

¹П. И. Лобода, д-р техн. наук, проф.,

¹И. Ю. Крикливая, асп.,

²М. Хальмайер, д-р техн. наук, проф.

ПОЛУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ ОДНОРОДНЫХ НАПРАВЛЕННО ЗАКРИСТАЛЛИЗИРОВАННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mo-Si-B

¹Национальный технический университет Украины «КПИ»

²Дармштадтский технический университет, Германия

Исследовано влияние химического состава и кинетических параметров процесса направленной кристаллизации расплава на микроструктуру, механические свойства и фазовый состав кристаллов сплавов системы Mo-Si-B

Введение. Из-за высоких физико-механических характеристик при высоких температурах сплавы молибдена с бором и кремнием рассматриваются как наиболее перспективные для замены суперсплавов на основе никеля, что позволит увеличить термодинамическую эффективность двигателей газовых турбин, сократить потребление топлива, уменьшить негативное влияние выхлопных газов на окружающую среду.

Применение традиционных методов кристаллизации из расплава сплавов системы Mo-Si-B в широком интервале концентраций приводит к значительному росту зерна, уменьшению прочности и увеличению хрупкости материала, снижению их коррозионной стойкости из-за нарушения однородности стеклофазы на основе оксидов кремния и бора.

Повышение однородности сплавов пытались достичь, применяя технологию порошковой металлургии, которая включала смешивание порошков молибдена, бора и кремния, спекание в сухом H_2 , распыление с оплавленного электрода в атмосфере аргона или гелия, горячее изостатическое прессование (ГИП) [1]. Это позволяет получать заготовки с большим объемным содержанием пересыщенного кремнием, по сравнению с равновесной концентрацией, твердого раствора на основе молибдена. При этом снижается количество высокотемпературных силицидных фаз Mo_5SiB_2 и Mo_3Si , а также ухудшаются механические свойства сплава.

Измельчение структуры сплава до ультратонкой, за счет применения технологии механического легирования исходных порошков и последующего горячего прессования, обеспечивает:

- сверхпластическую деформацию при температурах $<1300^{\circ}\text{C}$;
- возможность применения традиционных промышленных методов производства тугоплавких материалов из порошков [2].

С другой стороны, применение порошковой металлургии не позволяет устранить остаточную пористость, а уменьшение размера зерна повышает диффузионную ползучесть материала.

Наиболее термодинамически и кинетически стабильные границы раздела между фазовыми составляющими сплавов формируются в процессе кристаллизации из расплава. Направленной кристаллизацией можно формировать одну из составляющих сплава в форме волокон [3].

Содержание и результаты исследований. Одним из необходимых условий получения армированных волокнами материалов кристаллизацией из расплава является наличие в системе эвтектического сплава с содержанием тугоплавкого компонента до 35 об. %. Поскольку в системе Mo-Si-B участок диаграммы Mo-Mo₅SiB₂ предполагает существование эвтектического сплава, то с целью получения армированных композитов на основе молибдена направленной кристаллизацией в работе проведены исследования влияния химического состава и кинетических параметров процесса направленной кристаллизации расплава на микроструктуру, механические свойства и фазовый состав кристаллов сплавов системы Mo-Si-B.

Химический состав сплавов выбирался в соответствии с диаграммой состояния таким образом, чтобы состав расплава изменялся в плоскости квазибинарного разреза Mo-Mo₅SiB₂. Методом безтигельной зонной плавки порошковых заготовок [4] выращивались кристаллы сплавов Mo-6Si-5B, Mo-6Si-8B, Mo-9Si-8B, Mo-9Si-15B со скоростью 3,5 и 5 мм/мин.

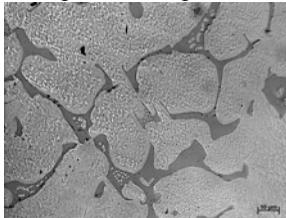
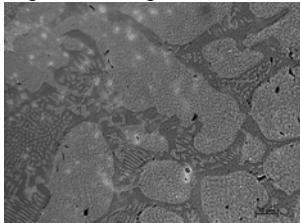
Методом оптической микроскопии установлено, что кристаллы сплавов имели подобную микроструктуру. Металлографически, как на продольных, так и на поперечных шлифах, выявляются три фазы, различающиеся по цвету.

Микроструктура сплава Mo-6Si-5B представляет собой 2 фазы: зерна Mo сферической формы, неравномерно распределенные в боросилицидной фазе, по границам которой образуется эвтектика Mo-Mo₅SiB₂.

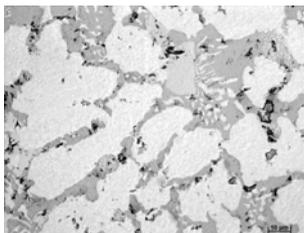
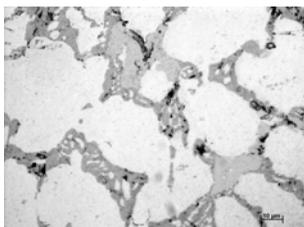
Структуры Mo-6Si-8B и Mo-9Si-8B выглядят подобно Mo-6Si-5B, но в этих сплавах отчетливо можно различить две интерметаллидные фазы: темная – Mo₅SiB₂ и серая – Mo₃Si. Структура Mo-9Si-15B близкая к эвтектической и состоит из 3 фаз: Mo, Mo₃Si и Mo₅SiB₂ (T₂) (рис. 1).

в направлении кристаллизации

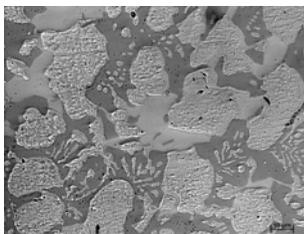
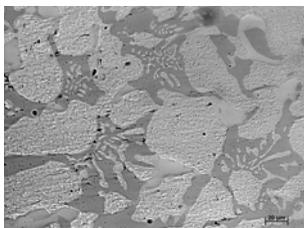
поперек направлению кристаллизации



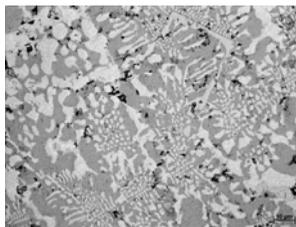
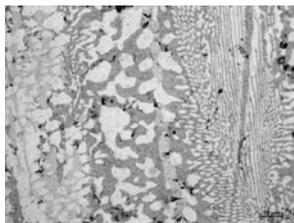
Mo-6Si-5B



Mo-6Si-8B



Mo-9Si-8B



Mo-9Si-15B

Рис. 1. Микроструктуры сплавов системы Mo-Si-B

Методами микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов установлено, что в светлой фазе содержится 2,1 мас.% Si и, соответственно, 97,9 мас.% Mo. Относительно низкое содержание Si позволяет предположить, что светлая фаза – это твердый раствор кремния в молибдене. В темной фазе – 15,92 мас.% Si и, соответственно, 86,7 мас.% Mo, поэтому можно утверждать, что темные фазы – это Mo_3Si и T_2 , что удовлетворительно согласуется с данными рентгенофазового анализа (рис. 2).

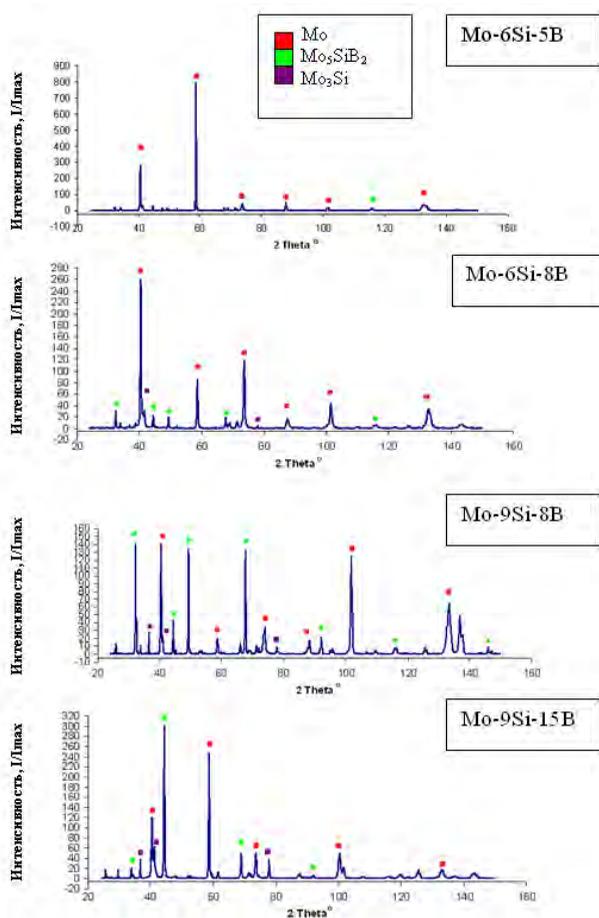


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ сплавов системы Mo-Si-B

Химический состав расплава может нарушаться в процессе направленной кристаллизации перед фронтом роста кристалла в результате перераспределения компонентов на границе раздела расплав – растущий кристалл.

Поэтому методом количественного металлографического анализа изучался фазовый состав сплава Mo-9Si-15B, закристаллизованного со скоростью 3 и 5 мм/мин.

Установлено, что в кристаллах, выращенных со скоростью $\leq 3,5$ мм/мин, количество наиболее тугоплавкой фазы уменьшается по длине кристалла. Однородные по химическому составу кристаллы формируются при скоростях кристаллизации ≥ 5 мм/мин (рис. 3).

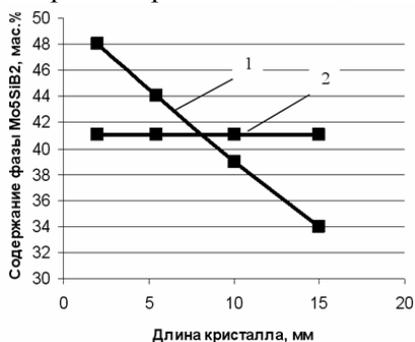


Рис. 3. Изменение количества фазы Mo₅SiB₂ в сплаве Mo-9Si-15B по длине кристалла, выращенного со скоростью: 1 – 3 мм/мин; 2 – 5 мм/мин

Испытания на трехточечный изгиб и сжатие проводились на машине Zwick/Roell 100. Диаграммы нагрузка-деформация исследуемых кристаллов представлены на рис. 4–6. В табл. 1–3 приведены данные максимальных значений прочности материалов.

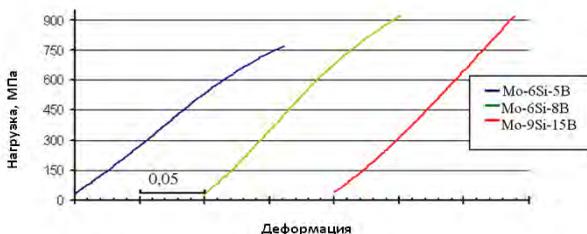


Рис. 4. Кривые нагрузка–деформация, полученные при испытаниях на трехточечный изгиб кристаллов сплавов при $T = 871$ °C

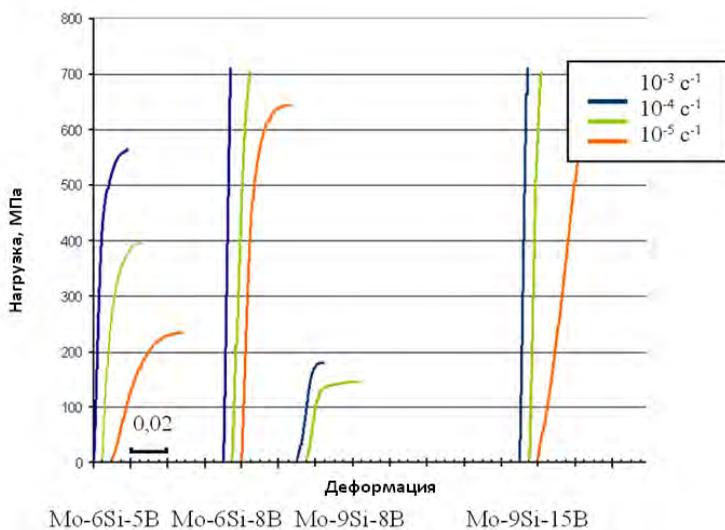


Рис. 5. Кривые нагрузка–деформация сплавов при испытании на сжатие при $T=1093\text{ }^{\circ}\text{C}$

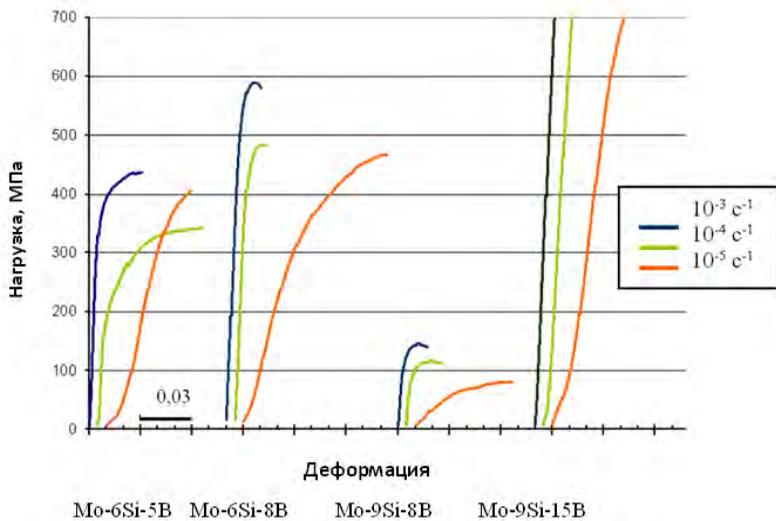


Рис. 6. Кривые нагрузка–деформация исследуемых сплавов при испытании на сжатие при $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 1

**Прочность сплавов при испытании на трехточечный изгиб при
 $T = 871^{\circ}\text{C}$**

Хим. состав, ат.%			Максимальная прочность, МПа
Mo	Si	B	
89	6	5	768
86	6	8	921
83	9	8	158
76	9	15	920

Таблица 2

Прочность сплавов при испытании на сжатие при $T = 1093^{\circ}\text{C}$

Хим. состав сплава (ат.%)			Прочность на сжатие, МПа		
			Скорость нагрузки $10^{-5}, \text{c}^{-1}$	Скорость нагрузки $10^{-4}, \text{c}^{-1}$	Скорость нагрузки $10^{-3}, \text{c}^{-1}$
Mo	Si	B			
89	6	5	236	399	567
86	6	8	643	>702	>710
83	9	8	107	147	179
76	9	15	>711	>701	>710

Таблица 3

Прочность сплавов при испытании на сжатие при $T = 1200^{\circ}\text{C}$

Хим. состав сплава (ат.%)			Прочность на сжатие, МПа		
			Скорость нагрузки $10^{-5}, \text{c}^{-1}$	Скорость нагрузки $10^{-4}, \text{c}^{-1}$	Скорость нагрузки $10^{-3}, \text{c}^{-1}$
Mo	Si	B			
89	6	5	405	340	436
86	6	8	588	479	467
83	9	8	81	115	144
76	9	15	>697	>696	>698

Наилучшие результаты во время испытаний на изгиб и сжатие показал сплав Mo-9Si-15B. Прочность этого сплава составила >700 МПа. В соответствии с кривыми нагрузка-деформация, этот материал прочный и малопластичный, что объясняется высоким содержанием Si и B. Сплав имеет дисперсную армированную структуру и высокие прочностные характеристики.

Выводы. В сплавах системы Mo-Si-B во время направленной кристаллизации возможно сформировать волокнистую структуру, которая представляет собой двухфазную матрицу из молибдена и борида молибдена, армированную вытянутыми зернами фазы Mo_5SiB_2 . Механические свойства сплавов повышаются по мере увеличения количества и вытянутости зерен этой фазы.

Наиболее высокие значения прочности реализуются в сплаве с волокнами фазы Mo_5SiB_2 , при этом скорость ползучести в таких композитах минимальная. Полученные результаты могут быть использованы при разработке сплавов для изготовления деталей двигателей газовых турбин.

Список литературы

1. Patent 5.595.616 US / Berczik D.M.; 1997.
2. Assessment of the high temperature deformation behavior of molybdenum silicide alloys / P. Jehanno, M. Heilmaier, H. Saage, M. Boning, H. Kestler, J. Freudenberger, S. Drawin // Materials Science and Engineering, 2007. – A 463. – P. 216–223.
3. Структура і властивості надтвердих матеріалів на основі псевдобінарних систем боридів, отриманих методом зонної плавки / П.І. Лобода, Ю.І. Богомол, М.О. Сисоев, Г.П. Кисла // Сверхтвердые материалы, 2006. – №5. – С. 30 – 34.
4. Фізико-хімічні основи створення нових боридних матеріалів для електронної техніки і розробка керамічних катодних вузлів з підвищеною ефективністю / П.І. Лобода // Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, 2004.

Лобода П.І., Криклива І.Ю., Хальмайер М. Отримання хімічно однорідних направлено закристалізованих сплавів системи Mo-Si-B // Проблеми тертя та зношування: наук.-техн. зб. – К.: НАУ, 2011. – Вип. 55. – С.159–166.

У роботі досліджено вплив хімічного складу і кінетичних параметрів процесу спрямованої кристалізації розплаву на мікроструктуру, механічні властивості і фазовий склад кристалів сплавів системи Mo-Si-B.

Рис. 6, табл. 3, список літ.: 4 найм.

The receipt chemically the homogeneous directionally crystallized alloys of the system Mo-Si-B

The influence of chemical composition and kinetic parameters of the process of directional solidification of the melt on the microstructure, mechanical properties and phase composition of the crystals of alloys of the Mo-Si-B.

Стаття надійшла до редакції 24.04.2011