

УДК 620.17/18: 669. 018.4.672

ВИБІР СКЛАДУ БАГАТОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВУ СИСТЕМИ Nb–Ti–Al–X З ПІДВИЩЕНИМИ ЖАРОМІЦНІСТЮ, ЖАРОСТІЙКІСТЮ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІСТЮ

М. П. БРОДНІКОВСЬКИЙ, Т. Л. КУЗНЄЦОВА,
О. А. РОКИЦЬКА, Ю. Ю. ЗУБЕЦЬ

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Встановлено фізико-хімічні передумови створення багатокомпонентних ніобієвих сплавів системи Nb–Ti–Al–X (X – Cr, Zr, Mo, Sr) з підвищеними жароміцністю, жаростійкістю та технологічністю. Висновки ґрунтуються на взаємозв'язку фізичних властивостей елементів сплавів, ентальпії змішування, складу та діаграм стану компонентів з особливостями їх кристалізації внаслідок легування.

Ключові слова: *багатокомпонентні ніобієві сплави, високоентропійні сплави, фізико-хімічні передумови, питома жароміцність, жаростійкість, технологічність.*

Ніобієві сплави за фізико-механічними і технологічними властивостями дуже перспективні в атомній техніці, ракетобудуванні, хімічному апаратобудуванні тощо. Щоб підвищити робочі характеристики газового приводу системи управління польотом ракети-носія космічного призначення, слід розробити багатокомпонентні сплави на основі ніобію.

Використовуючи систему Nb–Ti–Al як основу, можна створювати жароміцні сплави з питомою вагою менше 7 g/cm^3 , а додатковим легуванням зменшити інтервал кристалізації (Ti, Mo, Zr), підвищити твердорозчинне (Ti, Mo, Zr) та дисперсне зміцнення (Al, Cr, Zr), а також жарокорозійні властивості (Al, Ti, Cr, Si). Багатокомпонентні сплави внаслідок підвищення ентропії змішування відкривають нові можливості для формування структури та механічних властивостей. Високоентропійні сплави (ВЕСи), що відрізняються підвищеними експлуатаційними характеристиками, розглядали як перспективні для вказаних технічних вимог. Сьогодні вивчено велику кількість різних ВЕСів, проте такі дослідження спрямовано в основному на встановлення закономірностей впливу фізичних характеристик компонентів сплавів (розміру атомів, хімічної активності, ентальпії змішування, електронної концентрації тощо) на властивості одержуваних ВЕСів.

Ці умови необхідні, але недостатні, щоб забезпечити тривкість ґратки простих ОЦК, ГЦК і ГПУ твердих розчинів [1, 2]. Тільки ВЕСи певного хімічного складу здатні формувати неупорядковані тверді розчини [3]. Інші через негативну ентальпію змішування, високі концентрації складників компонентів та швидкість кристалізації можуть призводити до виникнення різних упорядкованих систем, що відповідають структурі “близького” порядку металів і сплавів у рідкому стані за температур, близьких до температури плавлення [4]. Швидкість кристалізації, в свою чергу, залежить не тільки від швидкості охолодження розплаву, а й від теплофізичних характеристик сплавів або особливих фізичних умов впливу вібро- та ультраобробки на кристалізацію розплаву [5].

Тому спроби зберегти неупорядковані тверді розчини у високоентропійних сплавах за надвисокої швидкості охолодження не дали результатів, оскільки біль-

шість ВЕСів не технологічні, мають широкий інтервал кристалізації і особливі теплофізичні характеристики (понижену теплопровідність за підвищеної теплоємності), через що не вдається збільшити швидкість кристалізації навіть за надвисокої швидкості охолодження. Існують способи зменшити розмір кристалітів, зокрема, вібро- та ультраобробленням розплаву під час кристалізації [5], деформацією в рідинно-твердому стані, модифікаторами тощо, але фазовий склад кристалітів залишається незмінним.

Через особливості хімічного складу перспективних багатокомпонентних ніобієвих сплавів системи Nb–Ti–Al та вимоги до їх експлуатаційних характеристик встановити передумови закономірностей впливу фізичних характеристик їх компонентів на властивості розроблюваних сплавів недостатньо. Відомо, що високоентропійні сплави, володіючи поліпшеними експлуатаційними властивостями, як правило, схильні до утворення дендритних структур, розвитку дендритної ліквідації та сегрегації компонентів, пористості та кристалізаційних тріщин, що негативно впливає на якість литих передільних заготовок. Тому, розробляючи такі сплави, необхідно додатково прогнозувати особливості кристалізації та можливу неоднорідність хімічного складу кристалітів з урахуванням фізико-хімічних характеристик компонентів подвійних або потрійних діаграм стану таких систем.

Нижче досліджено фізико-хімічні передумови створення багатокомпонентних ніобієвих сплавів системи Nb–Ti–Al з підвищеними жароміцністю, жаростійкістю та технологічністю, які ґрунтуються на взаємозв'язку між атомно-фізичними властивостями їх елементів, що відповідає підходам до створення високоентропійних сплавів.

Матеріали та методика досліджень. Експериментальні зразки сплавів системи Nb–Ti–Al, легуваних Cr, Zr, Mo та Si, виплавляли в модернізованій вакуумно-дуговій плавильній установці МІФІ 9-3 в аргоні з використанням мідних ямкових тиглів діаметром 50 mm з водяним охолодженням. Для забезпечення хімічної однорідності складу заготовку переплавляли 4–5 разів, перевертаючи в тиглі. Виплавляли виливки вагою 0,1...0,2 kg з високочистого ніобію марки Nb-1, йодованого цирконію та титану, електролітичного хрому марки ЕРХ, високочистого алюмінію А00. Оскільки сплав містив легкі компоненти (хром та алюміній), виплавляли в атмосфері високочистого аргону за надмірного тиску – $(2...4) \cdot 10^4$ Pa.

Хімічний склад сплавів вивчали методом емісійного спектрального аналізу на установці ИСП-30, а гомогенність виливок з зондом від 3 до 35 μm^2 , використовуючи рентгенівський мікроаналізатор Camebax SX-50. Для металографічних досліджень структури литих, деформованих та після термічних обробок сплавів застосовували мікроскоп МІМ-7, на жаростійкість випробовували в електричній печі опору при 1000°C в атмосфері спокійного повітря з періодичним (через 2; 5; 7 та 10 h) зважуванням. Інтервали кристалізації та фазові перетворення сплавів вивчали на установці ВДТА-8МЗ (диференційно-термічний аналіз сплавів).

Результати та їх обговорення. На першому етапі досліджували експлуатаційні властивості та технологічність високоентропійного багатокомпонентного ніобієвого сплаву [3, 6], який легували для оптимізації технологічних і теплофізичних характеристик без погіршення експлуатаційних властивостей. Випробовували сплав системи (at.%) 16Al–16Cr–16Ti–16Zr–(36–32)Nb–(0–4)Si з елементами, атоми яких різнилися за розміром не більш ніж на 5% і мали зіставну електронегативність. Концентрація елементів/атом у цій системі становить 4,5, що в чистих перехідних металах і бінарних сплавах [2] призводить до створення стійкої ОЦК-ґратки з порівняно невисоким модулем пружності.

Згідно з теорією структури “близького” порядку металів та сплавів у рідкому стані за температур, близьких до температури плавлення [4], можна прогнозувати особливості кристалізації та неоднорідність хімічного складу кристалів ба-

гатокомпонентних сплавів, в тому числі і високоентропійних, користуючись подвійними або потрійними діаграмами їх стану.

Для високоентропійного сплаву системи $16\text{Al}-16\text{Cr}-16\text{Ti}-16\text{Zr}-36\text{Nb}$ значення попарної ентальпії змішування її подвійних сплавів різняться від 2 (для $\text{Ti}-\text{Nb}$) до -30 (для $\text{Al}-\text{Ti}$) та -44 kJ/mol для ($\text{Al}-\text{Zr}$), тому ймовірне утворення фаз TiAl та ZrAl . Як свідчать діаграми стану, подвійні сплави цієї системи відрізняються широкими інтервалами кристалізації: $\text{Cr}-\text{Zr}$ (260°C), $\text{Al}-\text{Zr}$ (250°C), $\text{Nb}-\text{Zr}$ (150°C), $\text{Al}-\text{Nb}$ (100°C), $\text{Zr}-\text{Si}$ (230°C), $\text{Nb}-\text{Si}$ (280°C), $\text{Ti}-\text{Si}$ (170°C). Крім того, в ній існують легкоплавкі евтектики: $\text{Al}-\text{Si}$ (577°C), $\text{Cr}-\text{Zr}$ (1332°C), $\text{Ti}-\text{Si}$ (1350°C), $\text{Ti}-\text{Cr}$ (1410°C), $\text{Al}-\text{Zr}$ (1490°C), а також безперервні тверді розчини з максимальними початковими температурами кристалізації ($\text{Ti}-\text{Nb}$ (2200°C), $\text{Nb}-\text{Zr}$ (2300°C)), що вказує на вірогідність широкого інтервалу початку та закінчення процесу, а отже, формування дендритної структури та сегрегацію окремих компонентів сплаву. Ці передумови підтвердили результати диференційно-термічного аналізу сплаву та його хімічний склад.

Під час досліджень виявили дендритні структуру (рис. 1а) і значну (до 20...30%) ліквідацію. Встановили, що рівномірність кристалізації компонентів у центрі дендритів і на периферії визначають не температури плавлення компонентів, а термодинамічні параметри їх взаємодії [4]. Важливими чинниками кристалізації є теплофізичні параметри сплавів. Тому виникають розбіжності в трактуванні впливу швидкості охолодження, яка не завжди пропорційна швидкості кристалізації, на забезпечення стійкості ґратки простих ОЦК, ГЦК і ГПУ твердих розчинів високоентропійних сплавів [6].

Через теплофізичні особливості компонентів сплавів (аномальне зниження коефіцієнта теплопровідності ніобію під час охолодження з 102 (при 240°C) до $53 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (при 20°C), порівняно низьку теплопровідність цирконію ($\lambda_T = (25...31) \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) та титану ($(24...20) \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), а також підвищену теплоємність титану ($C_p = (0,51...0,85) \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) і алюмінію ($(0,90...1,15) \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) слабшає залежність кристалізації цих сплавів від швидкості охолодження.

Диференційно-термічним аналізом виявили, що інтервал кристалізації високоентропійного сплаву системи $\text{Nb}-\text{Ti}-\text{Al}$, легованого Cr , Zr , Mo та Si , становить $\sim 300^\circ\text{C}$, що значно перевищує допустимі межі для технологічних ливарних сплавів. Широкі інтервали кристалізації обумовлюють формування дендритної структури і є причиною хімічної неоднорідності, а також сприяють утворенню мікротріщин і міжкристалічної пористості, що може негативно впливати на їх пластичні характеристики і є чинником підвищеної дефектності литих передільних заготовок.

За результатами досліджень вдалося якісно та кількісно вибрати компоненти для створення ніобієвих сплавів підвищених жароміцності, жаротривкості та технологічності. Ґрунтувалися на взаємозв'язку між фізичними властивостями елементів сплавів, ентальпією змішування, їх складом, діаграмами стану та фізико-хімічними і теплофізичними властивостями сплавів системи $\text{Nb}-\text{Ti}-\text{Al}$, легованих Cr , Zr , Mo та Si . Вибираючи легувальні композити, можна зменшити ліквідацію та створити дендрити (рис. 1b). При цьому деяку втрату міцності удосконаленого сплаву (рис. 2а) компенсує суттєве підвищення пластичності (рис. 2b). Зміцнення сплавів в області 800°C під час деформації свідчить про втрату стійкості твердого розчину з появою дефектів кристалічної структури внаслідок динамічного деформаційного старіння, коли напруга деформації зростає через стопоріння дислокацій після дисперсного виділення другої фази із твердого розчину. Жаростійкість удосконаленого сплаву 2 теж вища, ніж сплаву 1 (див. таблицю).

Таким чином, ґрутуючись на перевагах високоентропійних сплавів, розробили перспективний удосконалений сплав системи $\text{Nb}-\text{Ti}-\text{Al}$, легований Cr , Zr , Mo .

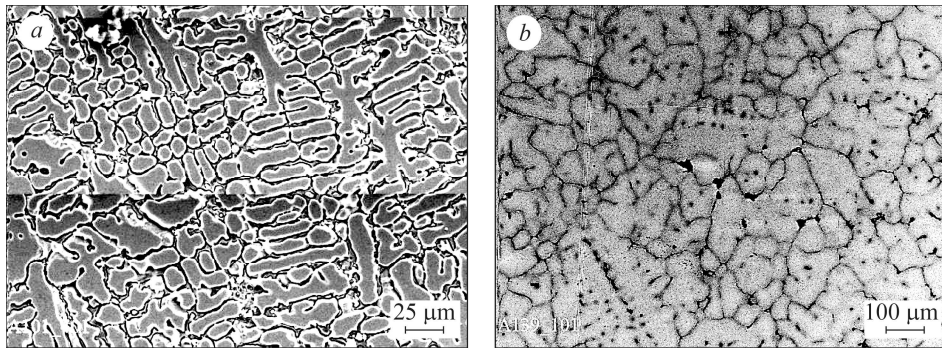


Рис. 1. Типова морфологія литої структури експериментального високоентропійного сплаву 1 (а) та удосконаленого сплаву 2 (б).

Fig. 1. Typical morphology of the structure of experimental highly entropic alloy 1 (a) and improved alloy 2 (b).

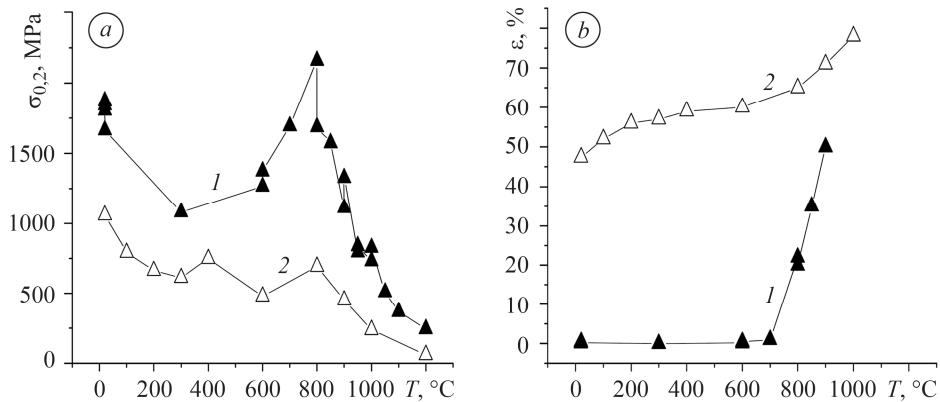


Рис. 2. Механічні властивості багатокомпонентних ніобієвих сплавів системи Al–Cr–Ti–Zr–Nb–Si: а – умовна границя плинності експериментального високоентропійного сплаву 1 та удосконаленого сплаву 2 (криві 1, 2); б – їх відносне видовження.

Fig. 2. Mechanical properties of Al–Cr–Ti–Zr–Nb–Si multicomponent niobium alloys: а – yield strength of experimental highly entropic alloy 1 and improved alloy 2 (curves 1, 2); б – their relative elongation.

Жаростійкість сплавів системи Nb–Ti–Al, легованих Cr, Zr, Mo, Si

Сплави	Питома зміна маси зразків, mg/cm ² , на базі 10 h при 1000°C
Сплав 1	2,01
Сплав 2	0,5
Ніобій	234,0

ВИСНОВКИ

Встановлено фізико-хімічні передумови створення багатокомпонентних ніобієвих сплавів системи Nb–Ti–Al підвищеної жароміцності, жаростійкості та технологічності, які ґрунтуються на взаємозв'язку між фізичними характеристиками елементів сплавів – розміром атомів, електронегативністю, ентальпією змішування, електронною концентрацією; фізико-хімічних їх особливостях, які визначають діаграмами стану подвійних або потрійних систем компонентів сплаву і характеризують можливості утворення в системах інтерметалідів, низькотемпературних евтектик, низько- або високотемпературних твердих розчинів, які збіль-

шують інтервали кристалізації, сприяють утворенню сегрегації окремих компонентів, виділенню в міждендритному проміжку низькотемпературних евтектик тощо; особливостях теплофізичних параметрів сплавів, які обумовлюють залежність швидкості кристалізації від швидкості охолодження, а також відповідають за формування нерівномірного фазового складу; технологічних особливостях сплавів, які залежать від інтервалу кристалізації та відповідають за формування та управління литою структурою.

Розроблений удосконалений сплав системи Nb–Ti–Al, легований Cr, Zr, Mo, поєднує високі міцність та пластичність, а також відповідає вимогам, встановленим замовником.

РЕЗЮМЕ. Установлены физико-химические предпосылки создания многокомпонентных ниобиевых сплавов системы Nb–Ti–Al–X (X – Cr, Zr, Mo, Sr) повышенных жаропрочности, жаростойкости и технологичности. Выводы основаны на взаимосвязи физических свойств элементов сплавов, энтальпии смешения, состава и диаграмм состояния их компонентов с особенностями их кристаллизации вследствие легирования.

Ключевые слова: *многокомпонентные ниобиевые сплавы, высокоэнтропийные сплавы, физико-химические предпосылки, удельная жаропрочность, жаростойкости, технологичность.*

SUMMARY. The physicochemical prerequisites for the creation of multi-component Nb–Ti–Al–X (X – Cr, Zr, Mo, Sr) niobium alloys with improved high temperature strength, heat resistance, and technological properties are established. Conclusion are based on the relationship between the physical properties of the alloying elements, the enthalpy of mixing, the composition of alloys, the component state diagrams with specific features of their crystallization due to alloying.

Keywords: *multicomponent niobium alloys, highly entropic alloys, physicochemical conditions, specific high temperature strength, heat resistance, technological effectiveness.*

1. Бродниковский Н. П., Кузнецова Т. Л., Крапивка Н. А. О повышении технологичности высокоэнтропийных сплавов на основе ниобия // Тез. докл. IX Междунар. конф. “Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий”. – К.: Ин-т проблем материаловедения НАНУ, 2016. – С. 85.
2. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. – К.: Наук. думка, 1975. – 316 с.
3. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе / А. Д. Погребняк, А. А. Багдасарян, И. В. Якущенко, В. М. Берсенев // Успехи химии. – 2014. – **83**, № 11. – С. 1027–1061.
4. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. – М.: Металлургия, 1968. – 212 с.
5. Измельчение структуры отливок из сплавов хрома в процессе кристаллизации за счет низко- и высокочастотных колебаний / А. Н. Ракицкий, Т. Л. Кузнецова, И. Л. Якименко, В. С. Кравченко // Процессы литья. – 2003. – № 2. – С. 81–86.
6. Влияние скорости кристаллизации на структуру, фазовый состав и твердость высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo / С. А. Фирстов, Т. Г. Роголь, Н. А. Крапивка, С. С. Понамарев, В. В. Ковыляев, Н. Д. Рудык, М. В. Карпец, А. Н. Мысливченко // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – № 10. – С. 8–15.

Одержано 12.04.2019