

11789

4. А.И.Евстюхин, В.И.Шуленов, С.И.Юдковский, В.В.Никишанов, А.В.Шульга, О.И.Батенина, В.Н.Киселева. " Влияние размера атома легирующего элемента на структуру и свойства малолегированных молибденовых сплавов". Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по химии и технологии молибдена и вольфрама. Нальчик, 1974 г., с.9-10.
5. С.И.Юдковский, А.В.Шульга, С.К.Акифьев, Ю.С.Попова "Влияние термообработки на структуру и свойства эвтектических сплавов систем Mo - Ti - C и Mo - Zr - C. Тезисы докладов Всесоюзного научно-технического совещания " Новые процессы в технологии тугоплавких металлов". Москва, 1974 г., с. 60-61.

Д-57357 . Подписано к печати 19/Х-76 г. Зак1932.Тираж 100

Типография МИФИ, Каширское шоссе, 1.



Dr 342 / 1791

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ СССР

Московский ордена Трудового Красного Знамени  
инженерно-физический институт

На правах рукописи

ШУЛЬГА Андрей Васильевич

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ХЛАДНОЛОМКОСТИ  
И СТРУКТУРУ МАЛОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ МОЛИБДЕНА

(01.04.07 - Физика твердого тела)

Автореферат

диссертации на соискание ученой  
степени кандидата технических наук

Москва - 1976



Работа выполнена в Московском ордена Трудового Красного  
Знамени инженерно-физическом институте.

Научные руководители:

заслуженный деятель науки и техники РСФСР,  
профессор,

доктор технических наук

ЕВСТУХИН А.И.

доктор технических наук

ШУЛЕПОВ В.И.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук

МОРГУНОВА Н.Н.

доктор технических наук

РЫМАШЕВСКИЙ Г.А.

Ведущее предприятие: Всесоюзный научно-исследовательский и  
проектный институт тугоплавких металлов и твердых спла-  
вов (ВНИИТС).

Защита состоится " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 197 г. на заседании  
специализированного совета К-35/2 по присуждению ученых степе-  
ней кандидата наук по специальностям технической физики в  
Московском ордена Трудового Красного Знамени инженерно-физи-  
ческом институте по адресу: Москва, ИИ5409, Каширское шоссе, 1.  
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

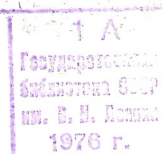
Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 197 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета



Актуальность проблемы. Прогресс в развитии различных об-  
ластей новой техники в настоящее время во многом определяется  
применением в качестве высокотемпературных конструкционных ма-  
териалов тугоплавких металлов и их сплавов, среди которых важ-  
ное место занимают сплавы на основе молибдена. Значительные  
успехи в создании жаропрочных сплавов на основе молибдена до-  
стигнуты, в частности, при легировании молибдена углеродом и  
металлами, например, IVa подгруппы, обладающими высоким сред-  
ством к углероду. Существенное повышение прочности при высоких  
температурах связывают при этом в значительной степени с выде-  
лением карбидных частиц. Однако применение сплавов молибдена  
такого типа в ряде случаев ограничивается или совсем невозмож-  
но вследствие повышенной склонности к хрупкому разрушению при  
температурах в районе комнатной и даже выше. В этой связи  
весьма важной и актуальной является задача повышения низкотем-  
пературной пластичности сплавов молибдена при сохранении высо-  
кой жаропрочности. В то же время исследования по влиянию выде-  
ления частиц карбидов на низкотемпературную пластичность молиб-  
дена и его сплавов весьма ограничены, а результаты их довольно  
противоречивы. Эти обстоятельства делают весьма актуальным ис-  
следование влияния старения на температуру хладноломкости на-  
молегированных сплавов молибдена и создание в результате это-  
го основ для формулирования принципов разработки научно обо-  
снованной технологии получения полуфабрикатов сплавов молиб-  
дена.

Основная цель работы. Исследование влияния старения на  
структуру и температуру хладноломкости малолегированных спла-  
вов молибдена в зависимости от природы легирующего элемента





замещения и выбор на основании этого путей повышения низкотемпературной пластичности экспериментального сплава 4604 системы Mo-V-C (Mo-0,3+1,0% V -0,005+0,04% C).

Научная новизна. В работе установлено, что при закалке малолегированных сплавов молибдена с 2100°C со скоростями охлаждения ( $V_{\text{охл}}$ ) 15 град/сек, 100 град/сек (охлаждение в печи, в масле) интенсивно проходит распад твердого раствора и только при  $V_{\text{охл}} \sim 5 \cdot 10^3$  град/сек (охлаждение в жидком галлии) удается существенно затормозить процесс распада твердого раствора при охлаждении. На примере исследованных сплавов молибдена установлено существенное влияние на особенности распада твердого раствора в сплавах молибдена размерного несоответствия атомов легирующего металла и матрицы. Установлено существенное влияние на температуру хладноломкости группировок тонкодисперсных частиц карбидов, образующихся при старении, в которых существуют значительные фазовые напряжения.

Практическая ценность работы. Из результатов данной работы вытекает следующая практическая рекомендация: необходимо снизить верхний предел содержания ванадия в сплаве 4604, ограничить количество углерода вводимого в сплав 4604.

В соответствии с этим ВИСом вместо прежних технических условий на химический состав сплава 4604, установлен новый стандарт, согласно которому верхний предел содержания ванадия в сплаве 4604 снижен с 1% до 0,8%, а содержание углерода ограничено 0,02%.

Автор защищает результаты:

- установление закономерностей кинетики распада твердых растворов

в молибдене: при закалке с 2100°C со скоростями охлаждения ( $V_{\text{охл}}$ ) ~ 15 град/сек, 100 град/сек (охлаждение в печи, в масле) интенсивно проходит распад твердого раствора и только при  $V_{\text{охл}} \sim 5 \cdot 10^3$  град/сек (охлаждение в жидком галлии) удается существенно затормозить процесс распада твердого раствора при охлаждении;

- установление существенного влияния фактора размерного несоответствия атомов легирующего металла и молибденовой матрицы, а также связанного с ним несоответствия удельных атомных объемов выделяющейся карбидной фазы и матрицы в исследованных сплавах молибдена на интенсивность образования тонкодисперсных выделений и последующей коагуляции карбидных частиц;

- выяснение механизма существенного повышения низкотемпературной пластичности экспериментального сплава 4604 по сравнению с промышленным сплавом ВМ1, который заключается в том, что в сплаве 4604 изменение удельного атомного объема при выделении частиц карбидов значительно меньше, чем в сплаве ВМ1 (~ 18% и ~ 62% соответственно);

- выявление весьма существенного влияния на температуру хладноломкости возникающего в результате распада твердого раствора неоднородного распределения тонкодисперсных частиц карбидов, образующих в отдельных местах группировки, в которых существуют значительные фазовые напряжения;

- установление необходимости снижения верхнего предела содержания ванадия и углерода в сплаве 4604 для снижения температуры перехода его из пластичного состояния в хрупкое.



Повышенная прочность при высоких температурах сплавов молибдена с углеродом и карбидообразующим металлом в значительной степени связана с выделением частиц карбидов и существенным образом зависит от природы легирующего металла, типа выделяющейся карбидной фазы. Очевидно, что эти факторы должны оказывать весьма существенное влияние и на низкотемпературную пластичность сплавов молибдена.

Однако имеющиеся литературные данные по влиянию выделения фаз внедрения, в частности карбидов, а также природы легирующего металла, входящего в состав карбида на низкотемпературную пластичность молибдена ограничены и многие из них противоречивы.

По данным автора настоящей работы переход от легирования молибдена, раскисленного углеродом, такими элементами как цирконий и титан, которые являются активными карбидообразователями (промышленный сплав ВМІ), к легированию ванадием, также обладающему высоким сродством к углероду (экспериментальный сплав 4604), приводит к существенному повышению низкотемпературной пластичности. Температура хладноломкости ( $T_x$ ) сварного шва при одинаковых условиях испытания и оценки пластичности у сплава 4604 примерно на  $200^\circ\text{C}$  ниже, чем у сплава ВМІ. Сплав 4604 обладает при этом также более высокой, чем сплав ВМІ, жаропрочностью:  $\sigma_{1500^\circ\text{C}}^{100\text{ ч}}$  равна соответственно  $3,5 \text{ кг/мм}^2$  и  $2,5 \text{ кг/мм}^2$ . В этой связи в данной работе было проведено исследование механизма существенного повышения низкотемпературной пластичности сплава 4604 по сравнению со сплавом ВМІ путем сравнительного изучения влияния старения на структуру и

свойства сплавов ВМІ и типа 4604.

Поскольку в промышленных слитках экспериментального сплава 4604 разброс содержания легирующих компонентов по поперечному и продольному сечению слитка может выходить за пределы их паспортного содержания, в настоящей работе было дополнительно исследовано влияние отклонения химического состава сплава 4604 от паспортного на температуру перехода его в крупное состояние.

#### Материал и методики исследования

В работе были исследованы следующие сплавы молибдена: промышленный сплав ВМІ ( $\text{Mo}-0,12\text{Zr}-0,1\text{Ti}-0,02\text{C}$ ), экспериментальный сплав 4604 ( $\text{Mo}-0,6\text{V}-0,02\text{C}$ ), сплавы типа 4604 с предельно возможным для промышленного слитка содержанием ванадия ( $\text{Mo}-1,2\text{V}-0,02\text{C}$ ) и углерода ( $\text{Mo}-1,2\text{V}-0,06\text{C}$ ). В некоторых экспериментах исследовали высоколегированные сплавы  $\text{Mo}-3\text{TiC}$  ( $\text{Mo}-2,4\text{Ti}-0,6\text{C}$ ),  $\text{Mo}-6\text{TiC}$  ( $\text{Mo}-4,8\text{Ti}-1,2\text{C}$ ),  $\text{Mo}-15\text{TiC}$  ( $\text{Mo}-10,4\text{Ti}-2,6\text{C}$ ). Содержание кислорода, азота, водорода не превышало соответственно  $3 \cdot 10^{-3}\%$ ,  $2 \cdot 10^{-3}\%$ ,  $6 \cdot 10^{-4}\%$ .

Образцы изготавливали из прутков диаметром 20 мм, отпрессованных со степенью деформации  $\sim 98\%$  из вакуумплавляемых слитков. Такая большая степень деформации применялась для "перемешивания" металла и выравнивания его химического состава.

Исследования проводили на образцах в закаленном состоянии и после старения.

При проведении закалки образцы исследованных сплавов на-



гревали до температуры  $2100^{\circ} \pm 50^{\circ}\text{C}$ , выдерживали при этой температуре с целью гомогенизации металла 1,5 часа и затем охлаждали с различной скоростью, что достигалось: отключением тока нагревателя ( $\nu_{\text{охл}} \sim 15$  град/сек), использованием в качестве закалочной среды минерального масла марки ВМ1 с низкой упругостью пара ( $\nu_{\text{охл}} \sim 100$  град/сек) и жидкого галлия ( $\nu_{\text{охл}} \sim 5 \cdot 10^3$  град/сек). Температура образца контролировалась оптическим пирометром ОП-48 и по осциллографической записи термоэДС вольфрамрениевой термопары ВР 5/20, закрепленной в образце. Старение проводили в высокотемпературной вакуумной печи ТВВ-4 при температурах  $1300^{\circ}\text{C}$  и  $1450^{\circ}\text{C}$  при выдержках до 50 часов.

Структуру сплавов исследовали методами металлографии, дифракционной электронной микроскопии, автордиографии, измерения электросопротивления; проводился рентгеноструктурный фазовый анализ сплавов.

Микроструктуру исследовали на образцах, электрополированных для снятия наклепанного слоя (электролит 95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 5% этилового спирта) и подвергнутых электрогравлению (электролит 95% этилового спирта + 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Электронномикроскопическое исследование проводили на микроскопе УЭМВ 100К при ускоряющем напряжении 100 кв. Образцы для исследования - фольги готовили по дисковой методике с использованием струйной электрополировки (электролит 95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 5% этилового спирта). Цилиндрические заготовки диаметром 3 мм сначала проходили термообработку, а затем их разрезали на диски толщиной  $\sim 0,5$  мм, шлифовали, полировали и утоняли поочередно с двух сторон струйной электрополировкой.

Для каждого состояния изучали не менее 10 фольг.

Автордиографическое исследование распределения радиоактивного изотопа  $\text{C}^{14}$  проводили контактным методом с использованием мелкозернистых ядерных фотоэмульсий МР и МК. Углерод вводили при плавке в лабораторной дуговой печи МИФИ-9-3 из расчета: в слиток сплава весом 100 г - 1 милликури изотопа элементарного углерода (т.е. 3-5 мг или  $0,003 \pm 0,005\%$ ). Фазовый анализ проводили методом избирательного электролитического растворения матрицы (электролит 5%  $\text{HCl}$  + 95% этилового спирта), в результате чего вторая фаза выделялась на аноде в виде осадка. Рентгеноструктурный анализ анодного осадка проводился в камерах РКД (57,8 мм) и РКУ (114,6 мм) на медном излучении с использованием никелевого фильтра. Прецизионное определение периода решетки матрицы проводилось по рентгенограммам, полученным на камерах КРОС и РКЭ по безэталонному методу. Съемка проводилась на медном излучении с фокусировкой линии 400. Относительная ошибка измерения составляла 0,003%. Электросопротивление измеряли компенсационным методом при температуре кипения жидкого азота ( $77^{\circ}\text{K}$ ). Относительная ошибка измерения 1%.

Для определения температуры хладноломкости ( $T_x$ ) проводили испытания образцов размерами  $1 \times 4 \times 30$  на статический изгиб; расстояние между опорами 19 мм, радиус закругления пуансона 2 мм, скорость его движения 2 мм/мин. За  $T_x$  принимали минимальную температуру, при которой образцы изгибались на  $90^{\circ}$ . При изгибе образца осуществлялась запись диаграммы напряжение - прогиб, по которой определялся условный предел текучести



$\sigma_{0,2}$ . Таким образом, в интервале температур, при которых проводились испытания для определения  $T_x$ , строилась температурная зависимость условного предела текучести ( $\sigma_{0,2}(t^\circ)$ ). Твердость измеряли по Роквеллу с использованием в качестве индентора стального шарика диаметром 1,59 мм (шкала HRB). Делалось по 10 замеров, разброс значений при измерениях не превышал 1 HRB.

Микротвердость определяли на приборе ПМТ-3 с приставкой для автоматического нагружения. Нагрузка составляла 50Г, время выдержки под нагрузкой 10 сек. На образце делалось по 100 уколов, что позволило при использовании статистической обработки результатов сузить доверительный интервал до 2,2 кг/мм<sup>2</sup> при надежности не менее 0,99.

#### Влияние скорости охлаждения на структуру закаленного состояния

Металлографическое и автордиографическое исследование структуры сплавов ВМ1 и 4604 в закаленном состоянии при охлаждении из однофазной области (после выдержки при 2100°C в течение 1,5 час) со скоростями ~ 15 град/сек (закалка отключением тока через нагреватель печи) и ~ 100 град/сек (закалка в масло) показало, что в процессе охлаждения интенсивно протекает распад твердого раствора. Об этом свидетельствует установленная автордиографическим методом существенная неоднородность распределения углерода в объеме зерна и обогащение им границ, а при проведении металлографического исследования наличие в зерне и по границам большого количества частиц избыточной фазы. В то же время в случае охлаждения со скоростью

~ 100 град/сек размер частиц существенно меньше, чем при охлаждении со скоростью ~ 15 град/сек. По данным рентгеноструктурного анализа анодного осадка, полученного при электролитическом растворении молибденовой матрицы в сплаве ВМ1 выделяется фаза с Г.Ц.К. решеткой и периодом  $a = 4,671 \text{ \AA}$ , несколько меньшим, чем у карбида циркония, что можно объяснить присутствием в карбиде циркония некоторого количества титана. В сплаве 4604 выделяется фаза с Г.П.У. решеткой и параметрами  $a = 2,9957 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,7295 \text{ \AA}$ , которые меньше, чем у  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Этот факт можно объяснить присутствием в карбиде  $\text{Mo}_2\text{C}$  атомов ванадия, имеющих меньший размер, чем атом молибдена. Таким образом введение ванадия приводит к уменьшению несоответствия удельных атомных объемов выделяющегося карбида и молибденовой матрицы.

При охлаждении со скоростью ~  $5 \cdot 10^3$  град/сек (в эвдиом галлии) удалось в значительно большей степени затормозить процесс распада твердого раствора при охлаждении, о чем свидетельствует отсутствие в зерне и на границах видимых в оптический микроскоп частиц второй фазы, а также однородная плотность почернения автордиограмм сплава 4604 и существенно более однородная, чем при закалке в масло плотность почернения автордиограмм сплава ВМ1. В то же время при электронномикроскопическом исследовании тонкой структуры сплавов ВМ1 и 4604 наблюдается большое количество равномерно распределенных тонкодисперсных выделений, а в отдельных местах с повышенной плотностью дислокаций наблюдаются более крупные частицы. Образование тонкодисперсных выделений привело к значительным упругим искажениям матрицы, о чем свидетельствует наличие де-



формационного контраста около выделений. Размер областей упругих искажений в сплаве ВМІ существенно больше, чем в сплаве 4604 (  $\sim 1000 \text{ \AA}$  и  $100 \text{ \AA}$  соответственно).

Таким образом при охлаждении со скоростью  $\sim 5 \cdot 10^3$  град/сек в исследованных сплавах не удалось получить полностью однородный пересыщенный твердый раствор, а зафиксирована в основном стадия гомогенного распада. В соответствии с работами Н.Н.Буйнова, Е.Г.Нестеренко, А.Келли по исследованию структуры классических дисперсионно твердеющих сплавов в закаленном состоянии, дальнейшее увеличение скорости охлаждения, очевидно, не позволяет существенно повысить степень однородности твердого раствора, поскольку рост скорости охлаждения, увеличивая пересыщение металла вакансиями, будет интенсифицировать гомогенный распад.

По данным автордиографического и электронномикроскопического исследования, измерения удельного электросопротивления и параметра решетки твердого раствора при одной и той же скорости охлаждения ( $5 \cdot 10^3$  град/сек) степень распада в сплаве ВМІ существенно выше, чем в сплаве 4604.

Различие в степени распада твердого раствора в сплавах ВМІ и 4604 и в содержании легирующего металла в карбидной фазе можно объяснить следующим образом: атомы циркония и титана, у которых размерное несоответствие с атомами молибденовой матрицы ( $\delta_A$ ) определяющее величину энергии связи примесных атомов с дефектами решетки (например, с дислокацией) существенно выше, чем у атомов ванадия (15,2%, 5,7% и -3,5% соответственно у атомов циркония, титана, ванадия) сегрегируют на дислокациях и других дефектах кристаллической решетки

в гораздо большей степени и при более высоких температурах.

При исследовании сплавов системы Mo-TiC нами подтверждено, что различие в составе карбидной фазы в значительной степени связано с различием в энергии взаимодействия примесных атомов с дефектами кристаллической решетки (например, с дислокацией), обусловленным различной величиной  $\delta_A$ , а не с термодинамической прочностью образующихся фаз в сплавах молибдена. При высокой температуре и малой концентрации титана распад твердого раствора идет с образованием на дислокации сегрегации только углерода - примеси внедрения и поэтому выделяется карбид молибдена, при умеренных температурах развивается сегрегация титана - примеси замещения. В этом случае начинает выделяться не  $\text{Mo}_2\text{C}$ , а более термодинамически прочный TiC. Повышение содержания легирующего металла (титана) приводит к увеличению концентрации его атомов на дислокациях, образованию сегрегаций при более высоких температурах, а следовательно, к повышению температуры образования TiC.

У сплава ВМІ в закаленном состоянии температура хладноломкости ( $T_x$ ) заметно выше, чем у сплава 4604 ( $-30^\circ\text{C}$ , против  $-80^\circ\text{C}$  у сплава 4604), выше также уровень  $\sigma_{0.2}(t^\circ)$ , твердость (HRB) и микротвердость ( $H_M$ ) (HRB = 91,5,  $H_M$  = 217,5 кг/мм<sup>2</sup> против HRB = 88,8  $H_M$  = 210,1 кг/мм<sup>2</sup> у сплава 4604).

На этой стадии распада твердого раствора, которая характерна для закаленного состояния выделения весьма мелкодисперсны, поэтому релаксация напряжений около них, путем генерации дислокаций, согласно работам Эшби и др., затруднена настолько, что вряд ли существенным образом влияет на уровень напряжений. Поэтому в сплаве ВМІ, у которого величина несоответствия раз-



меров атомов легирующего металла и матрицы, а также изменение удельного атомного объема при выделении частиц второй фазы ( $\frac{\Delta V}{V}$ ), определенное по результатам рентгеноструктурного фазового анализа и измерения периода решетки матрицы, существенно выше, чем в сплаве 4604 ( $\frac{\Delta V}{V} = 68,4\%$  в сплаве ВМ1 и  $18,0\%$  в сплаве 4604), можно ожидать более высокий уровень напряжений около тонкодисперсных выделений. Это согласуется с большими размерами областей упругих искажений около тонкодисперсных выделений в сплаве ВМ1, чем в сплаве 4604.

Таким образом, установленный в работе более высокий уровень  $T_x$ ,  $\sigma_{0,2}$  ( $t^\circ$ ), HRB,  $H_R$  у сплава ВМ1 в исходном закаленном состоянии можно объяснить большим уровнем напряжений при образовании выделений в этом сплаве, а также большей степенью распада твердого раствора.

#### Исследование изменения структуры и свойств сплавов ВМ1 и 4604 при старении

Исследование влияния старения на структуру и свойства сплавов проводилось при температурах  $1300^\circ\text{C}$  и  $1450^\circ\text{C}$ . Зависимость  $T_x$  сплавов ВМ1 и 4604 от времени старения при  $1300^\circ\text{C}$  приведена на рис. 1.

$T_x$  сплавов ВМ1 и 4604, как видно из рис. 1, меняется по-разному. При малых выдержках (0,5, 2, 5 часов)  $T_x$  у сплава ВМ1 практически не меняется, в то время как у сплава 4604 при выдержке 0,5 часа довольно существенно возрастает, оставаясь при увеличении выдержки до 5 часов примерно на таком же уровне, что и у сплава ВМ1. При увеличении выдержки до 30 часов наблюдается возрастание  $T_x$  у обоих сплавов, особенно значитель-

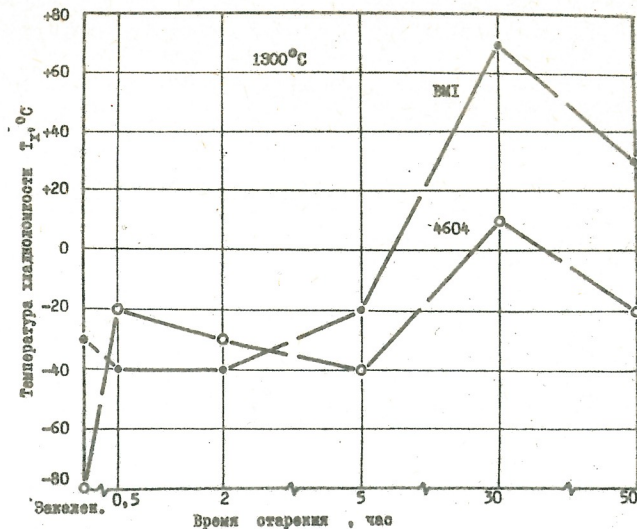


Рис. 1. Влияние старения на температуру хладноломкости молибденовых сплавов ВМ1 и 4604.

ное у сплава ВМ1 и существенно меньшее у сплава 4604 (соответственно на  $90-110^\circ\text{C}$  и  $30-50^\circ\text{C}$ ). Причем  $T_x$  для сплава 4604 после 30 часовой выдержки составляет всего  $+10^\circ\text{C}$  против  $+70^\circ\text{C}$  для сплава ВМ1. При увеличении времени выдержки до 50 часов  $T_x$  снижается до  $+30^\circ\text{C}$  у сплава ВМ1 и до  $-20^\circ\text{C}$  у сплава 4604.

При температуре старения  $1450^\circ\text{C}$  характер зависимости  $T_x$  от времени выдержки остался прежним, хотя максимумы  $T_x$  сдвинулись по времени в сторону меньших выдержек, очевидно, вслед-



ствие ускорения процессов, приводящих к росту  $T_x$  при повышении температуры старения с  $1300^{\circ}\text{C}$  до  $1450^{\circ}\text{C}$ .

Различный характер изменения  $T_x$  сплавов ВМІ и 4604 на начальной стадии старения можно объяснить следующим образом. В сплаве 4604 при закалке зафиксирован более однородный пере-ыщенный твердый раствор и  $T_x$  существенно ниже, чем у сплава ВМІ, в котором распад твердого раствора прошел в заметно большей степени в процессе охлаждения при закалке. При выдержке 0,5 часа при  $1300^{\circ}\text{C}$  у сплава 4604 наблюдается возрастание периода решетки твердого раствора, которое свидетельствует о протекании начальной стадии распада твердого раствора с выделением частиц второй фазы, обогащенной ванадием. Распад при этом идет главным образом по границам зерна, поскольку при автордиографическом исследовании наблюдается значительное обогащение границ зерен углеродом, тогда как в теле зерна изменений распределения углерода практически не наблюдается. Электронномикроскопическое исследование свидетельствует о возникновении на границе деформационного контраста, обусловленного значительными упругими искажениями матрицы в результате выделения тонкодисперсных частиц карбидов, что и приводит к росту  $T_x$ . Это согласуется с установленным при фраттографическом исследовании переходом от преимущественно транскристаллитного характера разрушения сплава 4604 в закаленном состоянии к преимущественно инткристаллитному характеру разрушения после такой выдержки.

В сплаве ВМІ при выдержке 0,5 часа как показало электронномикроскопическое исследование происходит некоторая релакса-

ция фазовых напряжений и как следствие этого некоторое снижение  $T_x$ . Необходимо отметить, что коагуляция частиц второй фазы в сплаве ВМІ прошла при этом в отличие от сплава 4604 в заметно меньшей степени: размер частиц составляет соответственно 0,05–0,2 мк и 0,3–0,6 мк.

Таким образом, с одной стороны, большее размерное несоответствие атомов циркония и титана с атомами молибденовой матрицы в сплаве ВМІ, чем атомов ванадия в сплаве 4604 приводит к резкому ускорению процесса сегрегации примесных атомов и последующего выделения тонкодисперсных частиц второй фазы в сплаве ВМІ. С другой стороны большее несоответствие удельного атомного объема выделяющейся карбидной фазы и матрицы в сплаве ВМІ по сравнению со сплавом 4604 обуславливает сильное торможение коагуляции частиц карбида ( $Zr, Ti$ )<sub>2</sub>C в сплаве ВМІ по сравнению с частицами (Mo, V)<sub>2</sub>C в сплаве 4604.

Необходимо отметить, что на начальных стадиях старения плотность дислокаций особенно велика в тех местах, где частички образуют группировки. Такое неравномерное распределение частиц наблюдается в значительно большей степени у сплава ВМІ, что хорошо согласуется с результатами автордиографического исследования, согласно которым неоднородность распределения углерода по объему зерна в сплаве ВМІ на этих стадиях старения существенно выше, чем у сплава 4604.

Монотонное изменение структуры сплавов ВМІ и 4604 при выдержках 2 и 5 часов, установленное по результатам электронномикроскопического и автордиографического исследования, по-видимому, обуславливает сохранение  $T_x$  примерно на одном уровне.



Согласно электронномикроскопическому исследованию, если при выдержке до 5 часов наблюдался некоторый рост частиц второй фазы, то при выдержке в течение 30 часов установлена принципиально новая картина. На дислокациях (петлях, клубках дислокаций) выделилось большое количество очень тонкодисперсных частиц ( $0,01 \pm 0,03$  мк), которые создали заметный деформационный контраст. Это наблюдается в обоих сплавах и является, очевидно, причиной весьма существенного возрастания  $T_x$  сплавов ВМ1 и 4604 при 30 часовой выдержке. Крупные частицы второй фазы, которые были после 5 часового отпуска, около таких дислокационных скоплений встречаются крайне редко. Механизм перерастворения частиц второй фазы, по-видимому, аналогичен механизму перерастворения частиц карбидов в сплавах молибдена при создании ячеистой структуры.

Исследование тонкой структуры после выдержки 50 часов показало, что в сплаве ВМ1 имеется большое количество мелких выделений ( $0,03 \pm 0,05$  мк) которые выделились, очевидно, на дислокациях, размеры их по сравнению с выдержкой 30 часов несколько увеличились. В сплаве 4604 частички, которые можно предполагать, являются вторичными, выросли до размеров ( $\sim 0,2$  мк) заметно больших, чем в сплаве ВМ1. Протеканием некоторой релаксации локальных фазовых напряжений при увеличении размеров частиц можно объяснить снижение  $T_x$  сплавов при выдержке в течение 50 часов.

Данные автордиографического исследования свидетельствуют о более интенсивном образовании скоплений углерода в сплаве ВМ1; в сплаве 4604 они образуются только при выдержках 30 и 50 часов.

Результаты исследования изменения некоторых механических свойств сплавов ВМ1 и 4604 при старении ( $\sigma_{0,2}(t^\circ)$ , HRB,  $H_p$ ) свидетельствуют об отсутствии корреляции с величиной  $T_x$ .

Так в закаленном состоянии, в котором методом дифракционной электронной микроскопии установлено наличие большого количества равномерно распределенных тонкодисперсных выделений, создающих значительные напряжения в матрице, уровень температурной зависимости условного предела текучести  $\sigma_{0,2}(t^\circ)$  максимален. Это согласуется с высокими значениями твердости и микротвердости.  $T_x$  же в закаленном состоянии у исследованных сплавов весьма низкая.

В то же время при старении, когда выделение тонкодисперсных частиц создающих значительные напряжения происходит неравномерно, с образованием в отдельных местах группировок,  $T_x$  существенно возрастает, тогда как упрочнение сплава может снижаться.

#### Исследование влияния повышенного содержания ванадия и углерода в сплаве 4604 на $T_x$

Увеличение содержания ванадия в сплаве 4604 до 1,2% привело к возрастанию  $T_x$  как в закаленном состоянии, так и при старении (см. рис. 2). При этом согласно результатам измерения периода кристаллической решетки твердого раствора и удельного электросопротивления, повышение содержания ванадия в сплаве 4604 привело к существенному увеличению его содержания в твердом растворе и меньшему в карбиде  $(Mo, V)_2C$ . Вследствие этого изменение удельного атомного объема при выделении карбида в сплаве Mo-1,2V-0,02C выше, чем в сплаве 4604. Этим



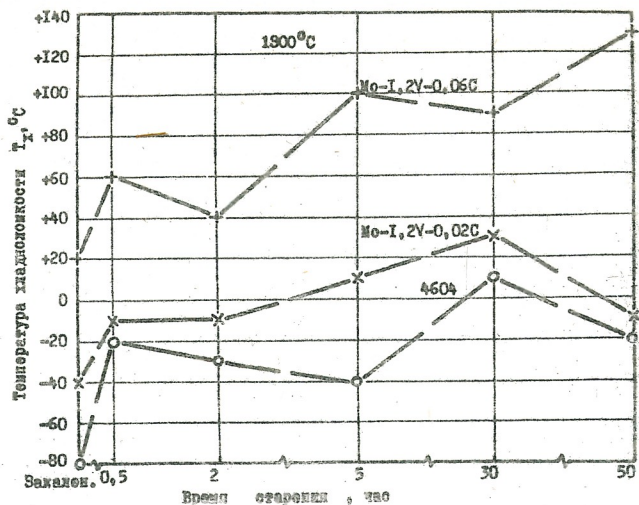


Рис. 2. Влияние старения на температуру хладноломкости молибденовых сплавов типа 4604.

можно объяснить повышение  $T_x$  при увеличении содержания ванадия в сплаве 4604.

Увеличение содержания углерода до 0,06% также привело к повышению  $T_x$  у сплава типа 4604 (рис. 2). Таким образом, при повышенном содержании ванадия и углерода на исследованных стадиях старения наблюдается весьма резкое возрастание  $T_x$  сплава 4604.

В соответствии с этими результатами в работе установлена необходимость снижения верхнего предела содержания ванадия и

углерода в сплаве 4604 для снижения температуры перехода его из пластичного состояния в хрупкое.

В соответствии с этой рекомендацией ВИСом был разработан и внедрен новый стандарт на химический состав сплава 4604.

## ВЫВОДЫ

1. В диссертации исследованы структурные изменения и физико-механические свойства сплавов молибдена на ранних стадиях распада твердого раствора примеси внедрения — углерода после закалки в жидком галлии ( $v_{\text{охл}} \sim 10^3 + 10^4$  град/сек).

2. В исследованных сплавах молибдена установлена следующая связь величин несоответствия размера атома легирующего элемента замещения и молибдена, а также удельного атомного объема выделяющейся карбидной фазы и матрицы с характером распада твердого раствора углерода и  $T_x$ :

а. Существенно большая величина размерного несоответствия атомов циркония, титана в сплаве ВМ1 системы Mo-Zr -Ti -C, чем у атомов ванадия в сплаве 4604 системы Mo-V -C обуславливает большую интенсивность образования тонкодисперсных выделений в сплаве ВМ1, в отличие от сплава 4604, и отсутствие высокотемпературной области стабильности  $Mo_2C$  в сплаве ВМ1.

б. Скорость коагуляции частиц второй фазы — карбида (Zr,Ti)C в сплаве ВМ1 существенно меньше, чем второй фазы —  $(Mo,V)_2C$  в сплаве 4604 вследствие большей величины несоответствия удельного атомного объема второй фазы и матрицы в сплаве ВМ1.



в. Причиной весьма существенного возрастания  $T_x$  у исследованных сплавов в процессе старения является, очевидно, групповое выделение тонкодисперсных частиц карбидов, создающих, при снижении упругой энергии металла в целом, значительные локальные напряжения в группировках. О возникновении таких напряжений свидетельствует появление деформационного контраста на электронномикроскопических снимках.

г. Значительное повышение низкотемпературной пластичности при переходе от легирования молибдена цирконием и титаном (промышленный сплав ВМ1), к легированию ванадием (экспериментальный сплав 4604) связано с существенно меньшим изменением удельного атомного объема при выделении карбидных частиц в сплаве 4604 ( ~ 18%, против ~ 68% в сплаве ВМ1).

3. Отсутствие корреляции между  $\sigma_{0,2}(t^*)$ , HRB,  $H_M$  и  $T_x$  при старении исследованных сплавов свидетельствует в пользу предположения о доминирующем влиянии на  $T_x$  сплавов молибдена именно локальных очагов напряженного состояния, возникающих в группировках частиц фаз внедрения.

Таким образом, на примере исследованных сплавов экспериментально подтверждена гипотеза о решающем влиянии локального фазового наклепа на  $T_x$  сплавов молибдена.

4. Показано, что при выборе оптимального количества легирующего элемента замещения необходимо учитывать влияние легирующего металла на удельный атомный объем не только второй фазы, но и матрицы.

Установлена необходимость снижения верхнего предела содержания ванадия и углерода в сплаве 4604 для повышения низкотемпературной пластичности сплава.

5. Результаты работы были использованы ВИСом при разработке и внедрении нового стандарта на химический состав сплава 4604.

Результаты работы доложены на: Всесоюзном научно-техническом совещании "Новые процессы в технологии тугоплавких металлов", Москва, 1974 г.; II Всесоюзном совещании по химии и технологии молибдена и вольфрама. Нальчик, 1974 г.; Научной конференции МИФИ, Москва, 1974 г.

Основное содержание диссертаций опубликовано в следующих работах:

1. А.И.Евстюхин, В.И.Шулепов, С.И.Юдковский, В.В.Никишанов, Ю.С.Попова, В.Н.Киселева, А.В.Шульга, О.А.Филиппева, С.К.Акифьев, Б.Ш.Климахов. "О механизме выделения карбидов в сплавах на основе молибдена". ФизХМ, 1972, № 2, с. 126-131.
2. В.С.Емельянов, В.И.Шулепов, С.И.Юдковский, В.В.Никишанов, А.В.Шульга. "Исследование влияния скорости охлаждения на структуру и фазовый состав литого сплава молибдена с 4,6% Ti и 1,04%С". Сб. "Металлургия и металловедение чистых металлов". М., Атомиздат, 1973, вып. 10, с. 14-17.
3. А.И.Евстюхин, С.И.Юдковский, В.В. Никишанов, Ю.С.Попова, А.В.Шульга, С.К.Акифьев " Механизм выделения карбидов в молибденовых сплавах". Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по химии и технологии молибдена и вольфрама. Нальчик, 1974 г., с.8-9.