

## МЕТАЛЛОВ

### Низкотемпературная хрупкость ТМ

В области механических свойств ТМ главная проблема связана с **низкотемпературной хрупкостью**. Проблема хрупкости является вторым после низкой жаростойкости **серьезным недостатком ТМ**.

У ТМ технической чистоты температура перехода из хрупкого состояния в пластичное может лежать выше комнатной. Это в первую очередь относится к металлам VIA группы. В результате такие **металлы оказываются хрупкими при  $t_{\text{комн}}$** , т.е. в обычных условиях. **Эти металлы называются хладноломкими**.

### Методы оценки хладноломкости

Количественным показателем хладноломкости является температура хрупко-вязкого перехода -  $T_{\text{хр}}$ , которую определяют по температурной зависимости какого-либо показателя

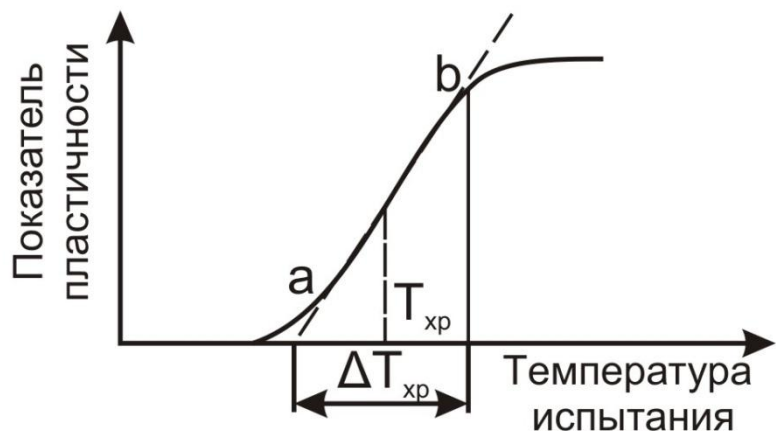


Рис. 10 Зависимость показателя пластичности от температуры

пластичности при механических испытаниях ( $\delta$ ,  $\psi$ , КСУ, угол загиба при испытаниях на изгиб и др.) (рис. 10).

**Берется средняя температура в интервале a-b, где резко меняется пластичность ( $\Delta T_{\text{хр}}$ )**. Иногда  $T_{\text{хр}}$  определяют по крайним точкам (a, b). Существуют и другие методы определения  $T_{\text{хр}}$ .

**Величина  $T_{\text{хр}}$  широко используется для оценки склонности металла к хрупкому разрушению: чем выше  $T_{\text{хр}}$  тем больше склонность металла к хрупкому разрушению.**

## Факторы, влияющие на низкотемпературную хрупкость

$T_{хр}$  не является физической константой материала. На характер разрушения и на  $T_{хр}$  оказывают влияние внешние и внутренние факторы.

**Внешние факторы.**  $T_{хр}$  зависит от условий испытаний (динамические или статические), от схемы напряженного состояния, скорости деформации.

Определенное влияние на  $T_{хр}$  оказывает геометрия образцов и состояние поверхности. **Увеличение жесткости при механических испытаниях и**

**увеличение скорости деформации приводит к повышению  $T_{хр}$**

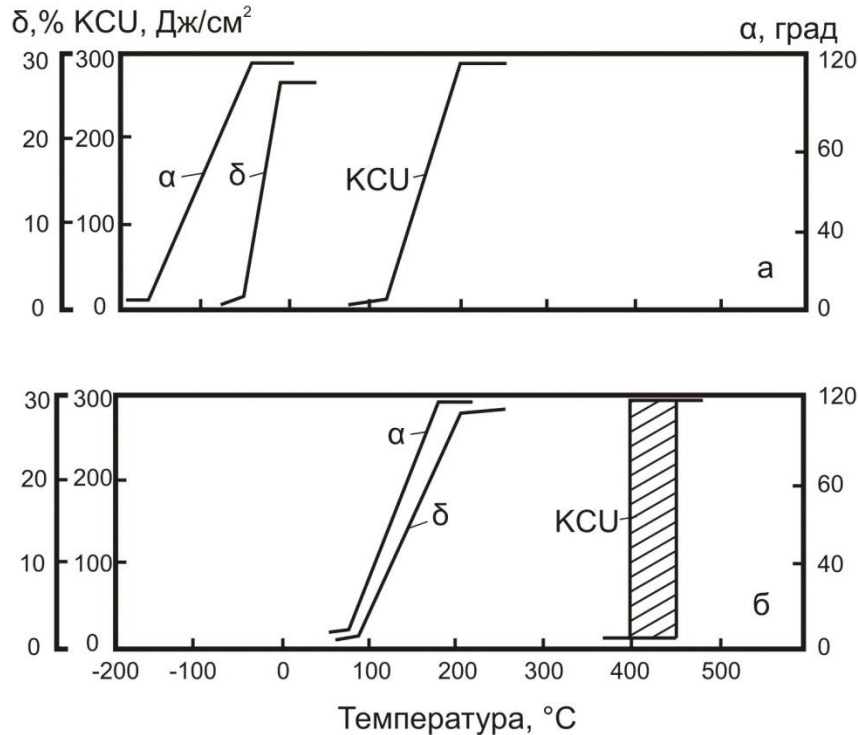


Рис. 11 Изменение характеристик пластичности деформированных (а) и рекристаллизованных (б) образцов сплава ЦМ2А от температуры испытания

определения  $T_{хр}$  молибденового сплава ЦМ2А в деформированном состоянии по испытаниям на изгиб ( $\alpha$ ), растяжение ( $\delta$ ) и ударную вязкость (КСУ) (рис. 11а), за величину  $T_{хр}$  принята верхняя граница интервала  $\Delta T_{хр}$ :  $T_{хр}$  изменяется от  $-50^\circ\text{C}$  при испытаниях на статический изгиб до  $+200^\circ\text{C}$  (при испытаниях на ударную вязкость – наиболее жесткая схема испытания).

**На величину  $T_{хр}$  влияет тип нагружения и зависящая от него схема напряженного состояния. Наиболее неблагоприятной для пластической деформации является схема всестороннего растяжения, наиболее**

Это объясняется следующими причинами. Всестороннее сжатие препятствует межзернной деформации, уплотняет металл, ослабляет отрицательное воздействие неметаллических включений, уменьшает охрупчивающее действие растягивающих напряжений, возникающих при неравномерной пластической деформации. Поэтому даже хрупкий в обычных условиях вольфрам с  $T_{xp} = 500^\circ\text{C}$  при гидроэкструзии со схемой неравномерного трехосного сжатия ведет себя как пластичный материал.

***Поэтому сравнивать различные материалы по склонности к хладноломкости можно только в том случае, если  $T_{xp}$  была определена в одинаковых условиях.***

***Внутренние факторы. Основными внутренними факторами, определяющими температуру  $T_{xp}$  ОЦК металлов, являются концентрация примесей внедрения и микроструктура.***

Давно известно, что увеличение концентрации примесей, растворяющихся в ОЦК металлах по способу внедрения (H, O, N, C и др.), вызывает повышение  $T_{xp}$ . В состоянии высокой чистоты (при суммарном содержании примесей  $< 10^{-5}$ - $10^{-6}\%$ ) ТМ пластичны вплоть до глубоких отрицательных температур.

Например:

*Mo с повышенным содержанием примесей (0,02%O) имеет  $T_{xp} = 300^\circ\text{C}$*

*Mo технической чистоты (0,002%O) имеет  $T_{xp} = +20^\circ\text{C}$*

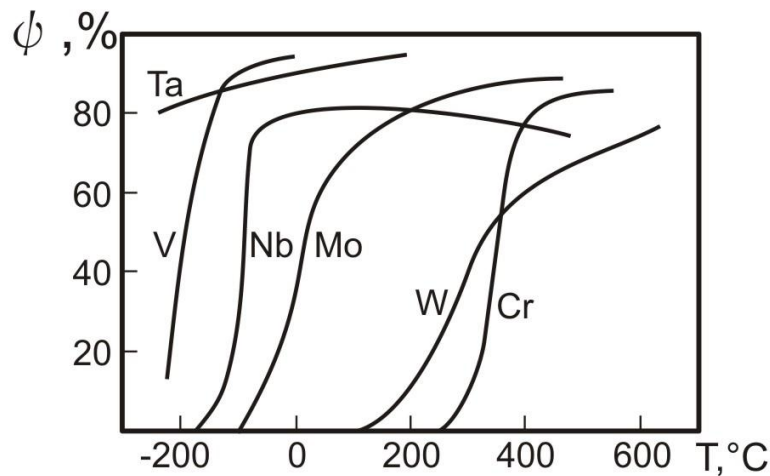
*Mo, очищенный зонной плавкой, ( $\leq 0,0001\%$ ) имеет  $T_{xp} \leq -196^\circ\text{C}$*

Однако в технических металлах их  $T_{xp}$  резко повышается (вторая строка).

При одном и том же содержании примесей склонность к хрупкому разрушению у металлов VA и VIA групп различна. У W и Cr технической чистоты  $T_{\text{хр}} > t_{\text{комн}}$ . Они являются хрупкими в обычных условиях, у Mo  $T_{\text{хр}}$  находится вблизи комнатной температуры. У Nb и V она отрицательна, а технически чистый Ta вообще не проявляет склонности к хрупкому разрушению. Его не следует относить к хладноломким металлам (рис. 12).

Такое различие в хладноломкости металлов VA и VIA групп несомненно связано с резко различной растворимостью в них примесей внедрения.

Как следует из табл. 4, в ниобии и тантале растворяется на 2-4 порядка больше примесей внедрения, чем в молибдене и вольфраме.



Концентрация же этих примесей во всех технически чистых ТМ примерно одинакова и составляет  $10^{-2} - 10^{-3}\%$ .

Рис. 12 Изменение относительного удлинения ТМ в интервале температур хрупко-вязкого перехода

Таблица 4

Растворимость C, N, O в ТМ VA и VIA групп при комнатной температуре

Металл	Растворимость $10^{-4}$ , %		
	C	N	O
Mo	0,1-1	1	1
W	<0,1	<0.1	<1
Nb	100	200	1000
Ta	10	1000	200

Сопоставление значений содержания примесей внедрения в ТМ технической чистоты ( $10^{-3} - 10^{-2}\%$ ) с величиной предельной растворимости показывает, что технические металлы VIA группы всегда гетерофазны: помимо насыщенного или пересыщенного твердого раствора примесей внедрения они содержат включения избыточных фаз (оксидов, нитридов, карбидов, гидридов).

В то же время металлы VA группы даже без специальной очистки в большинстве случаев однофазны, и твердый раствор внедрения в них не насыщен.

На  $T_{xp}$  оказывают влияние и примеси замещения, но их влияние второстепенно.

**Влияние структуры.** Эффект влияния примесей внедрения на склонность к хрупкому разрушению различен в зависимости от того, какую структуру имеет металл и как распределены эти примеси. Закономерности влияния структуры на пластичность технически чистых металлов VA группы аналогичны тем, которые имеют цветные металлы с ГЦК решеткой – Al, Cu, Ni. Например, V, Nb, Ta в отожженном после литья и рекристаллизованном состояниях гораздо пластичнее,

**Пластичность же металлов VIA группы зависит от структуры в некоторых отношениях аномально.**

Необычное изменение свойств в деформированном и отожженном состояниях проявляются в том, что **металлы VIA группы (Cr, Mo, W) имеют максимальную  $T_{xp}$ , когда в их структуре имеется сетка высокоугловых границ.** Такая сетка границ всегда имеется в слитках, сварных швах (до и после отжига) и в рекристаллизованных после деформации полуфабрикатах. Сетка высокоугловых границ отсутствует в деформированном состоянии и в монокристаллах. Минимальная  $T_{xp}$  наблюдается именно в этих двух состояниях.

Например, деформированный Mo подвергнутый дорекристаллизационному отжигу с полигонизованной структурой имеет  $T_{xp}=20^{\circ}\text{C}$ , а рекристаллизованный -  $T_{xp}=300-400^{\circ}\text{C}$ , соответственно деформированный молибден имеет определенный запас пластичности, а рекристаллизованный – абсолютно хрупкий.

Температура хрупко-вязкого перехода ( $T_{xp}$ ) зависит и от тонкой дислокационной структуры, которая формируется в процессе деформации ТМ. Она может быть различной в зависимости от условий деформации: от схемы напряженного состояния в очаге деформации, от температуры, степени и скорости деформации.

Различают три разновидности дислокационных структур, которые формируются в процессе деформации.

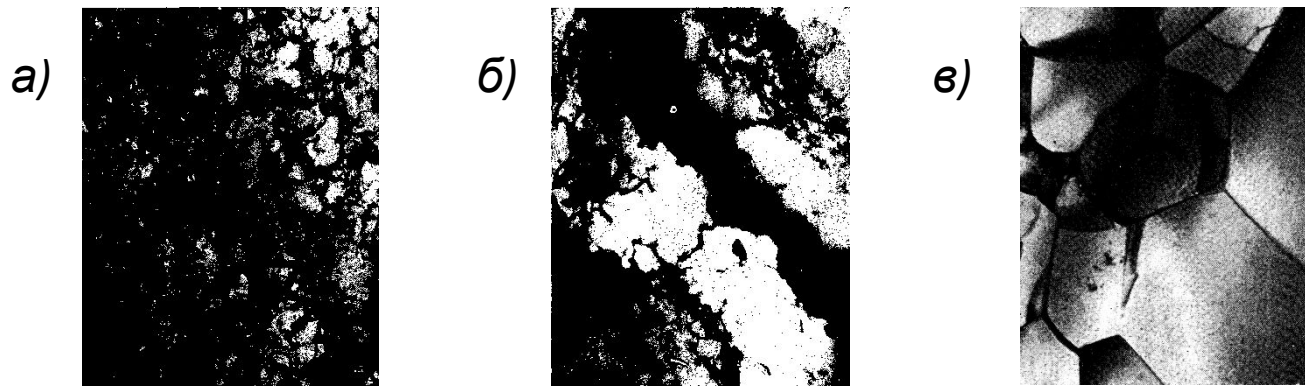


Рис. 13 Дислокационная структура металлов VIA группы в различных состояниях (x20000)

а – субструктура деформированного молибдена с гомогенным распределением дислокаций;

б – ячеистая дислокационная структура деформированного молибдена;

в – полигонизованная структура деформированного молибденового сплава после

дорекристаллизационного отжига

**Субструктура I типа (рис. 13а) характеризуется гомогенным распределением дислокаций.** Такая структура в ОЦК металлах формируется при низкотемпературной деформации с высокими скоростями. **Она дает минимальную пластичность и максимальную  $T_{хр}$ .**

**Субструктура II типа (рис.13б) – это ячеистая субструктура.** Она характеризуется неравномерным распределением дислокаций, которые сосредоточены в основном по стенкам ячеек, образуя объемные сплетения.

**Структура III типа (рис. 13в) полигонизованная структура.** Границы субзерен (блоков) – это малоугловые границы, состоящие из дислокационных стенок или сеток.

**Максимальная пластичность достигается в случае полигонизованной структуры, а при наличии высокоугловых границ – в случае максимального**

Структуру III типа можно получить при горячей деформации с малыми степенями (прессование, экструзия), в процессе которой развивается **динамическая полигонизация**, а также применением **дорекристаллизационного отжига** (на возврат).

Максимальную пластичность структуры III типа формально можно рассматривать как результат резкого измельчения зерен или субзерен.

Известно, что  $T_{xp}$  снижается при уменьшении размера зерен ( $d$ ) в соответствии с уравнением (В. И. Трефилов):

$$\frac{1}{T_{xp}} = C_1 - C_2 \lg d$$

, где  $C_1$  и  $C_2$  – константы металла;  
 $d$  – размер зерен рекристаллизованного или литого металла, или размер субзерен для полигонизованного металла.

Кроме зеренной и дислокационной структуры твердого раствора на базе ТМ, **важным элементом структуры металлов VIA группы являются частицы избыточных фаз (карбидов, оксидов, нитридов)**. В литом состоянии (слитки и сварные швы) выделения фаз кристаллизованного происхождения располагаются преимущественно вдоль границ зерен, часто в виде сплошных ободков. Это вызывает хрупкое межзеренное разрушение уже при высоких температурах ( $T_{xp} > 200 - 500^\circ\text{C}$ ). Если с помощью отжига слитка удастся хотя бы частично растворить или сфероидизировать пограничные выделения, то  $T_{xp}$  снижается и деформационные возможности металла возрастают.

Важной отличительной особенностью металлов VIA группы является резко отрицательное влияние рекристаллизации на пластичность.



# Природа низкотемпературной хрупкости тугоплавких металлов с ОЦК решеткой

50

Все современные теории склонности ТМ к хрупкому разрушению связывают ее **с взаимодействием атомов примесей внедрения с дефектами кристаллической решетки – с дислокациями, границами зерен и блоков.**

Особенно велико это влияние в металлах VIA группы вследствие крайне малой растворимости примесей в этих металлах и особенностями их электронной структуры.

В результате **деформационного старения примеси внедрения образуют атмосферы Коттрелла, препятствующие скольжению дислокаций. В ОЦК металлах возможна эффективная блокировка примесями внедрения дислокаций всех видов, в том числе и винтовых. Это вызывает резкое повышение склонности ТМ к хрупкому разрушению.** Однако это не единственная причина хрупкости ТМ. Она не объясняет, почему металлы VIA группы (Cr, Mo, W) охрупчиваются после рекристаллизационного отжига.

**Вторая причина перехода ТМ в хрупкое состояние связана с образованием равновесной сегрегации примесей на границах.**

**Движущей силой миграции атомов примесей к границам является уменьшение энергии искажения решетки вокруг них.**

Действительно, в приграничных участках решетка сильно искажена и инородному атому легче найти место у границы, чем вдали от нее в идеальной решетке.

О наличии сегрегации примесей углерода на границах зерен молибденового сплава свидетельствует автордиограмма с добавкой радиоактивного изотопа углерода  $C^{14}$  (рис. 14).

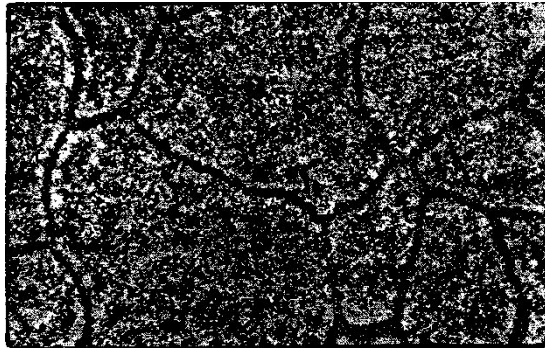


Рис. 14 Автордиограмма литого сплава  $Mo-0,1Zr-0,1Ti$  с добавкой  $0,001\% C^{14}$ ,  $\times 200$



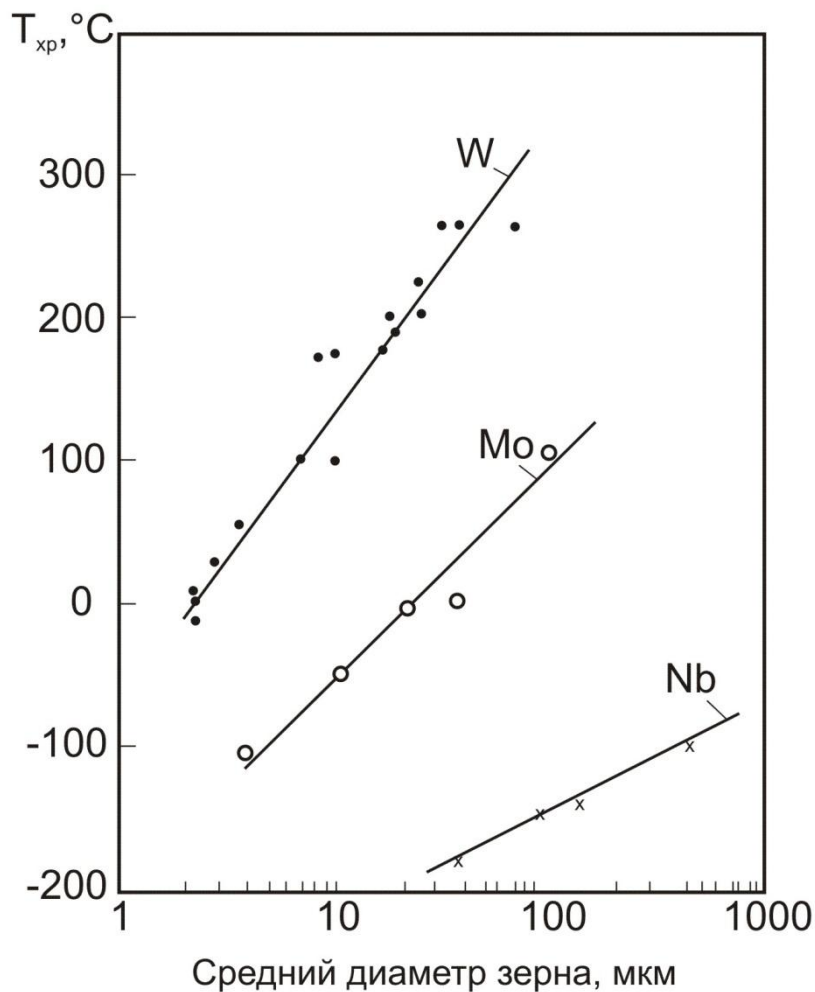
Рис. 15 Торможение дислокаций у границы зерен при взаимодействии с сегрегацией примесей (схема)

Сегрегации примесей у границ, во-первых, приводят к усилению их барьерного действия у границ. Они затормаживают дислокации (типа источников Франка-Рида) по другую сторону от границы (рис. 15). В результате у границ скапливается большое количество дислокаций и резко возрастает опасность зарождения трещин вдоль границ. Кроме того, примеси понижают поверхностную энергию, что также способствует хрупкому межзеренному разрушению.

В металлах VIA группы (Cr, Mo, W) охрупчивающее действие сегрегации примесей внедрения на высокоугловых границах настолько велико, что оно даже превышает эффект повышения пластичности за счет уменьшения плотности дислокаций в процессе рекристаллизации. В результате деформированные полуфабрикаты металлов VIA группы имеют более низкую температуру хрупко-вязкого перехода ( $T_{\text{хр}}$ ), чем после рекристаллизационного отжига. Например, у деформированного технического молибдена при полигонизованной структуре  $T_{\text{хр}}$  близка к комнатной температуре, в то время как после рекристаллизации она становится выше 300°C.

Поэтому при любом измельчении зерен, ведущего к снижению удельного количества примесей внедрения, сегрегаций и выделений избыточных фаз на единицу границы зерна, существенно повышает пластичность и снижает  $T_{\text{хр}}$  тугоплавких металлов.

Это подтверждает представленная на рис. 16 зависимость температуры хрупко-вязкого



перехода ( $T_{\text{хр}}$ ) для ниобия, молибдена и вольфрама от размера зерна. Видно, что у всех ТМ с увеличением размера зерен  $T_{\text{хр}}$  резко повышается. Однако при обычном для технических металлов размере зерен 20-30 мкм у ниобия она находится в области отрицательных температур, у молибдена – в районе комнатной температуры ( $0 \dots +20^\circ\text{C}$ ), у вольфрама – при  $+150 \dots +200^\circ\text{C}$ . Ясно, что склонность у этих металлов к хладноломкости различна.

Технология изготовления деформированных полуфабрикатов из ТМ включает технологические нагревы, во время которых возможны процессы растворения, выделение избыточных фаз, изменение их формы и размеров. Все это сказывается на технологической пластичности и на  $T_{\text{хр}}$  тугоплавких металлов.

*Рис. 16 Влияние диаметра зерна на температуру перехода ТМ(Nb, Mo, W) из пластичного состояния в хрупкое*

Таким образом, анализ данных о низкотемпературной хрупкости ТМ с ОЦК решеткой позволяет сформулировать основные способы снижения хладноломкости.

**1. Снижение концентрации примесей внедрения различными технологическими способами:** повышение степени вакуума и использование без-масляных вакуумных насосов в печах для плавки ТМ, раскисление при плавке, применение высокотемпературных вакуумных отжигов, применение зонной рафинировки и т.д. Иными словами, совершенствование технологий производства полуфабрикатов и изделий – использование инновационных технологий.

**2. Создание оптимальной структуры (в деформированном состоянии – полигонизованной, в рекристаллизованном – мелкозернистой** без сплошных прослоек избыточных фаз на границах). Это достигается через технологию получения полуфабрикатах, т.е. через режимы плавки, литья, через обработку давлением с использованием деформации в условиях всестороннего сжатия (экструзия, прессование), через термическую обработку.

**3. Использование монокристаллов** (где это возможно) в качестве заготовок для изготовления деталей или последующей деформации.

**4. Рациональное легирование с целью понижения  $T_{хр}$ .**

Следует отметить, что **возможности легирования с целью снижения  $T_{хр}$  особенно металлов VIA группы, невелики.** Большинство легирующих элементов, образующие твердые растворы замещения, вызывают дополнительные искажения кристаллической решетки, затрудняют движение дислокаций, что вызывает повышение  $T_{хр}$  и соответствующее снижение пластичности по сравнению с металлами группы ТМ (рис. 1, рис. 17).

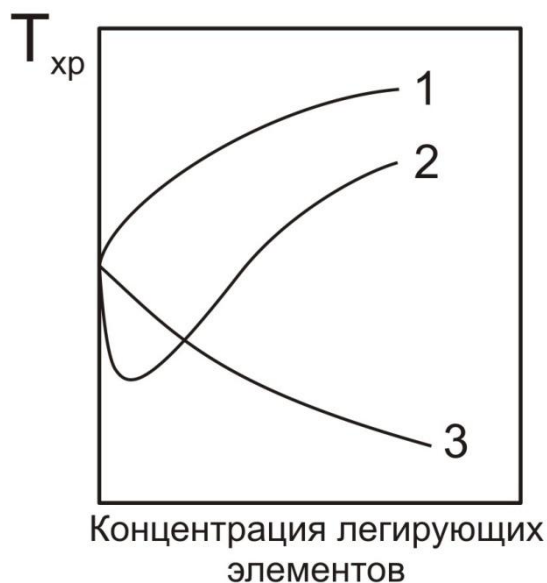


Рис. 17 Схемы изменения температуры  $T_{xp}$  тугоплавких металлов при легировании

Некоторые легирующие элементы, введенные в малых количествах, снижают  $T_{xp}$ , однако дальнейшее увеличение их концентрации приводит к росту температуры хрупко-вязкого перехода (кривая 2, рис. 17). Это обычно элементы, имеющие большое химическое средство к примесям внедрения: в частности, РЗМ – La, Ce, Y (IIIА группа) и металлы IVA группы (Ti, Zr, Hf). Они связывают примеси внедрения в соединения (оксиды, нитриды, карбиды) и рафинируют таким образом основной твердый раствор, что приводит к повышению пластичности. Минимум на кривой 2 обычно соответствует 0,1% легирующих

Лишь один элемент Re снижает  $T_{xp}$  металлов (редкоземельной группы) (Cr, Mo, W) в рекристаллизованном состоянии (кривая 3 рис. 17). Легирование Mo и W рением приводит к настолько резкому снижению  $T_{xp}$  и к настолько резкому повышению пластичности, нехарактерной для этих металлов, что данное явление получило название «рениевый эффект».

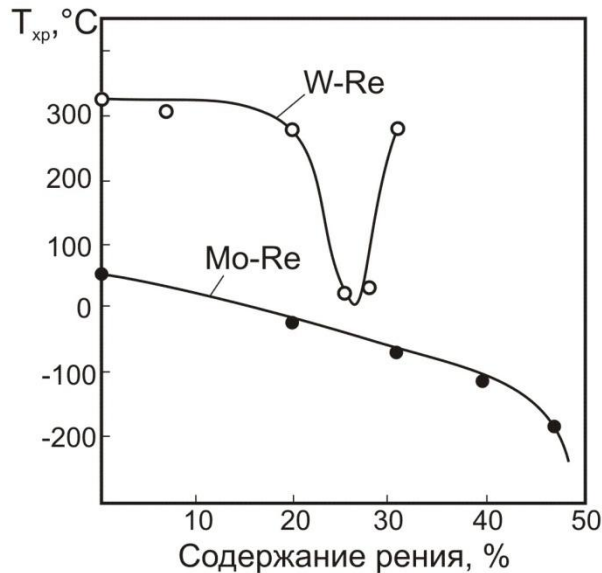


Рис. 18 Влияние содержания Re на температуру  $T_{хр}$  рекристаллизованных W и Re

Следует отметить, что снижение  $T_{хр}$  сопровождается увеличением пластичности и прочностных свойств вплоть до границы растворимости (до появления  $\sigma$ -фазы). Для сплавов системы W-Re максимальная пластичность и минимальное значение  $T_{хр}$  достигается при  $\sim 27\% \text{Re}$ , а для сплавов системы Mo-Re при  $\sim 50\% \text{Re}$  (рис. 18). При дальнейшем увеличении содержания Re в структуре появляется хрупкая  $\sigma$ -фаза и пластичность начинает уменьшаться.

Практическое устранение при легировании рением склонности к хрупкому разрушению металлов VIA группы, особенно Mo и W, имеет большое практическое и научное значение. Однако природа уникального «ренийевого эффекта» до сих пор до конца не выяснена. Имеется ряд четко установленных

Установлено, что легирование W, Mo экспериментально приводит к существенному облегчению двойникования при низкотемпературной деформации. Появляется новый (дополнительный) способ деформации. Однако деформация только двойникованием не может обеспечить наблюдаемой экспериментально столь высокой пластичности.

Очевидно облегчается скольжение внутри двойников из-за переориентации решетки. Другие причины связаны с изменением электронной структуры при введении Re. Рений – металл VIIA группы, увеличивает электронную концентрацию в металлах VIA группы. Это должно уменьшить долю ковалентной связи и повысить растворимость примесей внедрения. В результате уменьшается степень блокировки дислокаций примесными атмосферами и степень равновесной сегрегации примесей в приграничных участках.