

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНЕ ОКИСНЕННЯ ТА РУЙНУВАННЯ ЛЕГОВАНИХ ЗАЛІЗОХРОМОВИХ СПЛАВІВ

П. М. Василюк

HIGH-TEMPERATURE OXIDATION AND FRACTURE OF ALLOYED Fe-Cr STEELS

P.M. Vasylyuk

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя, Україна

Abstract. The paper presents the equations of regression on the alloying elements influence on the σ -phase formation according to the FACOMP calculating system. The experimentally obtained temperature-time dependencies for such elements as Al, Si, Cr, allow evaluating the change of the alloy chemical composition under work in the temperature interval of 1273-1623 K

It was found out, that under prolonged testing of the alloys, such elements as Mo, W promote the alloyed phases formation, which allows to recommend application of the economically-alloyed alloys

За розрахунковою моделлю ФАКОМП [1,2] встановлено, що утворення двохфазної структури $\alpha+\sigma$ відповідає густині електронних вакансій N_v атому твердого розчину 3,36-3,56. Для уникнення такої структури при добавках легувальних елементів густина електронних вакансій атому твердого розчину має виходити за межі вказаного інтервалу.

Як впливає з рівняння регресії (1), отриманого за розрахунковою системою, для сплавів системи Fe-(25-40)%Cr такі елементи як N, Al, Si, Ti, Co знижують, а такі елементи як Mo та W підвищують значення N_v . Утворення σ -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 при 38% хрому відповідно по 1% таких елементів.

Проведені обчислення 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: $\alpha+\sigma \rightarrow \alpha$.

$$N_v = 3,495 - 12,93N - 6,278Al - 6,021Si - 3,203Ti - 0,847Co - 1,45AlW - 1,386SiW - 1,389CoN - 0,67AlCo + 2,068Mo + 1,164W \quad (1)$$

Вплив легувальних елементів на формування σ -фази сплавів системи Fe-70%Cr можна охарактеризувати виходячи з рівняння регресії (2)

$$N_v = 27475 - 2558,66Ti - 1431,3Al - 1408 Si - 520,93N - 405,93 Co + 666,26W + 652,3Mo - 16,46AlW - 8,2SiCo - 7AlCo - 3,44AlMo + 7,8N^2 + 9,2 W^2 + 7,5 AlN + 4,96SiN \quad (2)$$

Як впливає з рівняння регресії (2) такі елементи як N, Al, Si, Ti, Co, а також добутки AlW, SiCo, AlCo знижують, а такі елементи як Mo та W та добутки AlN, SiN підвищують значення N_v . Зниження значення N_v для таких сплавів відповідає переходу $\alpha \rightarrow \alpha+\sigma$.

Таким чином, одним із шляхів уникнення σ -фази є зменшення вмісту чи повна відсутність таких елементів, як вольфрам, молібден, кобальт, які сприяють фазовому перетворенню $\alpha \rightarrow \alpha+\sigma$. Такі елементи як: алюміній, кремній, титан, за даними розрахункової моделі, навпаки, сприяють зворотному фазовому перетворенню $\alpha+\sigma \rightarrow \alpha$,

що дає змогу збільшувати їх вміст у сплавах. Область формування $\alpha+\sigma$ структури сплавів, що містять вищевказані елементи, поширюється на інтервал (35-75)%Cr.

Таким чином, для усунення крихкої фази неможливим є легування їх тільки W та Mo без таких елементів як Al, Si, Ti. Враховуючи, що останні витрачаються в процесі високотемпературної експлуатації, необхідно знати кінцевий хімічний склад сплаву.

З врахуванням впливу елементів на утворення σ -фази за розрахунковою системою, а також за раніше проведеними дослідженнями окиснення сплавів в початковий момент часу (30 хв.) та протягом 30 год., були проведені довготривалі дослідження кінетики окиснення сплавів. Кінетика окиснення легованих сплавів системи Fe-Cr (рис.1) отримана шляхом їх ізотермічної витримки за температури 1573 К протягом 150 год. та її екстраполяцією на 4000 год. Можливість екстраполяції побудована на основі закономірності витрат алюмінію та кремнію (3) в температурно-часовому режимі протягом 150 год. та підтвердженні цього факту хімічним складом сплаву впродовж 4000 год.

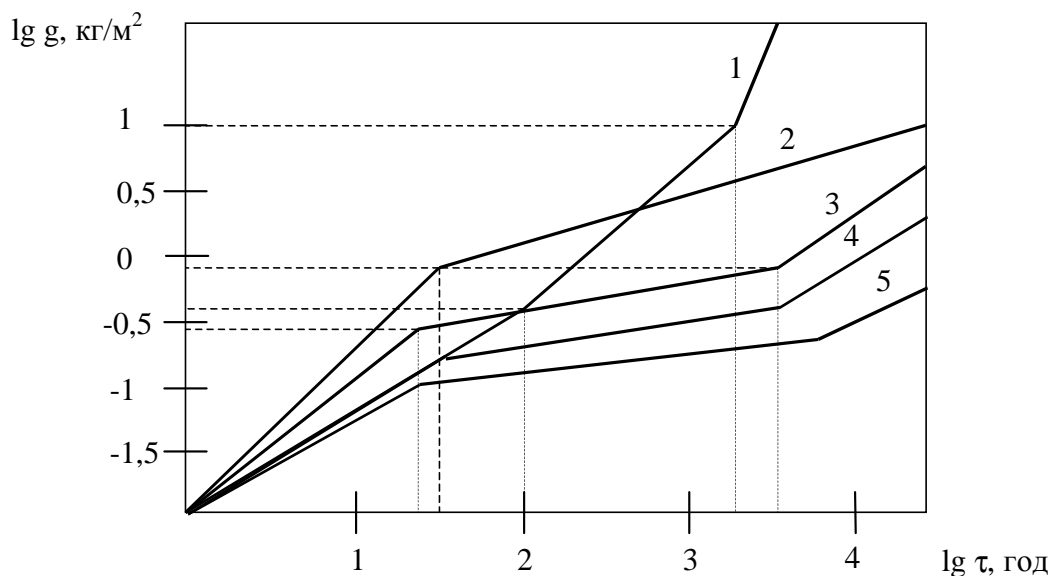


Рис. 1 Кінетика окиснення сплавів (мас.%): 1) Fe- 35Cr 4W1Al1Si1Ti 0,5La; 2) Fe-75Cr 1Al1Si1Ti 1La; 3) Fe-35Cr1Al1Si1Ti 0,5La; 4) Fe-38Cr1Al1Si1Ti 0,5La; 5) Fe-38Cr3Al1Si1Ti0,5La

Особливістю окиснення сплаву з 4%W (рис.1, кр.1) є висока його ЖС впродовж 100 год. ізотермічної витримки. Після цього часу ЖС сплаву 1 стає найнижчою порівняно з рештою сплавів. Збільшення вмісту хрому до 75% (рис.1, кр.2) суттєвим чином підвищує довготривалу ЖС сплаву. Зниження ЖС сплаву з 4%W після 100 год. витримки пов'язане із зміною його структурно-фазового та хімічного складу.

Однак підвищення вмісту хрому до 38%, а алюмінію від 1 до 3% в сплаві (рис.1 кр.4-5) суттєвим чином підвищує його довготривалу ЖС. Криві окиснення сплавів, що не містять вольфраму чи молібдену, описуються параболічним законом до 1500 год. Проведені металографічні та рентгеноструктурні дослідження таких сплавів після 1500 год. експлуатації показують формування легованої σ -фази, що підтверджується також розрахунками за системою.

Комплексними дослідженнями встановлено, що формування σ -фази починається з процесу розпаду (розшарування) твердого розчину на області збагачені та збіднені хромом.

Нами встановлено розшарування для сплаву Fe-(25-40)%Cr в інтервалі температур (1473-1573) К. Результатом такого розшарування є збільшення вмісту хрому по межах зерен до (39-42)%. При цьому було встановлено, що в результаті

ізотермічної витримки сумарний вміст алюмінію і кремнію зменшується від 2% до 0,85%.

За даними табл. 1 розшарування твердого розчину приводить до розкиду концентрації хрому від 32 до 45%, причому області збагачені хромом займають значно менші ділянки (до 30 мкм) порівняно з областями збагаченими залізом (60-80) мкм і відповідають перетворенню $\sigma \rightarrow \alpha + \sigma$. Як випливає з табл.1 розшаруванню твердого розчину та формуванню σ -фази починаючи з 32% хрому сприяють вольфрам та молібден.

Таблиця 1

Концентрація елементів при фазовому перетворенні $\alpha \rightarrow \alpha + \sigma$ сплаву
(мас %): Fe-35Cr- 2W-2Mo

Елементи фази	Точка1 (850Па)		Точка2 (1150Па)		Точка3 (750 Па)	
	Мас.%	Атом.%	Мас.%	Атом.%	Мас.%	Атом.%
Cr	32,27	34,4	45,66	45,6	33,16	35,35
Mo	2,61	1,41	2,5	1,37	2,3	2,11
W	3,52	1,06	2,26	0,64	3,38	1,1
Fe	62,69	62,24	39,87	37,08	61,91	61,44

Після 300 год. роботи сплаву Fe-35%Cr-2%Mo виявлені мікрооб'єми з вмістом хрому до 67% при 32% його в сплаві. На межах зерен виявлена ліквіація хрому. Так, у сплавах з 33% Cr на межі зерен вміст хрому складає (36-39)%, а по тілу зерна – близько 28%.

Таким чином, наведені факти свідчать про високу ймовірність утворення двохфазної структури $\alpha + \sigma$ вище лінії спінодального розпаду твердого розчину за рахунок процесу розшарування твердого розчину. Формування двохфазної структури відповідає переходу процесу окиснення від степеневого до лінійного, що супроводжується високою швидкістю окиснення аж до руйнування сплаву.

Дослідженнями встановлено, що ізотермічний відпал впродовж 300 год. за температур 1523-1593 К сплаву (мас.%): Fe 35Cr 2Mo 0,5Al 1Si призводить до збільшення в мікрооб'ємах вмісту хрому до 40%, а загальний вміст алюмінію при цьому зменшується до 0,1%, кремнію – до 0,25%. За даними металографічного та рентгеноструктурного аналізу в такому сплаві утворюється легована σ - FeCrMo фаза, що підтверджується також розрахунками за системою ФАКОМП.

Встановлено, що витрати алюмінію та кремнію з часом описуються наступною формулою:

$$q = k_1 \exp(-k_2 t) \quad (3)$$

По мірі витрат алюмінію та кремнію за експоненційною залежністю на утворення відповідних оксидів відбувається поступове розшарування твердого розчину на області збагачені та збіднені хромом.

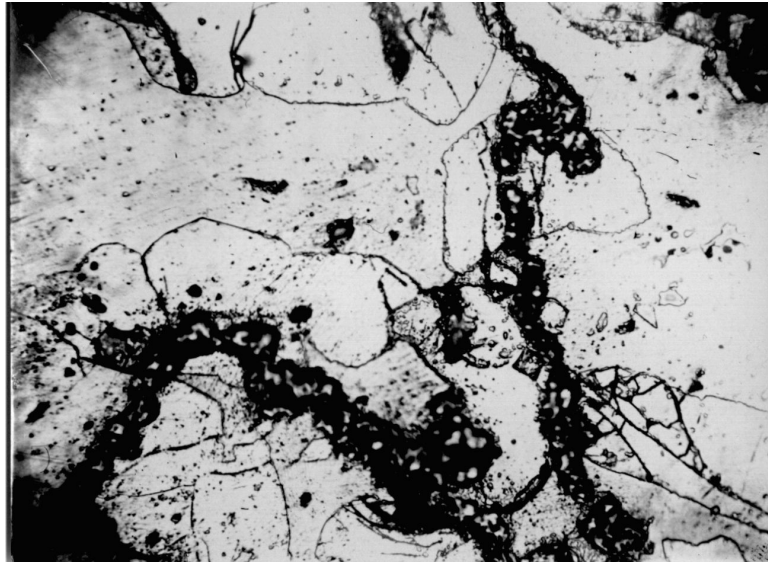
Внаслідок зменшення алюмінію та кремнію до критичного [3] вмісту ($Al + Si < 0.85\%$) в мікрооб'ємах сплаву вміст хрому досягає (32-45)%, що достатньо для формування легової σ - фази, при наявності молібдену та вольфраму.

Для сплавів на основі хрому також виявлено підвищений вміст хрому по межах зерен. Так, при 72% хрому у сплаві його вміст по межах складає 75-77% уже після 30 год. ізотермічного відпалу.

В цьому разі утворення σ - фази виявлено для сплаву(мас.%): Fe-75Cr-3Al-1Si. Такий факт знаходиться у відповідності до діаграми метастабільного стану, де розшарування твердого розчину сплавів з вмістом хрому (70-75)% займає температурний інтервал

772- 973К. Крім того, за розрахунковою системою ФАКОМП наявність вольфраму та молібдену і зменшення вмісту алюмінію та кремнію не призводять до

формуванню подвійної структури. Процес формування як класичної, так і легованої σ -фази можна віднести до процесу високотемпературного старіння сплавів, що включає первинний процес розшарування твердого розчину з утворенням мікроб'ємів сплаву з вмістом хрому, що відповідає концентраційному інтервалу існування σ - фази.



($\times 450$)

Рис. 2. Коагуляція крихкої σ -фази та утворення мікротріщин по межах зерен сплаву

Таким чином, одним із шляхів уникнення σ -фази є зменшення вмісту чи повна відсутність таких елементів, як вольфрам, молібден, кобальт, які сприяють фазовому перетворенню $\alpha \rightarrow \alpha + \sigma$ сплавів на основі заліза. Такі елементи як: алюміній, кремній, титан, за даними розрахункової моделі, навпаки, сприяють зворотному фазовому перетворенню $\alpha + \sigma \rightarrow \alpha$, що дає змогу збільшувати їх вміст у сплавах. Показано, що при довготривалих випробуваннях (експлуатації) сплавів такі елементи як молібден, вольфрам сприяють формуванню σ -FeCrMo і σ -FeCrW фаз, що дозволяє рекомендувати використання економнолегованих сплавів.

Висновки

1. Експериментальним шляхом встановлено, що зміна структурно-фазового стану та хімічного складу сплавів за роботи в температурному інтервалі 1273-1673 К обумовлена витратами таких елементів як алюміній, кремній, хром.

2. Довготривала ізотермічна витримка сплавів призводить до розшарування твердого розчину, зміни хімічного, структурно-фазового складу сплаву за рахунок спаду вмісту алюмінію, кремнію, хрому за експоненційною залежністю.

3. Показано, що за 30 год. випробувань легувальні елементи підвищують ЖС сплавів, а за довготривалих випробуваннях (експлуатації) сплавів такі елементи як молібден, вольфрам сприяють утворенню легованих σ -FeCrMo і σ -FeCrW фаз, що призводить до окрихчення сплаву та його руйнування. Отримані дані дозволяють рекомендувати використання економнолегованих сплавів.

Література

1. Симс Ч. Хагель В. Жаропрочные сплавы / Пер. с англ. М.: Металлургия 1973.-566с.
2. Varroys V.G. A modified system for predicting σ - formation.-Met.Trans., N3, November, 1972.-p.2889.
3. Василюк П.М., Гаврилюк В.П. Роботоздатність високохромистих сплавів за високих температур в агресивних середовищах // Вісник Тернопільського державного технічного університету. - 2005.- Т.10.- №3.- С. 51-56.