

ПІДВИЩЕННЯ ЖАРОМІЦНОСТІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Cr-(40...60%)Fe ДЛЯ ЯДЕРНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

М.П. Бродніковський, С.В. Данько, Т.Л. Кузнєцова, Ю.Ю. Зубець

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАН України,

03680, Київ-142, вул. Кржижанівського, 3

E-mail: pisar@ipms.kiev.ua,

тел. +38(044)424-25-24, факс +38(044)424-21-31

Проведені дослідження економічних, виготовлених із рафінованого ферохрому, хромових сплавів системи Cr-(40...60%)Fe, перспективних для ядерної енергетики. Встановлена можливість підвищення жароміцності та технологічності сплавів даної системи за рахунок ефективних методів попередження окрихчення при розшаруванні та виділенні σ -фази, а також за рахунок дисперсного зміцнення сплавів інтерметалідами системи Nb(Cr_(1+x)Fe_x) при легуванні ніобієм 1...3 мас. %. При цьому жароміцність сплавів може бути підвищена на 30% в температурному інтервалі 1073...1473 К при збереженні жаростійкості сплавів на рівні малолегованих хромових сплавів.

ВВЕДЕННЯ

Сприятливе сполучення таких характеристик, як висока температура плавлення, жароміцність і жаро-корозійна стійкість, низька швидкість повзучості, низький коефіцієнт термічного розширення та малий переріз захоплення швидких нейтронів робить хром і його сплави надзвичайно перспективними для використання як конструкційних матеріалів для активної зони ядерних реакторів на швидких нейтронах, термоядерних реакторів, а також цілого ряду вузлів атомних енергетичних установок на теплових нейтронах. Крім того, у хромі при опроміюванні не виникають довгоживучі радіоактивні елементи. Тому останнім часом до розробки сплавів на основі хрому з'явився новий інтерес.

Серед хромових сплавів викликають підвищений інтерес економічні сплави системи Cr-(40...60%)Fe в зв'язку з їх підвищеною стійкістю до розпухання і високотемпературного радіаційного окрихчення [1], а також високою жаростійкістю (на рівні малолегованих хромових сплавів типу ВХ-2К) при температурах 1073...1473 К [2].

Враховуючи те, що в Україні відсутнє виробництво високочистого хрому, собівартість якого на світових ринках складає >50 у.о., в ІПМ НАНУ проведені дослідження можливості застосування дешевих і недефіцитних замінників високочистого хрому для одержання жароміцних та жарокорозійно-стійких сплавів різного призначення, в тому числі і радіаційно-стійких. Розробка технології виплавки високочистих сплавів системи Cr-(40...60%)Fe із комплексно рафінованого ферохрому марки ФХ-010 дозволить замінити дефіцитний високовартний хром марки ЕРХ більш дешевим ферохромом при виплавці конструкційних радіаційно-стійких сплавів з низьким вмістом домішок втілення ($\sum_{\text{вміст O,C,H}}=0,02$ (мас. %) та металодів ($\sum_{\text{вміст P,S}}=0,01$ (мас. %)). Використання рафіновано-

го ферохрому для створення особливо жаростійких, радіаційно-стійких сплавів системи Cr-(40...60%)Fe дозволить знизити собівартість хромових сплавів на 40...50 %.

Дана робота присвячена дослідженню можливості підвищення жароміцності сплавів системи Cr-(40...60%)Fe за рахунок дисперсійного зміцнення, при одночасному підвищенні технологічності та економічності цих сплавів за рахунок застосування найбільш ефективних технологічних методів попередження окрихчення при розшаруванні та виділенні σ -фази, в тому числі при використанні в якості шихти для плавки рафінованого ферохрому.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Плавки високочистих сплавів на основі Cr-Fe-Al проводили в вакуумно-дуговій гарнісажній установці з невитрачаємим вольфрамовим електродом у мідних лункових тиглях діаметром 50 мм. Оскільки летючість парів хрому при температурі плавлення складає біля 10^{-1} МПа, виплавку високочистих сплавів хрому проводили в інертному середовищі і в установці з гарнісажним мідним тиглем. Виплавку сплавів проводили в аргоні при надмірному тиску аргону 0,4 атм. Для очистки аргону проводили попередній перепплав гетера – Ti-Zr, котрий поглинає з атмосфери печі домішки кисню, азоту, парів води та вуглецевих сполук.

В якості шихти для виплавки даних сплавів були використані високочисті вихідні матеріали: високочистий хром марки ЕРХ, рафінований ферохром марки ФХ010, порошок ренійовий (Re-99,9%), високочистий алюміній марки А-99,9, залізо ЖР008, ніобій Нб-1.

Виплавлені експериментальні зразки сплавів кристалізували в металевій формі (сферичній та подовженій овальній), а також в мідному кокилі спеціальної нероз'ємної конструкції з ливарними

ухилами та спеціальною ливарною прибутковою частиною, яка забезпечувала живлення усадкових дефектів відливки в процесі кристалізації.

Металографічні дослідження структури литих, деформованих та після термічних обробок сплавів проводили методом оптичної мікроскопії на мікроскопі МІМ-7. Вимірювання мікротвердості проводили на приборі ПМТ-3 при навантаженні 100 г. Термообробку сплавів проводили в печі типу СШВЛ в вакуумі.

Дослідження дислокаційної структури литого, відпаленого та деформованого металу методом тонких плівок „на просвіт” виконано на електронному мікроскопі УЕМВ-100 при ускорюючій напрузі 100 кВ. Фольгові зразки для досліджень готували шліфівкою до товщини 0,25 мм та подальшою електролітичною поліровкою.

Деформацію (осадку) сплавів проводили на гідравлічному пресі 50 т зі швидкістю 2,5 мм/с. Осадку проводили при температурах 1373, 1473 та 1523 К. Ступінь обжиму варіювали від 30 до 70 %.

Механічні випробування проводили зі швидкістю деформації $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ на розтяг та стиск в вакуумі на машині для механічних випробувань типу 1246 Р2/2300. Температура випробувань 293...1073 К.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження можливості підвищення жароміцності сплавів системи Cr-(40...60%)Fe при одночасному підвищенні технологічності та економічності цих сплавів проводили в напрямку:

- відпрацювання режимів глибокого рафінування сплавів в процесі плавки від домішок втілення (O, N, C та інш.), які створюючи нітро-карбоксидні комплекси хрому на межах зерен є центрами зон, збіднених залізом, що призводить до розшарування і окрихчення сплавів;

- підвищення властивостей сплавів за рахунок структурного фактору:

а) формування дрібнокристалічної бездефектної структури литих передільних заготовок, що підвищує технологічність сплавів і зменшує вірогідність тріщиноутворення при деформаційних процесах;

б) відпрацювання режимів термічної обробки литих передільних заготовок з метою керування морфологією і розташуванням інтерметалідів;

в) відпрацювання режимів термопластичної обробки литих передільних заготовок з метою подріблення литої структури та гомогенізації металу;

- підвищення високотемпературної міцності сплавів за рахунок додаткового (після рафінування) легування сплавів зміцнюючими компонентами (Nb, Ta та інш.), які здатні утворювати з хромом і залізом інтерметаліди. Причому концентраційні інтервали зміцнюючих компонентів сплавів відповідали утворенню інтерметалідів лише однієї алотропічної

модифікації та забезпечували розчинність інтерметалідів в сплавах при температурах 1573...1623 К, що дає технологічну можливість проведення термопластичної обробки сплавів при цих температурах для підвищення пластичних властивостей сплавів.

Оскільки фізична природа різкого радіаційного зміцнення й окрихчування хрому і його сплавів полягає в радіаційно-стимульованій міграції і сегрегації домішок втілення в хромі, найбільш ефективний спосіб боротьби з цим небажаним явищем полягає в значному зменшенні вмісту домішок втілення в хромі і його сплавах, а також мікролегуванні хрому елементами заміщення з великим атомним радіусом для зв'язування домішок втілення і радіаційних дефектів. Тому нами розроблені основні параметри глибокого рафінування сплавів системи Cr-(40...60 %)Fe в процесі плавки. Дослідженнями встановлено, що найбільш суттєвого покращення пластичності сплавів Cr-Fe можна досягти шляхом очищення його від домішок втілення (N, C, O) або їх нейтралізації за допомогою рафінування такими високоактивними елементами, як РЗМ, Ti, V, Nb, Ta. Підвищення пластичності литих сплавів Cr-Fe досягається лише з введенням РЗМ церієвої групи. Ефект пластифікації зменшується із зростанням атомного номеру елемента, що вводиться. Елементи РЗМ ітрієвої групи мають суттєво менший вплив і можуть навіть погіршити низькотемпературну пластичність литого сплаву хрому внаслідок збільшення величини твердорозчинного зміцнення та появи на границях зерен безперервних прошарків продуктів рафінування сплавів. Тому на даному етапі для найбільш ефективного розкислення литих сплавів був вибраний Се. Крім того, як показали наші попередні дослідження [3], церій в хромових сплавах є універсальним модифікатором литої структури. При введенні Се також підвищується і високотемпературна пластичність хромових сплавів, суттєво покращуючи їх деформування. Попередньо встановлено, що максимальну здатність до деформації мають хромові сплави, які містять La або Се. Позитивний вплив цих РЗМ (в оптимальній кількості) на структуру і властивості хрому виявляються і в рекристалізованому стані.

Карбідо- і нітридоутворюючі компоненти Ti, V, Zr, Nb, Ta в якості присадок дозволяють нейтралізувати шкідливий вплив вуглецю і азоту. Однак при легуванні хромових сплавів цими компонентами в підвищених концентраційних кількостях в сплавах можуть утворюватися не лише карбідно-нітридні фази, а й фази інтерметалідів хрому, які виділяючись у вигляді дрібнодисперсних включень, обумовлюють ефект зміцнення хрому і його сплавів з РЗМ у литому, деформованому і рекристалізованому станах.

Комплекс технологічних досліджень дозволив зробити висновок, що основним джерелом газонасичення сплавів хрому в процесі плавки (при виключенні впливу керамічного тиглю) є захисна газова атмосфера, адсорбовані на поверхні печі, ливарної оснастки та шихти хімічно активні гази. Тому одержання злитків з низьким вмістом домішок втілення можливо тільки при умові попередньої глибокої ($10^{-3} \dots 10^{-4}$ Па) безмасляної відкачки робочого простору, зневаження внутрішньої печі і шихти в поєднанні з заповненням печі високочистим аргоном і застосуванням високоефективних способів циркуляційної очистки інертного газу безпосередньо під час плавки з кратністю обміну не менше 25-30 і/або використання парів високоактивних легкокиплячих елементів (Mg, Ca, Ba, Sm), які забезпечують зниження концентрації кисню, вологи і азоту в газовій атмосфері до $(1 \dots 3) \cdot 10^{-4}$ % і нижче. Рафінування (розкислення і знегаження) металу в процесі плавки досягається за рахунок легування високоактивними елементами. Для зменшення попадання в розплав хемоадсорбованих газів на РЗМ їх необхідно вводити тільки в вигляді спеціально приготованих лігатур. Комплекс описаних мір дозволив понизити вміст домішок втілення в сплавах до рівня 0,003...0,005; 0,001; 0,002...0,003 % кисню, азоту і вуглецю відповідно.

Нами розроблена також технологія комплексного рафінування технічного ферохрому [4], яка дозволила замінити дефіцитний високовартний хром марки ЕРХ більш дешевим технічним ферохромом при виплавці сплавів системи Cr-(40...60%)Fe. Комплексне рафінування (розкислення технічного ферохрому РЗМ в поєднанні з електрошлаковою очисткою від включень продуктів розкислення) призводить до різкого підвищення їх пластичності. Температура крихкопластичного переходу литого металу змінюється в межах від 293 до 253 К. Залишкова концентрація домішок втілення в злитках ферохрому не перевищує $5 \cdot 10^{-3}$ %, що відповідає значенням високочистого електролітичного рафінованого в водні хрому марки ЕРХ. Об'ємна концентрація продуктів розкислення в ферохромі після ЕШП зменшується в 7-10 разів.

Дані випробувань показали, що через високу очистку комплексно рафінованого ферохрому від домішок втілення – O,C,N якість хромових сплавів залишається на рівні сплавів, виплавлених із високочистих вихідних матеріалів. Сума домішок втілення в сплавах цієї системи не перевищувала 0,01%, мікротвердість литих заготовок, наприклад, сплаву Х60Ю2, виплавленого з комплексно рафінованого ферохрому, складала 3950...4500 МПа.

Очистка сплавів від домішок (кисню, вуглецю, азоту, фосфору) є також одним з

найбільш ефективних методів попередження окрихчення при розшаруванні, оскільки центрами зародження зон, збагачених хромом, можуть стати кластери Cr, що з'єднуються з атомами С та N, так як хімічна спорідненість цих домішок до заліза значно менша. При дуже низькому вмісті елементів втілення розвиток крихкості уповільнюється. Процес розшарування залежить і від вмісту легуючих елементів. Було встановлено, що для запобігання окрихченню перспективним є легування залізо-хромових сплавів кремнієм або марганцем, оскільки введення кожного проценту вказаних елементів знижує температуру протікання евтектоїдної реакції розшарування на 10...15 градусів.

Виходячи з даних експериментальних плавок сплавів на основі Cr-Fe встановлено, що виділення σ -фази також уповільнюється якщо перевести домішки втілення в стійку фазу. Крім того, температура повного розчинення σ -фази в значній мірі залежить від хімічного складу сплаву і знаходиться в межах 1270...1570 К. Зменшення концентрації Cr в сплавах, спрямоване на зниження схильності до сигмаутворення обмежується вимогами, що пред'являються до фізико-механічних характеристик. Тому більш доцільним визнано додаткове легування спеціальними добавками, котрі зменшують швидкість сигматизації та зсувають температурний та концентраційний інтервали існування σ -фази. Встановлено, що легування сплавів залізо-хром алюмінієм дозволяє повністю пригальмувати сигматизацію. Проте необхідно відзначити, що збільшення вмісту алюмінію в твердому розчині призводить до окрихчення внаслідок значної різниці атомних радіусів Al і матриці. Остання обставина була врахована при виборі складу сплавів хром-залізо. Найбільш оптимальною визнана кількість алюмінію для гальмування сигматизації сплавів системи Cr-(40...60%)Fe – 2...3%Al [5].

Аналіз проведених досліджень показав, що одержання високоякісних з задовільною низькотемпературною пластичністю сплавів системи Cr-Fe можливо не тільки за умови максимального зниження в сплаві домішок втілення (кисню, азоту, вуглецю, сірки та фосфору) до сумарного рівня менше 0,01 %, але й також при одержанні гомогенного складу та рівномірної дрібнокристалічної структури заготовок. Одержання гомогенного складу та рівномірної дрібнокристалічної структури заготовок також має великий вплив на схильність до окрихчення при розшаруванні твердого розчину та при утворенні сигма-фази. Оскільки термодинамічно вигідним розташуванням вторинних фаз як інтерметалідів, так і сполук домішок втілення є границі зерен, наявність грубокристалічної нерівномірної структури злитків являється передумовою утворення підвищеної товщини прошарків вторинної фази по границях зерен, що призводить не тільки до підвищених

кристалізаційних напруг та крихкості або тріщиноутворення в сплавах, але й до розшарування сплавів по хімічному складу, що може призвести до додаткового окрихчення та сигматизації. Всі ці фактори – нерівномірність розташування домішок, їх морфологія та розміри знижують технологічність процесів деформування сплавів і, як результат, механічні властивості деформованих сплавів. Тому в даній роботі значне місце приділене питанням формування гомогенної бездефектної дрібнокристалічної структури сплавів.

Виходячи з фізико-хімічних властивостей сплавів системи Cr-(40...60%)Fe - порівняно великого інтервалу кристалізації ($>100^{\circ}$), низької міцності в рідкотвердому стані, великої різниці розчинності домішок втілення в рідкому та твердому станах - сплави визначаються підвищеною схильністю до створення кристалізаційних тріщин, високої ливарної і об'ємної усадки, розкиданістю усадочних раковин і пор, неоднорідністю складу і структури сплаву.

Проведені дослідження ливарних властивостей сплавів системи Cr-(40...60%)Fe підтвердили теоретичні передумови. Попередні дослідження ряду ливарних характеристик (вільної, утрудненої та об'ємної усадки) показали, що сплави системи Cr-(40...60%)Fe мають високу вільну усадку – більшу за 2,5 %, об'ємну – 7...9 % при дуже низькій утрудненій усадці – меншій 0,5 %. Це стало причиною підвищеної схильності цих сплавів до утворення раковин, усадочної пористості, а також кристалізаційних тріщин і вимагає створення спеціальних сифонних ливарних систем, спеціальної кокільної (з великими нахилами) або податливої з вигоряючими домішками керамічної формовочної оснастки, а також направленою живлення відливки в процесі кристалізації. Підвищення чистоти сплавів по домішкам втілення сприяє покращенню ливарних характеристик і зменшенню кількості кристалізаційних і термічних тріщин.

Для дослідження формування поверхні і литої структури злитків розроблена і виготовлена спеціальна оснастка - мідний кокіль, який дозволяє одержувати елементи відливки різної товщини для вивчення впливу швидкості охолодження на величину зерен литої структури.

Дослідження макро- і мікроструктури відлитих експериментальних зразків показали, що макроструктура зразків, відлитих з високою швидкістю охолодження ($>10^3$ град/с), відрізняється від інших зразків рівномірною структурою з розміром зерен порядку 30...50 мкм, при цьому мікроструктурні тріщини в структурі не встановлено. Для порівняння попередні дослідження макроструктури злитку того же сплаву, закристалізованого в луночних тиглях - кристалізаторах діаметром 50...70 мм, показали, що злиток має нерівномірну структуру від

дрібнокристалічних поверхневих зерен до направлених кристалітів з кристалізаційними тріщинами. Це свідчить про те, що навіть при високій крихкості литого сплаву існує можливість одержання якісних литих заготовок при високій швидкості охолодження.

Найбільший інтерес представили дослідження макро- і мікроструктури зразків сплаву Cr-(40...60%)Fe з кількістю алюмінію - до 2...3 %. І хоча макроструктурні дослідження встановили наявність зерен до 100...150 мкм, все ж таки кристалізаційних дефектів не зафіксовано ні на макро-, ні на мікрорівнях, що свідчить про підвищення рідкоплинності сплавів і пластифікації дефектів. Крім того, встановлено, що однією з найбільш ефективних можливостей підвищення ливарної технологічності – рідкоплинності базового сплаву Cr-Fe-Al - є модифікування сплаву невеликими домішками компонентів, які змінюють основні параметри процесу кристалізації, що призводить до зміни структури сплавів і, як правило, до зміни його властивостей. Модифікатор, який вводять для збільшення центрів кристалізації, повинен створювати хімічну сполуку принаймні з одним із компонентів і кристалізуватися раніше, ніж основний сплав. В якості найбільш ефективного модифікатора для системи Cr-Fe виявився церій.

Проведені дослідження ливарних характеристик і особливостей кристалізації сплавів Cr-Fe дозволили розробити рекомендації по управлінню кристалізацією сплавів для одержання бездефектних дрібнокристалічних литих заготовок, віднайти способи пластифікації кристалізаційних тріщин і підвищити, таким чином, пластичні характеристики литих заготовок сплавів системи Cr-(40...60%)Fe.

Для поєднання високої якості поверхні литих заготовок і зменшення внутрішніх напруг рекомендована розробка багат шарових кокилів (наприклад, Cu+Nb+ст3) змінної теплопровідності (збільшеної в напрямку протікання голови потоку) розплаву з метою зменшення нерівномірності температурного поля в процесі кристалізації. З метою забезпечення одержання високоякісних дрібнокристалічних зливків і виливок із цих сплавів можуть бути застосовані такі високоефективні способи обробки розплавів в процесі кристалізації, як вібраційна та ультразвукова [6]. Як показали попередні дослідження, вібраційна обробка розплавів, що кристалізуються, використовується для подрібнення зеренної і дендритної структури матеріалу, поліпшення ливарних властивостей, підвищення щільності та ін. Таким чином, примінення в процесі кристалізації сплавів системи Cr-(40...60%)Fe вібрації та ультразвукової обробки розплавів забезпечить ефективне подрібнення структури зливків і виливок при одночасному зменшенні їх дефектності.

Як показано вище, встановлені технологічні фактори, які сприяють підвищенню чистоти

сплавів по домішкам втілення, одержанню бездефектних дрібнокристалічних заготовок, а також додаткове легування сплавів Cr-(40...60%)Fe спеціальними добавками, котрі зменшують швидкість сигматизації та зсувають температурний та концентраційний інтервали існування σ -фази, обумовили технологію одержання і вибір базових сплавів для дослідження і удосконалення.

Найбільш придатними для використання в якості базового радіаційно-стійкого конструкційного сплаву були встановлені високочисті по домішках втілення потрібні сплави складу Cr-(40...60) ат.% Fe-(3...5) ат.% Al.

Випробування базових сплавів Cr-Fe-Al у литому стані показало, що ці сплави зберігають порівняно високі характеристики міцності до 973 К ($\sigma_{02}=450$ МПа). Відносно подовження (δ) в них з'являється при 673 К, причому тільки вище 1100 К долається вплив неоднорідності структури, і величина δ стрімко зростає вище 20 % (рис.1). Структурні дослідження виявили сегрегаційні збагачення на границях зерен. Проведені дослідження за допомогою РЕМ показали, що збагачення границь зерен відбувається за рахунок сегрегації заліза. Для зменшення сегрегаційного збагачення границь зерен залізом нами було проведено додаткове легування сплавів системи Cr-Fe-Al ренієм, який є поверхньоактивним елементом і може зменшити або не допустити такого збагачення. Проведення експериментальних плавок з введенням ренію в кількості 0,5...1,5 ат.% призвело до того, що залізо на границях зерен

зустрічається в основному у складі частинок другої фази, проте суттєвого підвищення механічних характеристик сплавів не встановлено.

З метою підвищення жароміцності були виплавлені і досліджені сплави оптимального складу системи Cr-Fe-Al дисперсно зміцнені інтерметалідами системи Cr₂Nb (HT), Fe₂Nb, Cr₂Ta(HT), Fe₂Ta з науково-обумовленою оптимальною кількістю мікролегуючих (Ti, Zr, Re, V), для яких, по нашим прогнозам, виключено утворення σ -фаз. Було досліджено вплив термічної обробки литих сплавів на стан та розмір інтерметалідної фази, а також формування структури при деформуванні та послідовному відпаленні. Найбільш перспективними для досліджень були обумовлені сплави оптимального складу системи Cr-Fe-Al з 1 та 3 ат.% Nb, так як концентрації зміцнюючих компонентів в цих сплавах відповідають утворенню порівняно невеликої кількості інтерметалідів лише однієї алотропічної модифікації та забезпечують розчинність інтерметалідів в сплавах системи Cr-Fe-Al з 1 та 3 ат.% Nb при температурах 1373 та 1573 К. Це надає технологічну можливість проведення термічної та термопластичної обробки сплавів при цих температурах для керування структурою сплавів та підвищення їх пластичних властивостей.

Порівняння структур сплавів оптимального складу системи Cr-Fe-Al з 1 та 3 ат.% Nb в литому стані та після термічних обробок при температурах 1373 та 1573 К наведено на рис.2.

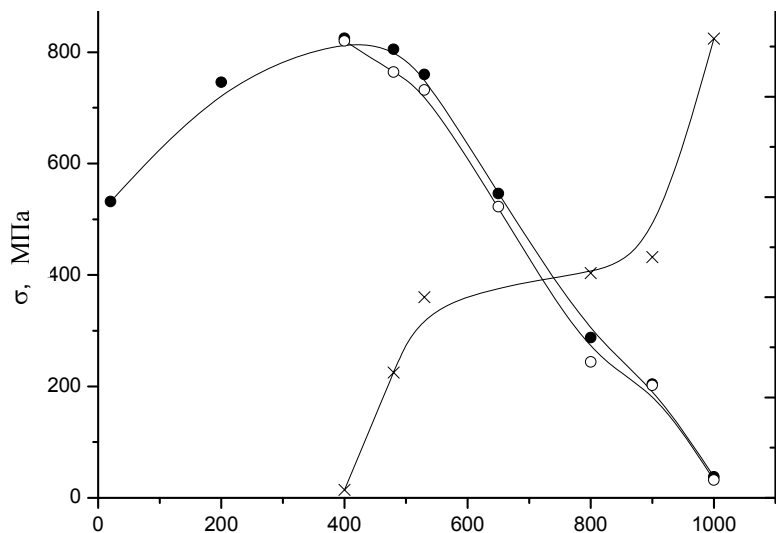


Рис. 1. Залежність характеристик міцності та пластичності оптимального складу сплаву Cr-Fe-Al в залежності від температури випробування на розтяг:

● - межа міцності σ_v , МПа; ○ - межа текучості σ_{02} , МПа;

x - відносне видовження в відсотках

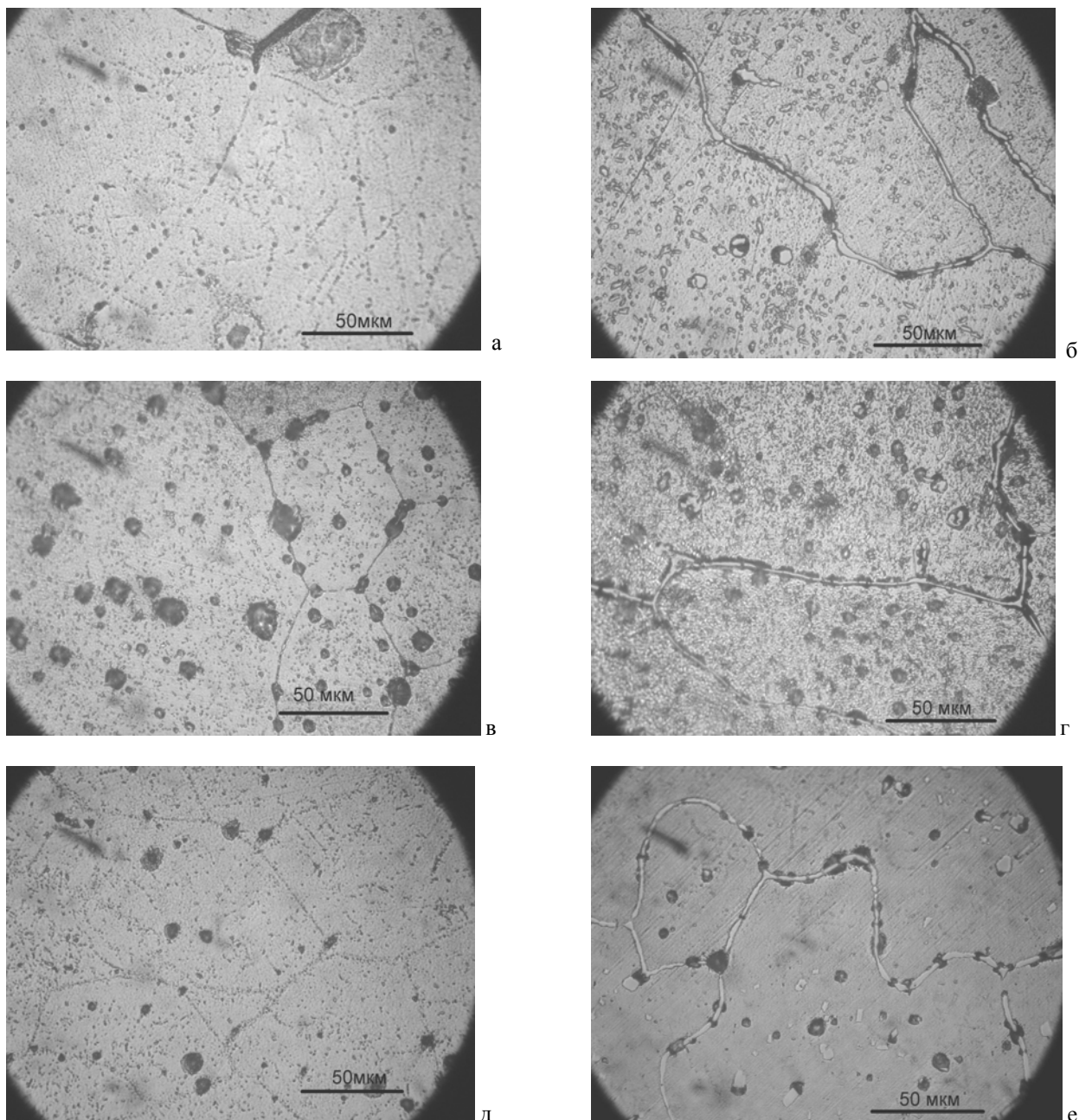


Рис. 2. Структура литих сплавів на основі Cr-Fe-Al в залежності від вмісту ніобію та термічної обробки: а, в, д – сплав Cr-Fe-Al-1Nb; б, г, е - сплав Cr-Fe-Al-3Nb; а, б - литий; в, г - литий+т/о 1373 К, 3 години; д, е - литий+т/о 1573 К, 3 години

При обох концентраціях ніобію в литому стані спостерігається виділення частинок другої фази (див. рис. 2,а,б). Однак при 3 ат.% Nb виділень другої фази значно більше, на границях осідає суцільний шар другої фази, якого немає при 1 ат.% Nb. Впродовж границь створені зони, які збіднені грубими виділеннями другої фази та чітко проглядаються при меншому збільшенні.

Термічна обробка при 137 К приводить до значного збільшення дисперсних виділень в сплавах обох концентрацій. При цьому в сплав з 1 ат. % Nb спостерігається створення тонких прошарків другої фази на границях (див. рис. 2,в).

Збіднення виділеннями зон біля границь говорить про те, що прошарки на границях створюються в процесі витримки при 1373 К, а не тільки при охолодженні. При охолодженні від температури плавлення прошарки сформуватися не встигли (див. рис. 2,а).

В сплавах з 3 ат.% Nb прошарки на границях частково розчиняються при значному збільшенні виділень в тілі зерна. При термообробці 1373 К в сплав з 3 ат.% Nb рівнісна кількість виділень другої фази на границях менша, ніж кількість виділень при кристалізації литва.

Ймовірно, створення градієнтів концентрацій біля границь при частковому розчиненні прошарку другої фази приводить до підвищеної їх схильності до розтріскування. Впродовж практично всіх границь спостерігаються розтріскані ямки темного кольору (див. рис. 2, г).

Відпалення при температурі 1573 К 3 години призводить до повної перекристалізації другої фази в сплав з 1 ат.% Nb. Прошарки на границях повністю розчиняються і випадають у вигляді дисперсних часток при охолодженні, щільність яких підвищена біля границь (див. рис. 2, д). При 3 ат.% Nb в сплаві друга фаза, ймовірно, повністю не

розчиняється за 3 години відпалення при 1573 К. Залишки її на границях та в зерні служать центрами кристалізації при охолодженні. Тому спостерігаються прошарки на границях та близькі по розмірам досить великі частки другої фази рівномірно розподілені в тілі зерен. Дрібних виділень, таких як після відпалу при 1373 К (див. рис. 2, г), практично немає (див. рис. 2, е).

Зміна мікротвердості сплавів, яка викликана описаними змінами структури при відпаленні литих сплавів, представлена в таблиці.

Вплив термічної обробки на мікротвердість литих сплавів на основі Cr-Fe-Al

Склад сплавів	Мікротвердість, МПа		
	Литий	Відпалення при 1373 К 3 години	Відпалення при 1573 К 3 години
Cr-Fe-Al-1Nb	4570	4510	4110
Cr-Fe-Al-3Nb	4970	4540	4260

З метою заліковування дефектів злитків, подрібнення литої структури, а також часткової гомогенізації металу розроблена технологія деформації. Для цього деформація проводиться в два етапи з проміжним рекристалізаційним відпаленням. В результаті цього досягається подрібнення зерен та знижується концентрація домішок на граничних поверхнях. Дослідження структури деформованих сплавів за допомогою світлового мікроскопу підтвердили це припущення.

Для попереднього вибору умов деформування осадкою була визначена температурна залежність умовної межі текучості σ_{02} при випробуванні на стиск (рис.3).

Дослідження кривих деформації в координатах істинних деформації та напруги показало, що вже при 1073 К спостерігається динамічне зменшення обох сплавів в процесі деформування (рис.4).

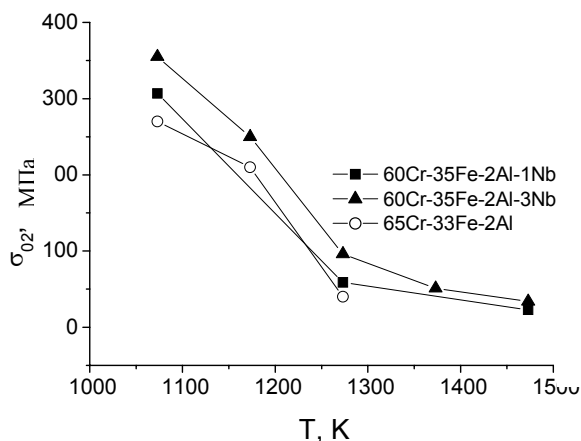
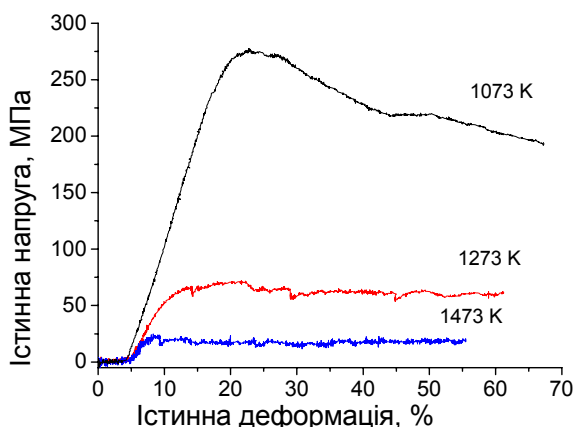


Рис. 3. Залежність умовної межі плинності при випробуваннях на стиск від температури та вмісту ніобію в сплавах на основі Cr-Fe-Al

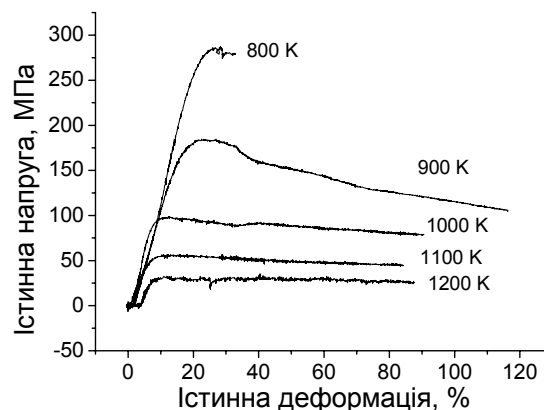
Враховуючи більш високу швидкість деформування при осадці, ніж при випробуваннях на стиск, для дослідження деформації при осадці вибрано температурний інтервал 1373...1573 К.

Із аналізу осадки зразків при різних температурах та ступенях деформації вибрали наступну схему термопластичної обробки злитків. Вільна ковка при температурі 1473 К зразків заварених в металевому контейнері (запобігання утворення поверхневих дефектів за рахунок розтягуючих бокових напруг, а також захисту від окислення). Ковка проводиться за декілька проходів з разовим обжимом 30...40 % та послідовним нагрівом, поворот на 90° на прямокутник до сумарної деформації 70 %. Далі потрібно проводити

відпалення на рекристалізацію для зняття внутрішніх напруг та усунення анізотропії властивостей. Така термічна обробка забезпечить утворення нових рекристалізаційних зерен, що підвищить пластичність та усунення з нових границь грубих прошарок вторинних фаз, які утворюються при кристалізації. Попередньо продеформовані заготовки вільною ковкою та відпалені мають більш високу здатність до подальшої обробки з більшими ступенями обжиму. Осадку проводили при температурах 1373, 1473 та 1523 К. Мікроструктура різних зон зразків, осаджених при різних температурах, наведена на рис.5.

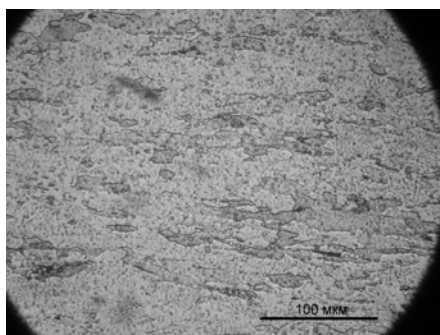


а

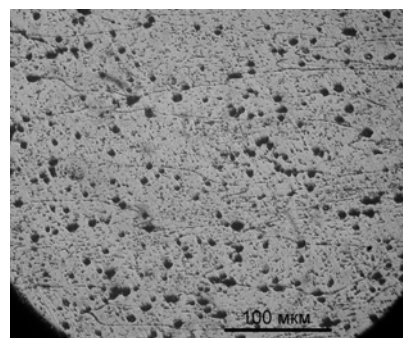


б

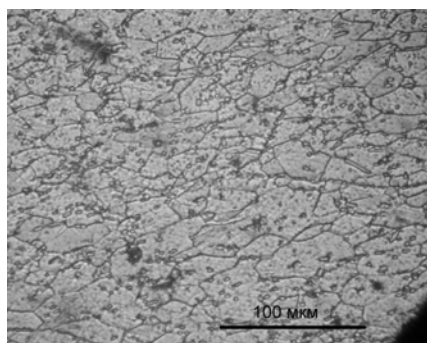
Рис. 4. Залежність напруги плинності від ступеню деформації, температури та вмісту ніобію:
а – 1 ат.% Nb; б – 3 ат.% Nb



а



б



б

Рис. 5. Мікроструктура зразка після осадки:
а - при 1373 К, $\epsilon_{\text{маг}}=72\%$;
б - при 1473 К, $\epsilon_{\text{маг}}=61\%$;
в - при 1523 К, $\epsilon_{\text{маг}}=57\%$

В приконтактній зоні (зона затрудненої деформації) метал зберігає литу будову. Зона, розташована далі на висоті $\frac{1}{4}$ висоти зразка, характеризується зернами з наявністю деякої його орієнтації. Зона, розташована в центрі, має найбільшу деформацію і витягнуту орієнтацію зерен. Після деформації при 1373 К зерна витягнуті внаслідок деформування, не рекристалізовані. При 1473 К зерна рекристалізовані, але мають витягнуту форму. Деформація при 1523 К супроводжується динамічною рекристалізацією зі створенням практично рівновісної структури.

ВИСНОВКИ

1. Найбільш перспективними серед досліджених сплавів системи Cr-Fe-Al визнано сплави дисперсно зміцнені ніобієм. Проведено відпрацювання методики та встановлені оптимальні параметри лиття, термічної обробки та деформування сплавів осадкою та ковкою.

2. Розроблені основи технології виплавки високочистих сплавів системи Cr-Fe-Al як із високочистих вихідних матеріалів, так і на основі рафінованого ферохрому, яка дозволяє отримати сплави з низьким вмістом домішок втілення

($\Sigma_{\text{вміст O, C, N}} \leq 0,02$ мас. %). Очищений за розробленою нами схемою технічний ферохром може бути придатним для створення жароміцних радіаційно-стійких сплавів.

3. Дослідження ливарно-структурних особливостей сплавів та особливостей кристалізації сплавів системи Cr-Fe-Al дозволили розробити рекомендації по управлінню кристалізацією сплавів для одержання гомогенних бездефектних заготовок для послідувочої деформації.

4. Структурно-фазовий аналіз дисперсно-зміцнених сплавів показав, що існує можливість керування морфологією та розміром зміцнюючої фази в твердому стані за рахунок термообробки, спрямованої на створення пересиченого твердого розчину та його розпаду, а також термопластичної деформації сплавів.

5. Встановлено, що легування ніобієм в кількості 1...3 мас.% дає змогу досягти дисперсного зміцнення сплавів фазою Лавеса Nb(Cr_{2-x}Fe_x) більш ніж на 30 % в температурному інтервалі 1073...1473 К.

6. Сплави системи Cr-Fe-Al, леговані ніобієм (1...3 мас.%), деформуються осадкою при температурі 1473 К на 30 % без руйнування. При температурі 1473 °С та швидкості деформування 2,5 мм/с має місце початкова стадія динамічної рекристалізації, що дозволяє заліковувати дефекти та набирати більш високі ступені деформації.

ЛІТЕРАТУРА

1. В.И.Трефилов, В.Ф.Зеленский, И.М.Неклюдов, Б.В.Матвиенко, А.Н.Ракицкий, Л.С.Ожигов, В.В.Огородников, Ю.И.Роговой. Физическая природа упрочнения хрома при облучении // *Радиационное материаловедение: Труды Международной конференции*. 1991, т.8, с. 98-102.
2. А.Н.Ракицкий, Т.Л.Кузнецова, Н.Е.Порядченко, Н.И.Панарина. Исследование некоторых свойств высокохромистых литых сплавов системы железо-хром // *Металлофизика и новейшие технологии*. 1997, т.19, №6, с.74-77.
3. А.Н.Ракицкий, Т.Л.Кузнецова, И.Л.Якименко. Исследование физико-химических особенностей выплавки высокочистых хромовых сплавов // *Процессы литья*. 2000, №3, с.16-21.
4. А.М.Ракицкий, Т.Л.Кузнецова, В.А.Писаренко, Ю.Ю.Зубець, М.П.Бродниковський. Структура та механічні властивості рафінованого ферохрому // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2003, т.39, №2, с.108-111.
5. С.В.Данько. Структура, свойства и обоснование технологии получения пластичных материалов из высоколегированных сплавов хрома с железом для атомной энергетики: *Дис. ... канд. техн. наук*. Киев, 1991, 156 с.
6. А.Н.Ракицкий, Т.Л.Кузнецова, И.Л.Якименко. Измельчение структуры отливок из сплавов хрома в процессе кристаллизации за счет низко- и высокочастотных колебаний // *Процессы литья*. 2003, №2, с. 81-86.

Статья поступила в редакцию 10.09.2008 г.

ПОВЫШЕНИЕ ЖАРОПРОЧНОСТИ И ТЕХНОЛОГИЧНОСТИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cr-(40...60%)Fe ДЛЯ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Н.П. Бродниковский, С.В. Данько, Т.Л. Кузнецова, Ю.Е. Зубец

Проведены исследования экономичных хромовых сплавов системы Cr-(40...60%)Fe, выплавленных из рафинированного феррохрома, перспективных для ядерной энергетики. Установлена возможность повышения жаропрочности и технологичности сплавов данной системы за счет эффективных методов предотвращения охрупчивания при расслоении и выделении σ -фазы, а также за счет дисперсного упрочнения сплавов интерметаллидами системы Nb(Cr_(1+x)Fe_x) при легировании ниобием 1...3 мас. %. При этом жаропрочность сплавов может быть повышена на 30 % в температурном интервале 1073...1473 К при сохранении жаростойкости сплавов на уровне малолегированных хромовых сплавов.

INCREASE OF HIGH-TEMPERATURE STRENGTH AND TECHNOLOGIBILITY OF A SYSTEM Cr-(40...60%) Fe ALLOYS FOR NUCLEAR POWER ENGINEERING

M.P. Brodnikovsky, C.V. Danko, T.L. Kuznetsova, Yu.E. Zubets

The researches perspective for nuclear power engineering of a system Cr-(40...60 %) Fe chromium alloys melting from refined ferrochromium are represented. The capability of increasing the high-temperature strength and technologibility of the given system alloys at the expense of effective methods of an avoidance brittleness at flaking and a σ -phase segregation, and also at the expense of dispersed strengthening of alloys by intermetallic compounds of a system Nb(Cr_(1+x)Fe_x) at alloying by niobium 1...3 weigh.% is established. Thus the high-temperature strength of this system alloys can be increased on 30% in a temperature interval 1073...1473 K at retention of alloys fire resistance at a level of small alloyed chromium alloys.