

УДК 669.14.018.44/45

П.ВАСИЛЮК, канд.техн.наук

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

ВПЛИВ УМОВ ЕКСПЛУАТАЦІЇ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЗАЛІЗОХРОМОВИХ СПЛАВІВ

В роботі приведені дослідження структурно-фазового стану легованих залізохромових сплавів. Встановлено, що такі елементи, як алюміній, кремній, титан сприяють формуванню однофазної структури, а молібден, вольфрам пришвидшують утворенню двофазної структури. Отримані результати узгоджуються з даними отриманими з використанням розрахункової моделі.

Ключові слова: фаза, структура, умови експлуатації

P.Vasylyuk

CALCULATION INVESTIGATION OF THE STRUCTUREL PHASE STATE OF THE Fe-Cr SYSTEM IN SERVICE CONDITIONS

The paper presents the investigation of the structural-phase of the Fe-Cr alloys. It was found out that such elements as Al, Si, Ti promote one-phase structure formation but Mo, W promote two-phase structure formation. The obtained results correspond with the data obtained using the calculation model.

Key words: ferrochromium alloys, phase, structure, service conditions

Вступ. Дозуючі пристрої, що застосовуються в обладнанні для виробництва базальтових і скловолокон, виготовляють на основі дорогоцінних металів. У зв'язку з проблемою раціонального використання металофонду та зменшення собівартості матеріалів перспективним матеріалом для вирішення цієї проблеми є сплави на основі системи Fe-Cr з вмістом Cr 20, 25, 28 мас.% і Al до 6% [1,2]. Однак їх використання обмежене температурою (до 1473 К) і часом експлуатації. Останнім часом проводяться роботи, спрямовані на виробництво супертонких волокон із базальту та скла за робочих температур 1473-1673 К, що потребує покращення властивостей існуючих та розробку нових жаростійких та корозійностійких (КС) сплавів. Сплави, що розроблялися раніше, містять вольфрам (до 4%), молібден (до 2%), кобальт (до 5%) [3]. Одним із шляхів зменшення до мінімуму дорогих та дефіцитних матеріалів, покращення властивостей є вибір систем легування сплавів з структурою хромистого фериту і відсутністю впорядкованої σ -фази, формування якої різко погіршує їх властивості.

Відповідно до діаграми стану, елементи системи Fe-Cr утворюють між собою необмежений твердий розчин. Проте в інтервалі температур 973-1173К за (37-65)%Cr відбуваються фазові перетворення з утворенням крихкої σ -фази, що характеризується спрямованими ковалентними зв'язками. У процесі експлуатації (Табл.1) змінюється хімічний склад сплавів, що призводить до зміни структурно-фазових перетворень, зокрема, утворення крихкої фази. Розрахунки структурно-фазового стану ґрунтуються на висновку про те, що інтервал існування σ -фази можна визначити, підрахувавши

середнє число електронних вакансій атомів твердого розчину [4]. Тому були проведені розрахунки у відповідності до умов, що представлені рівняннями (1-8).

Матеріали та методи. На підставі проведених досліджень вибрали склад сплавів (табл.1), з яких були виготовлені фідерні плити, корпусні деталі склоплавильних печей, фільєрні живильники для експлуатації у виробничих умовах. В

якості базового вибрали сплав, що містить (мас.%): 35Cr, 2Mo, 1Si, 0,3Ti 0,3Ce, Fe-решти.

З метою вивчення структурно-фазового стану в якості об'єкту дослідження вибрали сплави складу №1, №2, №4, №7, №8, з яких були виготовлені плунжери, що використовуються у вузлі дозування при виробництві склотари.

Таблиця1 – Хімічний склад сплавів

№	Cr	Mo	W	Al	Si	Ti	Ce	La
1	34,87	1,89		0,48	0,45	0,43	0,28	
2	36,9	1,87		1,48	0,4	0,41	0,27	
3	34,88		1,9	0,47	0,42	0,4	0,29	
4	36,86		1,92	1,48	0,41	0,39	0,27	
5	34,95		3,87		0,43	0,38	0,28	
6	34,93	1,89			0,45	0,41	0,27	
7	36,86	1,94		2,87	0,43	0,4		0,48
8	36,85		1,86	2,91	0,43	0,42		0,45
9	36,87			2,86	0,4	0,43		0,47Y
10	36,86			2,88	0,42	0,42		0,48
11	36, 92	1,9		1,45	0,43	0,38	0,26	
12	36,93		1,91	1,47	0,45	0,42	0,29	

Fe-решта

Розрахункова модель базується на висновку Бека й ін. [2] про те, що інтервал існування σ -фази можна визначити, підрахувавши середнє число електронних вакансій N_v атомів твердого розчину. Полінгом емпіричним шляхом було встановлено, що для чистих металів- заліза, хрому, молібдену, вольфраму, кобальту, що входять до складу сплаву, число електронних вакансій чисельно дорівнює їхнім магнітним моментам. На підставі цього для підрахунку вакансій атомів сплаву була прийнята наступна формула:

$$N_v = 4,66 (A_{Cr} + A_w) + 2,66 A_{Fe} + 5,66 A_{Mo} + 1,71 A_{Co}, \tag{1}$$

в якій A_{Cr} , A_w , A_{Fe} , A_{Mo} , A_{Co} - атомний вміст елементів, назви яких наведені в індексах. Формула (1) впливає з більш загальної формули:

$$N_v = 10,66 - (s + d). \tag{2}$$

Перевід масового вмісту елементів у атомний для будь-якого елементу, наприклад хрому, обчислюється за формулою:

$$A_{ат} = P_{мас} / (P_{мас} + B M_a / M_b + \dots + N M_a / M_n), \tag{3}$$

де A - атомний вміст компонентів сплаву;

P , B , N - масові вмісти компонентів сплаву;

M_a , M_n - їхні молекулярні маси.

Кількість електронних вакансій для атомів хрому, вольфраму, молібдену залежить від температури наступним чином:

$$N_{Cr}^v = 0,23 A_C + 0,00025 T F + 1,84; \tag{4}$$

$$N_{Mo}^v = 0,6 A_{Mo} + 0,00283 T F + 0,62; \tag{5}$$

$$N_{W}^v = 0,66 A_w + 0,0096 T F + 0,3. \tag{6}$$

Кількість електронних вакансій атому сплаву визначається сумою вакансій атомів хрому, вольфраму, молібдену:

$$N_v^{cr} = N_{Cr}^v + N_{Cr}^v + N_{W}^v. \quad (7)$$

Умовою існування σ - фази в залежності від температури буде:

$$N_v^{cr} - N^v > 0. \quad (8)$$

Виконання нерівності (8) відповідає структурним перетворенням $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha$. Умова (8) набуває додатнього чи від'ємного значення в залежності від природи та кількості легувальних добавок. Тому були проведені розрахунки у відповідності до умов (1-8) для легованих залізохромових сплавів, що охоплює хімічний склад табл.1. .

Результати досліджень. Розрахунки показують, що додатнього значення умова (8) набуває для сплавів на основі заліза, що містять азот і вуглець. Від'ємне значення вказує на малу ймовірність утворення σ -фази. За вмісту хрому від 33,5 до 55% нерівність (8) не виконується, а добавки алюмінію чи кремнію у кількості до 1% зсувають область існування такої фази до інтервалу (37-60)% Cr. Підвищення вмісту алюмінію до 2% і 3% зсуває цей інтервал до значень (40-64)% Cr і (43-69)%Cr відповідно.

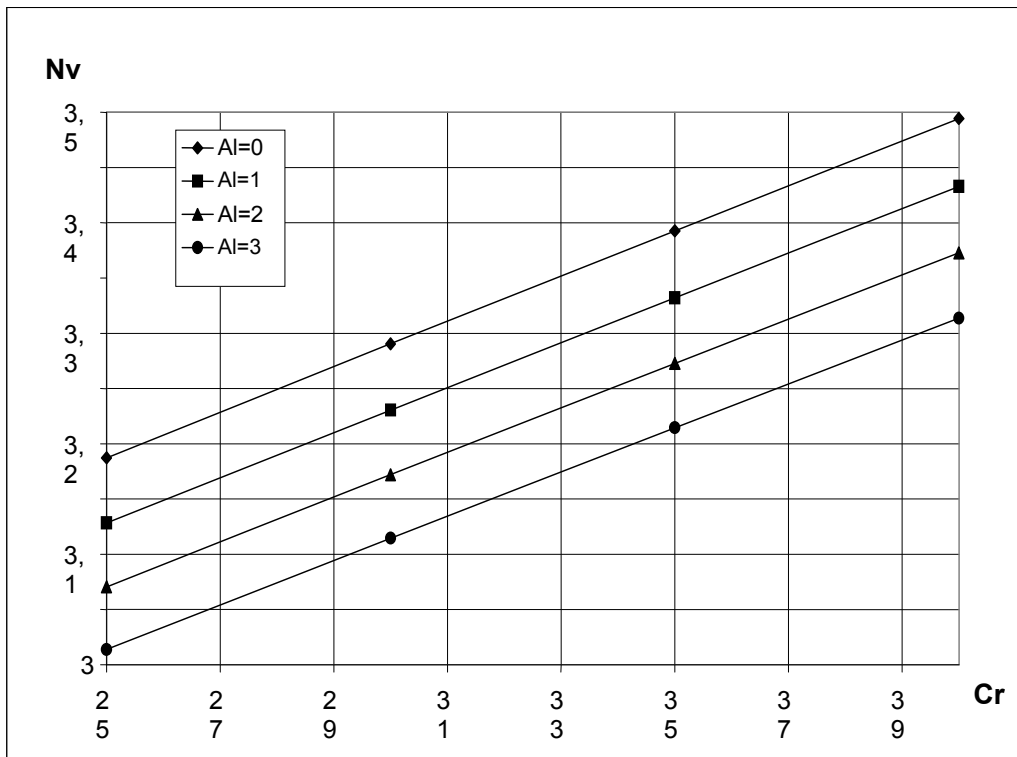


Рисунок 1 – Залежність значення N_v від концентрації хрому та алюмінію в сплаві на основі заліза

Так, при 2% W виділення фази починається за 34% Cr, а при 4% W – за 35% Cr. Легування молібденом у кількості 2 % призводить до утворення σ -фази, починаючи з 34% Cr. Аналіз формули (2) також показує, що 2%Mo еквівалентно 2,5%W для досягнення однакового значення вакансій атомів. Добавки 1,2% Ti при 1% Al зсуває цей інтервал до значень (38,5-64)% Cr. Для сплаву, що містить (мас.%): 1,2Ti 4W 1,2Si 1Al, утворення σ -фази проходить в інтервалі (40-65)% Cr. В такому ж інтервалі концентрації хрому утворюється σ -фаза і для сплаву(мас.%): 1,2Ti 1,2Si 1,5Al 2Mo, тобто 2% Мо проявляють таку ж дію, як 4% W. Відповідно до проведених розрахунків, максимальний вміст молібдену у сплаві може складати 4 %, а вольфраму - 8% при 35% Cr. У кожному разі кількість вакансій складає 3,28. Добавки лантану та інших РЗМ практично не впливають на область існування такої фази. Додаткове легування сплаву кобальтом знижує значення до 3,1 при 5,5%Co і 4,5%W. Таким чином, алюміній

найефективніше знижує значення N_v . Збільшення вмісту алюмінію від 1 до 3% знижує значення N_v від 3,3 до 3,1 [рис.1].

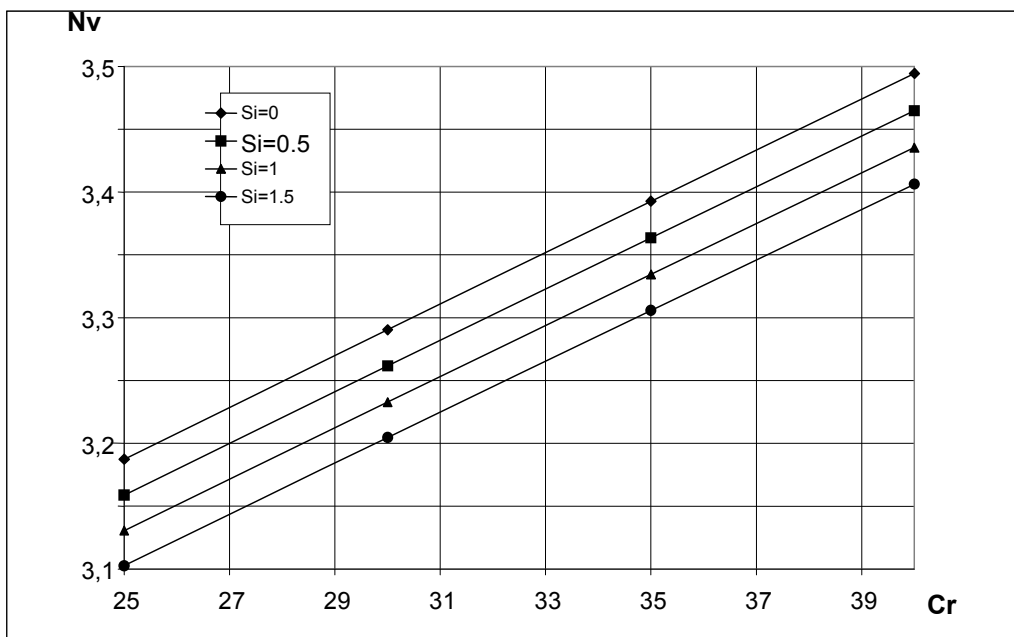


Рисунок 2 – Залежність значення N_v від концентрації хрому та кремнію в сплаві на основі заліза

Для сплавів значення N_v зростає з підвищенням вмісту хрому і зниженням вмісту алюмінію. Утворення двофазної структури $\alpha+\sigma$ має місце за вмісту хрому більше 38% відповідає значенню N_v більше 3,45 за температури 973К. Підвищення концентрації алюмінію до 0,5% дає змогу використовувати сплави, що мають однофазну структуру з вмістом хрому до 40%, а при 3% алюмінію- і до 42% хрому (Рис.1).

Аналіз формул (1-8) показує, що найбільший вплив на структурно-фазові перетворення сплаву проявляє молібден (коефіцієнт 5,66), потім хром та вольфрам (коефіцієнти 4,66) і в меншій мірі кобальт (коефіцієнт 1,71). Аналогічним чином ведуть себе сплави з вмістом кремнію до 1,5%.

Однак на відміну від сплавів, що містять алюміній, однофазна структура утворюється за вмісту хрому 39% і кремнію 0,5% (Рис.2). Таким чином, алюміній краще сприяє стабілізації однофазної структури порівняно з кремнієм.

Для отримання структури хромистого фериту добавки молібдену в кількості 2% потребують зниження вмісту хрому до 36% (Рис 3).

Добавки вольфраму в кількості 2% забезпечують утворення однофазної структури за вмісту хрому до 37,5%, а вольфраму 6% -до 37% хрому (Рис.4). Сумісні добавки 2%W+2%Mo дають змогу використати сплави з 35% хрому за температури 973К (Рис.5).

Для отримання структури хромистого фериту добавки молібдену в кількості 2% потребують зниження вмісту хрому до 36% (Рис 3). Добавки вольфраму в кількості 2% забезпечують утворення однофазної структури за вмісту хрому до 37,5%, а вольфраму 6% -до 37% хрому (Рис.4).

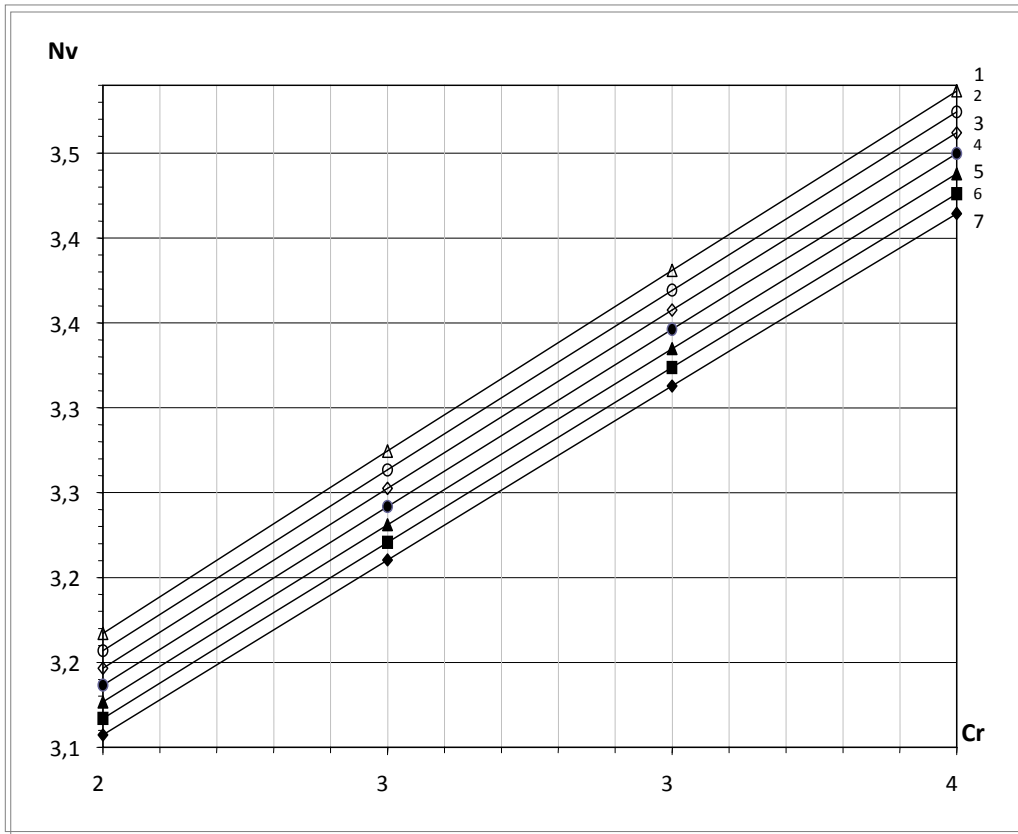


Рисунок 3 – Залежність значення N_v від концентрації (мас.%) хрому та вольфраму сплавів на основі заліза
1-6W; 2-5W; 3-4W; 4-3W; 5-2W; 6-1W; 7-без вольфраму

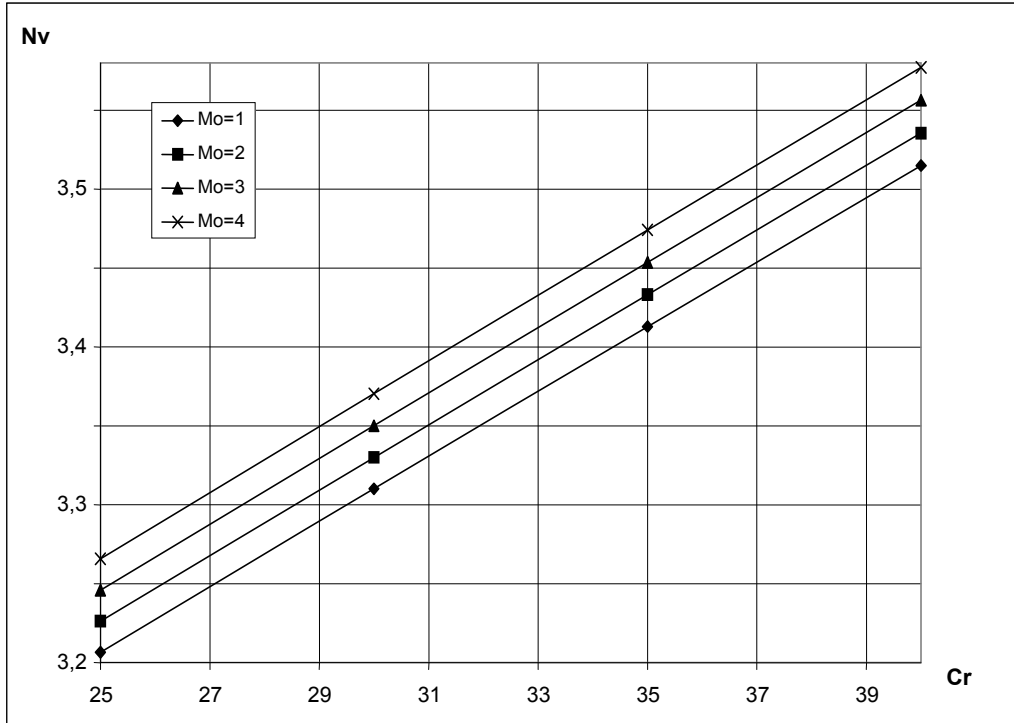


Рисунок 4 – Залежність значення N_v від концентрації хрому та молібдену в сплаві на основі заліза

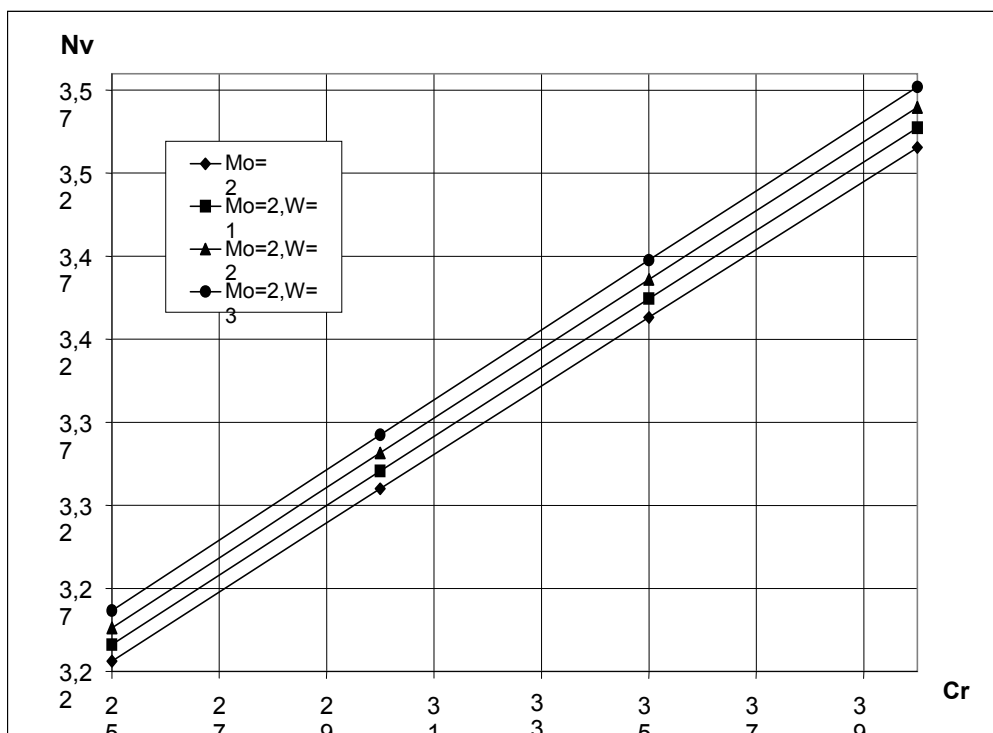


Рисунок 5 – Залежність значення N_v від концентрації (мас.%) хрому, молібдену та вольфраму сплавів на основі заліза

Сумісні добавки 2%W+2%Mo дають змогу використати сплави з 35%Cr. На відміну від сплавів, що містять алюміній, однофазна структура утворюється за вмісту хрому 39% і кремнію 0,5% (Рис.2). хрому за температури 973К (Рис.5). Таким чином, порівняно з алюмінієм і кремнієм молібден та вольфрам проявляють зворотню дію.

Слід відзначити, що молібден в більшій мірі сприяє утворенню двофазної структури порівняно з вольфрамом.

Таким чином, розрахункові дані дають змогу вибирати систему легування для утворення однофазної структури хромистого фериту. Однак кінцеві висновки визначалися випробуваннями сплавів в експлуатаційних умовах, тобто з врахуванням зміни хімічного складу та температури.

За умовами експлуатації робочу поверхню плунжерів (Рис.6) можна розділити на три зони: перша зона- це частина поверхні плунжера, що знаходиться в середовищі згоряння газу за температури близько 1623К. Друга зона (середня частина)-циклічно занурювалася із газу (1623К) в силікатний розплав (SiO_2 -72,4%, Na_2CO_3 -27,6%) за температури 1473К.

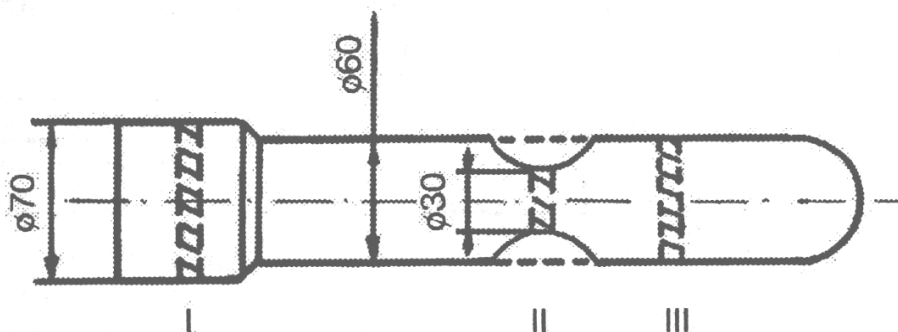


Рисунок 6 – Схематичне зображення плунжера

Третя зона- нижня частина плунжера постійно знаходилася в силікатному розплаві з температурою 1473К. Хімічний аналіз сплаву після 2 місяців неперервної роботи показав суттєву різницю вмісту елементів в різних частинах плунжера.

Найпомітніше зниження концентрації хрому (табл.2)порівняно з вихідним станом (табл..1) спостерігається в другій зоні, яка поперемінно знаходиться в розплаві і газовому середовищі в середньому до 20 циклів на хвилину. Якщо різниця за вмісту хрому в другій (центральной) частині складає близько 3%, то в розплаві вона досягає 5%. Така різниця пояснюється більшими витратами хрому на утворення власних оксидів в силікатному розплаві в зв'язку з інтенсивнішим його підводом на поверхню і різними механізмами їх взаємодії.

Найменше зниження концентрації хрому виявлено для сплаву, що постійно знаходиться в розплаві з меншою температурою порівняно з температурою газового середовища.

Таблиця 2 – Хімічний склад сплаву (мас.%) по січенню плунжера (зона1)

№	Cr		Mo		W		Al		Si	
	Ц	П	Ц	П	Ц	П	Ц	П	Ц	П
склад1	30,93	23	0,7	0,7			0,072	0,1	0,2	0,24
склад2	33,5	28	0,9	0,8			0,4	0,8	0,3	0.34
склад4	33,8	28,7			1.57	0,83	0,55	0,9	0,37	0,42
склад7	34.6	29.7	1.2	1.07			2.47	2,67	0,43	0,45
склад8	35.2	30.4			1.7	1,34	2.56	2.75	0.45	0,47

Зона2

№	Cr		Mo		W		Al		Si	
	Ц	П	Ц	П	Ц	П	Ц	П	Ц	П
склад1	29,3	22,3	0,57	0,7			0,07	0,18	0,18	0,23
склад2	32,5	28,8	0,79	0,83			0,34	0,58	0,23	0.27
склад4	32,8	29,71			1.65	1,2	0,43	0,96	0,27	0,3
склад7	33.1	30.1	1.1	0.93			2.14	2,46	0,35	0,41
склад8	34,5	31.8			1.67	1,3	2.35	2.57	0.42	0,45

Зона3

№	Cr		Mo		W		Al		Si	
	Ц	П	Ц	П	Ц	П	Ц	П	Ц	П
склад01	32,6	24,6	0,73	0,78			0,082	0,12	0,21	0,23
склад2	33,5	28	0,9	0,8			0,4	0,87	0,28	0.32
склад4	33,8	28,7			1.57	0,83	0,55	0,93	0,32	0,34
склад7	34.6	29.7	1.2	1.07			2.47	2,67	0,36	0,45
склад8	35.2	30.4			1.7	1,34	2.56	2.75	0,43	0,48

Витрати (мас%) алюмінію, кремнію та хрому сплавів за температури 1623К з часом витримки описуються наступною формулою:

$$q=k_1 \exp(-k_2 t). \tag{9}$$

Ресурс роботи сплаву визначається за залишковим вмістом названих елементів. Їх залишковий вміст у сплаві описується наступною формулою:

$$q=q_0 ((1-\exp(-kt))). \tag{10}$$

Як впливає з експериментальних даних, з підвищенням вмісту алюмінію в сплаві, його витрати з часом зменшуються.

За даними рентгеноструктурного та металографічного аналізу для сплавів складу1,2,4 виявлено утворення, особливо для першої зони плунжера, по межах зерен як класичної σ -FeCr фази, так і легованих фаз типу FeCrMo, FeCrW, тобто до формування двохфазної структури- $\alpha+\sigma$. Встановлено, що еквівалентом існування σ - фази є наступний хімічний склад сплаву (мас.%):

$$E=(32-38)Cr-(0,6-0,8)Al-(0,3-0,4)Si-(0,32-0,45)Ti \tag{11}$$

за умови 1% молібдену чи 2% вольфраму. Підвищення концентрації хрому більше 38% чи зменшення концентрації інших елементів у формулі (11) призводить до утворення σ -фази.

Експериментальні дані підтверджують дані розрахункової моделі щодо формування двохфазної структури для указаних складів сплаву. Таким чином, розрахункова модель підтверджує можливість прогнозувати структурно-фазові перетворення та оцінювати вплив будь-якого елементу сплаву на такі перетворення.

Висновки. Встановлено, що в процесі експлуатації сплавів змінюється його хімічний склад за рахунок зменшення вмісту таких елементів, як хром, алюміній, кремній, які витрачаються на утворення відповідних захисних оксидів. Встановлено, що зменшення вмісту алюмінію до 0,5%, а кремнію- до 0,35% при вмісті хрому (35-38)% при наявності 2% молібдену чи 3% вольфраму призводить до перетворення однофазної структури- хромистого фериту до двохфазної структури відповідно $-\alpha+\sigma(\text{FeCrMo})$, $\alpha+\sigma(\text{FeCrW})$, що узгоджується також і розрахунковими даними. Показана можливість керувати структурно-фазовим станом сплавів.

Література

1. Kubaschewski O. Oxidation of metals and alloys/O.Kubaschewski, В.Е.Hopkins. BUTTER WORTHS, 1962.- р.428.
2. Симс Ч. Жаропрочные сплавы /Ч.Симс, В.Хагель /Пер. с англ-М.:Металлургия, 1973.-566с.
3. Гаврилюк В.П. Литые железохромистые сплавы/В.П.Гаврилюк, Е.А.Марковский-. Киев, 2001.-С.260.
4. Василюк П.М. Електронна будова і високотемпературні характеристики сплавів системи залізо-хром: тези доповідей I-ї Міжнародної конференції з механіки неоднорідних структур.-Тернопіль, 1995.- С.225-226.

Одержано 01.04.2009 р.