

Член-корреспондент АН СССР Е. М. САВИЦКИЙ,  
Г. С. БУРХАНОВ, Н. Н. РАСКАТОВ, Т. В. ТЕТЮЕВА

### ЭФФЕКТЫ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

Многие детали машин и приборов, как известно, в процессе работы подвергаются термоциклическому воздействию и с течением времени испытывают разрушение в результате необратимых структурных изменений. «Термическая усталость» изучалась в основном на легкоплавких металлах, сталях и радиоактивных материалах (<sup>1</sup>). Применительно к тугоплавким металлам и сплавам, особенно в монокристаллическом состоянии, этот вопрос почти не исследован. Поэтому представляло интерес изучить влияние термоциклирования на стабильность структуры монокристаллов вольфрама и молибдена. Особое внимание при этом уделялось поведению в процессе термоциклирования углерода, который является по отношению к вольфраму и молибдену наиболее вредной, оказывающей на них охрупчивающее действие, примесью (<sup>2</sup>).

Монокристаллы вольфрама, молибдена, полученные электронно-лучевой зонной плавкой, содержали следующие примеси внедрения (вес. %): углерод 0,01—0,02, кислород 0,001, азот 0,001, водород 0,0001.

Все образцы подвергались высокотемпературному термоциклированию в атмосфере гелия. Монокристаллы вольфрама циклировались в температурном интервале 2500—1000°С при скорости нагрева и охлаждения 1200—1500 град/мин; молибдена 1600—400° (скорость нагрева и охлаждения — 600—700 град/мин). Ниже рассматриваются эффекты термоциклирования монокристаллов вольфрама и молибдена.

1. Термоциклирование вольфрама и молибдена сопровождается значительным обезуглероживанием и измельчением карбидных включений. Наибольшая скорость обезуглероживания была замечена на первых стадиях термоциклирования, в дальнейшем этот процесс замедлялся (рис. 1). Примерно после 150 термоциклов содержание углерода в монокристаллическом молибдене уменьшалось с 0,01 до 0,005 вес. %, а в монокристаллическом вольфраме — с 0,02 до 0,002 вес. %. Для более детального изучения поведения углерода были приготовлены монокристаллы молибдена с повышенным содержанием углерода (0,55 вес. %). На нетравленных шлифах таких монокристаллов наблюдались крупные (первичные) включения карбида молибдена Mo<sub>2</sub>C, а также большое количество мелких (вторичных) карбидов, выделившихся из твердой фазы. При термоциклировании наряду с обезуглероживанием происходило дробление карбидной фазы (рис. 2). Как известно, растворимость углерода в молибдене и вольфраме при комнатной температуре практически отсутствует и составляет соответственно 10<sup>-23</sup> и 10<sup>-22</sup>% (<sup>3</sup>). Поэтому даже наиболее чистые монокристаллы вольфрама и молибдена содержат некоторое количество включений карбидной фазы. Обезуглероживание и дробление карбидной фазы в процессе термоциклирования молибдена и вольфрама, по-видимому, можно объяснить следующими причинами: при нагреве до температур, близких к эвтектической (2270° в системе молибден — углерод и 2725° в системе вольфрам — углерод), происходит частичное растворение карбидов в этих металлах и образуется пересыщенный твердый раствор с избыточной концентрацией атомов углерода. При последующем резком охлаждении наблюдается обрат-

ное выделение некоторого количества карбидов из твердого раствора, но уже в более дисперсной форме (рис. 2б).

Большая часть вновь выделившихся при охлаждении карбидов располагается на субграницах, что, по-видимому, связано с диффузией углерода к субграницам. В дальнейшем происходит диффузия углерода по субграницам к поверхности образца, где он взаимодействует с кислородом или водородом окружающей среды и испаряется в виде двуоксида углерода или метана<sup>(4)</sup>, что подтверждено результатами масс-спектрометрического анализа. По-видимому, может происходить взаимодействие и с кислородом, находящимся в образце. Включения карбидов служат местами скопления дислокаций. Поэтому с обезуглероживанием в процессе термоциклирования монокристаллов молибдена и вольфрама неразрывно связано и уменьшение плотности дислокаций вследствие их закрепления примесями и аннигиляции с имеющимися дислокациями противоположных знаков. Одновременно наблюдается некоторое уменьшение угловой разориентировки блоков.

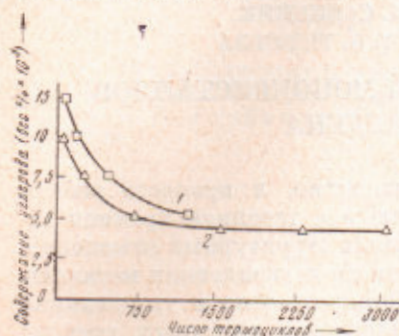


Рис. 1. Влияние продолжительности термоциклической обработки на содержание углерода в монокристаллах вольфрама (1) и молибдена (2)

вольфрама источники дислокаций имеют форму замкнутой петли, внешне напоминающую источник Франка — Рида<sup>(5)</sup>.

Интенсивность протекания указанных процессов кроме природы материала определяется содержанием примесей внедрения и легирующих добавок, температурным режимом и атмосферой термоциклирования. В металлическом молибдене на первых стадиях термоциклирования наблюдалось уменьшение плотности дислокаций, размытие субграниц и увеличение размеров субзерен (рис. 3а, б). После 150 термоциклов плотность дислокаций снижалась с  $2 \cdot 10^5$  см<sup>-2</sup> до  $5 \cdot 10^5$  см<sup>-2</sup>, размеры субзерен увеличивались с 0,07 до 1,4 мкм, а угол разориентировки субзерен уменьшался с 30' до 10'. В дальнейшем, когда процесс обезуглероживания замедлялся, преимущественное развитие получал процесс размножения и движения дислокаций<sup>(6)</sup>.

В монокристаллических вольфрамовых образцах, характеризовавшихся повышенным по сравнению с молибденом содержанием углерода (0,02 вес. % против 0,01 % у молибдена), а также подвергшихся более жесткому режиму термоциклирования, увеличение плотности дислокаций начинается после первых же термоциклов. Действующие при циклической термообработке напряжения приводят к образованию скоплений дислокаций в виде полос или клубков<sup>(7)</sup>. Плотность дислокаций в таких скоплениях составляет  $10^{12}$ — $10^{13}$  см<sup>-2</sup>, т. е. как в сильно деформированном кристалле. Одновременно происходит увеличение угловой разориентировки субзерен за счет стока к ним образовавшихся дислокаций.

3. Наряду с образованием скоплений дислокаций на примесях протекает процесс полигонизации, т. е. формирование новых субграниц путем выстраивания в стенку дислокаций одного знака (рис. 3в).

У монокристаллов вольфрама процесс дробления блочной структуры вследствие образования новых субграниц начинался после первых же термоциклов (как и увеличение плотности дислокаций) и проходил более интенсивно, чем у монокристаллов молибдена. С увеличением продолжительности термоциклирования дробление субзерен замедляется, а их угловая разориентировка за счет стока вновь образующихся дислокаций к субгра-

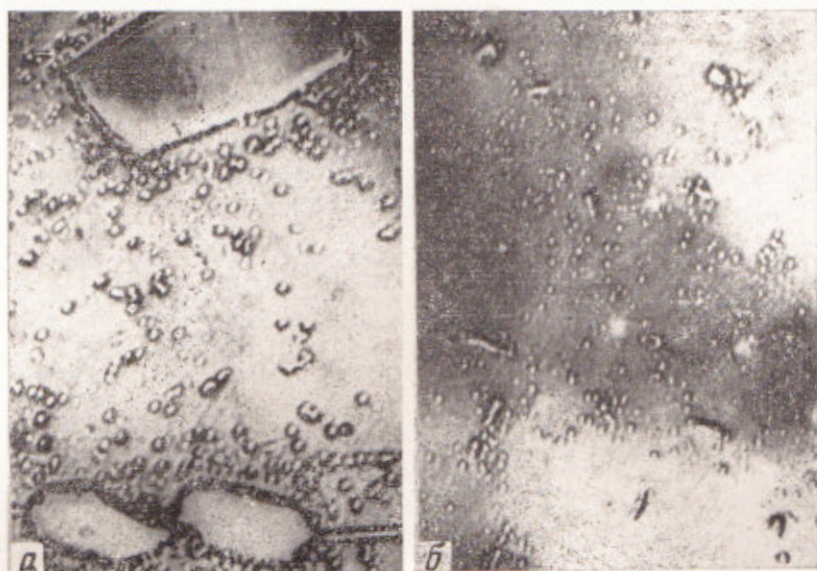


Рис. 2. Дробление карбидной фазы при термоциклировании монокристалла молибдена (0,55 вес. % углерода), 1000 $\times$ . *а* — исходное состояние, *б* — после 150 термоциклов

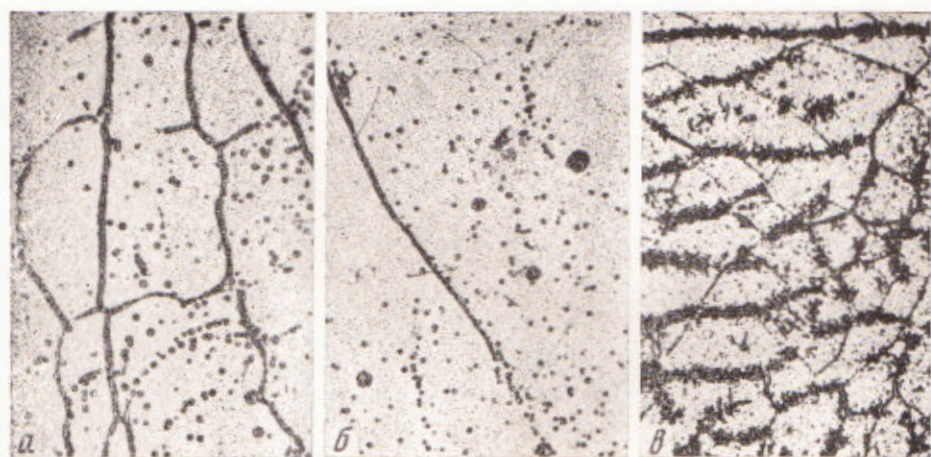


Рис. 3. Влияние продолжительности термоциклирования на тонкую структуру монокристаллов молибдена, 100 $\times$ . *а* — исходное состояние, *б* — после 150 термоциклов, *в* — после 3000 термоциклов

ницам продолжает увеличиваться. В монокристаллическом вольфраме после 100-часовой обработки она достигла нескольких градусов.

На образовавшихся границах зерен концентрируются неметаллические примеси: карбиды, оксикарбиды и т. д., на которых скапливаются дислокации. Вблизи таких скоплений возникают значительные напряжения, приводящие к появлению микротрещин. Происходит выкрашивание отдельных зерен и разрушение образца.

Снижение содержания углерода в исходных образцах вызывает резкое возрастание стабильности структуры монокристаллов вольфрама и молибдена при термоциклировании. Так, например, монокристалл вольфрама с содержанием углерода 0,02 вес. % после 3000 циклов (температурный интервал 20—1800°) в вакууме превращался в поликристалл и испытывал хрупкое разрушение. Предварительный отжиг этого же монокристалла в вакууме или инертной атмосфере, содержащей следы кислорода, приводил к снижению содержания углерода до 0,001% и соответственно резко повышал стабильность к термоциклическим воздействиям (6). Металлографический анализ монокристаллов вольфрама после отжига в вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст. в течение 100 час. при 2000° С показал резкое уменьшение количества карбидной фазы. Структура предварительно отожженных образцов после 30 000 термоциклов оставалась практически неизменной.

4. Структурные изменения, возникающие при термоциклировании монокристаллов вольфрама и молибдена, оказывают сильное влияние на их физико-механические свойства (рис. 4). На первых стадиях термоциклирования, когда эффективно происходит обезуглероживание образцов и связанное с этим уменьшение плотности дислокаций, наблюдается некоторое уменьшение удельного электросопротивления и микротвердости, а также заметный рост пластичности (рис. 4). По мере уменьшения скорости обезуглероживания преобладающее развитие получает процесс размножения и движения дислокаций, приводящий к возрастанию средней плотности дислокаций (рис. 4а). Росту средней плотности дислокаций соответствует увеличение удельного электросопротивления и микротвердости (рис. 4б); пластичность практически не изменяется. Для монокристаллов молибдена при заданном режиме термоциклирования максимальные значения удельного электросопротивления и микротвердости достигались после 750 циклов. Дислокации в таком моно-

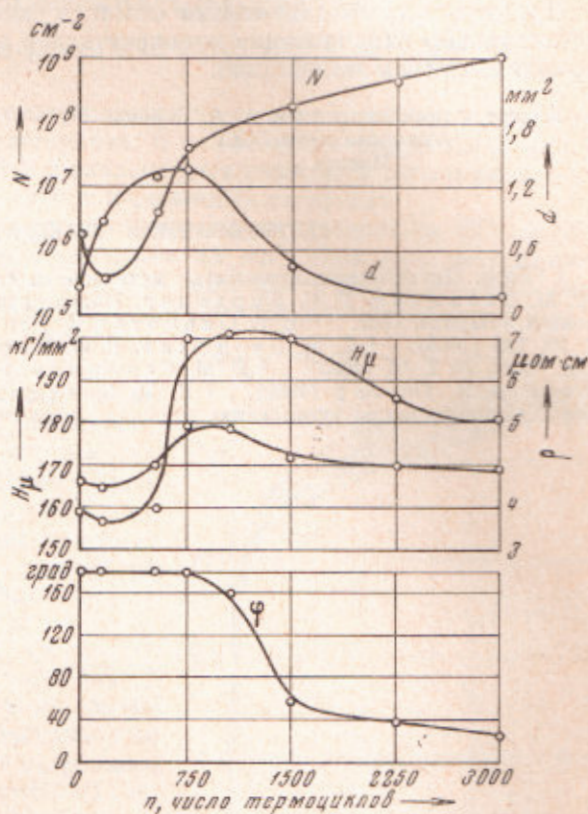


Рис. 4. Влияние продолжительности термоциклирования на изменение средней плотности дислокаций  $N$ , величину субзерен  $d$ , микротвердость  $H_{\mu}$ , удельное электросопротивление  $\rho$  и угла изгиба при 20° С  $\phi$

кристалле равномерно распределены по образцу (средняя плотность дислокаций  $6 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ ). При дальнейшем термоциклировании идет процесс полигонизации путем выстраивания в субграницы дислокаций одного знака, что вызывает релаксацию внутренних напряжений и некоторое уменьшение микротвердости и удельного электросопротивления (рис. 4а, б). Одновременно процесс размножения и движения дислокаций приводит к образованию скоплений на карбидах, что вызывает большие внутренние напряжения в локальных объемах и появление микротрещин. Этому моменту соответствует резкое падение пластичности и охрупчивание образца в неотожженном состоянии (рис. 4в).

Предварительный длительный отжиг в инертном газе или вакууме предотвращает охрупчивание монокристаллов вольфрама и молибдена при термоциклическом воздействии.

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

Поступило  
5 VIII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Сборн. Циклическая прочность металлов и сплавов, Изд. АН СССР, 1962.  
<sup>2</sup> Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Металловедение тугоплавких металлов и сплавов, «Наука», 1967. <sup>3</sup> L. E. Gebhardt, E. Fromm, U. Roy, Zs. Metallkunde, 57, 10, 733 (1966). <sup>4</sup> Е. М. Савицкий, Г. Л. Царев, Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. наук, № 2, 84 (1965). <sup>5</sup> Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Н. Н. Раскатов, ДАН, 179, № 1 (1968). <sup>6</sup> Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов и др., Сборн. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, «Наука», 1969.