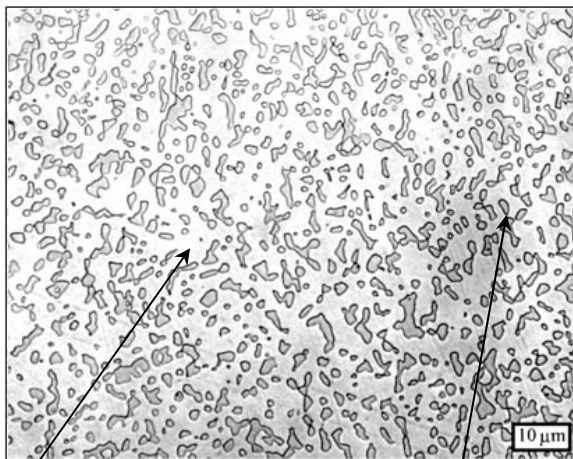


а



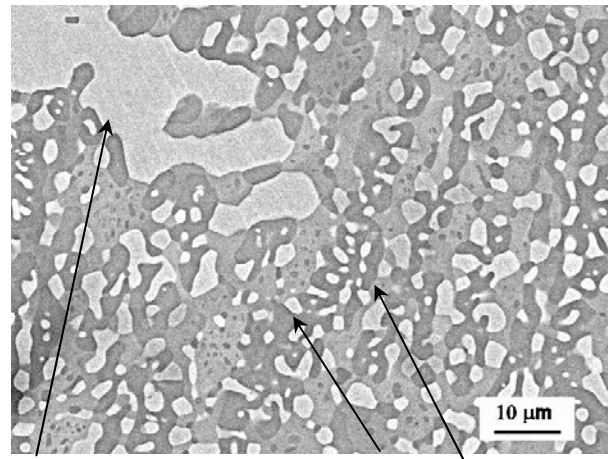
б

Рис. 9 Процентний вміст кожної фази сплаву Mo-9Si-15B
а – вздовж напрямку кристалізації; б – впоперек напрямку кристалізації



Mo_{ss}(закрита матриця) ІФ розподілені в матриці

а



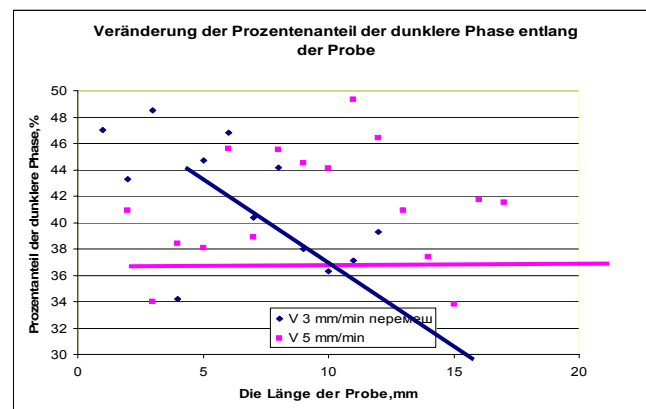
Mo_{ss}(несуцільна матриця) Mo₅SiB₂ Mo₃Si

б

Рис. 10 Мікроструктури сплавів
а – мікроструктура сплаву Mo-8,9Si-7,7B (ат.%) після швидкої кристалізації [3]; б – литий сплав Mo-12Si-8,5B (ат.%) після відпуску [8]

Встановлено, що існує тенденція зменшення вмісту темної фази по довжині зразка (рис.11), отриманого безтигельною зонною плавкою зі швидкістю вирощування 3 мм/хв. + перемішування. При цьому вміст темної фази зменшується приблизно на 10-12%. Зі швидкістю вирощування 5 мм/хв. вміст темної фази залишається стабільним по всій довжині зразка. Таке явище обумовлене розподілом компонентів на границі розплав-кристал.

Отримані циліндричні заготовки після безтигельної зонної плавки мають 6 мм в діаметрі та 100 мм в довжину. Зразки для випробувань на трьох-точковий згин вирізались прямокутного перерізу. Всі сторони плоскі (шліфування з P80, P240, P400, P600 та P1200) та відполіровані до дзеркального блиску за допомогою фетру. Після підготовки зразки поміщаються в машину Zwick/Roell 100, що обладнана спеціальною піччю з захисним газом фірми Maytec. Потім зразки поступово нагріваються до $T=871^{\circ}\text{C}$. Після досягнення заданої температури починається випробування. Зі збільшенням навантаження відбувається деформування до досягнення певного критичного кута згину, а потім на другому етапі руйнування зразка.



- а) швидкість вирощування 3 мм/хв. + перемішування,
- б) швидкість вирощування 5 мм/хв.

Рис. 11 Зміна кількості темної фази в сплаві 76Mo-9Si-15B по довжині зразка

Діаграма навантаження-деформація для досліджуваних зразків знаходиться на рисунку 12. В таблиці 2 приведені дані щодо максимальних значень міцності матеріалів.

При $T= 871^{\circ}\text{C}$ всі зразки показали низький рівень пластичної деформації. В порівнянні з іншими сплавами низька міцність Mo-9Si-8B, може пояснюватися пористістю матеріалу, яку видно, навіть, неозброєним оком. Також поверхня зразка була дуже окисленою, тому не вдалося дослідити мікроструктуру даного матеріалу у металографічним способом після механічних випробувань.

Таблиця 2. Максимальна міцність сплавів при випробуваннях на трьох-точковий згин при $T=871^{\circ}\text{C}$

Хімічний склад, ат. %			Максимальна міцність, МПа
Mo	Si	B	
89	6	5	768
86	6	8	921
83	9	8	158
76	9	15	920

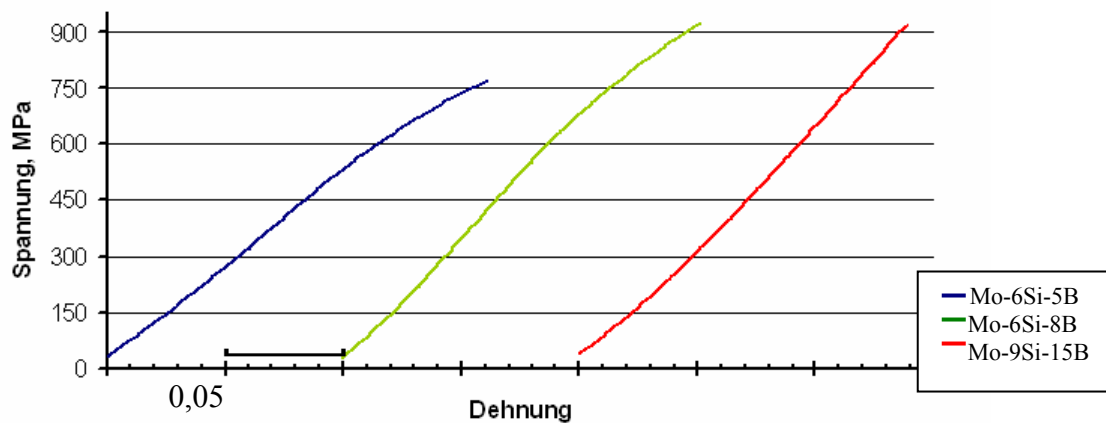


Рис. 12 Криві напруження – деформація досліджуваних сплавів при $T= 871^{\circ}\text{C}$

Фрактографічні дослідження поверхонь руйнування показано на (рис. 13), що слабкими місцями в структурі є фазові границі між Mo_{ss} та інтерметалічними фазами, в цих місцях починається поширення тріщини, що приводить до руйнування композиту.

Висновки

Таким чином в роботі вперше досліджено вплив хімічного складу та параметрів процесу спрямованої кристалізації з розплаву на структурно-геометричні характеристики фазових складових та механічні властивості сплавів системи Mo-Si-B.

Методами рентгенофазового та локального мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що у сплавах утворюються три фази: Mo_{ss} , Mo_3Si та Mo_5SiB_2 (T_2). За допомогою EDX – аналізу було визначено, що світлі фази – це Mo_{ss} , а темні – суміш інтерметалічних фаз Mo_3Si та T_2 .

По мірі збільшення кількості бору в сплаві зростає витягнутість зерен тугоплавкої складової – фази T_2 та силіциду молібдену. Вперше показано, що із розплаву сплаву Mo-9Si-15B за умови кристалізації з швидкістю 5 мм/хв. формуються кристали, структура яких представляє

собою матрицю із молібдену, леговану кремнієм та бором, армовану витягнутими волокнами фази T_2 та силіцидом молібдену.

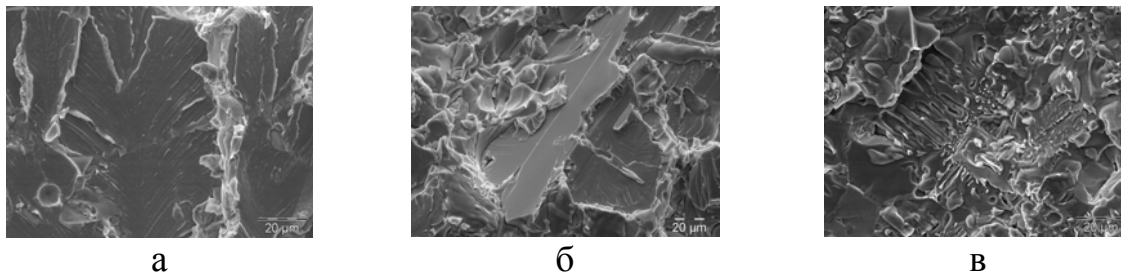


Рис. 13 REM-знімки поверхонь зламів сплавів після випробування на трьох-точковий згин при $T=871^{\circ}\text{C}$

а – сплав Mo-6Si-5B ; б – сплав Mo-6Si-8B ; в – сплав Mo-9Si-15B

Випробуваннями на трьох-точковий згин та фактографічними дослідженнями поверхонь зламів показано, що тим вищі механічні характеристики кристалів спрямовано закристалізованих сплавів, чим вищий вміст в них Si та B.

Виявлено, що найбільш слабким місцем в структурі сплавів є границі між інтерметалічними фазами та Mo_{ss} .

Література

1. Nowotny H., Kiefer R.; Benesovsky F.- Silicoboride der Übergangsmetalle Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram. Planseebericht für Pulver-metallurgie. Bd. 5. 1957. S. 86-93.
2. Berczik D.M.: Oxidation resistant Molybdenum alloy. United States Patent 5.693.156. (1997).
3. Berczik D.M., US Patent 5,595,616 (1997).
4. Mendiratta M., Parthasarathy T.A., Dimiduk D.M. , Intermetallics 10 (2002), 225–232.
5. Parthasarathy T.A., Mendiratta M., Dimiduk D.M., Acta Mater. 50 (2002), 1857–1868.
6. Bürgel R. - Handbuch der Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH Braunschweig / Wiesbaden. (1998).
7. Jackson J.E et al.- Deposition and characterization of Al-Si metallic TBC precursor on Mo-Si-B turbine materials. Int J Hydrogen Energy (2006).
8. Schneibel J.H. - High temperature strength of $\text{Mo-Mo}_3\text{Si-Mo}_5\text{SiB}_2$ Molybdenum silicides. Intermetallics. Vol. 11. 2003. S. 1-8.