

УДК 669.14.018.44 /45

В. Гаврилюк¹, докт. техн. наук; П. Василюк², канд. техн. наук

¹Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАНУ

²Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

ПРОЦЕСИ ФОРМУВАННЯ ТА ПЕРЕТВОРЕННЯ σ -ФАЗИ У ЗАЛІЗОХРОМОВИХ СПЛАВАХ

Резюме. Встановлено умови процесу формування, розчинення класичної σ -FeCr фази та її модифікації залежно від термочасових режимів нагрівання та охолодження сплаву системи Fe-35%Cr з добавками молібдену, алюмінію, кремнію, титану. За комплексними дослідженнями з використанням рентгеноструктурного аналізу, визначенням густини сплаву, хімічної мікронеоднорідності компонентів та їх перерозподілу встановлено температурні інтервали таких процесів та описано їх механізм.

Ключові слова: формування, перетворення σ -фази, залізохромові сплави, охолодження, нагрівання, легувальні добавки, розподіл, густина сплаву, температурні інтервали.

V. Gavrylyuk, P. Vasylyuk

THE PROCESS OF FORMATION, TRANSFORMATION σ - PHASE IN 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 complex investigation using x-ray-structural analysis for determination of alloy density, chemical micro-non-homogeneousness of the elements, and their redistribution- allowed to determine temperature intervals of such processes and describe their mechanisms.

Key words: process, formation, transformation, σ - phase, Fe-Cr alloys, heating, cooling, elements, density, redistribution, temperature intervals.

Постановка проблеми. Залізохромові сплави широко використовують у літакобудуванні, цивільному будівництві. Механічні властивості залізохромових сплавів обмежуються утворенням σ -фази, як і зниження корозійних властивостей із-за утворення додаткових систем мікрогальванічних пар. Крім того, виникла технологічна необхідність розширення температурного інтервалу роботи сплавів, що може бути досягнуто добавками елементів, які дають змогу уникати або звужувати область існування σ -фази.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Теоретичні розрахунки фазових рівноваг системи показують, що від температури 700⁰С до утворення рідкої фази існує область метастабільних рівноваг, продуктами якої можуть бути фази типу комплексів з переносом заряду (КПЗ) з донорно-акцепторним зв'язком. Причина цього полягає як у різниці магнітних структур заліза і хрому, так і у складному поліморфізмі заліза. Проміжна фаза типу КПЗ відповідальна за формування у розплаві двох рідин різної густини, що зумовлюють ліквідацію. Дослідження показують, що комплекси з переносом заряду (КПЗ) виконують роль стопорів дислокацій, деформації і росту, а також центрів корозії внаслідок того, що мають ненасичені хімічні зв'язки.

Відомо [1], що для залізохромових сплавів, які утворюють необмежені тверді розчини заміщення, визначальним є вакансійний механізм дифузії за високих температур. За вакансійним механізмом перебігає дифузія молібдену, вольфраму, кремнію, алюмінію в залізі, якщо їх уміст не перевищує границі розчинності. Відомо також, що хром підвищує енергію активації утворення вакансій, характеристичну

температуру, питомий електроопір, а це свідчить про підсилення міжатомного, зокрема, ковалентної складової зв'язку в залізі за наявності хрому.

Метою роботи є дослідження процесів утворення, перетворення σ -фази в залізохромових сплавах у температурно-часових залежностях.

Постановка завдання. Виходячи з наведеного вище, у роботі необхідно дослідити механізм утворення, перетворення σ -фази в залізохромових сплавах.

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.

Використання системи ФАКОМП [2] дозволило визначити можливість утворення σ -фази за значеннями електронних вакансій твердого розчину N_v залежно від систем легування. Вміст легувальних добавок обмежується умовами їх розчинності та утворення гомогенної структури твердого розчину. Згідно з розрахунковою моделлю елементи (Fe, Cr, Mo, W, Co), що визначають магнітний момент сплаву, сприяють утворенню σ -фази і входять до її хімічного складу. Однак розрахункова модель не враховує температурно-часових залежностей структурно-фазових перетворень сплаву.

Розрахунковий аналіз також показує, що 2%Mo еквівалентно 2,5%W для досягнення однакового значення вакансій атомів. Добавка 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. У такому ж інтервалі концентрації хрому утворюється σ -фаза і для сплаву (мас.%): 1,2Ti 1,2Si 1,5Al 2Mo, тобто 2% Mo проявляють таку ж дію, як 4% W.

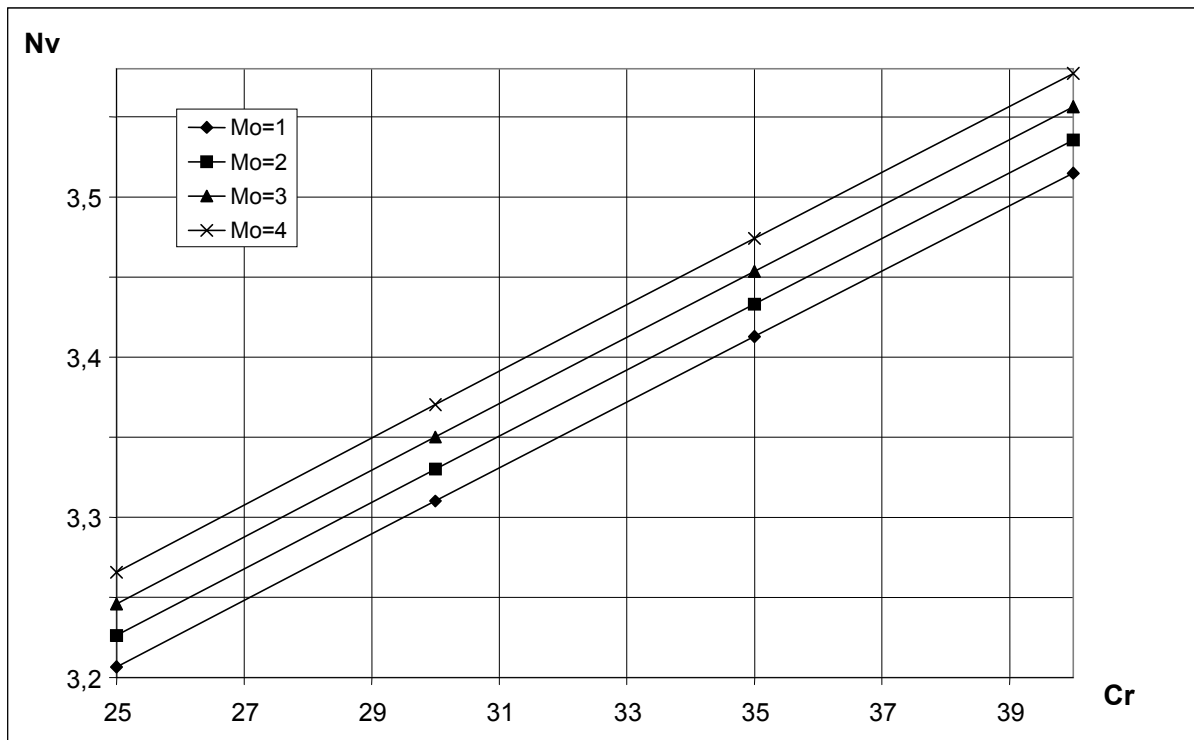


Рисунок 1 – Залежність значення N_v від концентрації Cr та Mo в сплаві на основі заліза

Відповідно до проведених розрахунків максимальний вміст молібдену у сплаві може складати 4 %, а вольфраму - 8% при 35% Cr. У кожному випадку 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).

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 умістом хрому до 40%, а при 3% алюмінію – і до 42% хрому.

Для отримання структури хромистого фериту добавки молібдену в кількості 2% потребують зниження вмісту хрому до 36% (рис. 1).

У роботі проведено дослідження температурно-часових умов утворення і розчинення σ -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 відрізнятись від бінарного сплаву Fe-Cr з температурним інтервалом існування σ -фази (693-1093) К. Термообробка досліджуваного сплаву в температурному інтервалі (973-1573) К включала 30 хв., 5 год. та витримку понад 300 год. [2,3]. Область активного процесу сигмаутворення протікає в інтервалі (1123-1223)К, а в інтервалі (1223-1373)К – область активного її розчинення і закінчується її коагуляцією. Виявлено, що найбільше виділення σ -FeCr фази відбувається при охолодженні на повітрі за температури 1173К і зсувається до температури 1273К при охолодженні з пічкою (рис. 2). За температури понад 1373К відбувається розчинення такої фази, що значно вище температури (1093К) її розчинення для бінарного сплаву відповідно до діаграми стану Fe-Cr.

Для підтвердження зроблених висновків щодо особливості утворення σ -фази був використаний вібраційний метод визначення густини сплаву за різних температур.

Для цього використали зразок, що пройшов термообробку і зразок без проведеної термообробки. Вимірювання проводили через кожні 10 град. з температурними 30-хвилинними зупинками через кожні 50 град. в інтервалі (1023-1373)К. Тривалість одного вимірювання складала 100с.

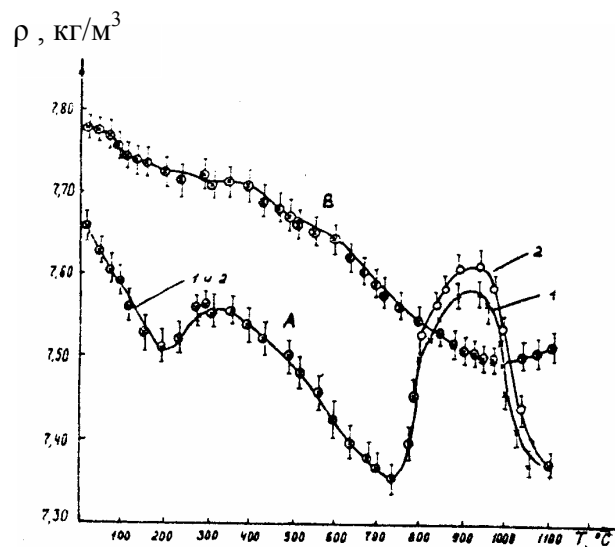


Рисунок 2 – Зміна густини сплаву залежно від температури

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 (рис.3.кр.А). Низькотемпературний екстремум пов'язаний з окрихчуванням сплаву внаслідок сегрегації азоту по границях зерен. Можливе також утворення і σ -фази.

Характер кривої густини для сплаву (А) без проведеної термообробки в інтервалі (973-1373)К відповідає температурному інтервалу існування σ -FeCr фази з подальшим її розчиненням. Для зразка В з проведеною термообробкою характерно монотонне зниження густини сплаву до температури 1273К з подальшим її

підвищенням. Монотонне зниження густини обидвох зразків пов'язано з їх термічним розширенням при підвищенні температури. Найбільшому зростанню густини (7,36-7,50)г/см³ відповідає температурний інтервал (1023-1073)К. Очевидно, даний інтервал відповідає найінтенсивнішому формуванню σ - фази. За характером кривої густини для сплаву В можна припустити, що після проведеної термообробки не відбувається повторне утворення σ -FeCr фази із-за зниження вмісту хрому в сплаві, а за температури понад 1273К[3]. Незначне підвищення густини для такого сплаву можна пов'язати з утворенням легованої σ -фази та складних інтерметалідів, що містять молібден. Встановлено також, що мінімальний вміст азоту в сплаві також відповідає температурному інтервалу існування σ -фази [4].

Для температур, що відповідають найбільшому вмісту азоту в сплаві, відзначається менш виражений максимум і для кисню. Максимуму сумарного вмісту азоту і кисню в сплаві відповідає область активного розвитку процесу σ утворення. Відомо також, що в цьому інтервалі температур відбувається розпад нітридів хрому – CrN та CrN. Отже, в результаті їх розпаду підвищується вміст азоту в сплаві, а вміст хрому в σ -фазі підвищується. Як було вище зазначено, якщо в температурному інтервалі існування σ -фази найбільший вміст хрому та молібдену, то в матричному розчині найбільший вміст азоту та кисню. Крім того, після розпаду класичної σ -фази вище 1373К уміст хрому в матричному розчині підвищується на (5-6)% порівняно з температурою 1123К. Таким чином, зміна густини сплаву А в інтервалі (1073-1373)К відповідає двом процесам: розпаду нітридів і формуванню σ -фази.

За температури 1273 К при охолодженні на повітрі вміст молібдену в σ -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 σ -FeCrMo фазі. Таким чином, легована σ -FeCrMo фаза формується за вищих температур порівняно з класичною σ -FeCr фазою. Таким чином, уміст хрому в σ -FeCrMo фазі на (2-3)% менший порівняно з σ -FeCr фазою, а також значно менша її кількість у сплаві.

В роботах [3-5] показано, що для сплавів системи Fe-Cr формування σ -фази проходить через утворення проміжних фаз: α' , збагачену залізом (рис.4, темні ділянки) та α'' , збагачену хромом (рис.4, світлі ділянки). В результаті випадання приграничні зони феритного зерна збагачуються хромом (рис.5) і молібденом, що змінює процес сигматизації, схильність до фазових перетворень. Спіноїдальний розпад фериту $\delta \rightarrow \alpha' + \alpha''$, глобуїдальна σ -фаза зароджується на границях (виділяється з фериту) і росте в зерно фериту.

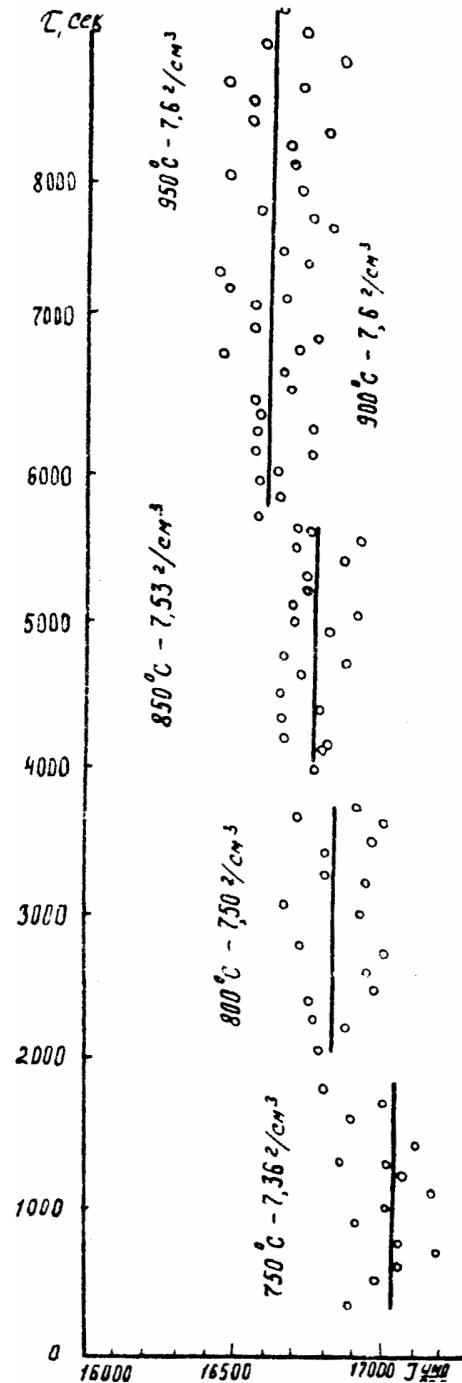


Рисунок 3 – Політерма густини сплаву

Зміна складу σ -фази та утворення її різних модифікацій залежить як від температурно-часових режимів, так і перерозподілу елементів у матричному твердому розчині, пов'язаному з найвищою їх мікронеоднорідністю із-за розчинення нітридів хрому та неметалічних оксидних включень.

Дослідженнями встановлено, що для вольфрамівмісних сплавів характерним є утворення в незначних кількостях σ -FeCrW фази за температур 1373-1573К, а за сумісних добавок 2%W і 2%Mo і фази FeCrWMo.

За температур понад 1273К поряд з σ -FeCrMo фазою виявлені й нітриди типу Cr_2N , а також карбонітрид $(Cr,Mo)CN$ та нітрид з дефіцитом азоту – $(Fe,Cr)_2N_{1-x}$ ($x=0...0.5$), а при підвищенні температури до 1523К поряд з невеликою кількістю легованої σ -FeCrMo фази також, що мінімальний вміст азоту в сплаві відповідає температурі початку формування та карбонітриду $(Cr,Mo)_2CN$ утворюються інтерметаліди типу λ - $Fe_{18}Cr_6Mo_5$, збагачених молібденом [4,5]. Можна припустити, що за вищих температур з розпадом нітридів та карбонітридів на їх зміну приходять складні інтерметаліди.

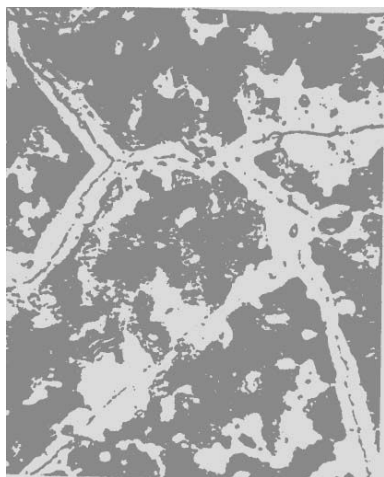


Рисунок 4 – Мікроструктура розшарування твердого розчину сплаву

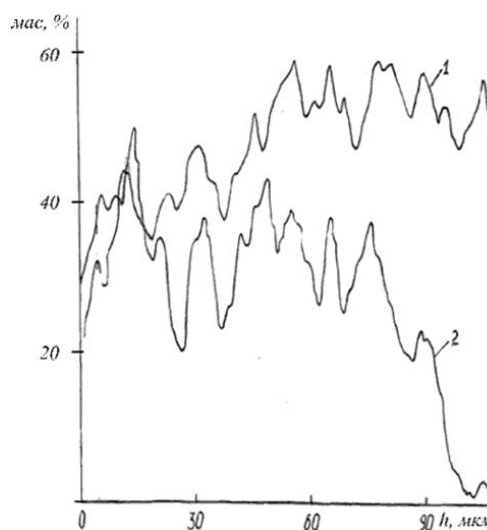


Рисунок 5 – Характер розподілу заліза (1) і хрому (2) при розшаруванні твердого розчину сплаву від границі зерна

Дозуючі пристрої в силікатних розплавах насичуються бором. За високого вмісту бору в розплаві ($B_2O_3=10\%$) утворюється евтектика $\alpha+Fe_2B$. Для сплавів на основі хрому утворюються боріди хрому- Cr_2B , а за вмісту бору в сотих долях нітриди та карбонітриди набувають глобулярної форми.

При виробництві мінеральних волокон робоча температура дозуючих пристроїв, виготовлених із залізохромових сплавів, підтримуються струмами високої частоти. Були проведені комплексні дослідження структурно-фазових перетворень вище наведеного сплаву до температур 1573К.

Результати досліджень не виявляють утворення σ -фази, а також її модифікації у вказаному інтервалі температур. Крім того, не виявлено також і розшарування твердого розчину. Можна припустити, що в умовах накладання електричного поля порушується ковалентний зв'язок між атомами хрому.

Висновки

1. Найвище зростання густини сплаву в інтервалі температур (1023-1073)К відповідає найінтенсивнішому утворенню σ - FeCr фази.

2. Утворенню σ -фази передують утворення двох рідин різної густини, як і розшарування твердого розчину сплаву.

3. Після розчинення σ - FeCr фази поряд з утворенням у незначній кількості σ -фази різної модифікації виявлені також складні карбіди та карбонітриди.

4. Встановлено також, що мінімальний вміст азоту в сплаві також відповідає температурному інтервалу існування σ -фази.

5. Мінімальний вміст бору позитивно впливає на морфологію карбонітридів, а його підвищення спричиняє утворення евтектики.

Література

1. Beverskos, M. Wojnow, A, E. A mixed-conduction model for oxide films on Fe,Cr and FeCr alloys in high-temperature aqueous electrolytes. Comparison of the electrochemical behaviour at room temperature and at 200⁰C. Corrosion Science, Volume 44, Issue 9 .- 2002.- P. 1901-1921.
2. Гаврилюк В.Л., Василюк П.М. Розрахункове дослідження структурно-фазового стану залізохромових сплавів в умовах експлуатації / В.П.Гаврилюк, П.М.Василюк // Вісник Тернопільського держ техн. ун-ту. – 2009. – Т.7. – №.2. – С. 26–32.
3. Гаврилюк В.П., Василюк П.М. Вплив легувальних елементів на жаростійкість та формування двофазної структури σ α + σ залізохромових сплавів / В.П. Гаврилюк, П.М. Василюк // Процессы плавки, обработки и разливки металлов: отливки, слитки, заготовки: тезисы докл. – Киев, 2006. – С.48–50.
4. Гаврилюк В.П., Хаустова Л.В., Кочегура Н.М. К вопросу о сигмаобразовании в железохромистых сплавах / В.П.Гаврилюк, Л.В. Хаустова, Н.М. Кочегура // Металл и литье Украины. – 1995. – №9. – С.13–15.
5. Гаврилюк В.П., Хаустова Л.В., Можаренко Е.Н., Сервецкая М.Г., Руденко Н.Г. Азот и кислород в высокохромистых сплавах/ В.П. Гаврилюк, Л.В. Хаустова, Е.Н.Можаренко, М.Г. Сервецкая, Н.Г.Руденко // Сб. Новые литые материалы и технология их получения. – ИПЛ АН УССР. – 1991. – С.33–38.

Одержано 11.05.2010 р.