На правах рукописи

ЖИЛЯКОВ Аркадий Юрьевич

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ СИСТЕМ NI-CR-MO И FE-NI-CR-MO ПРИ ДЕФОРМАЦИОННОМ И ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ИХ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена на кафедре термообработки и физики металлов
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Попов Артемий Александрович

Официальные оппоненты:

Крапошин Валентин Сидорович,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана», профессор кафедры материаловедения;

Бродова Ирина Григорьевна,
доктор технических наук, профессор, ФГБУН Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории цветных сплавов

Ведущая организация: ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения РАН

Защита диссертации состоится 5 декабря 2014 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.04 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира 19, ауд. Мт-329.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», http://dissovet.science.urfu.ru/news2/

Автореферат разослан «____» октября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Мальцева Людмила Алексеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современный уровень развития энергетики, химической промышленности и цветной металлургии требует непрерывного улучшения эксплуатационных характеристик используемых конструкционных материалов. Темпы развития этих наукоемких отраслей производства не позволяют действовать методом проб и ошибок. Каждый шаг технологического процесса изготовления того или иного продукта должен основываться на прочной научной базе. В частности, неразрешенным до сих пор вопросом является выбор конструкционного материала для работы в среде расплавленных хлоридов при повышенных температурах (350…750 °С). Подобные среды задействованы в различных технологиях по электрохимическому рафинированию щелочных, щелочноземельных и редких металлов, могут использоваться в качестве рабочих сред жидкосолевых ядерных реакторов.

На сегодняшний день использовать для этих целей предлагают разные коррозионностойкие стали и сплавы аустенитного класса. Основные проблемы в поиске подходящего материала связаны с тем, что

- разработанная теория пассивации для кислородсодержащих сред не работает в отсутствие кислорода, более того его наличие в коррозионной среде в этом случае наоборот ускоряет процессы разрушения;
- большинство научных работ в этом направлении основываются только на выборе химической композиции сплава, обладающей наибольшим потенциалом коррозии;
- эти работы не учитывают изменения фазового и структурного состояния, которые происходят при повышенных температурах и длительной выдержке;
- затруднительно получить изделие с однородным распределением химических элементов из-за их разных коэффициентов распределения в сплаве, что приводит к локализации коррозионного разрушения.

Очевидно, что срок эксплуатации изделия в агрессивной среде солевых расплавов будет определяться общей скоростью и характером коррозии. Необходимо добиваться, чтобы она была равномерной сплошной, т.к. любая локализация приведет к ускоренному разрушению конструкции. Пути достижения этой цели включают в себя научно обоснованный выбор деформационной и термической обработки для получения благоприятного структурного и фазового состояния сплава, а также подготовку сплава в жидком состоянии перед кристаллизацией с целью более равномерного распределения легирующих элементов.

В соответствии с вышеизложенным, научно обоснованный выбор конструкционного материала для работы в ионных жидкостях при повышенных температурах (350…750 °С), и формирование комплекса свойств, обеспечивающего максимальный рабочий ресурс, является важной и актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с основными направлениями научной деятельности кафедры «Термообработка и физика металлов» ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (проекты № 3.829.2011; №11.1465.2014/К), проектов в

аналитической ведомственной целевой программе «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 гг.)» (тема № 7175) и федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0160).

В работе использованы результаты экспериментов выполненных в лаборатории структурных методов анализа и свойств материалов и наноматериалов ЦКП УрФУ.

Целью работы является научно обоснованный выбор взаимообусловленных способов обработки на различных этапах промышленного передела для повышения комплекса коррозионных и механических свойств сплавов систем Ni-Cr-Mo и Fe-Ni-Cr-Mo, предназначенных для работы в высокотемпературных ионных жидкостях.

В работе были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Определить фазы, выделяющиеся в сплавах при различных температурах, и их морфологию.
2. Изучить кинетику выделения вторых фаз в сплавах.
3. Исследовать влияние предварительной ХПД на кинетику и морфологию выделений.
4. Определить механические и коррозионные свойства сплавов после различной обработки.
5. Исследовать влияние обработки сплава в жидком состоянии на фазовые и структурные превращения в твердом состоянии.

Научная новизна. Изучены температурно-временные интервалы образования σ-фазы в сплавах ЭК77 и G35 при старении. Показано, что можно использовать расчетные методы для оценки склонности к выделению вторых фаз, как на железной, так и на никелевой основах. Установлено влияние предварительной холодной пластической деформации на кинетику образования интерметаллида и морфологию ее частиц. Кинетические данные представлены в виде С-образных диаграмм, а особенности морфологии обобщены в наглядную схему.

Определено, что в сплаве G35 немонотонное изменение физических свойств в области температур 350…600 °С обусловлено зонной стадией распада пересыщенного твердого раствора с образованием скоплений атомов хрома и молибдена.

Установлена корреляция между морфологией σ-фазы и коррозионными и механическими характеристиками сплавов ЭК77 и G35. Формирование дисперсных равноосных выделений σ-фазы равномерно распределенных по объему γ-твердого раствора обеспечивает уменьшение скорости коррозии сплава G35 в расплаве $KCl\text{-}AlCl_3$ в течение 100 часов при 550 °С по сравнению с однофазным состоянием в 2 раза с 0,53 до 0,26 мм/год. При этом такая морфология обеспечивает прирост прочностных свойств на 30 % ($\sigma_{0,2}$ = 600 МПа, $\sigma_в$ = 965 МПа против $\sigma_{0,2}$ = 350 МПа, $\sigma_в$ = 745 МПа) относительно заявленного производителем после финишной обработки при сохранении общего удлинения на уровне 33 %.

Установлено влияние режима подготовки жидкого сплава ЭК77 перед кристаллизацией на характеристики литой структуры, процессы гомогенизации и старения в твердом состоянии. Устойчивость дендритной ликвации снижается после

значительного перегрева расплава над температурой ликвидус. Перегрев расплава на 305 °С выше температуры ликвидус способствует формированию ячеистой структуры вместо дендритной при незначительном (на 43 °С) перегреве. Также значительный перегрев расплава над температурой ликвидус при старении гомогенизированного слитка увеличивает инкубационный период образования σ-фазы. В случае незначительного перегрева расплава над температурой ликвидус аустенит при старении склонен к расслоению, дислокации формируют плоские скопления. Значительный перегрев понижает склонность к расслоению и приводит к образованию полигонизованной структуры при длительных временах выдержки.

Практическая значимость заключается в возможности применения результатов исследования для создания сквозной технологии производства продукции различного сортамента из коррозионно-стойких сплавов систем Fe-Cr-Ni-Mo и Ni-Cr-Mo:

- Данные по кинетике образования вторых фаз в сплавах ЭК77 и G35 позволяют предсказать кинетику изменения служебных характеристик (деградацию свойств) конструкции в агрессивной среде расплавленных хлоридов в диапазоне температур 350…1050 °С.
- Результаты исследования особенностей выделения σ-фазы в сплавах ЭК77 и G35 при различном деформационном и термическом воздействии позволили научно обоснованно разработать режимы обработки с целью получения структуры с повышенным комплексом коррозионных и механических свойств.
- Полученные результаты по влиянию подготовки сплава в жидком состоянии на процессы кристаллизации, гомогенизации и старения сплава ЭК77 позволяют разрабатывать режимы обработки расплавов с целью получения наиболее равномерного распределения легирующих элементов по объему слитка.

На защиту выносятся основные положения и результаты:

1. Процессы формирования структуры, фазового состава и свойств сплавов G35 и ЭК77, подвергнутых различным видам деформационной и термической обработок.
2. Разработанный режим деформационной и термической обработки сплава G35, обеспечивающий повышенный уровень коррозионных свойств в расплаве $KCl\text{-}AlCl_3$.
3. Рекомендации по подготовке сплава ЭК77 в жидком состоянии перед кристаллизацией с целью повышения однородности распределения легирующих элементов.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием проверенных и апробированных взаимодополняющих методов испытания материалов, применением известных способов обработки экспериментальных данных, а также использованием современных методов структурного анализа. Результаты исследований, проведенные в настоящей работе, хорошо согласуются между собой и не противоречат известным в научной литературе представлениям и результатам.

Личный вклад автора заключается в том, что все этапы экспериментальных исследований выполнены лично автором или при его активном участии. Автор

принимал непосредственное участие в планировании эксперимента и обсуждении полученных результатов, а также в написании статей и тезисов докладов.

Апробация работы. Материалы диссертации были доложены и обсуждены на XX Уральской школе металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов», посвященная 100-летию со дня рождения Н.Н. Липчина, Пермь 2010; XXI Уральской школе металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов», Магнитогорск 2012; XVIII Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов», Самара 2012; XIII-ой Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металловедов – молодых ученых, Екатеринбург 2012; XIV-ой Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металловедов – молодых ученых, Екатеринбург 2013; Международном Китайско-Российском симпозиуме «Sino-Russian Young Scientist Forum and Symposium on Advanced Materials and Processing Technology», Qindao, China 2014 (Циндао, Китай 2014).

Публикации. По материалам исследования опубликовано 10 научных работ, из них в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК – 3, другие публикации – 7.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы; изложена на 157 страницах, включает 112 рисунков, 22 таблицы, список литературы содержит 145 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, дано общее направление работы, сформулирована цель работы, ее научная новизна, практическая значимость.

В **первой главе** проведен анализ литературных данных по исследуемой теме. Проанализированы современные представления о коррозии и защите металлов и сплавов, как в водных растворах, так и в высокотемпературных ионных жидкостях. Представлена характеристика аустенитных коррозионностойких сплавов систем Ni-Cr-Mo и Fe-Cr-Ni-Mo. Рассмотрены опубликованные результаты исследований этих сплавов, касающиеся выделения интерметаллидных фаз, особенностей формирования структуры, механизма и кинетики фазовых превращений, протекающих в данных сталях при различных видах деформационной и термической обработок. Систематизированы теоретические представления и экспериментальные данные о строении металлических расплавов, и влиянии обработки сплава в жидком состоянии на его характеристики в твердом состоянии. Поставлена цель работы и сформулированы конкретные задачи исследований.

Во второй главе описаны материалы и методы исследования. Материалом исследований послужили высоколегированные аустенитные сплавы ЭК77 и G35, химический состав которых приведен в таблице 1. Выплавка сплава ЭК77 осуществлялась в открытой индукционной печи, G35 – в вакуумной печи.

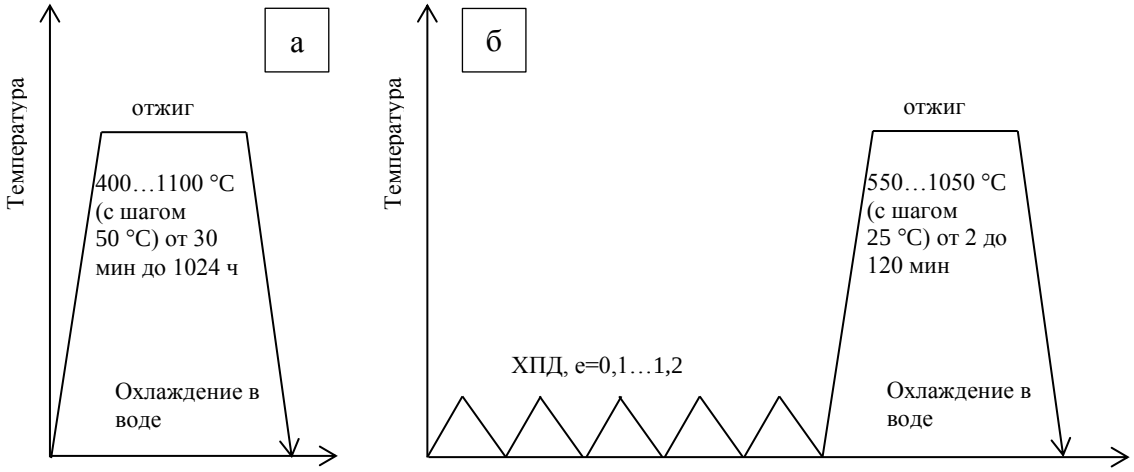
Исходной обработкой сплава на основе железа была горячая пластическая деформация при 1200 °С и последующее охлаждение на воздухе. Сплав на основе никеля был подвергнут закалке на аустенит с температуры 1135 °С.

Таблица 1 – Химический состав исследованных сплавов, масс. %

Сплав	C	Mn	Cr	Mo	Ni	Остальные элементы
ЭК77*	0,02	0,83	25,60	3,20	31,00	Cu 1,30; Al 0,04; Nb 0,05; Ti 0,06; W 0,10; Si 0,20; S 0,009; P 0,003
G35	0,05	-	33,60	8,60	56,20	Al 0,15; Fe 1,20; Si 0,20

*основа сплава – Fe

Термическую обработку материалов проводили в печах типа СНОЛ. Схемы режимов термической и деформационной обработки приведены на рисунке 1.



а – схема 1; б – схема 2

Рисунок 1 – Схемы обработки сплавов

При изготовлении шлифов и тонких фольг образцы сплавов подвергались обработке на наждачной бумаге с последовательным уменьшением фракции абразива бумаги до минимальной и электрополировке в 5%-ом растворе хлорной кислоты ($HClO_4$) в уксусной кислоте при 90 В с использованием установки струйного электролитического утонения Struers Tenupol-5. Также приготовление фольг для ПЭМ проводилось непосредственно в камере электронно-ионного микроскопа Zeiss Auriga CrossBeam фокусированным ионным пучком. Такой метод пробоподготовки для ПЭМ позволил избежать возникновения «артефактов», характерных для традиционно используемой электрополировки: толщинные эффекты, вытравливание второй фазы, неравномерная травимость дефектной структуры и т.д.

Исследования тонких фольг на просвет проводилось на просвечивающем элктронном микроскопе (ПЭМ) Jeol “JEM-2100” с приставкой для микроанализа Inka Energy 250. Параметры съемки выбирались так, что бы область генерации характеристического рентгеновского излучения не превышала 2 $нм^2$ (ускоряющее напряжение 200 кВ диаметр зонда 1 нм, ток зонда 110 мкА)

Металлографический и фрактографический анализ выполнялся с использованием растрового электронного микроскопа Jeol JSM 6490-LV с приставкой для микроанализа Inka DryCool, в режиме обратно-рассеяных

(ориентационно-композиционный контраст) и вторичных электронов (топографический контраст) соответственно. Параметры съемки выбирались так, что бы область генерации характеристического рентгеновского излучения не превышала 0,5 мкм^2 (ускоряющее напряжение 20 кВ диаметр зонда 55 нм, ток зонда 45 мкА, рабочий отрезок 10 мм).

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) проводился на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance в излучении Kα Cu (фильтрация с помощью энергодисперсионного детектора Sol-X) в диапазоне углов отражения 2θ = 30-140 ° при напряжении U = 40 кВ, токе трубки I = 40 мА. Измерение зависимости удлинения исследуемого сплава от температуры проводилось на дилатометре “Linseis L78VD1600C”. Измерения удельного электрического сопротивления проводились на приборе “Linseis LSR-3”. Измерения проводились в процессе изотермических выдержек при заданных температурах. Нагрев между температурами измерений осуществлялся со скоростью 3 °/мин в статической атмосфере гелия. При расчете не учитывалось изменение геометрических размеров исследуемых образцов при изменении температуры. Дифференциальный термический анализ проводился на приборе “Netzsch STA 449 C Jupiter” в динамической атмосфере аргона при скорости потока 20 мл/мин со скоростью нагрева 20 °/мин.

Коррозионные испытания проводились на базе кафедр редких металлов и наноматериалов и физико-химических методов анализа Физико-технологического института УрФУ. Для испытания коррозионной стойкости аустенитных сплавов ЭК77 и G35 отбирали образцы с разной морфологией выделения сигма-фазы. Каждый образец шлифовали и полировали с использованием системы пробоподготовки Struers, затем промывали дистиллированной водой, ацетоном марки ХЧ, сушили и измеряли массу. В каждом эксперименте использовали по три образца. Испытания образцов осуществляли при 750 °C (KCl-NaCl) и 550 °C (KCl- $AlCl_3$). Время выдержки составляло 30 и 100 часов соответственно. После коррозионных тестов расплав охлаждали до комнатной температуры, извлекали образцы сталей и сплавов, тщательно отмывали и сушили их. По изменению массы каждого образца рассчитывали скорость коррозии.

Измерение твердости сплавов после различных деформационных и/или термических воздействий проводились в соответствии с ГОСТ 9013 по Роквеллу (шкала А). Для проведения испытаний на растяжение были отобраны пропорциональные плоские образцы без головок (тип II шириной 12 мм, рабочая часть 50 мм). Образцы испытывались на разрывной машине Instron 3382.

Исследования влияния обработки сплава ЭК77 в жидком состоянии на характеристики литой, гомогенизированной и состаренной структуры проводились на микрослитках массой 20±3 г, полученных в результате переплава в высокотемпературном вискозиметре холоднокатаного прутка из сплава ЭК77, исходный химический состав которого представлен в таблице 1. Перед кристаллизацией расплав был обработан по режимам, приведенным в таблице 2. Нагрев и охлаждение осуществляли ступенчато с шагом 20…25 °C и изотермической выдержкой при каждой температуре 10 минут. Следует отметить, что слиток кристаллизовался непосредственно в печи вискозиметра в условиях

отсутствия направленного теплоотвода, характерного для разливки металла в изложницу.

Таблица 2 – Режимы обработки расплава

Режим,	Температура	Время
1	1411	15
2	1673	15

Так как информация о фактической температуре ликвидус отсутствовала, предварительно была сделана экспериментальная оценка температур фазового перехода с помощью метода крутильных колебаний тигля с металлом

Для исследования влияния обработки расплава на процессы, происходящие в твердом состоянии, слитки были подвергнуты гомогенизационому отжигу в вакуумной печи при давлении ~10-5 Па: 1150 °С, 1,5 часа; 1200 °С, 6 часов, – и последующему старению при 900 °С в течение 5 и 7,5 часов.

В третьей главе изучено влияние термической и деформационной обработок на кинетику и морфологию выделений вторых фаз в сплавах ЭК77 и G35. В исходном состоянии оба сплава представляют собой γ-твердый раствор на основе Ni (G35) и на основе Fe (ЭК77). Наряду с равноосными зернами твердого раствора размером 70…150 мкм (рисунок 1) в структуре сплава G35 присутствуют «строчки» включений округлой формы размером от 1 до 15 мкм, химический состав которых определен методом МРСА как 33 масс. % Ni, 42 масс. % Cr, 24 масс. % Mo, 1 масс. % Fe. В сплаве ЭК77 подобных включений не замечено.

Для обоих сплавов характерно, что при старении частицы образуются по границам зерен и в тройных стыках, и имеют вытянутую форму. При этом в области температур выше 925 °С наблюдаются светлые (по изображению в ориентационно-композиционном контрасте) выделения, а ниже этой температуры в структуре наряду со светлыми видны также и темные частицы. МРСА частиц в сплаве G35 (таблица 3) показал, что светлые частицы обогащены по молибдену и хрому и обеднены по никелю, в то время как темные частицы сильнее обогащены хромом. После различных режимов обработки в структуре сформировались выделения вторых фаз разной морфологии (рисунок). Для сплавов ЭК 77 и G35 характерны следующие морфологические типы выделения σ-фазы: 1) пограничные выделения вытянутой округлой формы плюс цепочки дисперсных включений по границам двойников; 2) относительно равномерно распределенные округлые частицы как по границам так и в теле зерна; 3) пластинчатые выделения внутри зерен наряду с вытянутыми округлыми частицами по границам. Для сплава G35 при температурах ниже 825°С характерны дисперсные выделения, обогащенные хромом.

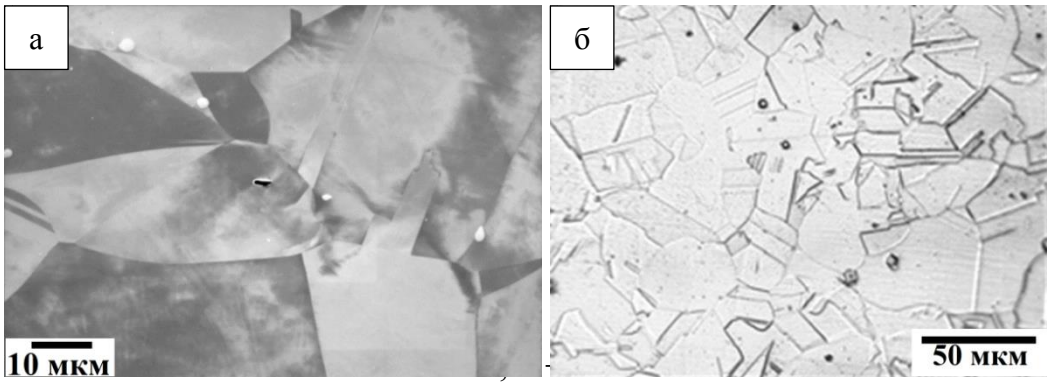
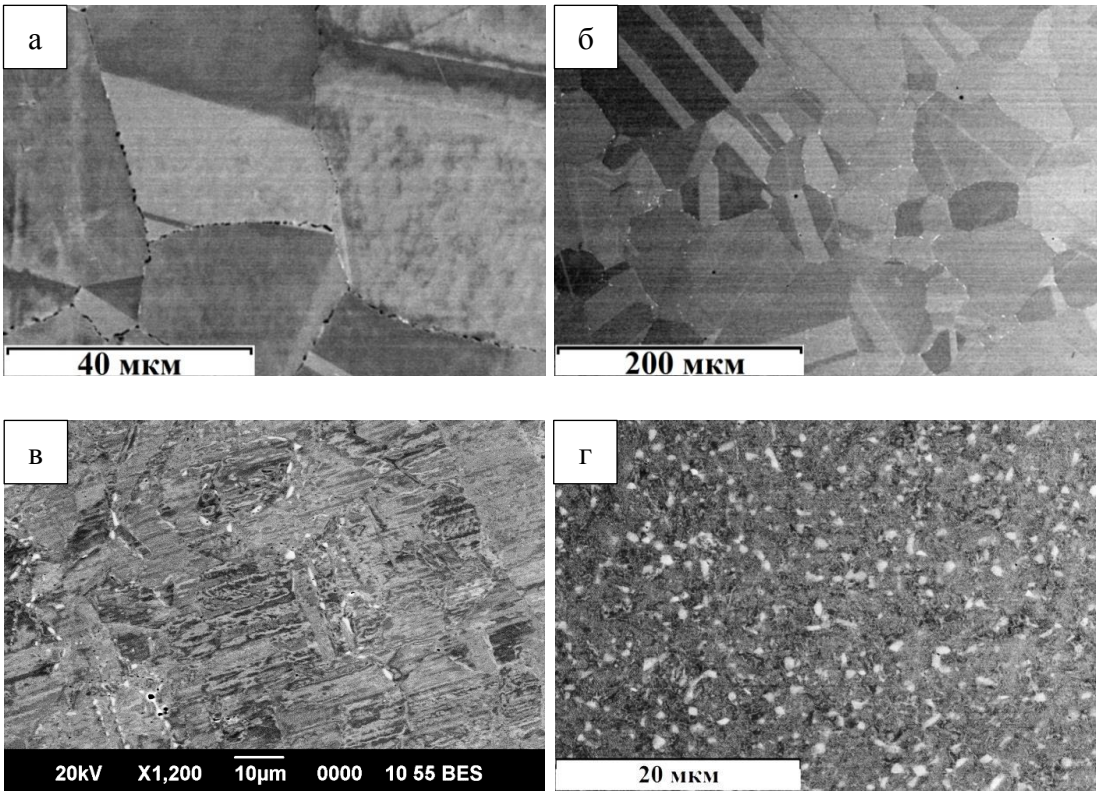
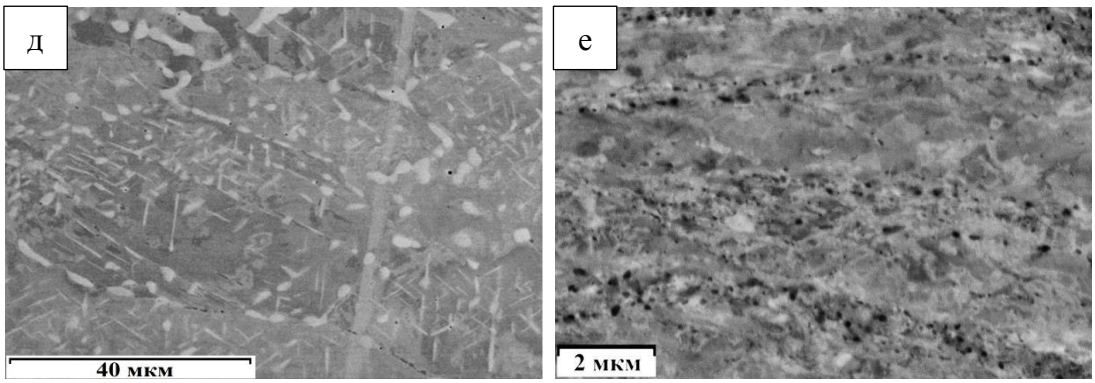


Рисунок 2 – Исходная структура сплавов



а – G35 600 °С, 1024 ч; б – G35 1000 °С, 4 ч; в – ЭК77 е = 0,4, 1000 °С, 0,5 ч; г – G35 е = 1,0, 975 °С, 0,5 ч

Рисунок 3 – Структура сплавов после различной обработки



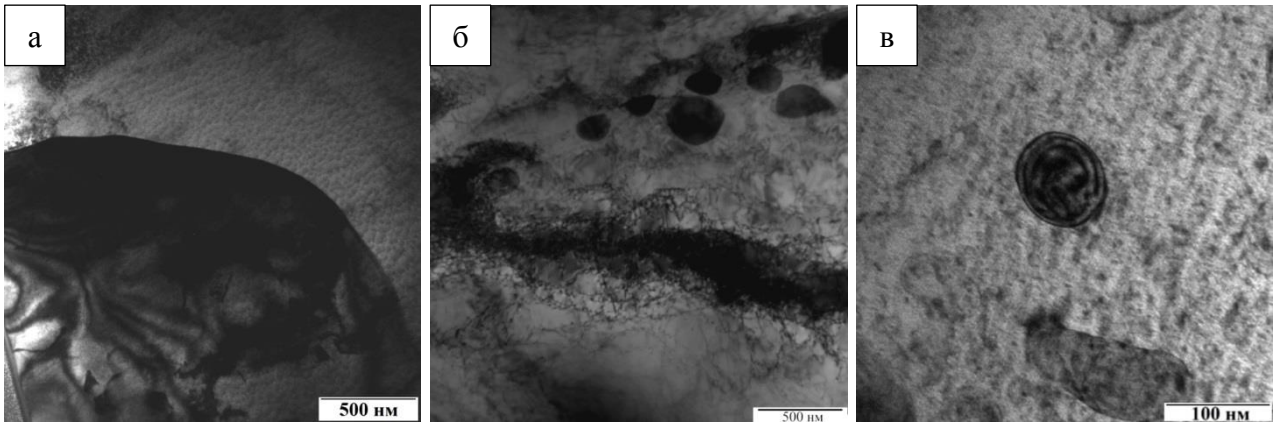
д – ЭК77 е = 0,4, 925 °С, 50 ч; е – G35 е = 1,0, 775 °С, 0,5 ч

Рисунок 3 – Продолжение

Таблица 3 – Химически состав частиц, выделившихся в сплаве G35 при старении, масс. %.

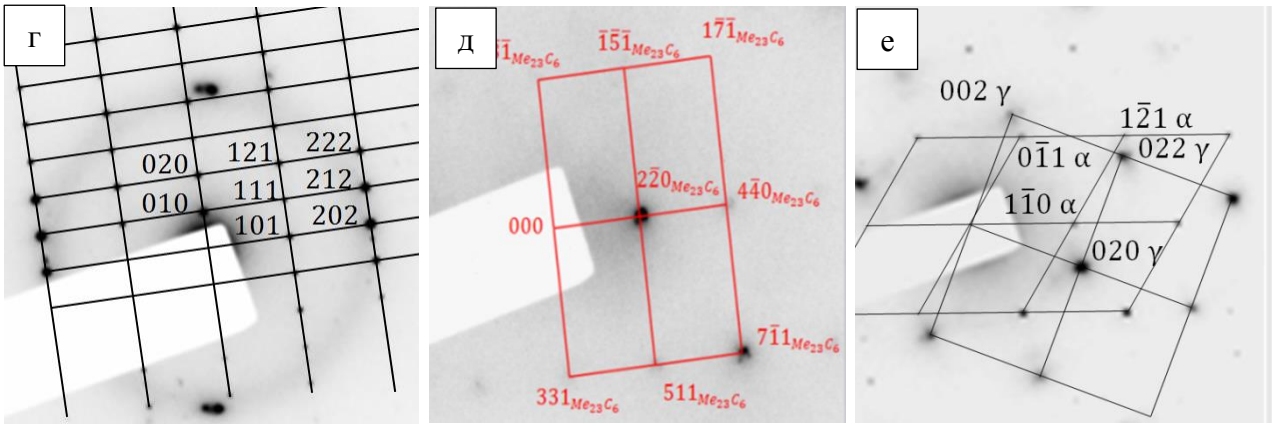
Место анализа	Cr	Fe	Ni	Mo
Темная частица	44	0,5	47,5	8,0
Светлая частица	35,5	1	53,5	10,0
Матрица	34,5	0,5	57,5	7,5

Идентификацию фаз проводили по картинам микродифракции (рисунок 4). Установили, что светлая частица, выделившаяся в сплаве ЭК77, является σ-фазой с тетрагональной решеткой, а темные выделения – это карбиды типа $M_{23}C_6$, где M = Fe, Cr, Mo. В сплаве G35 светлые выделение также были идентифицированы как сигма-фаза. Но темные частицы в этом случае оказались фазой с ОЦК решеткой, период которой близок к периоду чистого хрома. Локальный химический анализ этих частиц, проведенный с помощью МРСА в колонне ПЭМ показал, что они сильно обогащены хромом. Это позволило сделать вывод, что образовавшаяся фаза – это твердый ОЦК раствор на основе хрома.



а – σ-фаза в сплаве G35, светлое поле (СП); б – карбиды М23С6 в сплаве ЭК77, СП; в – αCr в сплаве G35, СП

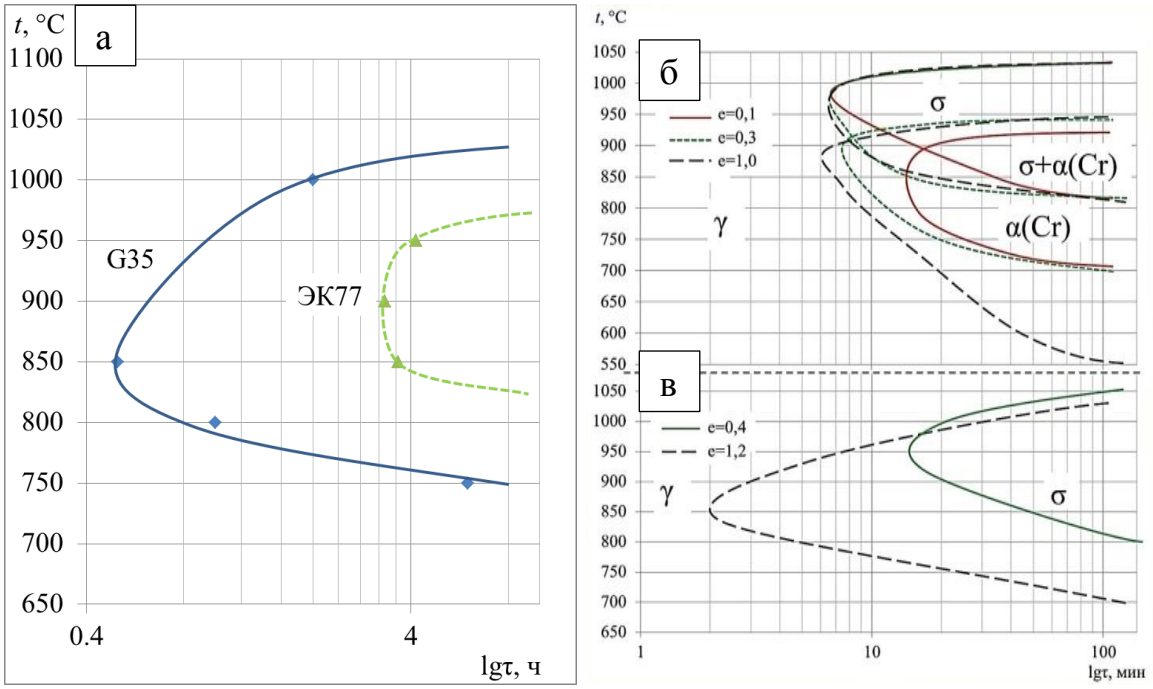
Рисунок 4 – Выделения различных фаз в сплавах ЭК77 и G35



г – расшифровка электронограммы к (а); д – расшифровка электронограммы к (б); е – расшифровка электронограммы к (в)

Рисунок 4 – Продолжение

По металлографическим данным были построены С-образные диаграммы выделения вторых фаз в сплавах (рисунок 5).



а – без деформации; б, в – зависимость кинетики выделения избыточных фаз от степени предварительной ХПД в сплавах G35 (б) и ЭК77 (в)

Рисунок 5 – Участок С-образной диаграммы начала выделения вторых фаз в сплавах ЭК77 и G35

Сплав ЭК77 на основе железа проявил себя более устойчивым к выделению интерметаллида: инкубационный период составил более трех часов при температуре 900 °С, в то время как в сплаве G35 первые выделения обнаруживаются уже через полчаса при 850 °С. Область выделения сигма-фазы также шире для сплава G35.

Незначительная ХПД (e = 0,1) практически не изменяя морфологию частиц избыточных фаз, ускоряет их образование при температурах ниже «носа» С-образной кривой (особенно заметно при 900…850 °С) в сплаве G35 и во всем интервале температур в сплаве на основе железа. Установлено, что зарождение частиц αCr и σ-фазы происходит независимо. Повышение степени ХПД гораздо сильнее ускоряет выделение αCr, чем σ-фазы в связи с низкой температурой его выделения. Деформация со степенью e = 1,0 расширяет область образования твердого раствора на основе хрома до 550 °С.

Результаты металлографического анализа изменения морфологии σ-фазы в зависимости от степени предварительной ХПД и режимов старения позволили установить универсальные закономерности, суммированные на схеме (рисунок 6). Вытянутые и округлые зерна матрицы отражают деформированное и рекристаллизованное состояние соответственно.

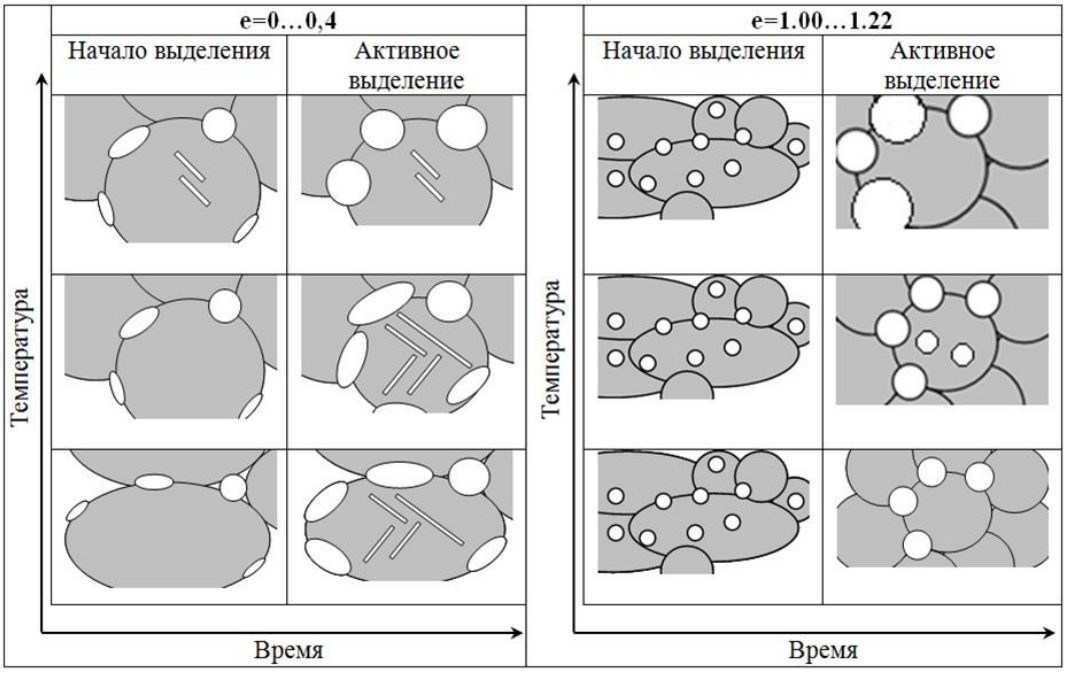
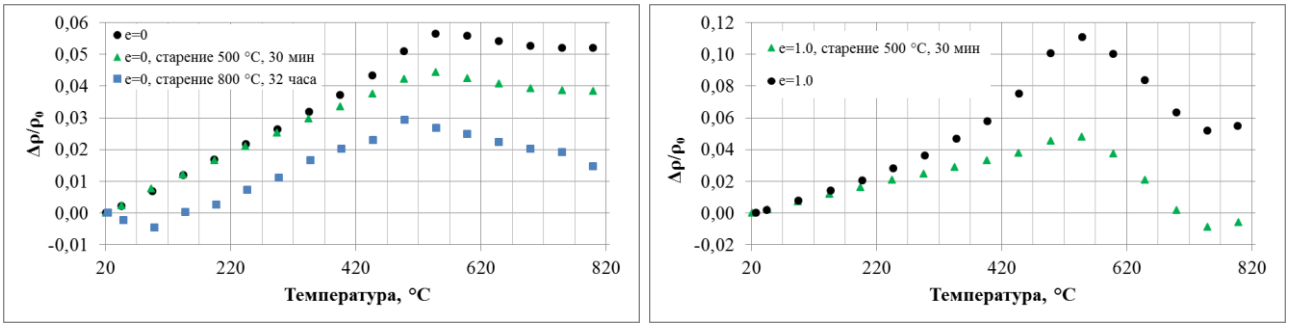


Рисунок 6 – Изменение морфологии σ-фазы в аустенитных сплавах ЭК77 и G35 в зависимости от степени ХПД и режимов старения

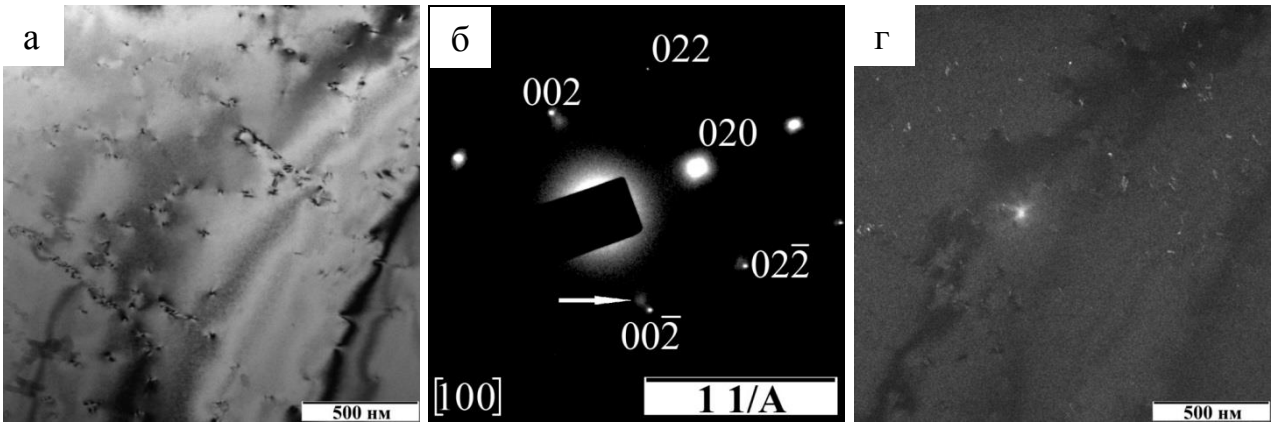
В **четвертой главе** изучены физические, механические и коррозионные свойства сплавов ЭК77 и G35. Установлено, что немонотонный характер изменения удельного электросопротивления сплава G35 в зависимости от температуры нагрева (рисунок 7) обусловлен наличием зон Гинье-Престона. Это подтверждается данными, полученными с помощью просвечивающего электронного микроскопа: на картинах микродифракции с осью зоны [100] наблюдаются размытия и раздвоение пиков, соответствующих плоскостям семейств {002} и {022} (рисунок 8). Прецизионное определение периода решетки аустенита для холоднодеформированного и холоднодеформированного и состаренного при 500 °С в течение 30 минут образцов показало, что он уменьшился с 0,36048±0,00006 нм до

0,36026±0,00006 нм. Такое изменение связано с выходом из твердого раствора образующих ЗГП атомов Cr и Mo, которые имеют больший размер, чем атомы Ni.



а – недеформированное состояние; б – деформированное состояние

Рисунок 7 – Изменение удельного электрического сопротивления сплава G35 в зависимости от температуры нагрева



а – светлое поле; б – электронограмма; в – темное поле

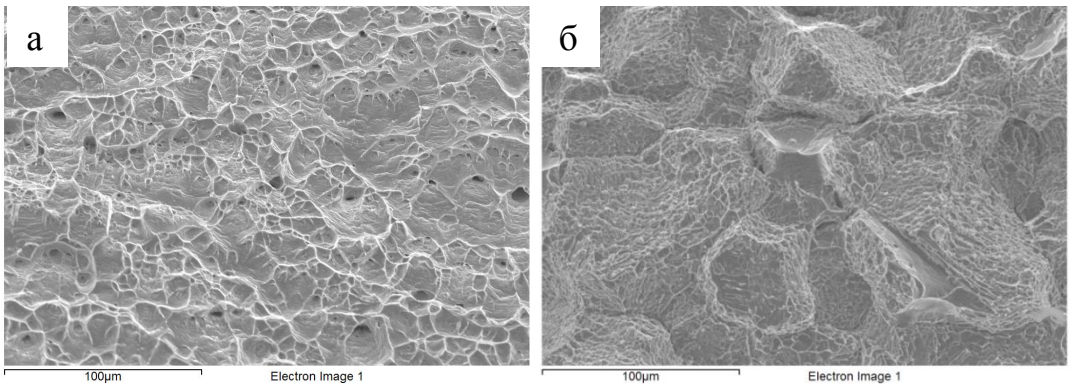
Рисунок 8 – Структура сплава G35 в исходном состоянии (после «закалки»)

Наиболее благоприятную морфологию выделений вторых фаз в сплаве G35 выбирали по оптимальному сочетанию механических и коррозионных свойств. Металл в состоянии поставки характеризуется высокими значениями пластических свойств, характерными для однофазных аустенитных сплавов (таблица 4). Прочностные характеристики так же достаточно высоки. Старение приводит к резкому снижению пластических свойств, отсутствует стадия сосредоточенной деформации. Прочностные характеристики незначительно снижаются. Сплав, содержащий грубые зернограничные выделения, демонстрирует крайне низкую способность сопротивляться распространению трещины. Зародыш разрушения, возникший в результате взаимодействия дислокаций и хрупкой частицы интерметаллида развивается в транскристаллитную хрупкую трещину (рисунок 9). Локальное определение химического состава показывает, что фасетки скола (таблица 5) совпадают по размерам (порядка 10 мкм) и составу с зернограничными частицами (рисунок 10). Разрушение сплава в состоянии поставки имеет вязкий характер, формируется типичный ямочный излом (рисунок 9). Для сильно

деформированного металла характерны высокие показатели прочности, но низкие пластические характеристики: практически отсутствует стадия равномерного удлинения. Старение приводит к формированию мелкозернистой структуры с равномерно распределенными глобулярными выделениями, что обеспечивает хорошее соотношение прочности и пластичности. В дальнейшем именно такая морфология выделений рассматривается, как наиболее благоприятная.

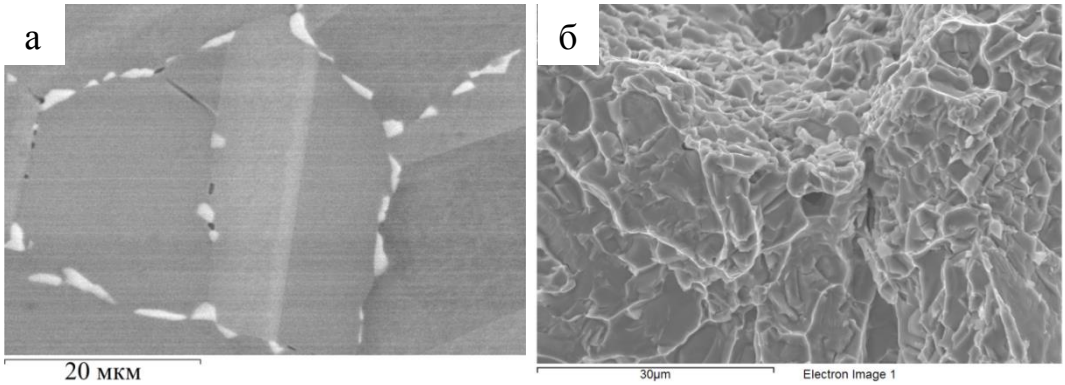
Таблица 4 – Механические свойства сплава G35 после различных обработок

	предел текучести, Мпа	временное сопротивление, Мпа	относительное удлинение, %	относительное сужение, %
Исходное	410	755	58	63
900 °С 32 ч	395	665	14	13
e = 1,0	1160	1385	6	48
e = 1,0, 1000 °С, 30 мин	600	965	33	43



а – исходное состояние; б – старение при 900 °С в течение 32 ч

Рисунок 9 – Поверхность разрушения сплава G35 после различной обработки



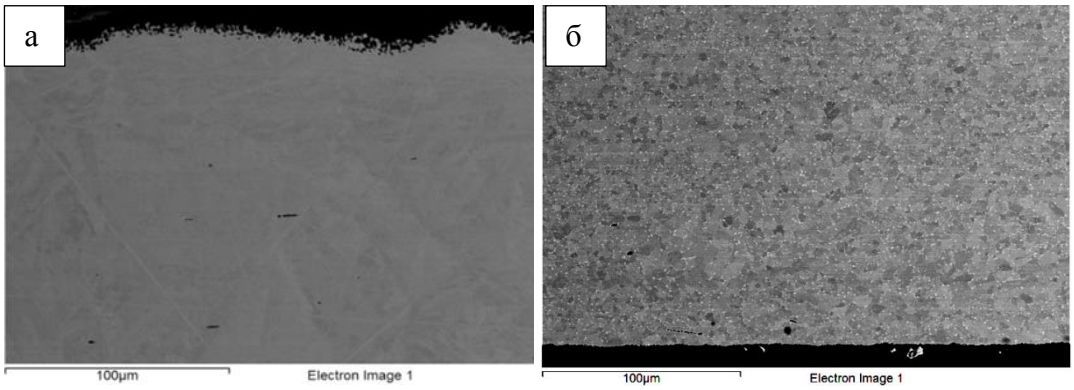
а – пограничные выделения σ-фазы; б – поверхность разрушения

Рисунок 10 – Структура и поверхность разрушения сплава G35 после старения при 900 °С в течение 32 ч

Таблица 5 – Локальный химический состав частиц σ-фазы на шлифе и поверхности разрушения сплава G35 после старения при 900 °С в течение 32 часов, масс. %

Место анализа	Cr	Fe	Ni	Mo
Частица на шлифе	45,5	0,5	33,5	20,5
Фасетка скола на изломе	45,0	1,0	34,5	19,5

При испытаниях сплава G35 в однофазном состоянии в течение 100 часов в расплаве KCl-$AlCl_3$ при 550 С прошла сплошная неравномерная коррозия (рисунок 11). Изменение морфологии выделений привело к изменению скорости коррозии (таблица 6). Также изменился и характер коррозионного разрушения. Коррозия образца с наиболее благоприятной морфологией выделений имеет сплошной равномерный характер, скорость коррозии по сравнению с исходным состоянием меньше в 2 раза.



а – в исходном состоянии; б – после ХПД с е = 1,0 и старения при 1000 °С в течение 30 минут

Рисунок 11 – Микроструктура образцов сплава G35 в поперечном сечении после коррозионных испытаний

Таблица 6 – Скорость коррозии сплава G35 после различных обработок

Степень деформации	1,0	0.5	1.0	Исходн.
Температура выдержки, °С	875	950	1000	
Скорость коррозии, мм/год	0.42	0.77	0.26	0.53

Для испытания коррозионной стойкости сплава ЭК77 отбирали образцы с разной морфологией выделения σ-фазы. Все образцы после коррозионных испытаний имеют одинаковые характеристики разрушения: глубина проникновения составляет 20…50 мкм, разрушение прошло по местам существования сигма-фазы. Однако в некоторых образцах поверхность разрушена неоднородно (рисунок 12).

Существуют области 300…600 мкм, в которых коррозионное разрушение локализуется с большой глубиной проникновения от 100 до 500. В этих областях явно видно, что разрушение прошло по выделениям сигма-фазы, как пограничным, так и внутризеренным. Локализация разрушения по всей видимости связана с неоднородностью химического состава, которая наследуется от стадии кристаллизации слитка. Существуют области с повышенным содержанием хрома и молибдена, где облегчено возникновение сигма-фазы.

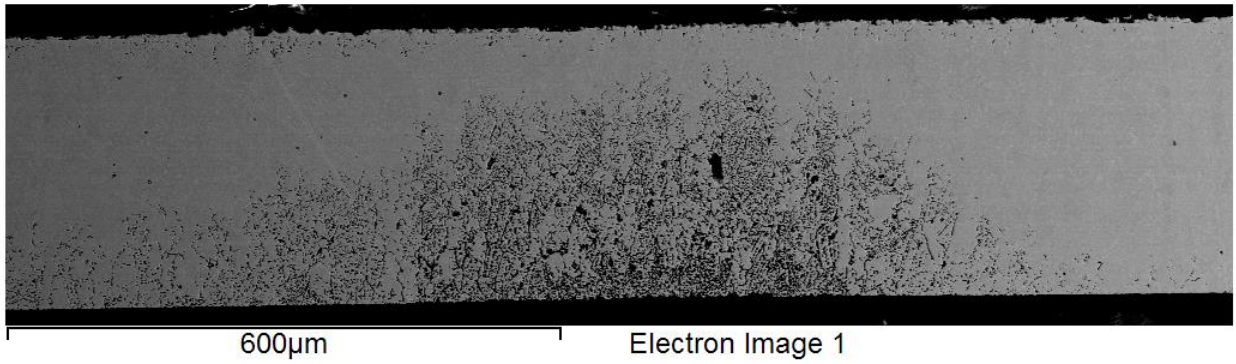
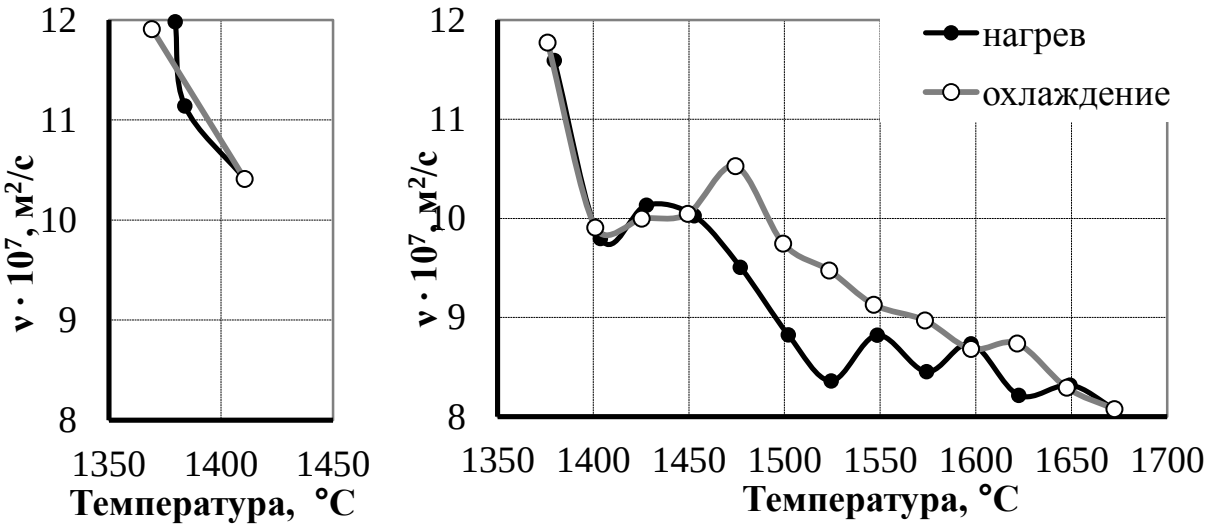


Рисунок 12 – Локализация разрушения в образце сплава ЭК77

В **пятой главе** исследовано влияние подготовки жидкого сплава ЭК77 на характеристики литой, гомогенизированной и состаренной структуры. Для сплава ЭК77 было определено, что $T_{sol} \approx 1358$ °C, а $T_{liq} \approx 1368$ °C. Изучение кинематической вязкости расплава при исследованных температурных режимах подготовки (рисунок 13) позволило отметить следующие особенности:

- отсутствие структурных изменений в расплаве при незначительном перегреве над температурой ликвидус (экспоненциальное снижение вязкости при нагреве и увеличение при охлаждении, совпадение ветвей нагрева и охлаждения);
- наличие структурных превращений в расплаве в условиях значительного перегрева над температурой ликвидус, на что указывают аномальное возрастание вязкости в интервалах 1410…1430 °C и 1525…1600 °C и несовпадение ветвей нагрева и охлаждения (гистерезис вязкости).

Согласно современным представлениям структурные превращения в расплавах могут быть связаны с изменением характера кластеров. При этом вид температурной зависимости вязкости указывает на то, что при нагреве выше 1525 °C в расплаве ЭК77 происходит два таких изменения. Исходя из отмеченных выше особенностей сплава ЭК77, можно предположить, что первое изменение характера кластеров связано с распадом геликоидов, составленных из 14-вершинных полиэдров Франка-Каспера. Последующее изменение характера кластеров в условиях дальнейшего повышения температуры, по-видимому, состоит в изменении способа упорядочения атомов в микрогруппировках с переходом от упаковки, соответствующей 14-вершинным полиэдрам Франка-Каспера, к кластерам с ГЦК-подобной (кубоктаэдр) упаковкой атомов.

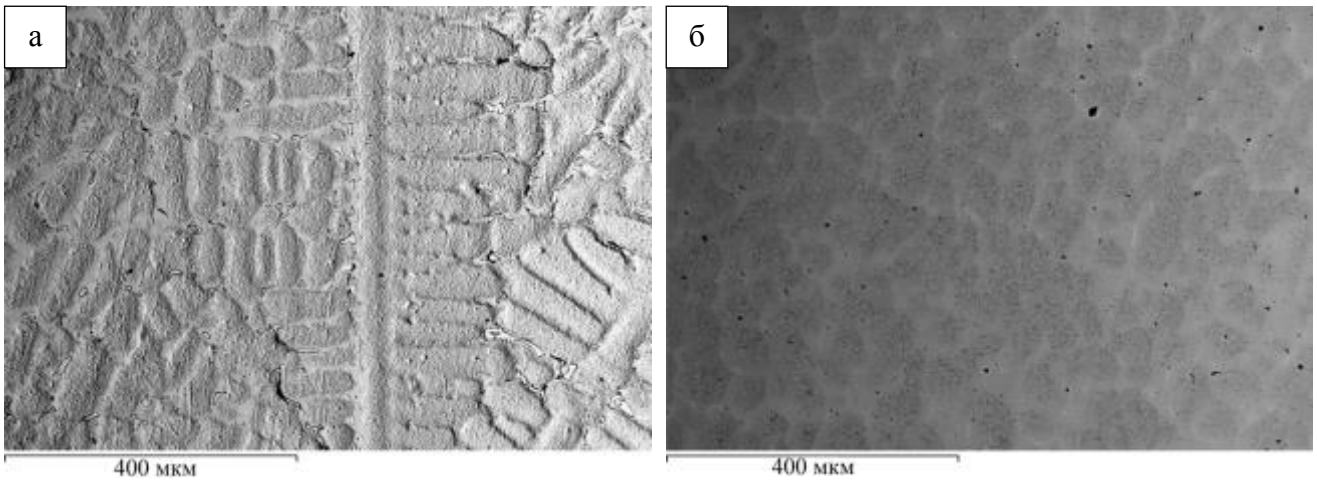


а – режим обработки расплава № 1; б – режим обработки расплава № 2

Рисунок 13 – Зависимости кинематической вязкости расплава ЭК77 от температуры

Изменение характера кластеров влияет в первую очередь на процессы кристаллизации слитка. В структуре слитка №1 (рисунок 14) сформировались дендриты (оси первого порядка имеют длину более 600 мкм). Ширина осей второго порядка, которая была принята за параметр дендритной структуры, составила около 30...50 мкм. В структуре слитка №2 вместо дендритов сформировались равноосные ячейки размером от 40 до 70 мкм. Дендритные ветви (ячейки) обеднены хромом и молибденом, в то время как междендритное пространство (границы ячеек) обогащено этими элементами и содержит крупные выделения второй фазы. Количество σ-фазы в двух разных слитках значительно отличается: для слитка №1 - 2,6 %, для слитка №2 - 0,7 %. Переход от дендритной кристаллизации к ячеистой связан с уменьшением концентрационного переохлаждения.

По-видимому, кластеры с упорядочением атомов, соответствующим геликоидам, оттесняются от фронта кристаллизации, снижая эффективные коэффициенты распределения примесей между твердым и жидким металлом и увеличивая концентрационное переохлаждение. Отмеченное выше изменение характера микрогруппировок, полученное в результате значительного перегрева над температурой ликвидус, ведет к более равномерному распределению примеси между твердым и жидким металлом, приближению эффективного коэффициента распределения примеси к единице, снижению концентрационного переохлаждения, и при том же температурном градиенте в расплаве повышает вероятность формирования ячеистой структуры.



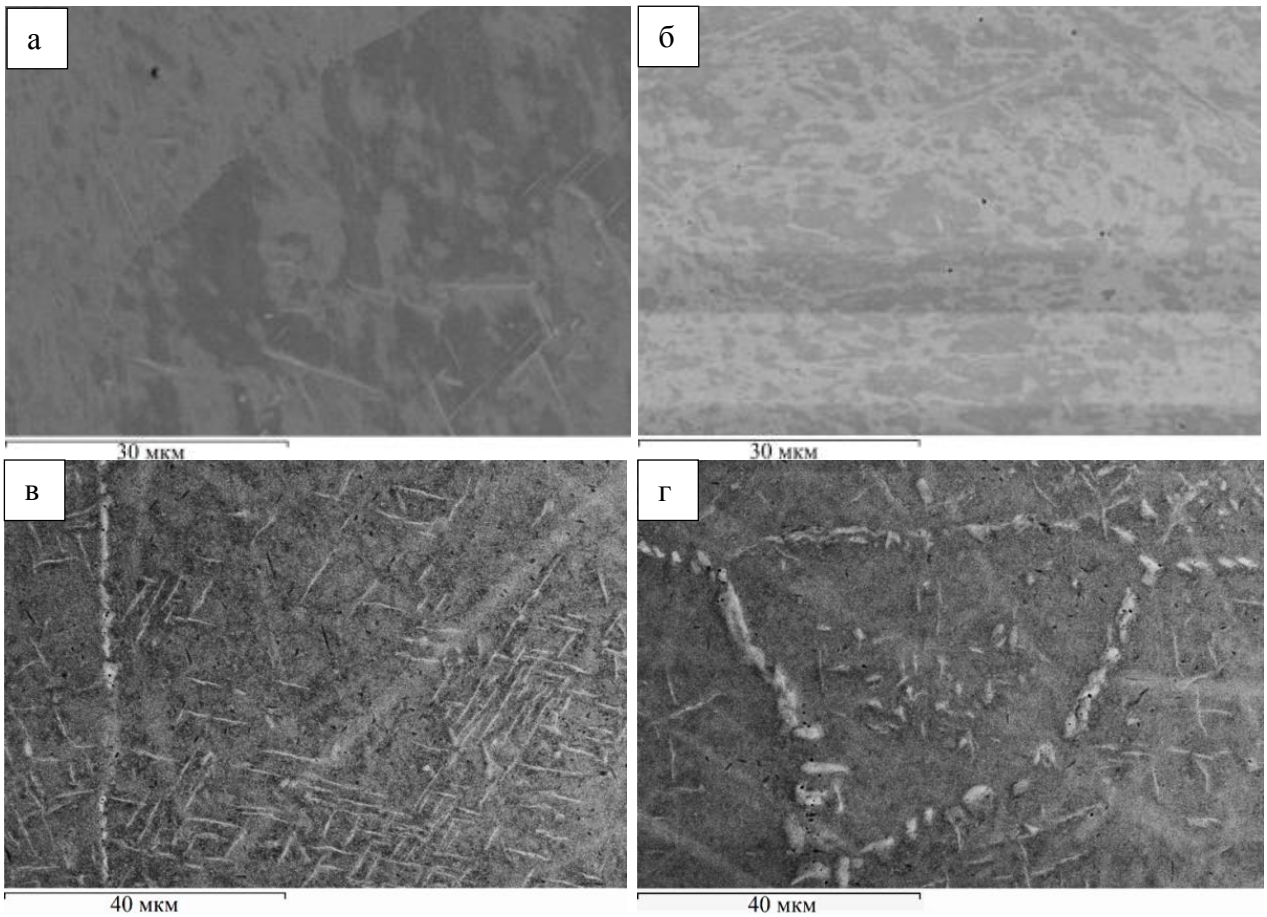
а – макроструктура слитка №1; б – макроструктура слитка №2

Рисунок 14 – Структура сплава ЭК77 после кристаллизации

Старение слитка №1 при 900 °С в течение 5 часов привело к неоднородному выделению пластинчатых частиц σ-фазы внутри зерен аустенита, зернограничных выделений не обнаружено (рисунок 15 а). Частицы сосредоточены в бывших междендритных участках. Причиной такой локализации мест зарождения второй фазы может являться как локальное отклонение химического состава в этих участках образца не обнаруживаемое методом МРСА, которое облегчило зарождение интерметаллидной фазы, так и сохранение после гомогенизации кластеров Франка-Каспера. Форма частиц определяется соотношением упругой и поверхностной энергии. Расширить классический подход можно представлениями о форме зародыша в виде геликоида, существование которого приводит к анизотропии линейной скорости роста кристалла σ-фазы в разных направлениях.

Процесс выделения второй фазы в слитке №2 при таком времени выдержки не начался (рисунок 15 б). Это может быть связано с изменением характера кластеров в расплаве в условиях значительного перегрева над температурой ликвидус. Распад геликоидов и трансформация упорядочения кластеров, соответствующего 14-вершинным полиэдрам Франка-Каспера, в другой вариант плотной упаковки позволил разрушить кластеры, изоморфные σ-фазе, способствовал более равномерному распределению атомов в расплаве и в твердом металле после кристаллизации, что, в свою очередь, затруднило зарождение σ-фазы.

Более длительный отжиг в течение 7,5 часов приводит к равномерному выделению частиц σ-фазы по всему объему слитков (рисунок 15 в, 15 г). Ее частицы имеют пластинчатую форму, но на границах они толще, чем в теле зерна аустенита. Длина пластин в слитке №1 больше, чем в слитке №2. Этот факт не противоречит тезису о разрушению геликоидов, состоящих из 14-вершинников Франка-Каспера – основы σ-фазы при высоком перегреве в жидком состоянии. Образование интерметаллида способствовало выходу из аустенита хрома и молибдена. При этом возник градиент концентраций в аустените в близи границы между аустенитом.

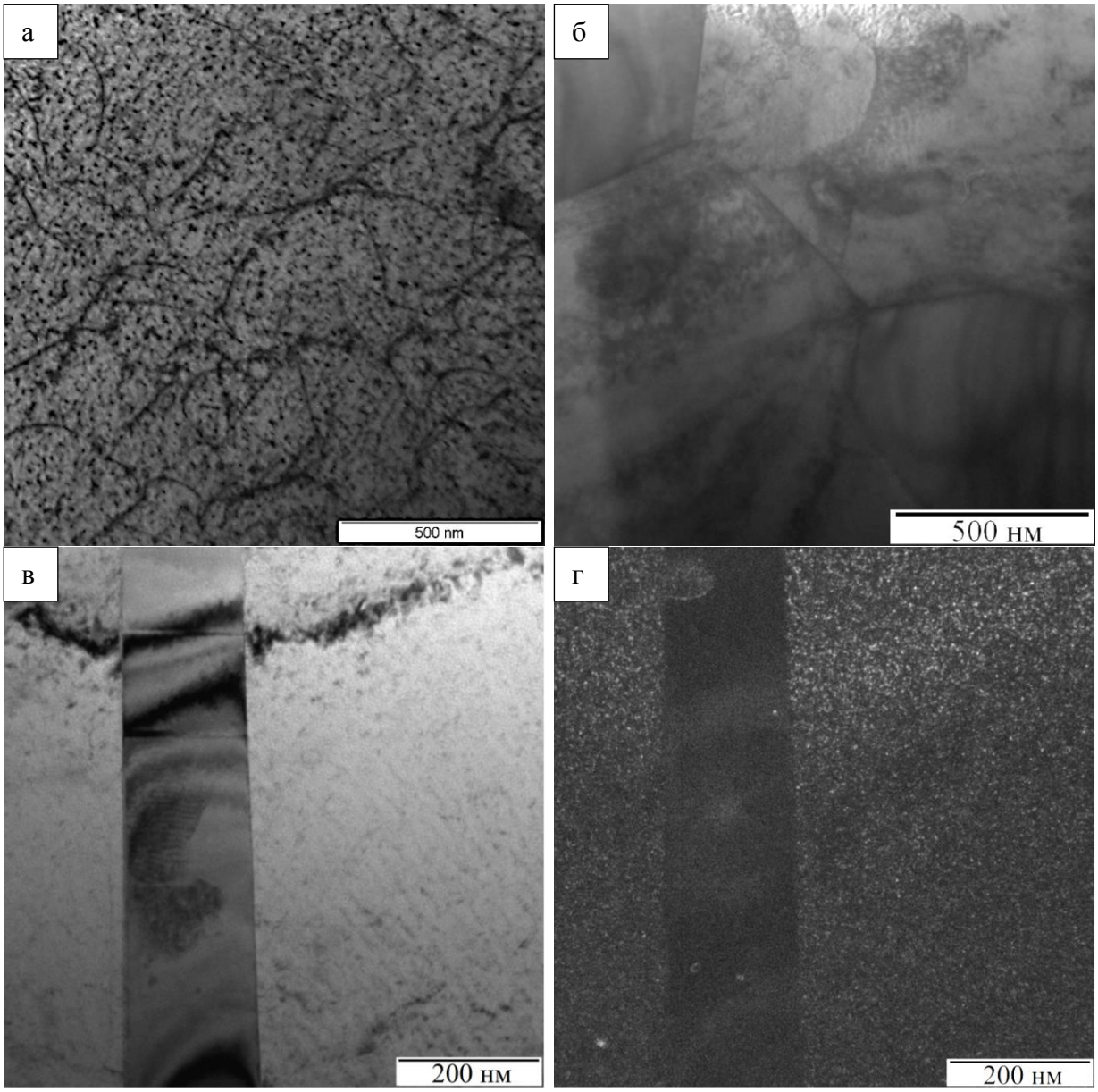


а – слиток №1, выдержка 5 ч; б – слиток №2, выдержка 5 ч; в – слиток №1, выдержка 7,5 ч; г – слиток №2, выдержка 7,5 ч

Рисунок 15 – Структура сплава ЭК77 после старения при Т = 900 °С

После длительного старения с точки зрения фазового состава слитки №1 и №2 практически одинаковы: $\gamma + \sigma$. При этом и морфология выделений для разных случаев схожа. Однако разница зафиксирована в структуре аустенита. Так, в слитке №2 наблюдается полигонизованная структура, в то время как в слитке №1 дислокации собраны в плоские скопления (рисунок 16 а, 16 б). Также было обнаружено, что в структуре аустенита слитка №1 после кристаллизации, гомогенизации и высокотемпературного старения формируются концентрационные волны, т.е. периодическое изменение химического состава (рисунок 16 в, 16 г). Матричный твердый раствор слитка №2 на этом уровне остается однородным. Пониженная склонность к расслоению так же как и развитая полигонизованная структура может являться результатом малой концентрации вакансий, и следовательно, затрудненным диффузионным перераспределением атомов.

Влияние степени перегрева расплава над температурой ликвидус на структуру аустенита может быть связано с отмеченным выше изменением в условиях значительного перегрева характера кластеров. Вероятно, приближение характера упорядочения атомов в кластерах расплава к ГЦК-подобной структуре позволяет уменьшить дефектность кристаллической решетки аустенита после кристаллизации.



а – дислокационная структура слитка №1; б – полигонизованная структура слитка №2; в – расслоение в аустените слитка №1 (светлое поле); г – расслоение в аустените слитка №1 (темное поле)

Рисунок 16 – Тонкая структура сплава ЭК77 после старения при Т = 900 °С в течение 7,5 часов

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено влияние предварительной ХПД на морфологию выделений σ-фазы. Малая степень деформации (e = 0,1…0,4) не оказывает существенного влияния на морфологию σ-фазы при начале выделения: образуются пластинчатые частицы по границам зерен; при длительных выдержках появляются внутризеренные пластинчатые выделения, которые растут вдоль плоскостей (111) аустенита. Большая степень деформации (e = 0,5…1,22) повышает плотность

дефектов и, соответственно, количество зародышевых центров. Это обеспечивает уменьшение среднего размера частиц. Их равноосная форма не изменяется в процессе отжига.

2. Определено, что в сплаве G35 малая степень ХПД (e = 0,1) снижает устойчивость γ-твердого раствора к выделению σ-фазы в 5 раз, но дальнейшее увеличение степени ХПД не приводит к значительному изменению устойчивости. Значительно сильнее степень ХПД влияет на устойчивость γ-твердого раствора к выделению αCr, снижая ее при e = 1,0 в 2 раза по сравнению с e = 0,1. В сплаве ЭК77 устойчивость γ-твердого раствора к выделению σ-фазы в зависимости от степени ХПД снижается на порядок: при e = 0 – 200 мин, при e = 0,4 – 20 минут, при e = 1,2 – 2 минуты.

3. Построена схема морфологии выделения σ-фазы в коррозионностойких γ-сплавах на основе Fe и Ni в зависимости от степени ХПД, температуры и времени старения.

4. Установлен тип избыточных фаз, выделяющихся при отжиге в коррозионностойких сплавах ЭК77 и G35. Основной является интерметаллидная σ-фаза, выделяющаяся в температурном интервале 700…1050 °C. Средний состав фазы в сплаве ЭК77 – $Fe_{33}Ni_{14}Cr_{47}Mo_6$, в сплаве G35 – $FeNi_{33}Cr_{53}Mo_{13}$. В недеформированном состоянии σ-фаза выделяется на высокоугловых границах и имеет пластинчатую форму Кроме σ-фазы, в сплаве ЭК77 по границам зерен выделяются равноосные частицы карбиды типа $Me_{23}C_6$ в температурном интервале 700…950 °C. В сплаве G35 карбидная фаза не выделяется, но при температурах 550…950 °C выделяются дисперсные округлые частицы твердого раствора на основе αCr.

5. Построены С-образные диаграммы выделения σ-фазы из γ-твердого раствора в сплавах ЭК77 и G35. Интервал образования интерметаллида в сплаве ЭК77 800…1000 °C, минимальный инкубационный период составил 200 минут при 900 °C. Для сплава G35 область существования σ-фазы шире 700…1050 °C, минимальная устойчивость соответствует 30 минутам при 850 °C.

6. Установлено, что сплав G35 при старении проходит стадию зонного распада с образованием скоплений атомов хрома и молибдена.

7. Установлено, что формирование дисперсных равноосных выделений σ-фазы равномерно распределенных по объему γ-твердого раствора обеспечивает уменьшение скорости коррозии сплава G35 в расплаве $KCl\text{-}AlCl_3$ в течение 100 часов при 550 °C по сравнению с однофазным состоянием в 2 раза с 0,53 до 0,26 мм/год. При этом такая морфология обеспечивает прирост прочностных свойств на 30 % ($\sigma_{0,2}$ = 600 МПа, $\sigma_в$ = 965 МПа против $\sigma_{0,2}$ = 350 МПа, $\sigma_в$ = 745 МПа) относительно заявленного производителем после финишной обработки при сохранении общего удлинения на уровне 33 %.

8. Показано, что химическая ликвация в сплаве ЭК77 приводит к сильной локализации коррозии при испытаниях в расплаве NaCl-KCl в течение 30 часов при 750 °C. Установлена корреляция между морфологией σ-фазы и коррозионной стойкостью.

9. Установлено влияние температуры перегрева жидкого сплава ЭК77 на характеристики литой структуры. Устойчивость дендритной ликвации снижается

после значительного перегрева расплава над температурой ликвидус. Незначительный перегрев над температурой ликвидус (на 43 °С) приводит к формированию дендритной структуры с ветвями дендритов от 50 до 600 мкм. Дендритная ликвация перестает обнаруживаться методами металлографии, МРСА и РСФА после 6 часов гомогенизационного отжига при 1200 °С. Перегрев расплава на 305 °С выше температуры ликвидус приводит к формированию ячеистой структуры с размером ячеек 40…70 мкм. Распределение химических элементов в аустените становится равномерным после гомогенизации при 1150 °С в течение 1,5 часов при сохранении малой объемной доли (~0,2 %) закристализовавшейся σ-фазы.

10. Установлено, что значительный перегрев расплава над температурой ликвидус (на 305 °С) при старении гомогенизированного слитка увеличивает инкубационный период образования σ-фазы. Определено, что в слитке, выплавленном при незначительном перегреве над температурой ликвидус (на 43 °С), происходит ускоренное выделение σ-фазы, первые порции которой тяготеют к бывшим междендритным областям. На стадии роста выделений это влияние нивелируется.

11. Степень перегрева жидкого металла над температурой ликвидус сильно влияет на структуру аустенита. В случае незначительного перегрева расплава над температурой ликвидус (на 43 °С) аустенит при старении склонен к расслоению, дислокации формируют плоские скопления. Повышение температуры перегрева до 305 °С понижает склонность к расслоению и приводит к образованию полигонизованной структуры при длительных временах выдержки.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Жиляков А.Ю. Низкотемпературное старение никель-хром-молибденового сплава G35 / А.Ю. Жиляков, А.А. Попов, С.В. Беликов // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 4; URL: http://www.science-education.ru/118-14429 (0,35 п.л. / 0,25 п.л.)

2. Жиляков А.Ю. Влияние режима подготовки жидкого сплава ЭК77 перед кристаллизацией на характеристики литой, гомогенизированной и состаренной структуры в твердом состоянии / А.Ю. Жиляков, А.А. Попов, С.В. Беликов, С.П. Бурмасов, А.Г. Гудов // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 5; URL: http://www.science-education.ru/ (0,4 п.л./ 0,2 п.л.)

3. Жиляков А.Ю. Особенности образования избыточных фаз в процессе старения коррозионно-стойких высоколегированных аустенитных сплавов на основе Fe и Ni / А.Ю. Жиляков, С.В. Беликов, А.А. Попов, М.С. Карабаналов, И.Б. Половов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2014. – №12. – с. (0,7 п.л. / 0,2 п.л.)

Другие публикации:

4. Жиляков А.Ю. Выделение сигма-фазы в аустенитных Fe-30Cr-30Ni-3Mo сплавах / А.Ю. Жиляков, Банникова А.С., Беликов С.В., Карабаналов М.С., Попов А. А. // Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов:

сборник материалов XX Уральской школы металловедов-термистов, посвященной 100-летию со дня рождения Н.Н. Липчина. – Пермь-Екатеринбург: Изд-во УГТУ – УПИ, 2010. – С. 145 (0,05 п.л. / 0,01 п.л.)

5. Жиляков А.Ю. Изучение выделения вторых фаз в литом сплаве ЭК77 / А.Ю. Жиляков, С.В. Беликов, О.В. Берзина // Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов: сборник материалов XXI Уральской школы металловедов-термистов. – Магнитогорск: Изд-во МГТУ им. Г.И. Носова, 2012. – с. 174-175 (0,05 п.л. / 0,03 п.л.)

6. Жиляков А.Ю. Исследование влияния температурно-временной обработки расплава на закономерности формирования структуры и свойств литого сплава ЭК77 / А.Ю. Жиляков, С.В. Беликов // Физика прочности и пластичности материалов: сборник тезисов XVIII Международная конференция. – Самара: Изд-во СамГТУ, 2012. – С. 114 (0,07 п.л. / 0,05 п.л.)

7. Жиляков А.Ю. Исследование влияния температурно-временной обработки расплава на параметры гомогенизации литого сплава ЭК77 / А.Ю. Жиляков, Н.С. Бухарина, А.Г. Гудов, С.В. Беликов // XIII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых: сборник научных трудов. – Екатеринбург: УрФУ, 2012. – С. 29-30 (0,07 п.л./ 0,04 п.л.)

8. Жиляков А.Ю. Влияние морфологии выделений σ-фазы в сплаве ЭК77 на его коррозионную стойкость в расплаве NaCl-KCl / А.Ю. Жиляков, С.О. Поздеева, А.В. Абрамов, Р.В. Камалов // XIV Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых: сборник научных трудов. – Екатеринбург: УрФУ, 2013. – С. 116-117 (0,05 п.л. / 0,02 п.л.)

9. Жиляков А.Ю. Исследование выделения вторых фаз в сплаве Hastelloy G35 / А.Ю. Жиляков, П.В. Пульников, А.В. Абрамов, Р.В. Камалов // XIV Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых: сборник научных трудов. – Екатеринбург: УрФУ, 2013. – С. 118 (0,07 п.л. / 0,04 п.л.)

10. Zhilyakov A. Yu. Improve the Corrosion Resistance of Nickel Alloy in the Molten Salt at Relatively High Temperatures / A.Yu. Zhilyakov, A.V. Korelin, A.V. Abramov, V.V. Karpov, S.V. Belikov, I.B. Polovov, A.A. Popov, O.I. Rebrin // 2014 Sino-Russian Young Scientist Forum and Symposium on Advanced Materials and Processing Technology: abstracts. – Qindao, China, 2014. – P. 62-63 (0,07 / 0,03)