

Академик Н. В. АГЕЕВ, С. Г. ЕГОШИНА, М. С. МОДЕЛЬ

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ВНЕДРЕНИЯ В МОЛИБДЕНЕ

Свойства литого молибдена, его пластичность и склонность к хрупкому разрушению в значительной степени определяются количеством примесей внедрения (в основном углерода) и характером их распределения между твердыми растворами на основе молибдена и избыточными фазами (¹).

Согласно полученным в последнее время данным диффузионного метода (²), максимальная растворимость углерода в молибдене при эвтектической

температуре (2200°С) на порядок превышает величину, полученную ранее методом закалки (³). Это объясняется специфической неустойчивостью твердых растворов углерода в молибдене, из-за которой невозможна полная закалка. Тем не менее, путем точного измерения периода кристаллической решетки было установлено, что в выплавленном различными методами литом молибдене твердые растворы примесей внедрения закаливаются в заметной степени, зависящей от чистоты материала и скорости охлаждения (⁴). Максимальное различие по содержанию примесей внедрения в твердом растворе было установлено для больших пятикилограммовых слитков молибдена, выплавленных электроннолучевым методом ($a = 3,1463 \text{ \AA}$), и быстроохлажденных 15-граммовых слитков ($a = 3,1475 \text{ \AA}$), полученных по методу бестигельной плавки (⁵). В обоих случаях исходным материалом служил металлокерамический молибден, содержащий углерода 0,01, кислорода и азота по 0,005 вес. %.

Из-за ничтожной растворимости примесей внедрения в молибдене при низкой температуре их закаленные твердые растворы неравновесны и исследование их устойчивости представляет интерес, поскольку хорошо известно, что процесс распада непосредственно связан с изменением свойств молибденовых сплавов.

Для изучения устойчивости твердых растворов примесей внедрения в настоящей работе использовались образцы литого молибдена с наибольшей величиной периода кристаллической решетки, полученные в рабо-

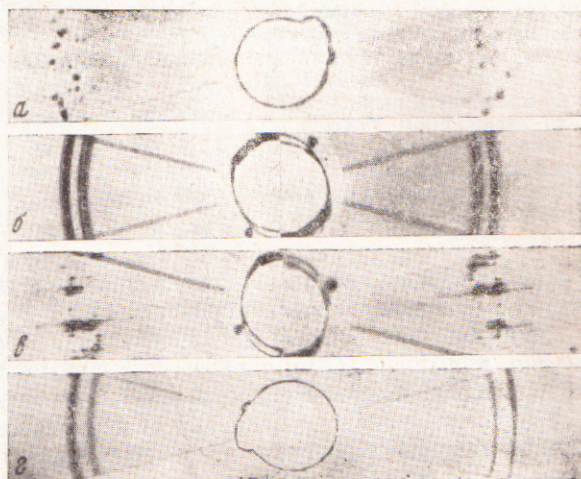


Рис. 1. Рентгенограмма крупнокристаллического образца молибдена, снятого в камере обратной съемки с качанием и без качания плоского образца: *a* — образец и кассета неподвижны, *b* — образец неподвижен, кассета вращается, *v* — качание образца при неподвижной кассете, *z* — качание образца при одновременном вращении кассеты (фиксировался рефлекс 321 в никелевом излучении, угол скольжения $\theta = 79^\circ$)

те (4), и образцы промышленного сплава марки ЦМ-1, содержащего 0,014% углерода, которые подвергались термобработке в литом и деформированном состоянии.

Для точного определения изменения периода кристаллической решетки использовалась рентгеновская камера обратной съемки с качанием плоского образца (6). Это давало возможность получать рефлексы правильной формы для крупнокристаллических образцов и обеспечивало точность измерения порядка 0,003% (ошибка отдельного измерения Δa составляла величину $\pm 0,0001 - 0,00015$ Å).

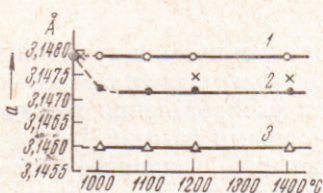


Рис. 2. Зависимость периода кристаллической решетки молибдена в литом и деформированном состоянии от температуры отжига: 1 — образец литого молибдена, выплавленного во взвешенном состоянии; 2 — тот же образец, деформированный напильковой; 3 — молибден электроннолучевой плавки; 4 — сплав ЦМ-1

порошках приостанавливается и не проходит до конца даже под действием длительных отжигов при температуре 1400—1600°.

Известно, что добавки металлов IV — A-группы — титана, циркония и гафния, повышая максимальную растворимость углерода в молибдене (7), или, согласно последним данным (8), увеличивая устойчивость твердых растворов внедрения при закалке от эвтектической температуры, интенсифицируют процесс распада при более низких температурах, одновременно изменяя его характер. Вместо крупных включений Mo_2C по границам зерен выделяются мелкодисперсные карбиды типа MeC по всему объему, что приводит к более равномерному распределению углерода в сплаве (9) и, как следствие, улучшению его механических свойств и повышению жаропрочных характеристик (10).

Представлялось интересным выяснить, сопровождается ли распад в присутствии металлов IV — A-группы более полным извлечением углерода из твердого раствора или же в карбиды типа MeC связывается лишь избыточный углерод, который в отсутствие этих металлов входил в состав Mo_2C . До некоторой степени выяснению этого вопроса могло способствовать точное измерение периода кристаллической решетки разбавленных твердых растворов титана и циркония в молибдене, содержащем углерод.

Сплавы $Mo - Ti$ и $Mo - Zr$ выплавлялись электроннолучевым методом и во взвешенном состоянии в магнитном поле в атмосфере очищенного аргона (5) из молибдена с содержанием примесей, указанным выше, и иодидных титана и циркония. Составы сплавов по данным химического анализа приведены в табл. 1. При микроструктурном исследовании полученных сплавов (1350X) следы распада обнаружены не были, отмечено лишь измельчение зерна, возрастающее с увеличением содержания титана и, особенно, циркония в твердом растворе.

На рис. 3А приведены результаты измерения периодом кристаллической решетки микротвердости литых сплавов $Mo - Ti$. Поверхность шлифов перед измерением подвергалась глубокому электролитическому трав-

крупнокристаллического образца молибдена, полученная без качания и с качанием плоского образца в камере обратной съемки (фиксировался рефлекс 321 в никелевом излучении, угол скольжения $\theta = 79^\circ$).

Результаты измерения периода кристаллической решетки литых образцов и образцов, деформированных напильковой и отожженных при различной температуре в вакууме, представлены на рис. 2.

Из приведенных данных следует, что в литом молибдене закаленные твердые растворы примесей внедрения, распад которых не прошел в области подсолидусных температур, весьма устойчивы. В деформированном напильковой молибдене распад отмечен лишь на первой стадии отжига, в период существования деформационных дефектов. После снятия наклепа при отжиге процесс распада в

лению в растворе 95 мл $H_2SO_4 + 5$ мл метилового спирта. Для расчета величины микротвердости результаты 60 измерений обрабатывались по методу ⁽¹¹⁾, учитывающему частоту отклонений результатов отдельных измерений для каждого сплава от среднего значения. Видно, что растворение малых добавок титана сопровождается слабым монотонным ростом микротвердости, а период кристаллической решетки не меняется, что согласуется с данными работы ⁽¹²⁾, в которой рост периода в сплавах Mo — Ti отмечается лишь при растворении 20% титана.

Согласно данным работы ⁽¹³⁾, растворение 0,2 ат. % углерода увеличивает период кристаллической решетки молибдена на величину порядка 0,0012 Å, так что извлечение углерода из твердого раствора при растворении титана должно было бы вызвать заметное уменьшение периода, откло-

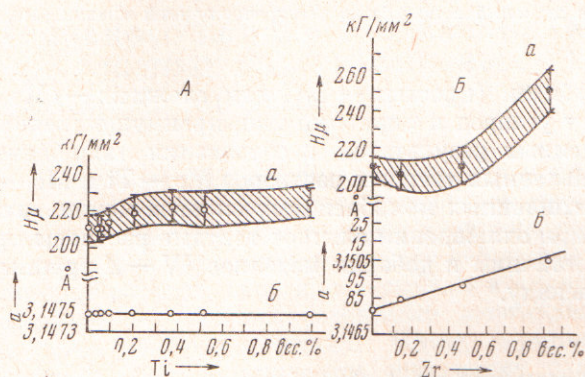


Рис. 3. Зависимость микротвердости (а) и периодов кристаллической решетки (б) сплавов Mo — Ti (А) и Mo — Zr (Б) от состава

нение вниз от прямой $a = f(\%Ti)$ на рис. 3А, б. Отсутствие такого отклонения и монотонный рост микротвердости указывают на то, что растворение титана в молибдене не приводит к распаду твердых растворов примесей внедрения в литом состоянии.

Из рассмотрения рис. 3Б, на котором представлены результаты измерения микротвердости и периода кристаллической решетки литых сплавов Mo — Zr, следует, что значения периодов для твердых растворов Mo — Zr, хорошо согласующиеся с данными работы ⁽¹⁴⁾, лежат на прямой. При этом растворение 0,1 ат. % циркония приводит к увеличению периода решетки молибдена на 0,0003 Å. Такое же увеличение периода решетки молибдена происходит от растворения 0,05 ат. % (0,005 вес. %) углерода, так что в случае извлечения цирконием растворенного углерода из твердого раствора для сплавов Mo — Zr также следовало бы ожидать отклонения значения периода кристаллической решетки от аддитивной прямой в сторону уменьшения, которое в действительности не наблюдается.

Тем не менее, в случае сплавов Mo — Zr распад частично идет, поскольку рост периода кристаллической решетки не сопровождается увеличением микротвердости (она даже несколько падает в области самых малых добавок циркония).

Следует отметить, что даже в случае образования сложных карбидов типа (Mo, Me)C эффект выведения углерода малыми добавками титана и циркония (0,1 — 0,5 ат. %) должен быть заметен.

При исследовании сплава системы Mo — C — Zr с большим содержанием углерода (0,5 ат. % C; 0,5 ат. % Zr — промышленный сплав ЦМ-5), состаренного по оптимальному режиму — 1600°С, 3 часа ⁽¹⁵⁾, было установлено, что и после старения период кристаллической решетки остается большим — 3,1490 Å. Это свидетельствует о сохранении в твердом растворе значительных количеств легирующих добавок. В зависимости от состава выде-

Содержание легирующих элементов (%) в выплавленных сплавах

Легирующий элемент	Сплавы системы Mo — Zr, выплавленные электронно-лучевым методом					Легирующий элемент	Сплавы системы Mo — Ti, выплавленные по методу бестигельной плавки									
	№№ сплавов						№№ сплавов									
	Mo*	2	3	4	5		1	2	3	5	6	7	8	9	10	
Zr	—	0,14	0,47	0,94	0,312	Ti	0,045	0,045	0,09	0,20	0,37	0,51	0,99	1,60	—	

* Содержание примесей в молибдене электроннолучевой плавки (вес. %): С 0,012; О 0,005; N 0,007; H 0,0001.

лившихся карбидов (простых — ZrC или сложных — (Mo, Zr)C), растворенными будут углерод и цирконий или, преимущественно, цирконий.

Из приведенных результатов исследования молибдена, содержащего углерод, разбавленных твердых растворов Mo — Ti и Mo — Zr, а также некоторых промышленных молибденовых сплавов можно заключить, что нераспавшиеся при охлаждении слитков твердые растворы примесей внедрения весьма устойчивы и добавки металлов IV — А-группы не приводят к их полному распаду.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 VIII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. T. Hahn, A. Gilbert, R. J. Jaffee, Proc. Chicago Refractory Metals Symposium, N. Y., 1962. ² P. S. Rudman, Trans. Met. Soc. AIME, 239, 1949 (1967). ³ W. E. Few, G. K. Manning, J. Met., 4, № 3, 271 (1952). ⁴ Н. В. Агеев, М. С. Модель, Свойства и применение жаропрочных сплавов, Сборн., «Наука», 1966. ⁵ Н. В. Агеев, А. А. Фогель и др., ЖПХ, 33, 332 (1960). ⁶ М. С. Модель, Сборн. Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем, «Наука», 1969. ⁷ А. М. Захаров, Е. М. Савицкий, ДАН, 177, № 6, 1397 (1967). ⁸ N. E. Ryan, J. W. Martin, J. Less — Comm. Met., 17, № 4 (1969). ⁹ W. H. Chang, Trans. ASM, 57, 527 (1964). ¹⁰ Н. Н. Моргунова, Металловедение и термич. обработка металлов, № 12 (1966). ¹¹ А. К. Митропольский, Техника статистических вычислений, 1961. ¹² M. Hansen, E. L. Kamen et al., J. Metals, 3, 884 (1951). ¹³ R. Speiser, J. W. Spretnak et al., J. Met., 4, № 3, 275 (1952). ¹⁴ E. Pipitz, R. Kieffer, Zs. Metallkunde, 46, 187 (1955). ¹⁵ Н. Н. Моргунова, Металловедение и термическая обработка металлов, № 1 (1968).