

СТВОРЕННЯ ВИСОКОМІЦНОГО, ТЕРМОСТАБІЛЬНОГО СПЛАВУ З ТВЕРДОРОЗЧИННО-БОРИДНИМ ЗМІЦНЕННЯМ

Князєв С.А., к.т.н., майстер виробничого навчання,
Князєва Г.О., Ph.D, ст. викладач, Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

Анотація. У роботі представлено експериментальні результати отримання високобористого сплаву шляхом індукційної плавки. Досліджено мікроструктуру, фазовий склад, макро-, мікро- та нанотвердість, пластичність отриманого матеріалу у вихідному стані. Прослідковано зміну властивостей після високотемпературного відпалу 1100 °С в окисному середовищі протягом 8 годин.

Ключові слова: високобористий сплав, мікротвердість, нанотвердість, мікроструктура, твердий розчин, бориди, пластичність, термостабільність

CREATION OF A HIGH-STRENGTH, THERMOSTABLE ALLOY WITH SOLID-SOLUTION-BORIDE HARDENING

Abstrac. The paper presents the experimental results of obtaining a high-boron alloy by induction melting. The microstructure, phase composition, macro-, micro-, and nanohardness, plasticity of the material in the initial state were studied. Changes in properties as a result of high-temperature annealing at 1100 °C in an oxidizing environment for 8 hours are studied.

Key words: high-boron alloy, microhardness, nanohardness, microstructure, solid solution, boride, plasticity, thermal stability.

Вступ

Одним з найважливіших завдань у вивченні та створенні металів є отримання нових металів з покращеними властивостями. Як відомо, механічні властивості матеріалів суттєво залежать від їх хімічного складу та особливостей кристалоструктурного стану. Для зміни їх властивостей використовують різні механічні впливи, термічну обробку тощо, але ключовим чинником залишається вибір їхнього хімічного складу. Раніше на хімічний склад впливали лише додаванням різних металів у невеликій кількості, тобто легували їх двома-трьома компонентами. Але багатоконпонентні сплави в теорії надають вирішення багатьом проблемам і покращують властивості металів.

Аналіз публікацій

У 20 столітті завдяки швидко наростаючим потребам промисловості в різних конструкційних і функціональних металевих матеріалах безперервно створювалися нові технології і на їх основі розроблялися нові леговані сталі і сплави. Поступово збільшувалися як кількість основних легуючих елементів,

так і їх частка у загальній масі матеріалів. Деякі марки сталей і сплавів, що застосовуються, насамперед, нержавіючі, жароміцні, високоміцні, вже містили 4-5 контрольованих основних легуючих елементів масою до 30-40 %, високоміцні алюмінієві сплави – 3-4 елементи за масою до 10-15 %, латуні та бронзи – до 40 та 15 %, відповідно. В інтерметалідах, що становлять широкий клас атомно-впорядкованих з'єднань вихідних металевих елементів, навпаки, використовувалося 2-3 основних метали, що утворюють матеріал, але у великій концентрації. Вони, часто не володіючи хорошими конструкційними та технологічними характеристиками, інтерметаліди мали особливі функціональні властивості: надпровідність (Nb_3Sn , V_3Ga), магнет (Fe , Ni , Co), жаростійкість ($NiAl$, $CoAl$, $CoNiAl$), жароміцність (Ni_3Al , Ti_3Al , $TiAl$), ефекти пам'яті форми, термічно, деформаційно або магнітно - керовані ($TiNi$, Ni_2MnGa та ін.) [1-4].

Ідея багатокомпонентних сплавів полягає в тому, що п'ять і більше металевих компонентів, взятих у рівних або близьких мольних частках, можуть утворювати однофазний кристалічний сплав. Рівні кількості компонентів відрізняють багатокомпонентні сплави від традиційних сплавів, в яких один компонент є основою, інші містяться в невеликих кількостях, як легуючі добавки [5, 6]. Передбачалося, що внаслідок ефекту високої ентропії змішування і уповільнення дифузії атомів у таких багатокомпонентних металевих матеріалах і в рідкому, і в твердофазному стані будуть формуватися багатокомпонентні розчини, а тенденція до атомного впорядкування, розпаду або сегрегації – придушуватись [7-10]. В результаті будуть забезпечені умови для утворення твердорозчинних фаз та наноструктур у процесі затвердіння [10, 11].

Велика кількість робіт була спрямована на вивчення структури, фазового складу, механічних та фізичних властивостей різних литих багатокомпонентних еквиатомних сплавів, здебільшого системи $AlCrFeCoNiCu$, а також порівняння цих сплавів із традиційними та пошук їх застосувань. Так, на підставі результатів робіт [10, 12, 13], виконаних в основному методами рентгеноструктурного фазового аналізу і растрової електронної мікроскопії, можна стверджувати, що варіювання складу поблизу вихідного багатокомпонентного сплаву, зокрема, змінюючи вміст Al межах $0 \div 3$ частки або по черзі всіх інших, впливає на фазовий та хімічний склад сплаву, а також процес зростання дендритів. Причому автори вважали, що і дендрити, і міждендритні області зазнавали розпаду, який особливо виражений у сплавах при великому вмісті $Al \geq 1$ частки. При цьому передбачалося наявність спинодального розпаду в дендритах, а в міждендритних областях - евтектичної реакції з утворенням суміші фаз ГЦК та ОЦК. Цікаво, що підставою для цього послужило лише спостереження методом скануючої електронної мікроскопії перлітоподібних, модульованих пластинчастих мікроструктур та рентгенівські дані про двофазність (ГЦК+ОЦК) структур [13].

Різнорідні атоми можуть утворити твердий розчин заміщення, якщо їх розміри, валентність та електронегативність знаходяться у певних співвідношеннях. Ці співвідношення виражаються правилами Юм-Розері [14]. Ще у

1934 р. Юм-Розері, Меботт і Ченнел-Еванс висловили припущення, що це два метали можуть утворювати широку область твердих розчинів, якщо радіуси їх атомів різняться трохи більше, ніж 14%.

Поряд із розмірним фактором, Юм-Розері сформулював ще три критерії утворення твердих розчинів. Другий критерій, названий електрохімічним фактором [15], говорить, що електронегативність атомів (здатність атомів-компонентів твердого розчину притягати електрон) повинні бути близькі (рис. 1).

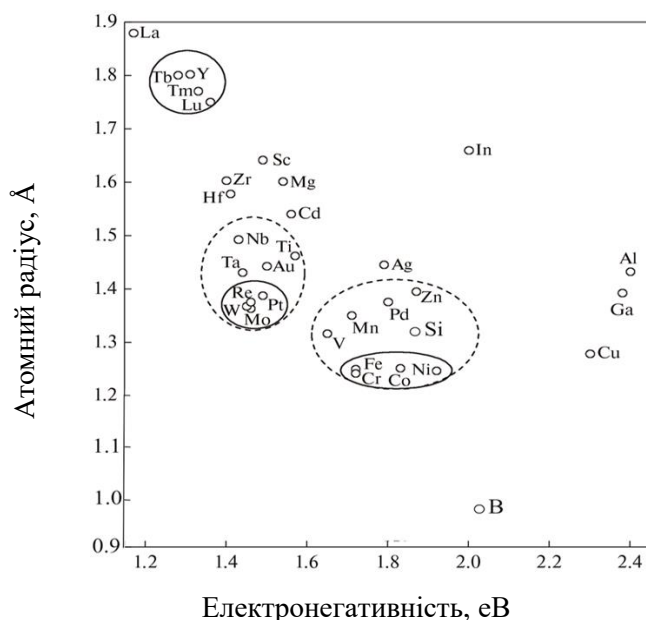


Рисунок 1 – Співвідношення атомних радіусів та електронегативностей для деяких металів. Суцільними контурами позначені групи атомів, які можуть становити основу багатокомпонентних сплавів, штриховими – близькі до них за сукупністю розмірного та електрохімічного факторів атоми

Якщо вони дуже різняться, то області твердих розчинів звужуються і переважно утворюються хімічні сполуки (у металевих системах – інтерметаліди). З цієї причини, наприклад, сильно електропозитивні лужні метали (K, Na) і електронегативні елементи (S, Se, Te) в основному не утворюють твердих розчинів у нормальних металах.

Бор знаходиться за межами овалів (рис. 1), але його можна використовувати в багатокомпонентних сплавах, так як він знаходиться по відношенню до атомних радіусів та електронегативностей ближче, ніж інші металоїди - вуглець, азот тощо. Бор вводиться до складу великої групи жароміцних високолегованих сталей і майже всіх сплавів на нікелевій основі [16]. Як і в конструкційних сталях, бор, що вводиться у вигляді мікродобавки до жароміцних сталей, розміщується в дефектних місцях кристалічної решітки твердого розчину, якими, насамперед, є граничні зони. В результаті легування бором ділянок біля меж, а також меж блоків і інших ділянок з дефектами решітки підвищується міжкристалічна міцність і сповільнюються дифузійні процеси, що

збільшує опір проковзування зерен і утворення пор при високих температурах в зістарених жароміцних сплавах на залізній і нікелевої основі, в яких спостерігається переважно зернограничний механізм деформації і руйнування при повзучості. Це визначає ефективність впливу мікролегування бором, виражену в значному підвищенні тривалої міцності, опору повзучості і втоми, істотне зростання запасу пластичності при тривалому розриві і ударній в'язкості, зниження чутливості до надрізу [17].

Бор найбільш ефективно підвищує тривалу міцність (час до руйнування) жароміцних сталей в порівнянні з такими елементами, як кальцій, рідкісноземельні елементи і цирконій. Як і в конструкційних сталях, в жароміцних є оптимальний вміст бору, відповідно його розчинності в матриці. Перевищення оптимального вмісту бору може призвести до утворення боридних фаз або легкоплавкої боридної евтектики; їх розташування на межі зерен погіршує пластичність, знижує ударну в'язкість і жароміцність сплавів. Оптимальна концентрація бору в литих сталях значно вище, ніж в деформованих, що пояснюється підвищеною кількістю дефектів в литому металі в порівнянні з деформованими; це ж відноситься до дрібнозернистих деформованих сталей [18].

Таким чином, оптимальна кількість бору у сплаві, з точки зору комплексу механічних властивостей, залежить від кількості інших елементів, що потребує подальшого вивчення.

Результати досліджень та їх обговорення

В експериментальній частині для виготовлення шихти будуть використовуватися такі складові: речовина-постачальник активних атомів бору, активатор, металева стружка. Однією з головних складових є речовина – постачальник активних атомів бору. Вона забезпечує появу атомів бору. До речовин – постачальників ставлять такі основні вимоги: високі адгезійні властивості, стійкість до вологи та окислення, невелика собівартість та бездефіцитність, низька температура дисоціації, визначена зернистість порошку.

Для здійснення плавки готувалася шихта, яка складається з хімічно чистого карбиду бору B_4C , активатору NaF та металевої стружки. Плавку здійснювали у графітовому тиглі за допомогою високочастотного генератора ВЧГ6–60/0,44. Температура плавки та часові характеристики процесу визначались за допомогою інфрачервоного пірометра під'єданого до персонального комп'ютеру, що дозволило отримати криву нагріву (рис. 2).

Один із відрізаних фрагментів зразка виділений для проведення відпалу при температурі 1100 °С протягом 8 годин з подальшим повільним охолодженням з печі. Для цього експерименту використовується електропіч СНО 7,2 /1200 з цифровим регулятором І4ПР.

Вимір макротвердості виливки показав високі характеристики матеріалу: 63 – 65,5 HRC. Після високотемпературного відпалу рівень твердості практично не змінився: 63 – 64 HRC, що говорить про високу термічну стабільність сплаву

і мінімальні структурні перетворення, навіть при тривалій дії температури 1100 °С.

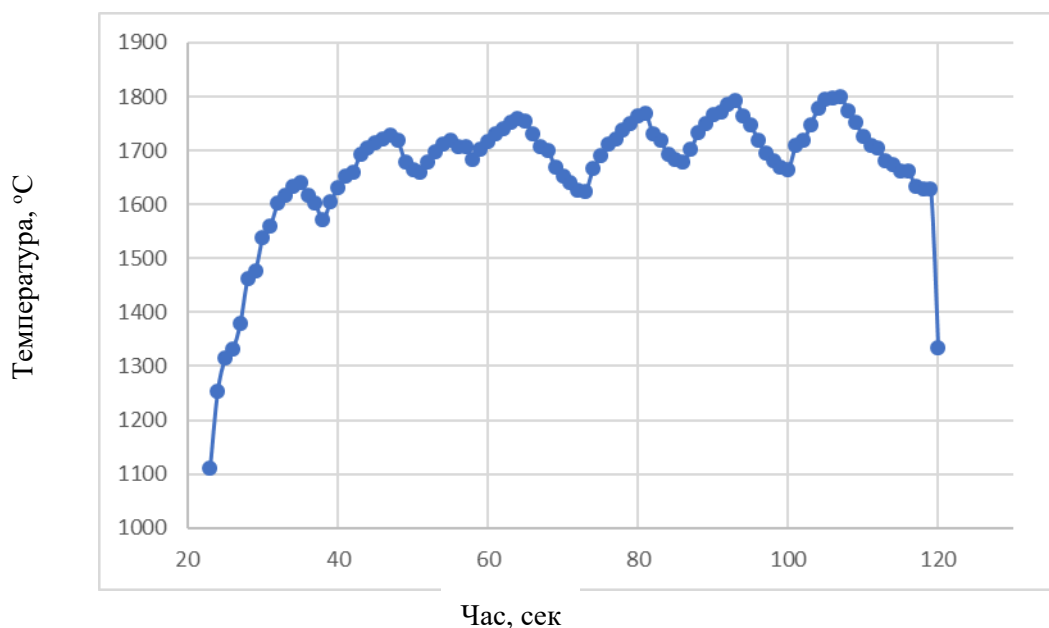


Рисунок 2 – Термічна крива плавки

Для визначення легких елементів, бору та вуглецю, в отриманих зразках використовуємо прилад SPECTRO. Результати елементного аналізу представлено у табл. 1.

Таблиця 4.1 – Елементний склад зразків, % по масі

Зразок/Елемент	C	B	Cr	Mn	Si	Ni	S	P	Fe основа
Металева складова шихти (вихідна)	0,08	-	20,1	10,3	1,7	5,1	0,053	0,05	Решта
Плавка	0,27	1,39	19,3	9,5	1,1	5,0	0,031	0,039	Решта
Після відпалу	0,25	1,37	19,3	9,3	0,9	4,9	0,031	0,037	Решта

Суттєвим недоліком плавки є збільшення вуглецю у сплаві, що дещо викривлює ідею експерименту. Джерелами додаткового вуглецю у сплаві є графітовий тигель і вуглець у карбіді бору. Також за результатами аналізу можна спостерігати рафінуючий вплив бору, що виражається у зменшенні шкідливих домішок у сплаві. Високотемпературний відпал суттєво не змінив елементний склад плавки.

Металографічний аналіз здійснювався на мікроскопі ZEISS AXIO Vert. A1, результати якого приведено на рис. 3.

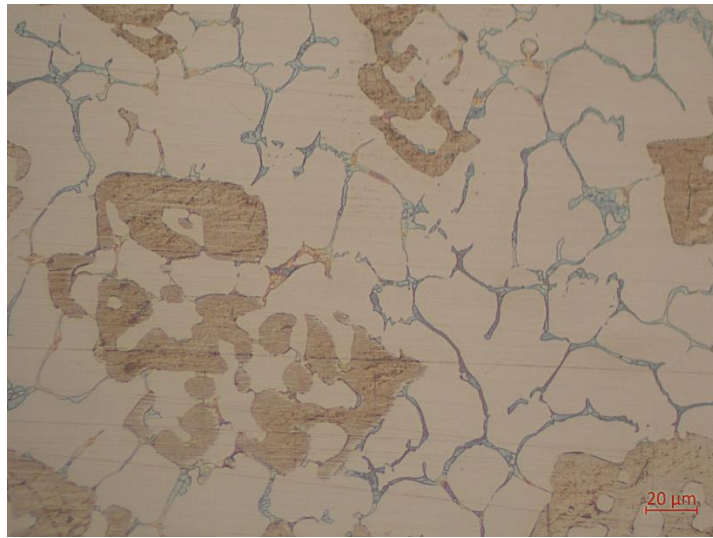


Рисунок 3 – Мікроструктура отриманого сплаву (x500)

Середній розмір кристалітів – 30 мкм. Використовуючи визначення мікротвердості (ПМТ-3, навантаження 200 г), та морфологічні ознаки (пофарбованість фаз при травленні) дозволяють попередньо ідентифікувати структурні складові. Коричневим кольором фарбуються бориди типу Me_2B (16200 МПа), у проміжках між кристалітами карбоборид цементитного типу (8100 МПа), який на окремих ділянках переходить у евтектичну структуру. Світлі кристаліти – твердий розчин з порівняно великою мікротвердістю – 5600 МПа.

Наноіндентування (здійснено на приладі НаноСкан-4D, навантаження 1000 мН) підтверджує високі значення твердості фаз, та дозволяє додатково встановити модуль пружності (рис. 4).

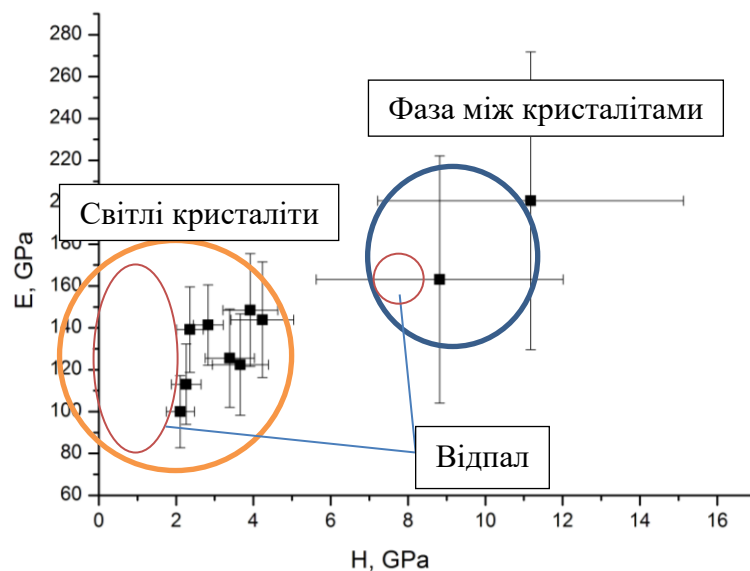


Рисунок 4 – Значення інструментальної твердості і модуля пружності фаз

Відносно високою є пластичність матеріалу. За попередніми даними, відносне видовження становить 11 – 15 % (TIRAtest 2300), що є високим показ-

ником для матеріалу з зазначеним вище рівнем твердості. Робочою гіпотезою такому поєднанню властивостей є домінування у структурі твердого розчину, з порівняно дрібними розмірами кристалітів, і придушення утворення евтектичних структур.

Цікавим є і той факт, що в результаті відпалу 1100 °С показники інструментальної твердості майже не змінюються (рис. 4), а пластичність збільшується до 17 % (за даними випробування на розклепування).

Боридна фаза у всіх випадках має твердість 12,62 ГПа і $E = 268$ ГПа.

Таким чином, можна констатувати, що пластичність у системі сплаву забезпечується саме структурою твердого розчину, який за припущенням має у складі майже всі металеві елементи. Зміцнення, високу твердість і термічну стабільність забезпечує боридна фаза. Змінюючи у складі кількість бору і, відповідно, кількість боридної фази можна керувати змінами комплексу механічних властивостей. Можна спрогнозувати, що усунення небажаної кількості вуглецю (до рівня 0,08 %) дозволить усунути карбоборид цементитного типу по границям кристалітів, що можливо збільшить пластичність і технологічність сплаву, однак це завдання подальших робіт.

Висновки

В результаті експериментальних плавок отримано сплав з бездефіцитних елементів (кількість нікелю у два рази менша, ніж у традиційних аустенітних хромо-нікелевих сплавах) з високою твердістю у вихідному стані і після відпалу, структура і фазовий склад якого забезпечує порівняно високу пластичність, що є необхідною умовою для конструкційних сплавів. Наявність боридів і твердого розчину у структурі забезпечує вказаний комплекс властивостей, а зміна кількості бору у плавці відкриває можливості до керування структурою зі зміною співвідношення міцність/пластичність у бажану сторону. Вказані структури забезпечують термічну стабільність сплаву, що дозволяє використовувати його, як жароміцний.

Література

1. Глезер, А.М. Упорядочение и деформация сплавов железа / А.М. Глезер, Б.В. Молотиллов. - М.: Металлургия, 1984. - 168 с.
2. Хачин, В.Н. Никелид титана: Структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. - М.: Наука, 1992. - 168 с.
3. Пушин, В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин. - Екатеринбург: УрО РАН, 1998. - 368 с.
4. Каблов, Е.Н. Жаропрочность никелевых сплавов / Е.Н. Каблов, Е.Р. Голубовский. - М.: Машиностроение, 1998. - 463 с.
5. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements:

Novel design concepts and outcomes // *Adv. Eng. Mater.* 2004. V. 6. № 5. P. 299–303.

6. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Mater. Sci. Eng. A* 2004. V. 375–377. P. 213–218.

7. Yeh, J.-W. High-entropy multielement alloys // J.-W. Yeh. Patent US 2002/0159914 A1.

8. Nanostructured High-Entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, C.-H. Tsau and S.-Y. Chang. // *Advanced Engineering Materials.* - 2004. – V.6, № 5. - P. 299-303.

9. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent // *Mat. Sci. Eng.* – 2004. – A 375-377. – P. 213-218.

10. Microstructure Characterization of Al_xCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements / C.-J. Tong, Y.-L. Chen, S.-K. Chen, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S. Lin, and S.-Y. Chang // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 2005. – V.36a. – P. 881-893.

11. Mechanical Performance of the Al_xCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements // C.-J. Tong, M.-R. Chen, S.-K. Chen, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-J. Lin, and S.-J. Chang // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 2005. – V.36a. – P.1263-1271.

12. Yeh, J.-W. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation / J.-W. Yeh, Y.-L. Chen, S.-J. Lin // *Materials Science Forum.* - 2007. - V.560. - P.1-9.

13. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system / C.-C. Tung, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-K. Chen, Y.-S. Huang, H.-C. Chen // *Mat. Letters.* -2007. – V.61. - P. 1-5

14. Юм-Розери В. Введение в физическое материаловедение. – М.: Металлургия, 1965. 203 с.

15. Wang Z., Huang Y., Yang Y., Wang J., Liu C.T. Atomic size effect and solid solubility of multicomponent alloys // *Scripta Mater.* 2015. V. 94 P. 28–31.

16. Масленков С.Б. Жаропрочные стали и сплавы. – Справочное издание. – М. Машиностроение – 1983. – 192 с.

17. Приданцев М.В., Жаропрочные стареющие стали и сплавы. – М. Машиностроение – 1973. – 184 с.

18. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Лаппо С. И. Борсодержающие стали и сплавы. – М. Машиностроение – 1986. – 192 с.