

На правах рукописи



Румянцева Софья Борисовна

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ
ХРОМОНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ
ЖАРОПРОЧНОСТИ КАМЕР СГОРАНИЯ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ
ДВИГАТЕЛЕЙ**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» (Национальный исследовательский университет).

Научный руководитель:

Симонов Виктор Николаевич

доктор технических наук, доцент, профессор кафедры
«Материаловедения» МГТУ им. Н.Э. Баумана

**Официальные
оппоненты:**

Абраимов Николай Васильевич

доктор технических наук, профессор,
начальник отдела конструкционных материалов и
функциональных покрытий Филиала АО «ОДК
«НИИД»

Рогачёв Станислав Олегович

кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры
металловедения и физики прочности НИТУ
«МИСиС»

Ведущая организация:

ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»

Защита состоится «__» _____ 2021 года в ____ часов на заседании диссертационного совета Д. 212.141.04 при МГТУ им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул. д. 5, стр. 1.

Ваш отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просьба высылать по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана
Автореферат диссертации размещен на официальном сайте МГТУ им.
Н.Э. Баумана www.bmstu.ru.

Телефон для справок 8 (499) 267-09-63.

Автореферат разослан «____» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент



Плохих Андрей Иванович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Разработка новых и совершенствование существующих жаропрочных и жаростойких сплавов является одной из актуальных задач металловедения. Так термokatалитические двигатели должны обеспечивать корректировку орбиты космических аппаратов в условиях околоземного космического пространства в течение всего срока эксплуатации – т.е. не менее 7 лет, в течение которого должно быть осуществлено порядка 100000 включений двигателя. Применяемые для изготовления таких деталей материалы должны иметь хорошие технологические свойства наряду с высокой жаропрочностью и жаростойкостью. Возрастающие требования к сроку эксплуатации космических аппаратов вызывают необходимость создания нового поколения двигателей. При условии неизменности массы космических аппаратов нового поколения, увеличение срока эксплуатации требует снижения расхода топлива в совокупности с увеличением надежности двигательной установки.

Применение хрома в качестве конструкционного материала – один из возможных вариантов решения проблемы, поскольку сплавы на его основе относятся к числу жаропрочных и жаростойких материалов; имеют невысокую плотность. Их главным недостатком является низкая пластичность, что существенно ограничивает его применимость в качестве конструкционного материала. Основным способом борьбы с этим недостатком является легирование никелем. Наибольшее распространение получили двухфазные хромоникелевые сплавы, которые в отличие от сплавов на основе чистого хрома обладают удовлетворительной пластичностью, обрабатываемостью и деформируемостью, но основным недостатком является значительное падение жаропрочности при 900-1000°C.

В настоящее время для изготовления камер сгорания используется хромоникелевый сплав ВХ4Ш. Сплав жаропрочен до температуры ~ 900 °С, не окисляется на воздухе, а при взаимодействии с топливом, где основным продуктом распада является азот, в поверхностном слое образуются нитриды CrN и Cr₂N, что значительно повышает твердость и снижает эрозионный износ. Однако данный материал обладает низкой технологичностью, в частности, низкой пластичностью при комнатной температуре, что связано с высоким уровнем кислорода, в то время как при температуре испытаний 1100°C сплав имеет высокую пластичность, что ограничивает его использование в качестве жаропрочного материала.

Следовательно, актуальной является задача совершенствования состава и структуры хромоникелевого сплава с целью повышения его жаропрочных свойств за счёт снижения вредных примесей и рационального легирования Hf и Zr.

Цель данной работы – увеличение срока эксплуатации камер сгорания путем повышения жаропрочности хромоникелевого сплава вследствие совершенствования химического состава. Поставлены следующие **задачи**:

1. В соответствии с результатами термодинамических расчетов и анализа литературных данных дать рекомендации по выбору легирующих элементов с целью повышения жаропрочности хромоникелевого сплава.

2. На основе термодинамических расчетов оценить остаточное содержания кислорода в хромоникелевом сплаве при различных вариантах раскисления и разработать рекомендации по дополнительному легированию тугоплавкими металлами.

3. Исследовать структуру и фазовый состав экспериментального хромоникелевого сплава с добавками тугоплавких металлов.

4. Исследовать механические свойства хромоникелевого сплава при разных температурах, включая испытание на ползучесть.

Научная новизна:

1. На основании термодинамического анализа был предложен вариант рационального раскисления, включающий в себя двойной переплав металла, а также, подбор оптимального содержания гафния, циркония и магния, позволивший впервые достигнуть снижения содержания кислорода в новом хромоникелевом сплаве с 400-500 до 42-48 ppm.

2. Установлено, что повышение жаропрочности хромоникелевого сплава обусловлено взаимным влиянием концентраций хрома и никеля на снижение скорости диффузии атомов хрома и никеля в твердом растворе, и твердорастворным упрочнением добавками Ta, Nb, Hf, Zr.

Практическая значимость:

1. Разработан и опробован двухстадийный вариант выплавки хромоникелевого сплава, включающий выплавку в среде аргона с введением магниевой лигатуры и последующий вакуумный переплав (остаточное давление не выше $5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст.) с повторным введением магниевой лигатуры, что позволяет существенно снизить уровень кислорода с 400-550 ppm (штатная технология) до 40-50 ppm.

2. Введение в сплав добавок тугоплавких металлов 0,15Ta-0,15Nb-0,06Hf-0,06Zr повышает предел прочности с 87 до 150 МПа по сравнению с базовым сплавом при температуре 1100 °С и снижает скорость ползучести при температуре 800°С на 30%.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработан химический состав хромоникелевого сплава, включающий добавки тугоплавких металлов: тантала, ниобия, гафния и циркония.

2. Механизм повышения жаропрочности за счёт твердорастворного упрочнения фазы на основе никеля.

3. Результаты испытаний нового сплава по оценке механических свойств.

Апробация результатов работы

Доклад на VI Международной конференции с элементами научной школы для молодежи Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества ФНМ 2016, г. Суздаль. Доклад на 16-й конференции молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии» (КМУС-2017), г. Санкт-Петербург. Доклад на 3-м Междисциплинарном молодёжном научном форуме с международным участием «Новые материалы» НМ 2017, г. Москва. Доклад на научно-практической конференции «Перспективы развития российской космонавтики», 2018, г. Москва. Доклад на IX-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2018», г. Москва. Доклад на XVII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 2020, г. Москва. Доклад на VI Междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», 2020, г. Москва.

Достоверность полученных в работе **результатов** обеспечена большим массивом проведенных исследований с использованием современного оборудования атомно-эмиссионной спектроскопии, электронной микроскопии и экстракции в несущем газе, литературных данных, а также апробацией результатов работы.

Личный вклад автора состоит в выполнении всех этапов диссертационного исследования: в составлении плана научных исследований; анализе научно-технической литературы; расчете оптимального раскисления хромоникелевого сплава; сопровождении экспериментальных плавок; проведении металлографического анализа; анализе данных, полученных в ходе механических испытаний сплава; подготовке научных докладов и статей.

Публикации. По теме данной работы опубликовано 9 научных работ, общим объемом 2,7 п.л., в том числе 3 статьи опубликованы в изданиях, индексируемых базами данных Scopus, 1 патент на изобретение, 5 докладов в сборниках трудов конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов и результатов, списка литературы из 129 наименований. Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 51 рисунок и 30 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования и сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

В Главе 1 выполнен аналитический обзор литературы по теме диссертационной работы.

Среди разнообразия жаропрочных материалов выделены сплавы на основе хрома, так как этот элемент обладает уникальными характеристиками, сочетающими в себе жаростойкость и жаропрочность. В отличие от других тугоплавких материалов, хром не требует нанесения защитных покрытий, при этом сохраняет работоспособность вплоть до 1500°C. Однако сплавы на основе хрома обладают рядом недостатков, таких как хрупкость при комнатной температуре и плохая обрабатываемость.

Рассмотрены разные способы легирования сплавов на основе хрома. Наиболее эффективным способом пластифицирования хромистых сплавов является легирование никелем и перевод структуры в двухфазное состояние. Однако при легировании хрома никелем существенно снижается температура плавления. Среди двухфазных хромоникелевых сплавов выделен сплав типа ВХ4Ш (Х65НВФТ), как обладающий структурой «композиционного» материала, в котором образуется смесь α -фазы (твердого раствора на основе хрома) с ОЦК решеткой и пластичной никелевой γ -фазой с ГЦК решеткой. Показано, что ограничение содержания никеля до 31-33 % мас., а также снижение содержания кислорода оказывают положительное влияние на свойства сплава при комнатной температуре, однако, при высоком уровне жаростойкости, жаропрочность сплава при температуре 1100°C остается неудовлетворительной.

Проведен анализ теоретических исследований возможностей повышения жаропрочности сплавов на основе хрома и сплавов на основе никеля путем подбора легирующих элементов, повышающих энергию когезии в твердом растворе. На основании обзора, выбраны наиболее эффективные элементы-упрочнители твердого раствора. Установлено, что введение тугоплавких металлов даже в небольших количествах в хромоникелевый сплав типа ВХ4Ш может приводить к появлению нежелательных фаз или снижению температуры плавления, что также может негативно сказаться на жаропрочности.

Выявлено, что процессы рафинирования сплавов на основе хрома изучены мало, а достижение низких концентраций кислорода и азота по-прежнему является актуальной задачей, решение которой дает перспективу применения сплавов на основе хрома в промышленности.

В Главе 2 показано, что жаропрочность исследуемого хромоникелевого сплава обусловлена уменьшением скорости диффузии хрома и никеля за счёт взаимного влияния друг на друга. Теоретически показано, что проведение термической обработки при температуре 900°C приводит к дисперсионному упрочнению сплава за счёт выделения стабильной фазы на основе никеля, что доказано теоретическим расчётом изменения энергии смешения. Рассмотрена

возможность повышения жаропрочности хромоникелевого сплава путём его легирования тугоплавкими металлами. Для оценки взаимодействия легирующих элементов с основой сплава была проведена серия расчетов в программе Thermo-Calc с базой данных для никелевых сплавов. Целью расчётов являлось определение, в какой фазе (на основе хрома или никеля) растворяются добавки. Расчётами установлено, что малые добавки тугоплавких металлов растворяются в γ -фазе на основе никеля с ГЦК решеткой. Однако при повышении суммарного содержания тантала и ниобия свыше 0,35 % мас. возникает вероятность появления нежелательных охрупчивающих фаз. Данный расчёт подтверждает возможность повышения жаропрочности сплава за счёт твердорастворного упрочнения пластичной никелевой фазы.

На основании теоретических расчётов был разработан сплав, состав которого приведен в Таблице 1. Сплав выплавлялся по стандартной технологии изготовления сплава ВХ4Ш (Х65НВФТ), включающей в себя выплавку в индукционной печи в атмосфере инертного газа (аргона) с последующим электрошлаковым переплавом. Состав сплава защищен патентом РФ 2620405.

Таблица 1.

Состав модифицированного сплава Х65НВФТ, мас. %

Cr	Ni	W	V	Ti	Ta	Nb	Zr	Hf	O	N	C	$\Sigma(\text{Al}+\text{Si})$
осн.	31,0-33,0	1,0-3,0	0,1-0,4	0,05-0,3	0,05-0,2	0,05-0,2	<0,05	0,05-0,2	<0,04	<0,03	<0,06	<0,2

При определении химического состава сплава было установлено, что добавки Hf и Zr практически отсутствовали. Это связано с тем, что при выплавке они взаимодействовали с примесными атомами и были удалены из сплава вместе со шлаком. Косвенно это подтверждается некоторым снижением содержания кислорода с 500-550 ppm для сплава, полученного по стандартной технологии до 400-460 ppm.



Рис. 1. Неметаллические включения в сплаве, $\times 100$

Для подтверждения этой гипотезы были проведены исследования на оптическом микроскопе Carl Zeiss. Типичная фотография нетравленного шлифа представлена на Рис. 1. Как можно увидеть из рисунка, несмотря на некоторое снижение уровня кислорода, в микроструктуре присутствует большое количество оксидных неметаллических включений.

Для изучения состава неметаллических включений, проводили исследования при помощи растрового электронного микроскопа, оснащенного системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Результаты анализа позволяют сделать вывод, что вводимые в расплав добавки Hf и Zr распределяются в нем в виде комплексных оксидов $ZrAl_2O_4$ и $HfAl_2O_4$. Поскольку плавка велась в корундовом тигле, Al попадал в расплав. На Рис. 2 представлен пример комплексного оксида $ZrAl_2O_4$. При этом стоит отметить, что большая часть неметаллических включений являлась крупными (30-35 мкм) оксидами состава Al_2O_3 .

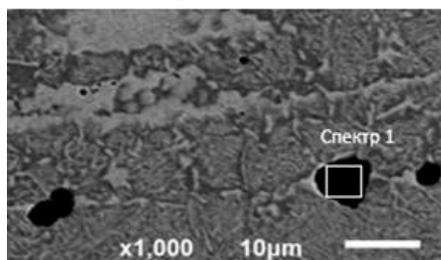


Рис. 2. $ZrAl_2O_4$

По результатам исследований, установлено, что для сохранения гафния и циркония в твердом растворе, необходимо проведение расчета рационального раскисления. В полученном же сплаве упрочнителями являются только Ta и Nb.

Прутки из сплавов получали методом горячего прессования в стальной капсуле при температуре 1150°C в два перехода: с \varnothing 100 до 60 мм и с \varnothing 60 до 28 мм. После этого проводили гомогенизационный отжиг по режиму: выдержка 16 часов при температуре 900°C .

На следующем этапе работы оценивали механические характеристики сплава при трёх температурах: 20, 900 и 1080°C . Испытания проводили по ГОСТ 1497 и ГОСТ 9651. В ходе испытаний было установлено, что при температуре 1080°C при небольшом росте временного сопротивления (с 89 до 137 МПа) по сравнению с базовым сплавом, наблюдается значительное снижение относительного удлинения с 136 до 20 %.

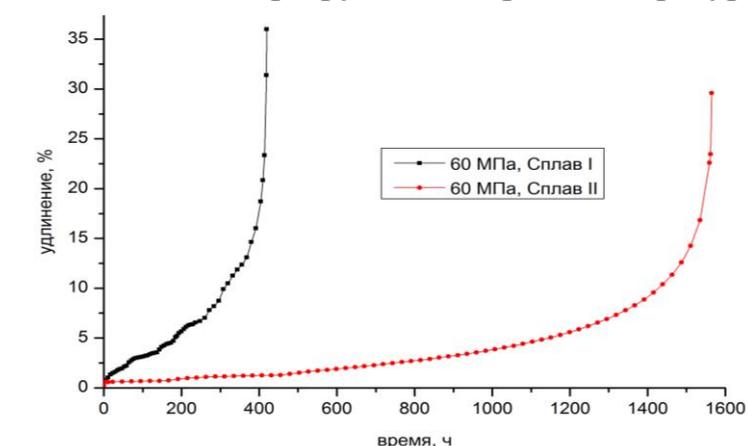


Рис. 3. Ползучесть при 800°C и 60 МПа

Испытания на ползучесть проводили по ГОСТ 3248 до разрушения при температуре 800°C и напряжениях 60, 100 и 140 МПа. В ходе испытания было установлено, что введение в сплав X65НВФТ Ta и Nb в количестве 0,15 и 0,16 % мас., соответственно, приводит к росту предела ползучести при температуре испытаний 800°C и нагрузках 60, 100 и 140 МПа. Пример кривых ползучести приведен на Рис. 3.

В Главе 3 приведены результаты процессов раскисления сплава различными раскислителями, выплавка модельных сплавов по различным технологическим схемам и металлографические исследования структуры.

Для подбора оптимального состава раскислителей воспользовались литературными данными. Термодинамика реакций оксидообразования рассчитана для стандартного состояния 1 %-го раствора реагентов в жидком хrome для исходных веществ и чистого вещества для продуктов реакции. Взаимовлияние легирующих элементов учитывается с помощью параметров взаимодействия. На основе термодинамических данных по взаимодействию различных элементов с кислородом рассчитано равновесное содержание кислорода в сплаве (Таблица 2).

Таблица 2.

Состав сплава Х65НВФТ с дополнительным легированием, мас. %

Cr	Ni	W	V	Ti	Fe	Al+Si	Ta	Nb	Hf	Zr	O	N	C
осн.	31-35	1,0-3,0	0,1-0,4	0,05-0,3	<0,5	<Σ(0,2)	0,05-0,2	0,05-0,2	0,05-0,2	<0,05	<0,08	<0,04	<0,08

Реакция взаимодействия элемента-раскислителя с кислородом, а также константа равновесия реакции может быть записана в следующем виде:

$$R_xO_y = x[R] + y[O], \text{ где } \lg K_{R_xO_y} = \frac{\lg a_R^x \cdot \lg a_O^y}{\lg a_{R_xO_y}} \quad (1)$$

Из уравнения константы равновесия для реакции (1) получаем следующее выражение:

$$y \lg [O] = \lg K_{R_xO_y} - x \lg f_R - \lg [R] + y \lg f_O, \text{ где } \lg f_R = \sum_{i=1}^n [i] \cdot e_R^i, \lg f_O = \sum_{i=1}^n [i] \cdot e_O^i \quad (2)$$

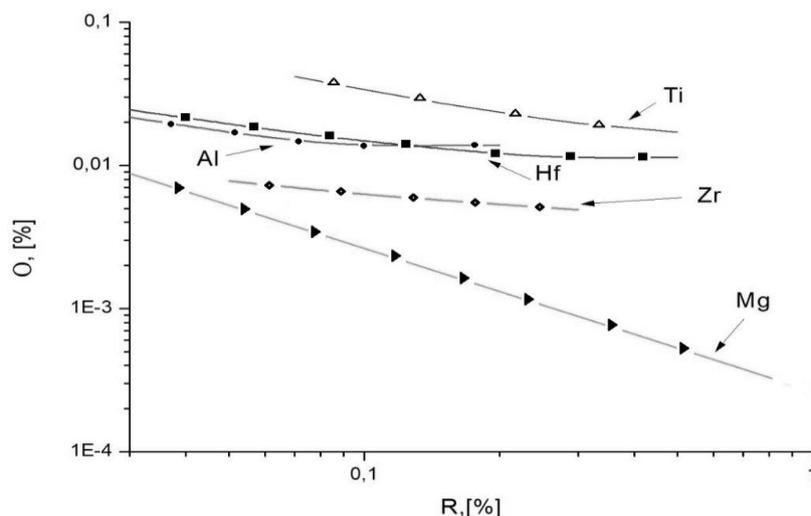


Рис. 4. Концентрации равновесного [O] в зависимости от содержания Al, Ti, Mg, Zr в сплаве при 1873 К

Влияние легирующих элементов учитывается с помощью аппарата параметров взаимодействия. Значения растворимости кислорода в расплаве состава сплава Cr-32Ni-2W, рассчитанные по реакциям (2) представлены на Рис. 4.

В условиях плавки наиболее сильным раскислителем является магний, менее сильными являются цирконий, гафний, алюминий и титан.

Для подтверждения результатов расчетов была проведена серия плавов модельных сплавов. Плавки проводились в вакуумно-индукционной печи в среде инертного газа – аргона (давление в печи – до 0,1 МПа) с использованием чистых шихтовых материалов. В тигель укладывались Ni, Cr и W, затем из бункера-дозатора присаживались V, Ti и раскислители (Hf, Zr, лигатура Ni-Mg). Элементы-раскислители, их количество, введенное в каждый из модельных сплавов, представлены в Таблице 3.

Таблица 3.

Элементы-раскислители, мас. %

Сплав	Ti	Zr	Hf	Mg
1	0,40	-	-	-
2	0,30	0,20	0,20	-
3	0,32	-	-	0,15
4	0,33	0,20	0,20	0,15
5	0,33	-	-	0,2

Химический состав полученных слитков определялся рентгено-флуоресцентным методом, а также атомно-адсорбционным спектрометром тлеющего разряда. Результаты анализа представлены в Таблице 4.

Таблица 4.

Результаты анализа химического состава опытных сплавов

Сплав	Cr	Ni	W	V	Ti	Ta	Nb	Zr	Hf	Mg	O
1	Осн.	32,9	1,9	0,19	0,38	0,15	0,15	-	-	-	0,0560
2	Осн.	32,9	2,0	0,22	0,30	0,15	0,16	0,005	0,004	-	0,0249
3	Осн.	33,0	2,0	0,21	0,32	0,16	0,15	-	-	0,001	0,0254
4	Осн.	32,7	1,9	0,22	0,33	0,14	0,15	0,005	0,004	0,001	0,0186
5	Осн.	32,8	2,0	0,2	0,31	0,16	0,17	-	-	0,004	0,0230

По результатам проведенных работ можно сделать вывод, что содержание кислорода в металле выше расчетных. Ввод Mg не дал преимуществ относительно комплексного воздействия Hf и Zr. В целом, результаты всех плавов с применением выбранных на основании расчетов раскислителей дали положительный эффект удаления кислорода. Также стоит отметить, что имело место окисление Hf и Zr при их совместной присадке с Mg. Так как термодинамические расчеты позволяют получить результаты взаимодействия растворенных элементов с кислородом в условиях равновесия, предложили увеличить количество основного элемента-раскислителя – магния, а также оценить влияние плавки в условиях вакуума.

В целях оценки влияния вакуума на процессы удаления неметаллических включений слитки подвергали повторному вакуумному индукционному переплаву с дополнительным легированием.

Слиток из сплава, раскисленного магнием (сплав 3), разрезали на две части и переплавили по 2-м технологическим схемам раскисления: 1) с присадкой Mg на 0,2 мас. %; 2) с присадкой Hf, Zr и Mg в расчете по 0,2 мас. % каждого элемента. Таким образом, суммарное содержание магния было увеличено до 0,4 % мас. Результаты эксперимента приведены в Таблице 5.

Таблица 5.

Результаты анализа химического состава хромоникелевых сплавов после вакуумного переплава, мас. %

Сплав	Cr	Ni	W	V	Ti	Ta	Nb	Zr	Hf	Mg	O
3-1	Осн.	32,9	1,9	0,19	0,38	0,16	0,15	-	-	0,002	0,0145
3-2	Осн.	32,9	2,0	0,22	0,30	0,15	0,15	0,07	0,05	0,02	0,0048

Как показали эксперименты, переплав промежуточных сплавов под вакуумом с дополнительным раскислением позволил снизить содержание кислорода в металле в два раза в случае раскисления Mg и в четыре - пять раз в случае комплексного раскисления Mg, Hf и Zr. Экспериментальные данные удовлетворительно коррелируют с расчетами. Полнота протекания реакций удаления кислорода согласуется с низкими остаточными концентрациями элементов в расплаве.

Следует отметить, что увеличение количества Hf и Zr, в шихтовке свыше 0,15-0,2 мас. % не влияет на общую усвояемость этих элементов расплавом, это может быть связано с процессами взаимодействия между металлом и футеровкой, а также высокими значениями упругости пара гафния и циркония, что ведет к их интенсивному испарению в условиях вакуумной плавки.

Металлографический анализ подтверждает существенную разницу в чистоте по оксидным неметаллическим включениям (Рис. 5).

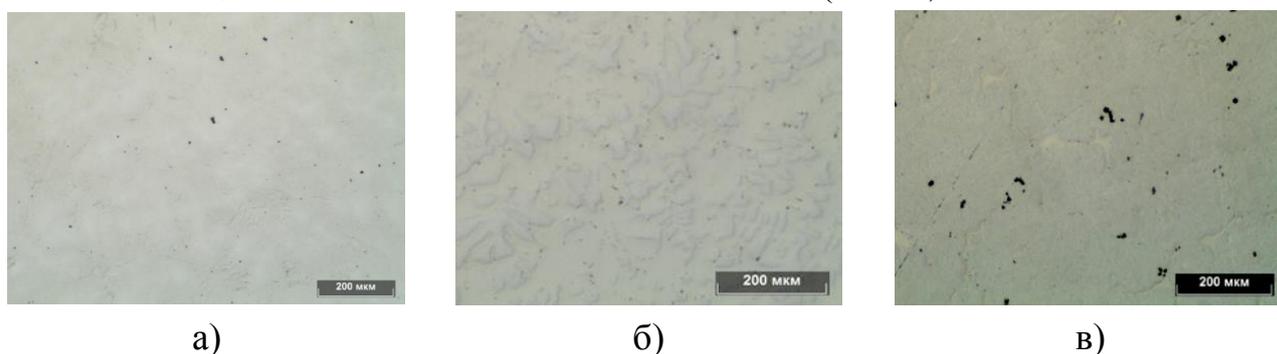


Рис. 5. Микроструктура сплавов: а) 3-1; б) 3-2; в) 1 (базовый сплав VX4Ш)

В Главе 4 описана технология изготовления прутков из разработанного сплава с учетом рекомендаций, сделанных в первой и третьей главах настоящей работы.

Разработанный сплав с дополнительным легированием был выплавлен в индукционной печи из чистых шихтовых материалов. Химический состав представлен в Таблице 6.

Таблица 6.

Шихтовка экспериментального сплава

Cr	Ni	W	V	Ti	Ta	Nb	Zr	Hf	Mg*
Осн.	32,7	2,0	0,22	0,30	0,15	0,15	0,15	0,15	0,40

*Mg вводился двумя порциями по 0,2 масс% при каждом переплаве

Взвешенные шихтовые материалы (Cr, Ni, W) загружали в тигель печи. Ti, V и Mg размещали в ячейках дозатора. После размещения шихты, камеру печи герметизировали, происходила дегазация в твердом состоянии при температуре 900 – 1000°C. Затем напуск аргона, происходило расплавление, ввод легирующих элементов и разливка в кокили.

После извлечения слитка из кокиля, его подвергали механической обработке и повторному переплаву в вакууме. В отличие от предыдущего переплава, в данном случае расплавление вели при остаточном давлении не выше $5 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст., в завалку плавки отдавали слитки предыдущей плавки, а также Ta и Nb в количестве 0,15 % мас. каждого. В среде аргона осуществляли лишь финишную присадку Zr, Hf и лигатуры Ni-Mg-Ce, а также разливку. Всего провели 4 плавки. С целью определения химического состава от слитков отрезали темплеты. Химический состав определяли на спектрометре тлеющего разряда. Результаты анализа приведены в Таблице 7.

Таблица 7.

Результаты химического анализа сплавов

	Cr	Ni	W	V	Ti	Ta	Nb	Zr	Hf	O
1	Осн.	32,7	2,05	0,20	0,31	0,15	0,15	0,06	0,05	0,0045
2	Осн.	32,6	2,0	0,22	0,30	0,14	0,15	0,06	0,07	0,0042
3	Осн.	32,5	2,0	0,19	0,33	0,14	0,15	0,08	0,05	0,0048
4	Осн.	32,8	1,9	0,22	0,29	0,15	0,14	0,05	0,07	0,0042

Результаты анализа проведенных плавок показывают удовлетворительную сходимость результатов. Все сплавы имеют стабильно низкое содержание кислорода, стабильностью отличается и усвоение легирующих добавок (в пределах погрешности измерений).

Прессование слитков и гомогенизационный отжиг прутков проводили по стандартной технологией изготовления полуфабрикатов из сплава ВХ4Ш (Х65НВФТ).

В Главе 5 изложен анализ структуры и свойств прутков из экспериментального хромоникелевого сплава.

Разработанный сплав (3) сравнивали с уже существующими сплавами: сплавом ВХ4Ш (1) и модифицированным сплавом Х65НВФТ (2). С помощью сканирующего электронного микроскопа с приставкой для энергодисперсионного микроанализа изучали микроструктуру прутков. Примеры микроструктуры сплавов после прессования и отжига представлены на Рис. 6.

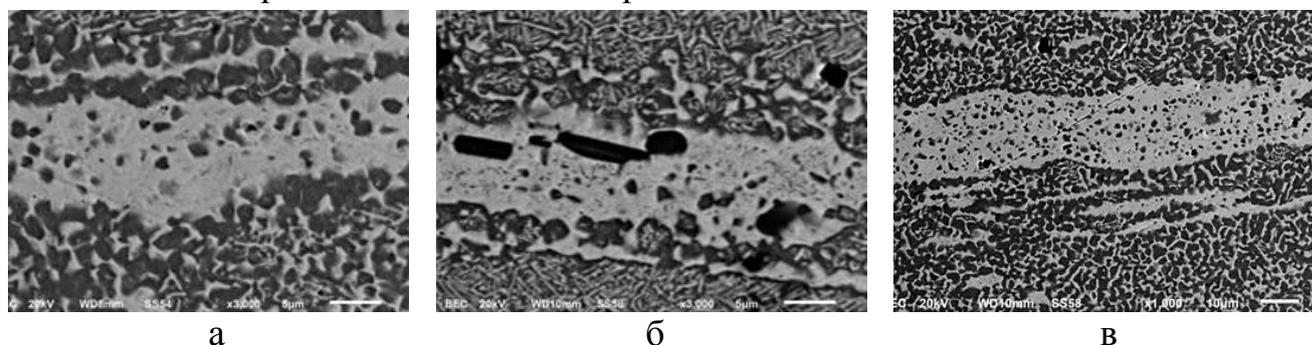


Рис.6. Микроструктура сплавов: 1 (а), 2 (б) и 3 (в), $\times 3000$

Локальный химический анализ проводили в различных частях образцов, в результате исследований обнаружено, что добавки в экспериментальном сплаве располагаются преимущественно в никелевой γ -фазе, что согласуется с результатами расчёта в программе Thermo-Calc.

Для подтверждения этой версии провели рентгенофазовый анализ образцов сплавов. Рентгеновским методом по положению дифракционных максимумов было установлено, что в сплавах 2 и 3 увеличивается период решетки γ -фазы, в то время как период решетки α -фазы не меняется. Наблюдаемые результаты позволяют заключить, что микродобавки тугоплавких элементов растворяются в γ -твердом растворе, и их распределение по решетке достаточно равномерное.

Для определения механических свойств проводили испытания на одноосное растяжение при температурах 20, 900 и 1100 $^{\circ}$ C. Данные приведены на Рис. 7. Из результатов испытаний видно, что наименьшее значение предела прочности наблюдается у сплава 1, полученного по базовой технологии.

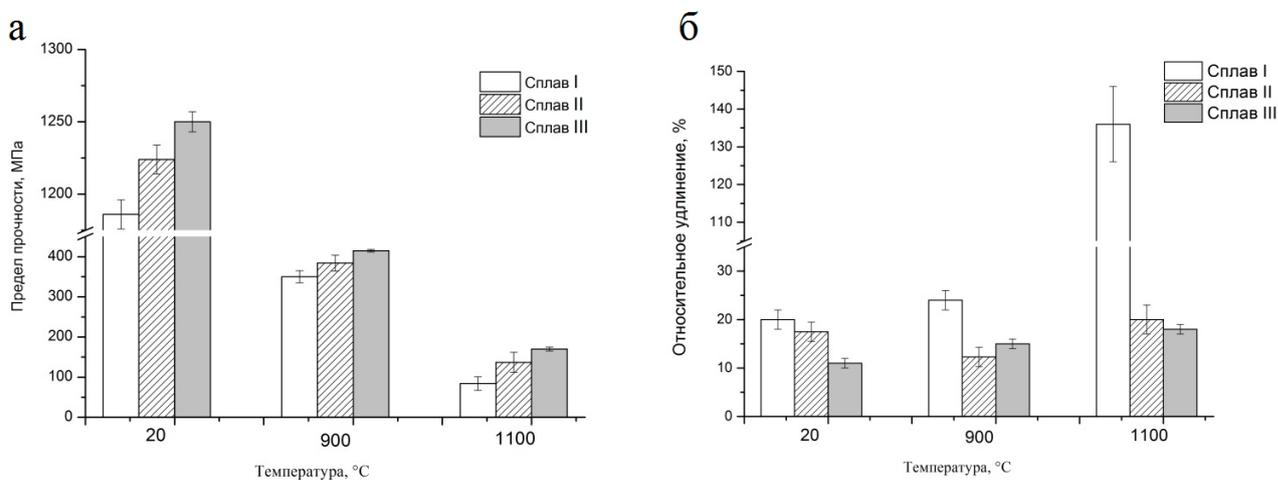


Рис.7. Механические свойства образцов: (а) σ_B , МПа; (б) δ , %

Наибольшее значение предела прочности и наименьшее удлинение при температуре испытаний 1100°C наблюдается у экспериментального сплава 3.

Структуру образцов, подвергшихся испытаниям, оценивали как на головных частях, подверженных на порядок меньшим напряжениям при испытании на разрыв, чем рабочая часть образца, так и на образцах, вырезанных из рабочих частей вблизи разрыва, по которым оценивалось совместное влияние температуры и деформации.

На рисунке 8 представлен пример микроструктур образцов в зоне разрушения при различных температурах. Стоит отметить, что в микроструктуре всех сплавов при температурах 900 и 1100°C наблюдается уменьшение текстуры в ориентации полос эвтектики $[\gamma+\alpha]$, увеличивается средний размер частиц выделений никеля в хроме относительно недеформированной зоны образцов. Видно, что в сплаве 1 процессы уменьшения дисперсности структуры – коагуляция выделений никеля, начинают протекать уже при температуре 900°C – сплав теряет работоспособность, в сплавах 2 и 3 такие процессы характерны только для температуры 1100°C, хотя в сплаве 3 микроструктура остаётся более дисперсной. Сохраняется текстура образца после деформации – полоса эвтектики $[\gamma+\alpha]$, в которой присутствуют выделения α -фазы – черные области внутри никелевой светлой фазы.

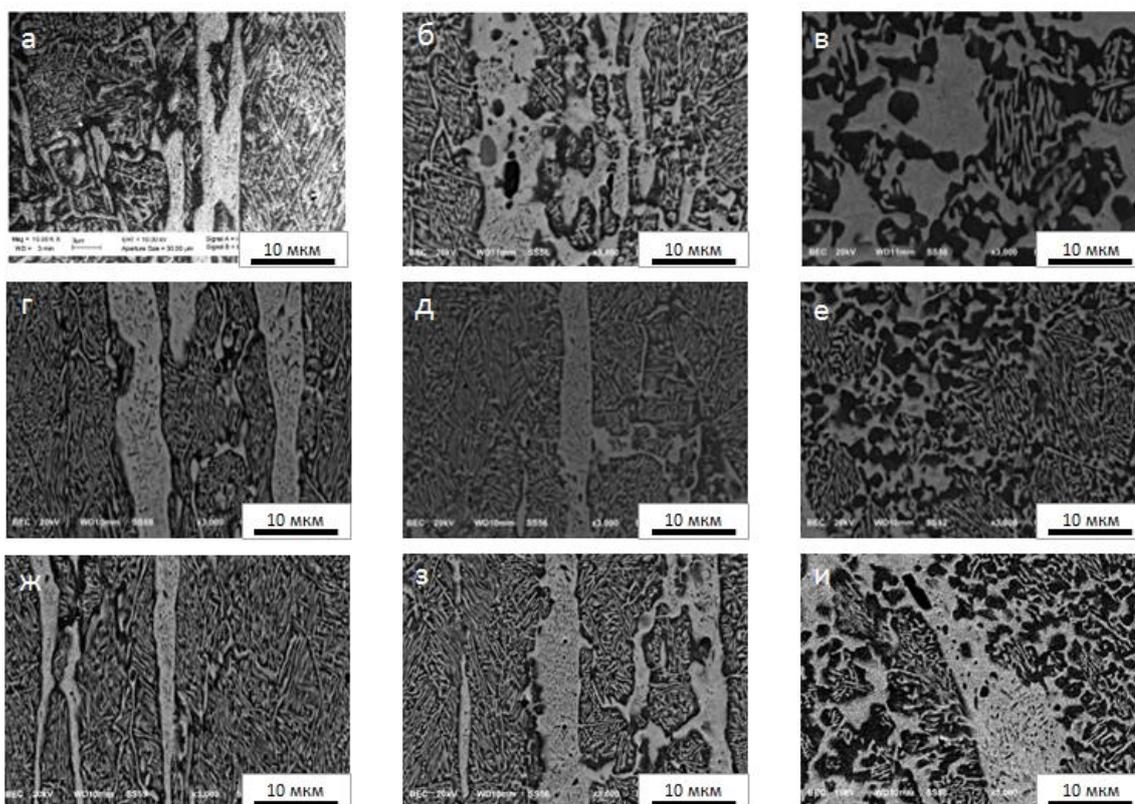


Рис.8. Микроструктура в зоне разрушения: а) сплав 1 при 20°C; б) сплав 1 при 900°C; в) сплав 1 при 1100°C; г) сплав 2 при 20°C; д) сплав 2 при 900°C; е) сплав 2 при 1100°C; ж) сплав 3 при 20°C; з) сплав 3 при 900°C; и) сплав 3 при 1100°C

При большем увеличении, видно, что в сплаве 3 по-прежнему сохраняются выделения α -фазы (указаны стрелками) (Рис. 9в).

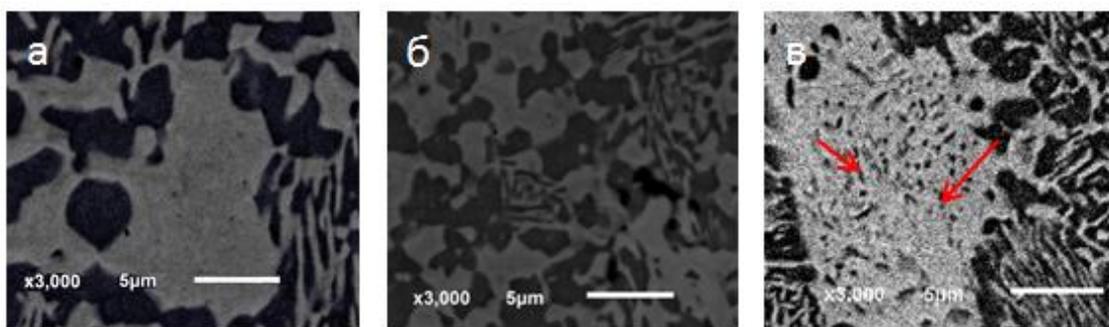


Рис. 9. Полосы эвтектики $[\gamma+\alpha]$ в сплавах в сплавах после испытаний при температуре 1100°C: а) Сплав 1; б) Сплав 2; в) Сплав 3

Анализ микроструктуры показал, что сплав с добавками ниобия, тантала, гафния и циркония демонстрирует повышенную сопротивляемость структурным изменениям, вызванным интенсивными воздействиями температуры и растягивающих напряжений, что характеризуется замедленным растворением дисперсных выделений при повышении температуры.

Поскольку разница в механических свойствах присутствует, более подробно изучили микроструктуру 2 и 3 сплава. Интерес представлял поиск добавок с помощью СЭМ, в первую очередь, поиск Hf и Zr в сплаве 3, поскольку в сплаве 2 они отсутствовали, и оценить их вклад в улучшение механических свойств не представлялось возможным. В ходе исследования было установлено, что в сплаве 3 все добавки (Nb, Ta, Hf, Zr) присутствовали на спектрах никелевой фазы. Таким образом, вероятно, растворившись в фазе на основе никеля, добавки создали дополнительные искажения решетки, и, благодаря этому при испытаниях на растяжение мы видим снижением относительного удлинения и повышение предела прочности.

Также была проведена оценка сопротивления ползучести экспериментального сплава 3. Испытания проводили при температуре 800°C и нагрузке 100 МПа, результаты сравнивали с полученными ранее данными для сплавов 1 и 2. В графическом виде данные представлены на Рис. 10.

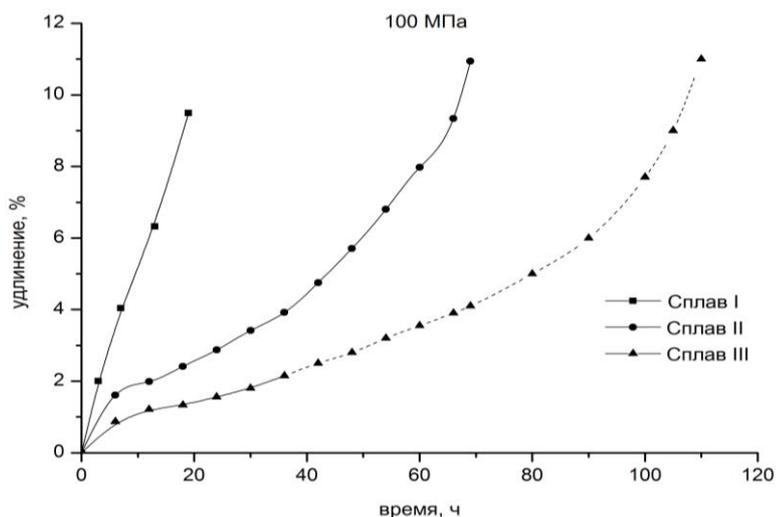


Рис. 10. Сравнение показателей ползучести сплавов при 800 °С и 100 МПа

Сравнение результатов испытаний на ползучесть показало, что сплав 1 не работоспособен при таких напряжениях и температуре, а разработанный сплав 3 обладает повышенной сопротивляемостью ползучести при температуре 800°C. При напряжении 100 МПа скорость ползучести сплава 3 в среднем на 30% ниже, чем у сплава 2.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Термодинамические расчёты раскисления хромоникелевого сплава показали, что наиболее сильным раскислителем является магний, далее следуют цирконий, гафний, алюминий. Экспериментально установлено, что наибольший эффект удаления кислорода из сплава достигается при двухстадийной выплавке, включающей в себя плавку в среде аргона с раскислением магниевой лигатурой и повторный вакуумный переплав с комплексным раскислением магниевой лигатурой, гафнием и цирконием. Данный способ выплавки снижает уровень кислорода с 400-500 до 42-48 ppm и позволяет ввести Hf и Zr в состав никелевой γ -фазы.

2. Установлено, что жаропрочность сплава Cr-(31-33)Ni-(1-3)W-(0,1-0,4)V-(0,05-0,3)Ti мас. % обусловлена уменьшением скорости диффузии хрома и никеля за счёт взаимного влияния друг на друга, а также что добавки тугоплавких металлов в количестве 0,15Ta-0,15Nb-0,06Hf-0,06Zr растворяются в твердом растворе на основе никеля, упрочняя его, что подтверждается теоретическим расчётом и экспериментальными данными: по результатам рентгенофазового анализа показано, что в сплавах с дополнительным легированием малыми добавками тугоплавких металлов увеличивается период кристаллической решетки никелевой γ -фазы по сравнению с базовым сплавом; с помощью СЭМ показано, что спектры добавок тугоплавких металлов преимущественно присутствуют на спектрах никелевой фазы.

3. Металлографическими исследованиями выявлено, что введение в сплав малых добавок тугоплавких металлов замедляет процессы коагуляции при повышенной температуре, что приводит к получению более стабильной структуры.

4. Механическими испытаниями установлено, что в разработанном сплаве наблюдается рост предела прочности с 87 до 150 МПа по сравнению с базовым сплавом при температуре 1100°C. Оценка ползучести при 800°C и нагрузке 100 МПа показала, что после снижения кислорода в сплаве в 10 раз и ввода Ta, Nb, Hf и Zr скорость ползучести снизилась на 30 % по сравнению со сплавом Х65НВФТ с малыми добавками Ta и Nb.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Выбор оптимального раскисления хромоникелевого сплава Х65НВФТ, дополнительно легированного тугоплавкими металлами / Румянцева С.Б. [и др.] // ЭлектроМеталлургия. 2020. № 1. С. 9-17. DOI: 10.31044/1684-5781-2020-0-1-9-16; Optimum Deoxidation of a Kh65NVFT Chromium–Nickel Alloy Containing Refractory Metals / Rumyantseva [et al.] // Russian Metallurgy (Metally). 2020. № 12. pp. 1-6. DOI: 10.1134/S0036029520120174. (0,93 п.л./0,8 п.л.).
2. Improvement of chemical composition, structure and mechanical properties of heat-resistant chromium-nickel alloy / S. Varlamova (Rumyantseva) [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 347, P. 012007. DOI: 10.1088/1757-899X/347/1/012007. (0,9 п.л./0,75 п.л.).
3. New Cr-Ni-Base Alloy for High-Temperature Applications Designed on the Basis of First Principles Calculations / S. Varlamova (Rumyantseva) [et al.] // Advances in Condensed Matter Physics. 2018. Article ID 9383981 P. 8. DOI: 10.1155/2018/9383981. (1,1 п.л./0,2 п.л.).
4. Сплав на основе хрома и способ выплавки сплава: пат. 2620405 РФ / Бутрим В.Н, Разумовский И.М., Каширцев В.Н., Береснев А.Г., Трушникова А.С., Варламова С.Б. (Румянцева), Мурашко В.М., Дембицкий А.М., Панфилов В.А., Адаскин А.М.; заявл. 24.03.2016; опубл. 25.05.2017. Бюлл. № 15. 2 с.
5. Румянцева С.Б. Влияние снижения уровня кислорода в хромоникелевом сплаве, дополнительно легированном тугоплавкими металлами на механические свойства и микроструктуру // Тезисы доклада в сборнике трудов конференции XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». М.:ИМЕТ РАН. Москва. 2020. С. 43-45. (0,12 п.л.).
6. Румянцева С.Б., Симонов В.Н. Обобщение методов упрочнения жаропрочного сплава на основе хрома // Сборник трудов VI междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». Москва. 2020. С. 233-235. (0,13 п.л./0,1 п.л.).
7. Изучение влияния «малолегировующих» добавок тугоплавких металлов на микроструктуру и механические свойства хромоникелевого сплава / Варламова С.Б. (Румянцева) [и др.] // Тезисы доклада в сборнике материалов конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества (ФНМ)». Суздаль. 2016. С. 79-80. (0,13 п.л./0,1 п.л.).

8. Исследование влияния малолегированных добавок тугоплавких металлов на микроструктуру и механические свойства хромоникелевого сплава при различных температурах / Варламова С.Б. (Румянцева) [и др.] // Тезисы доклада в сборнике материалов третьего междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием «Новые материалы». Москва. 2017. С 686-688. (0,19 п.л./0,15 п.л.).

9. Влияние малых добавок тугоплавких элементов на структуру двухфазного Cr-Ni-сплава при растяжении / Варламова С.Б. (Румянцева) [и др.] // Тезисы доклада в сборнике трудов IX-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2018». Москва. 2018. С. 70. (0,1 п.л./0,05 п.л.).