

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

ЭФФЕКТЫ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

Ранее нами были установлены следующие процессы, протекающие при высокотемпературном термоциклировании монокристаллов вольфрама и молибдена (^{1, 2}): 1) обезуглероживание образцов, измельчение карбидных включений и уменьшение средней плотности дислокаций; 2) размножение и движение дислокаций под действием термических напряжений; образование скоплений дислокаций на примесях и увеличение угловой разориентировки блоков; 3) полигонизация, т. е. формирование новых субграниц за счет выстраивания в стенки дислокаций одного знака; 4) своеобразное изменение физико-механических свойств термоциклируемых образцов. Легирование монокристаллов вольфрама и молибдена может ускорить или замедлить перечисленные выше процессы, а также вызывать дополнительные эффекты при термоциклировании.

Действие легирующих добавок на стабильность структуры монокристаллов вольфрама и молибдена определяется главным образом особенностями их физико-химического взаимодействия с этими металлами и примесями, находящимися в них (прежде всего, углеродом). Было замечено, что элементы, снижающие растворимость углерода в молибдене и вольфраме при высоких температурах и увеличивающие тем самым количество включений карбидной фазы, например тантал и ниобий, понижают стабильность структуры образцов при термоциклировании. Процессы дробления



Рис. 1. Измельчение субструктуры монокристалла сплава молибден + 40 вес. % Nb при термоциклировании (рентгеновская топография): а — исходное состояние, угол разориентировки блоков 5 мин.; б — после 20 термоциклов, угол разориентировки блоков 18 мин

субзерен, увеличения их угловой разориентировки и плотности дислокаций интенсифицируются при легировании вольфрама и молибдена танталом или ниобием. Так, термоциклирование монокристаллов сплавов Mo + 40% Nb в атмосфере гелия в интервале 1600—400° (20 термоциклов) вызвало уменьшение размеров блоков в монокристалле примерно в 10 раз и увеличение угловой разориентировки блоков примерно с 60 до 180 мин. (рис. 1).

Иное влияние оказывает рений, который резко увеличивает растворимость углерода в вольфраме и молибдене в твердом состоянии. Стабиль-

ность структуры монокристаллов вольфрама и молибдена при термоциклическом воздействии возрастает по мере легирования их рением. Уже в сплаве $\text{Mo} + 5 \text{ вес. \% Re}$ интенсивность возрастания средней плотности дислокаций и угловой разориентировки блоков при термоциклировании резко уменьшается. Одновременно уменьшается количество дислокационных скоплений на карбидах. В системе молибден — рений максимальной стабильностью обладает сплав, близкий к пределу насыщения твердого раствора (40 вес. \% Re) (рис. 2). Средняя плотность дислокаций, размер



Рис. 2. Субструктура монокристаллов: *a* — молибдена. Его сплавов: *b* — 5 и *c* — 40% Re после 3000 термоциклов. 100×



Рис. 3. Раздвойнивание монокристалла сплава $\text{Mo} 40 \text{ вес. \% Re}$ при термоциклировании: *a* — исходный образец, *b* — после 4 термоциклов в интервале $1600-400^\circ$. 200×

субзерен, угол их разориентировки в этом сплаве практически не изменяются после 3000 термоциклов в интервале $1600-400^\circ$ в атмосфере гелия. Монокристалл сплава $\text{W} + 1 \text{ вес. \% Re}$ выдержал без разрушения термоциклирование в вакууме в интервале $2500-1000^\circ$ в течение 3000 час. (3).

Повышение стабильности структуры при легировании монокристаллов молибдена и вольфрама рением сопровождается ростом стабильности физико-механических свойств, которая для сплавов молибден — рений достигает максимального значения при 40 вес. \% Re (рис. 4*a* — *e*). Удельное электросопротивление и твердость сплава $\text{Mo} + 40 \text{ \% Re}$ практически не изменяются после 3000 термоциклов (рис. 4*a*, *b*). Электросопротивление и твердость монокристаллического молибдена и сплава с 5% Re изменяются сложным образом. До 750 термоциклов они возрастают, проходят через максимум и затем монотонно уменьшаются с продолжительностью термоциклирования. Пластичность сплава $\text{Mo} + 40 \text{ \% Re}$, определяющаяся по углу изгиба до разрушения образца при -196°C , также остается постоянной и высокой (рис. 4*e*), в то время как у исходного монокристаллического молибдена при тех же условиях термоциклирования она резко снижа-

ется. Угол изгиба монокристалла молибдена после термоциклирования уменьшается примерно в 15 раз (со 150 до 10°).

Повышение стабильности структуры и свойств молибдена и вольфрама при легировании их рением можно объяснить действием следующих двух основных факторов, которые в конечном итоге определяются особенностями электронного строения этих сплавов.

1. Легирование вольфрама и молибдена рением сказывается на особенностях протекания процесса полигонизации при термоциклировании этих

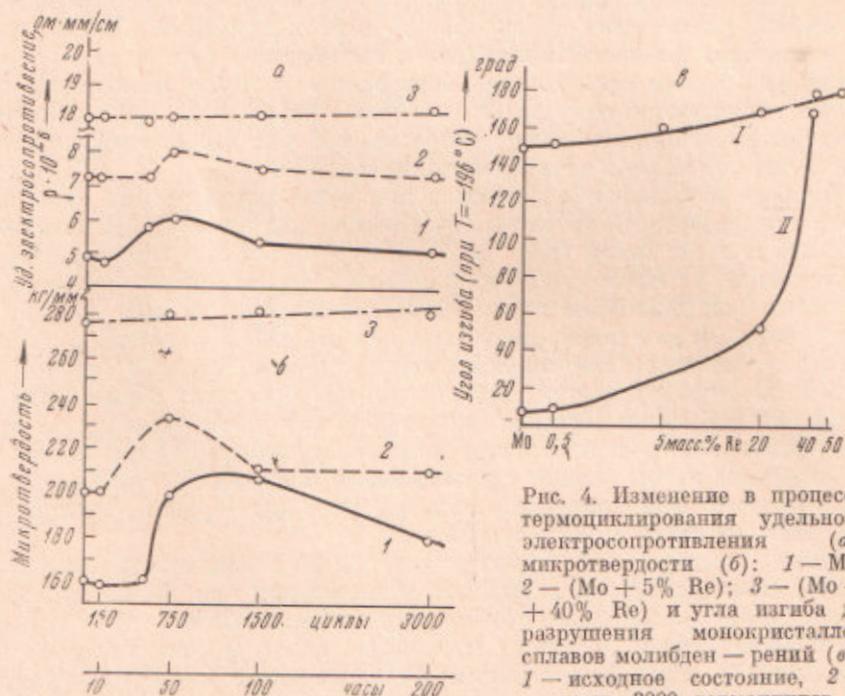


Рис. 4. Изменение в процессе термоциклирования удельного электросопротивления (а), микротвердости (б): 1 — Мо; 2 — (Мо + 5% Re); 3 — (Мо + 40% Re) и угла изгиба до разрушения монокристаллов сплавов молибден — рений (в): 1 — исходное состояние, 2 — после 3000 термоциклов

металлов. Эти особенности заключаются в повышении устойчивости субграниц. Если в монокристалле молибдена старые субграницы почти полностью исчезают после 750 термоциклов и в процессе дальнейшей обработки начинают формироваться новые, то в сплаве Мо + 5 вес. % Re полного размытия субграниц не наблюдается, а новые субграницы формируются внутри старых. В сплаве Мо + 40 вес. % Re при данных условиях термоциклирования процесс полигонизации полностью подавлен. Размеры субзерен не изменяются после 3000 термоциклов. Торможение процесса полигонизации связано с уменьшением энергии образования дефектов упаковки при легировании молибдена рением (4, 5), что затрудняет поперечное скольжение дислокаций, необходимое для выстраивания дислокаций в полигональные стенки.

2. Один из нас (6, 7) природу «рениевого эффекта» связывает с уменьшением чувствительности вольфрама и молибдена к углероду вследствие большей растворимости его в рении. По данным световой и электронной микроскопии рений также сфероидизирует карбидную фазу, что облегчает движение дислокаций, уменьшает концентрацию напряжений и вероятность образования микротрещин вблизи включений. Легирование вольфрама и молибдена рением приводит, по-видимому, к уменьшению энергии взаимодействия примесей внедрения, находящихся в твердом растворе, с дислокациями вследствие уменьшения энергии образования дефекта упаковки (8). Отсутствие скопления дислокаций в монокристалле сплава Мо + 40 вес. % Re после 3000 термоциклов, по-видимому, объясняется пе-

речисленными выше особенностями взаимодействия дислокаций с углеродом.

3. При термоциклировании молибден-ренийевых сплавов наряду с упомянутыми выше процессами были обнаружены процессы двойникования и раздвойникования. Низкое значение плотности состояний на Ферми-поверхности хрома, вольфрама, молибдена свидетельствуют о высоком значении энергии дефектов упаковки у этих металлов⁽⁸⁾. Современная теория двойникования рассматривает дефект упаковки как микродвойник⁽¹⁰⁾. Рений, снижая энергию образования дефектов упаковки вольфрама и молибдена, увеличивает ее склонность к двойникованию. Однако двойники, возникшие в сплавах молибдена и вольфрама с рением за счет напряжений при резком охлаждении, неустойчивы и после нескольких термоциклов распадаются сначала на отдельные пластинки, а при дальнейшем термоциклировании оставляют разряженный ряд дислокаций, как это наблюдается при механическом раздвойниковании.

Процесс исчезновения двойника при термоциклировании был изучен путем последовательного фотографирования под оптическим микроскопом одного и того же места (рис. 3а, б). После термоциклирования двойник 1 исчез совсем, на месте двойника 2 осталась цепочка ямок травления. В то же время под действием термических напряжений возник новый двойник 3, который уже начал распадаться на отдельные пластинки. Таким образом, в процессе термоциклирования монокристаллов сплава 40 + 40% Re осуществляется параллельно два процесса: образование двойников под действием термических напряжений и исчезновение их при последующем нагреве и изменении знака напряжений. Образующиеся упругие двойники не оказывают существенного влияния на стабильность тонкой структуры монокристаллов сплавов молибден — рений, близких к пределу насыщения твердого раствора.

Итак, влияние легирующих добавок на стабильность структуры и свойств монокристаллов вольфрама и молибдена при термоциклировании определяется прежде всего особенностями физико-химического взаимодействия легирующей добавки с металлом-основой и находящимися в нем примесями и может быть двояким: 1) легирующие элементы, образующие с металлом-основой широкие области твердых растворов и увеличивающие растворимость неметаллических включений в первую очередь углерода в твердой фазе, повышают стабильность структуры и свойств монокристаллов вольфрама и молибдена. К ним, по-видимому, наряду с рением также относятся гексагональные металлы VIII группы — рутений и осмий и, может быть, марганец и технеций; 2) легирующие элементы, вызывающие уменьшение растворимости неметаллических включений и увеличение их количества в матрице основного металла, напротив, ускоряют разрушение материала при термоциклировании (металлы I—VI групп). В отношении поликристаллических вольфрама и молибдена эти закономерности нуждаются в экспериментальной проверке.

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

Поступило
14 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов и др., ДАН, 195, № 2 (1970). ² Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов и др., Сборн. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, «Наука», 1969. ³ Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов и др., Сборн. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, «Наука», 1969. ⁴ J. Phys. Soc. Japan, 18, Suppl. 1, 81 (1963). Proc. of the Intern. Conf. of Crystal Lattice Defectas, Symposium, Tokyo, 1962, Tokyo, 1963. ⁵ E. Votava, Acta metallurg., 10, 8 (1962). ⁶ Е. М. Савицкий, Металловедение и термообработки, № 10, (1967). ⁷ Е. М. Савицкий, Сборн. Физико-химические исследования жаропрочных сплавов, «Наука», 1968, стр. 23. ⁸ В. А. Павлов, Физ. мет. и металлостр., 21, в. 2 (1966). ⁹ Н. И. Носкова, В. А. Павлов, там же, 21, в. 2 (1966). ¹⁰ М. В. Классен-Неклюдова, Механическое двойникование кристаллов, Изд. АН СССР, 1960.