

УДК 669.14.018.44 /45

**П. Василюк, канд. техн. наук**

*Тернопільський національний технічний університет  
імені Івана Пулюя*

## **ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНЕ РУЙНУВАННЯ ЗАЛІЗОХРОМОВИХ СПЛАВІВ**

**Резюме.** Встановлено процеси формування, розчинення класичної  $\sigma$ -FeCr фази та її модифікації залежно від термочасових режимів нагрівання та охолодження сплаву системи Fe-35%Cr з добавками молібдену, алюмінію, кремнію, титану. Описано можливе руйнування сплавів при взаємодії з алюмоборосилікатними розплавами та поверхневе руйнування при утворенні нещільних оксидів.

**Ключові слова:** формування,  $\sigma$ -фаза, залізохромові сплави, легувальні добавки, температура, руйнування, оксиди.

**P.Vasylyuk**

## **THE HIGH TEMPERATURE OF DESTRUCTION OF THE FE-CR ALLOYS**

**The summary.** The process of the enriched phase dissolution formation was discovered and the phase modification independence of thermal-time regimes of heating and cooling of the Fe-Cr alloy with additions of Al, Si, Mo, W, Ti. The paper describes the possibility of the alloys destruction under interection with the bor-silicate melts as well as surface destruction under formation of non-dense oxides.

**Key words:** process, formation, transformation,  $\sigma$ - phase, Fe-Cr alloys, alloyed addition, temperature, destruction, oxides.

**Постановка проблеми.** Залізохромові сплави широко використовують в літакобудуванні, цивільному будівництві. Механічні властивості залізохромових сплавів обмежуються утворенням  $\sigma$ -фази як і зниження корозійних властивостей із-за утворення додаткових систем мікрогальванічних пар. Виготовлення супертонких силікатних волокон потребує розширення температурного інтервалу роботи сплавів, що може бути досягнуто добавками елементів, які дають змогу уникати або звужувати область існування  $\sigma$ -фази.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Згідно з діаграмою стану залізо – хром до температури 1000К за вмісту хрому понад 35% відбувається розпад твердого розчину з утворенням  $\sigma$ -фази, що призводить до окрихчування сплаву й подальшого його руйнування. Роботи авторів [1, 2] присвячені впливу ряду легувальних елементів на запобігання та утворення такої фази. Крім того, високотемпературне окиснення сплавів на повітрі та в силікатних розплавах призводить до руйнування його поверхневих шарів, а в боросилікатних розплавах – до утворення легкоплавкої евтектики, що також сприяє руйнуванню сплавів.

**Метою роботи** є розрахункові та експериментальні дослідження впливу таких елементів, як N, Al, Si, Ti, Co, Mo, W, PЗМ на процеси утворення, перетворення  $\sigma$ -фази в залізохромових сплавах у температурно-часових залежностях, а також їх вплив на утворення захисних оксидів та легкоплавкої евтектики сплавів при їх взаємодії з боросилікатним розплавом.

**Постановка завдання.** Виходячи з наведеного вище, у роботі необхідно дослідити механізм утворення, перетворення  $\sigma$ -фази в залізохромових сплавах, формування легкоплавкої евтектики та поверхневих оксидів до температур 1673К.

**Методика та матеріали досліджень.** Використано металографічні рентгеноструктурні дослідження, вібраційний метод визначення густини сплаву за різних температур, мікрорентгеноспектральний аналіз литого сплаву системи Fe-35%Cr з добавками алюмінію, кремнію, молібдену, вольфраму, титану.

Встановлено, що утворення двофазної структури  $\alpha+\sigma(\text{FeCr})$  [2] відповідає густині електронних вакансій  $N_v$  атома твердого розчину 3,36-3,56. Для уникнення такої структури при добавках легувальних елементів густина електронних вакансій атома твердого розчину має виходити за межі вказаного інтервалу. За розрахунковою системою [2] утворення  $\sigma$ -фази в литому стані має місце для сплавів (мас.%): Fe-35Cr 4W, Fe-35Cr 4W 2Mo, Fe-2Mo 5Co. Збільшення вмісту хрому до 37% дає таку фазу при 2% W чи 2% Mo, а за 38% хрому відповідно по 1% таких елементів.

З проведеного математичного планування [1] експерименту вливу легувальних добавок на формування двофазної структури впливає (рівняння регресії (1)) для сплавів системи Fe-40%Cr такі елементи, як N, Al, Si, Ti, Co знижують, а такі елементи, як Mo та W підвищують значення  $N_v$ . Сумісні добавки алюмінію і кремнію з вольфрамом також знижують значення  $N_v$ , що відповідає переходу двофазної структури в однофазну  $\alpha+\sigma \rightarrow \alpha$ , тобто зменшенню ймовірності формування  $\sigma$ -фази.

Проведені обчислення [1] показують, що за вмісту в сплаві більше 56% хрому можливе фазове перетворення  $\alpha \rightarrow \alpha+\sigma$ , чому сприяють і добавки алюмінію та кремнію. Однак добавки 2% молібдену чи 4% вольфраму сприяють зворотному фазовому перетворенню:  $\alpha+\sigma \rightarrow \alpha$ .

Як впливає [1] з рівняння регресії (2), такі елементи, як N, Al, Si, Ti, Co, а також сумісні добавки Al-W, Si-Co, Al-Co знижують, а такі елементи, як Mo та W та добавки AlN, SiN підвищують значення  $N_v$ . Зниження значення  $N_v$  для таких сплавів відповідає переходу  $\alpha \rightarrow \alpha+\sigma$ . Азот за розрахунковою моделлю зменшує ймовірність утворення  $\sigma$ -фази у сплавах на основі заліза і збільшує таку ймовірність для сплавів на основі хрому.

Встановлено, що сплави заліза з умістом хрому (20-40)% піддаються розшаруванню в інтервалі температур 1273-1623 K [2,3,4]. Результатом такого розшарування є збільшення вмісту хрому по межах зерен. За 34% хрому в сплаві, по межах його вміст складає 35-38%, а по тілу зерна – близько 28%. Це, очевидно, зумовлено тим, що рухливість хрому є вищою порівняно із залізом. Для сплаву з 38% хрому згідно з діаграмою стану та розрахунковою моделлю має місце фазовий перехід  $\alpha + \sigma \rightarrow \alpha$ . Розшаруванню твердого розчину та формування  $\sigma$ -фази, починаючи з 32% хрому, сприяють вольфрам та молібден.

Разом з тим у поверхневих шарах виявлено нітриди типу  $(\text{Fe,Cr})_2\text{N}_{1-x}$ , а також  $\sigma$ -фазу, що спричиняє окрихчування сплаву. Понад 1073K виявлено, що  $\sigma$ -фаза формується в результаті розпаду нітридів хрому  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

У роботі проведено дослідження температурно-часових умов утворення й розчинення  $\sigma$ -фази в процесі нагрівання й охолодження сплаву системи Fe-35%Cr з добавками алюмінію, кремнію, молібдену, титану. Температурний інтервал стійкості такої фази для сплаву з добавками має відрізнятися від бінарного сплаву Fe-Cr з температурним інтервалом існування  $\sigma$ -фази (693-1093) K. Термообробка досліджуваного сплаву в температурному інтервалі (973-1573) K включала 30 хв, 5 год та витримку понад 300 год [4]. Область активного процесу сигмаутворення протікає в інтервалі (1123-1223)K, а в інтервалі (1223-1373)K – область активного її розчинення, і закінчується її коагуляцією. Виявлено, що найбільше виділення  $\sigma$ -FeCr фази відбувається при охолодженні на повітрі за температури 1173 K і зсувається до температури 1273K при охолодженні з пічкою. За температури понад 1373K відбувається розчинення такої фази, що значно вище температури (1093K) її

розчинення для бінарного сплаву відповідно до діаграми стану Fe-Cr.

Для підтвердження зроблених висновків щодо особливості утворення  $\sigma$ -фази був використано вібраційний метод визначення густини сплаву за різних температур [4].

Аналіз кривих зміни густини сплавів від термочасових залежностей показує екстремальний характер для сплаву без проведеної термообробки в інтервалі (973-1373)К та невеликим екстремумом в інтервалі (523-723)К. Низькотемпературний екстремум пов'язаний з окрихчуванням сплаву внаслідок сегрегації азоту по границях зерен, також можливе утворення і  $\sigma$ -фази.

Найбільшому зростанню густини (7,36-7,50)г/см відповідає температурний інтервал (1023-1073)К, що відповідає найінтенсивнішому формуванню  $\sigma$ - фази. Незначне підвищення густини для такого сплаву можна пов'язати з утворенням легованої  $\sigma$ -фази та складних інтерметалідів, що містять молібден. Встановлено також, що мінімальний уміст азоту в сплаві також відповідає температурному інтервалу існування  $\sigma$ -фази [4].

В результаті розпаду нітридів хрому підвищується вміст азоту в сплаві й уміст хрому в  $\sigma$ -фазі. За температури 1273 К при охолодженні на повітрі вміст молібдену в  $\sigma$ -фазі збільшується до 4% за вмісту хрому до (33-35)% та практично відсутності в ній алюмінію, титану, кремнію. За даними рентгеноструктурного аналізу такий хімічний склад відповідає  $\sigma$ -FeCrMo фазі. Таким чином, легована  $\sigma$ -FeCrMo фаза формується за вищих температур порівняно з класичною  $\sigma$ -FeCr фазою. Таким чином, уміст хрому в  $\sigma$ -FeCrMo фазі на (2-3)% менший порівняно з  $\sigma$ -FeCr фазою, а також значно менша її кількість у сплаві.

За температур понад 1273 К поряд з  $\sigma$ -FeCrMo фазою виявлені й нітриди типу  $Cr_2N$ , а також карбонітрид  $(Cr,Mo)CN$  та нітрид з дефіцитом по азоту –  $(Fe,Cr)_2N_{1-x}$  ( $x=0\dots0.5$ ). При підвищенні температури до 1523 К поряд з невеликою кількістю легованої  $\sigma$ -FeCrMo фази мінімальний вміст азоту в сплаві відповідає температурі початку формування карбонітриду  $(Cr,Mo)_2CN$ , утворюються інтерметаліди типу  $\lambda$ - $Fe_{18}Cr_6Mo_5$ , збагачені молібденом [3,5]. Можна припустити, що за вищих температур з розпадом нітридів та карбонітридів на їх зміну приходять складні інтерметаліди.

Дозуючі пристрої в силікатних розплавах насичуються бором. За високого вмісту бору в розплаві ( $B_2O_3=10\%$ ) утворюється евтектика  $\alpha+Fe_2B$ , що знижує робочу температуру до 1273К та призводить до окрихчування сплаву.

Однак зниження вмісту хрому до 60% сприяє формуванню такої фази. Довготривала витримка сплаву мала б призводити до розшарування твердого розчину. Однак такий факт заперечує діаграмі метастабільного стану, де розшарування твердого розчину сплавів з умістом хрому (70-75)% займає температурний інтервал (772- 973) К. Крім того, за розрахунковою системою наявність вольфраму та молібдену і зменшення вмісту алюмінію та кремнію не призводять до формування подвійної структури.

Після 300 год роботи виявлені мікрооб'єми з умістом хрому до 67% при 32% його у сплаві.

Показано, що для сплавів системи Fe-(40-75)%Cr такі елементи як алюміній, кремній, хром, титан підвищують жаростійкість сплавів, однак сприяють формуванню двофазної структури  $\alpha+\sigma$ .

За даними авторів [4] фаза  $\sigma$ -FeCrMo виявлена у сплаві (мас.%): Fe-35Cr 2Mo після 4300 год. роботи в температурному інтервалі 1123-1353 К. Для температурної зони 1353-1553К характерно суттєве зменшення такої фази та, крім незначної кількості нітридів, виявлені й карбонітриди типу  $(Cr,Mo)_2CN$ .

Проведені дослідження дали змогу окреслити на діаграмі стану залізо – хром область формування двофазної області за експериментальними даними та за розрахунковою системою.

Відхилення кривої розпаду твердого розчину, отриманої за розрахунковою моделлю і експериментально, пояснюється тим, що розрахункова модель не враховує температурно-часових залежностей, наслідком яких є зміна хімічного складу сплаву в процесі його витримки. Спіноїдальний розпад фериту  $\delta \rightarrow \alpha + \alpha$  за час 1000 до 30000 год глобуїдальна  $\sigma$ -фаза зароджується на межах (виділяється з фериту), а росте в зерно фериту, який збагачений хромом і молібденом (без ознак сегрегації). В результаті випадання приграничні зони феритного зерна збіднюються хромом і молібденом, що змінює опірність цієї зони МКК, експлуатаційну тривкість у робочих середовищах, процес стигматизації, схильність до фазових перетворень, робить її непридатною для експлуатації. Для запобігання утворенню фази швидкість охолодження сплаву повинна перевищувати 0,25 град/год. Ця проблема стосується товстостінних конструкційних елементів.

Таким чином, утворення двофазної структури при добавках молібдену, вольфраму, кобальту, отримані експериментально, співпадають з даними розрахункової системи. Причому, крім класичної  $\sigma$ -FeCr виявлені й леговані фази типу  $\sigma$ -FeCrMo,  $\sigma$ -FeCrW. Відмінності полягають також у температурних діапазонах. Якщо розрахункова модель розглядає температурний інтервал формування двофазної структури до 1000K у відповідності з діаграмою стану, то експериментально цей інтервал поширюється до температури 1623K. Поясненням цього факту є однаковий інтервал значень  $N_v$ , за яких формується двофазна структура незалежно від температури. Добавки таких елементів, як алюміній, кремній, титан, берилій сприяють утворенню однофазної структури.

Проведені дослідження підтверджують, що на поверхні сплавів утворюються багаточисленні захисні оксиди [2] за наявності алюмінію понад 3%, кремнію та титану – понад 0,3% .

**Висновки.** За розрахунковою системою та експериментальними даними встановлено, що для сплавів на основі заліза до температури 1000K такі елементи як, Cr, N, Al, Si, Ti знижують можливість утворення крихкої фази, яка призводить до руйнування сплавів, а такі елементи, як Mo, Co та W проявляють зворотню дію. Найвище зростання густини сплаву в інтервалі температур (1023-1073)K відповідає найінтенсивнішому утворенню  $\sigma$ - FeCr фази. За температури понад 1000K для сплавів на основі заліза спостерігається часткове розчинення класичної крихкої фази і формування легової типу  $\sigma$ -FeCrMo,  $\sigma$ -FeCrW,  $\sigma$ -FeCrMoSi. Мінімальний уміст бору позитивно впливає на морфологію карбонітридів, а його підвищення спричиняє утворення евтектики. Добавки Al понад 3%, Si та Ti понад 0.3%, PЗМ 0.5% за вмісту хрому (35-38)% призводить до утворення багаточисленних поверхневих оксидів, що запобігає руйнуванню поверхневих шарів сплаву.

#### **Література**

1. Гаврилюк, В.П. Розрахункове дослідження структурно-фазового стану залізохромових сплавів в умовах експлуатації [Текст] / В.П. Гаврилюк, П.М. Василюк // Вісник Тернопільського держ. техн. ун-ту. – 2009. – Т.7. – №.2. – С. 26–32.
2. Гаврилюк, В.П. Вплив легувальних елементів на жаростійкість та формування двофазної структури  $\sigma$   $\alpha + \sigma$  залізохромових сплавів [Текст] / В.П. Гаврилюк, П.М. Василюк // Процессы плавки, обработки и разливки металлов: отливки, слитки, заготовки; тезисы докл. – Киев, – С.48–50, – 2006.
3. Гаврилюк, В.П. К вопросу о сигмаобразовании в железохромистых сплавах [Текст] / В.П. Гаврилюк, Л.В. Хаустова, Н.М. Кочегура // Металл и литье Украины. – 1995. №9. – С.13–15.
4. Гаврилюк, В.П. Процеси формування та перетворення  $\sigma$ -фази у залізо хромових сплавах [Текст] / В.П. Гаврилюк, П.М. Василюк // Вісник Тернопільського держ. техн. ун-ту. – 2010. – Т.10. – №.2. – С.

26–32.

5. Азот и кислород в высокохромистых сплавах [Текст] / В.П. Гаврилюк, Л.В. Хаустова, Е.Н. Можаренко, М.Г. Сервецкая, Н.Г.Руденко // Сб. Новые литые материалы и технология их получения. – ИППЛ АН УССР. – 1991. – С.33–38.