УДК 669.245:620.187.3

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СТАРЕНИЕ НИКЕЛЬ-ХРОМ-МОЛИБДЕНОВОГО СПЛАВА G35

Жиляков А.Ю.¹, Попов А.А.¹, Беликов С.В.¹

¹ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия (620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19), e-mail: <u>structure_lab@mail.ru</u>

Проведено исследование изменения удельного электрического сопротивления сплава G35 в зависимости от температуры нагрева. Показано, что в закаленном состоянии электросопротивление при нагреве отклоняется от линейной зависимости. Методами просвечивающей электронной микроскопии обнаружено, что причиной этого отклонения является наличие зон Гинье-Престона в закаленном состоянии и увеличение их числа при низкотемпературном старении вплоть до 550 °C. Холодная пластическая деформация закаленного сплава усиливает эффект на кривой удельного электросопротивления в два раза. Методом рентгено-структурного фазового анализа определено изменение параметра решетки гранецентрированного кубического твердого раствора на основе никеля при старении холоднодеформированного сплава. Показано, что старение сплава при 500 °C приводит к нейтрализации эффекта на кривой электросопротивления. Установлено, что на более поздних стадиях старения из твердого раствора на основе никеля выделяются частицы объемно-центрированного кубического твердого раствора на основе хрома.

Ключевые слова: никель-хром-молибденовые сплавы, зоны Гинье-Престона, предвыделения, старение, резистометрия, просвечивающая электронная микроскопия.

LOW-TEMPERATURE AGING NICKEL-CHROMIUM-MOLYBDENUM ALLOY G35

Zhilyakov A.Y.¹, Popov A.A.¹, Belikov S.V.¹

¹Ural Federal University named after First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia (620002, Ekaterinburg, ul. Mira, 19), e-mail: structure_lab@mail.ru.

Study of change of electrical resistivity of the alloy G35 depending on the heating temperature was carried out. It is shown that the resistivity of the quenched alloy deviates from the linear relation when heated. By transmission electron microscopy it was revealed that the reason for this deviation is the presence of Guinier-Preston zones in the quenched state and an increase in their numbers during low-temperature aging up to 550° C. Cold plastic deformation of hardened alloy enhances the effect on the resistivity curve twice. Change in the lattice parameter of a face-centered cubic solid solution nickel-based cold-worked alloy during aging has been determined by means of X-ray diffraction phase analysis. It is shown that aging the alloy at 500° C leads to neutralization the effect on the electrical resistance curve. It was established that the particles of body-centered cubic solid solution of chromium are precipitated from the nickel solid solution during long-term aging.

Ключевыеслова: nickel-chromium-molybdenum alloys, Guinier-Preston zones, aging, measurement of electrical resistivity, transmission electron microscopy.

Никельхроммолибденовые сплавы широко распространены в различных отраслях промышленности: авиастроении, химическом машиностроении, ядерной энергетике и других. Исследование этих материалов насчитывает несколько десятков лет, и за это время был накоплен большой экспериментальный материал для широкого круга сплавов. Так, например, было установлено наличие в двойных системах Ni-Cr и Ni-Mo упорядоченных фаз типа Pt_2 Mo соответственно Ni₂Cr(Mo), существующих при температурах 500...700 °C [3, 8]. Исследование теплофизических свойств этих сплавов выявило «аномалии» в области ниже этих температур [2, 6, 7]. Связывали такое поведение с возникновением ближнего порядка в твердом растворе матрицы с последующим выделением упорядоченной фазы в областях, обладающих ближним порядком [4, 6, 7]. Экспериментальное подтверждение этой гипотезы

было получено на ряде Ni-Cr-Mo сплавов химического состава, близкого к стехиометрическому Ni₂(Cr,Mo). В ряде исследований показано формирование ближнего порядка в таких системах после закалки с помощью просвечивающей электронной микроскопии: в частности на картинах микродифракции при ближнем упорядочении возникают диффузные максимумы {1 ¹/₂ 0}, характерные для упорядочения по типу Pt₂Mo. При формировании дальнего порядка на электронограммах возникают острые интерференционные пики. Соответственно при разрушении дальнего порядка эти пики вновь становятся «размытыми». При этом отмечается, что область существования упорядоченной фазы типа Ni₂(Cr,Mo) возрастает с увеличением отношения Mo/Cr от 0 до 1 [6].

Аномальный ход кривых изменения теплофизических свойств наблюдался и для сплавов нестехиометрического Ni₂(Cr,Mo) состава [2].В частности, они наблюдали особенность на кривой электросопротивления в сплаве Ni-25 ат. % Cr, в то время, как в сплаве Ni – 11.4 ат. % Cr подобного эффекта обнаружено не было. Авторы [2] предположили, что в этом случае распад пересыщенного твердого раствора проходит через образование зон Гинье-Престона, и повышение электросопротивления связывают с их возникновением.

Сплав Hastelloy G35 относится к группе коррозионностойких сплавов, производимых компанией Haynes International. На сегодня материалы схожего химического состава рассматриваются в качестве перспективных для использования в среде расплавленных солей при температурах в диапазоне 450...650 °C, поэтому особый интерес вызывает подробное изучение процессов, происходящих в этом сплаве в данном температурном интервале.

Материал и методы исследования

Материалом исследования послужил никель-хром-молибденовый сплав G35 (≤ 0.05 масс. % C, 33.2 масс. % Cr, 8.1 масс. % Mo, ≤ 2 масс. % Fe, ≤ 0.6 масс. % Si, ≤ 0.3 масс. % Cu, Ni – основа).

Измерения удельного электрического сопротивления проводились на приборе "Linseis LSR-3". Измерения проводились в процессе изотермических выдержек при заданных температурах. Нагрев между температурами измерений осуществлялся со скоростью 3 °/мин в статической атмосфере гелия. При расчете не учитывалось изменение геометрических размеров исследуемых образцов при изменении температуры.

Исследования тонких фольг на просвет проводились на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Jeol "JEM-2100". При изготовлении тонких фольг образцы сплавов сначала утонялись механически на наждачной бумаге с последовательным уменьшением фракции абразива бумаги до минимальной, после чего подвергались электрополировке в 5%-ом растворе хлорной кислоты (HClO4) в ледяной уксусной кислоте при 90 В с использованием установки струйного электролитического утонения Struers Tenupol-5.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) проводился на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance в излучении Ка Си (фильтрация с помощью энергодисперсионного детектора Sol-X) в диапазоне углов отражения $2^{\circ} = 30-140^{\circ}$ при напряжении U = 40 кВ, токе трубки I = 40 мА с использованием щелей Соллера падающего пучка; измерительный диаметр составлял 500 мм, шаг 0,02°, время набора импульсов на каждом шаге – от 3 до 5 с. Качественный фазовый анализ осуществлялся в программном DiffracPlus® **EVA** подбора пакете методом эталонов ИЗ базы данных рентгенодифракционных спектров ICDD PDF2.

Результаты исследования и их обсуждение

На кривых изменения удельного электросопротивления в зависимости ОТ температуры нагрева (рисунок 1) наблюдается отклонение от линейной зависимости, обусловленной возрастанием амплитуды тепловых колебаний атомов. Причем отклонение сильнее выражено на металле, подвергнутом холодной пластической деформации. Нарушение линейного изменения электросопротивления начинается с температур 350...400 °С, максимум достигается при 550 °С. При дальнейшем повышении температуры происходит падение электросопротивления, и при 750 °С его значения достигают локального минимума.Предварительное старение при температуре 500 °C в течении 30 минут привело к устранению отклонения кривой электросопротивления от линейной зависимости при нагреве в интервале Т_{комн}...550 °С как для недеформированного состояния так и для деформированного. При этом сохранился эффект понижения сопротивления при дальнейшем повышении температуры. Предварительное старение при температуре 800 °C в течении 32 часов недеформированного металла также привело к соблюдению линейного изменения электросопротивления в интервале Т_{комн}...500 °C, но при этом максимальное значение было зафиксировано при 500 °C. При дальнейшем нагреве вновь происходит снижение значений удельного электросопротивления.





Очевидно, что отклонение хода кривой электросопротивления при нагреве от линейной зависимости связано с фазовыми и структурными изменениями, происходящими в сплаве.

Исследование тонкой структуры недеформированного сплава G35 (37 ат.% Cr, 5 ат. % Mo) после закалки показало наличие в структуре плоских скоплений дислокаций (рисунок 2а). На картинах микродифракции с осью зоны [100] наблюдаются размытия и раздвоение пиков, соответствующих плоскостям семейств {002} и {022} (рисунок 2в). Такие эффекты на электронограммах свидетельствуют о наличии очень тонких искажений матричного раствора подобных зонам Гинье-Престона [1]. Темное поле (рисунок 2г), снятое в сателлите рефлекса $(00\overline{2})$, выявило наличие в структуре ЗГП.



Рис.2. Структура сплава G35 в исходном состоянии (после «закалки»): а – плоские скопления дислокаций; б – светлое поле; в – электронограмма; г – темное поле

После старения при 500 °С в течении 30 минут в структуре наблюдаются ЗГП (рисунок 3а), но их размер больше, чем в закаленном состоянии. На электронограмме с осью зоны [110] видны раздваивающиеся рефлексы типа {002} (рисунок 3б).



Рис. 3. Структура сплава G35 после старения при 500 °С 30 минут: а – светлое поле; б – электронограмма

ОбнаружениеЗГПметодомПЭМвсплавахэтогоклассананачальныхэтапахстаренияподтв ерждаетгипотезуавторовработы [2] отом, чтораспадпересыщенноготвердогорастворапроходитзоннуюстадию. Соответственно в этом случае ускорение повышения электросопротивления связано с возникновением зон Гинье-Престона (здесь они представляют собой скопления атомов хрома), которые служат рассеивающими центрами для электронов проводимости. Достижение критического содержания ЗГП в матрице соответствует максимуму на кривой электросопротивления. Последующее активное выделение частиц вторых фаз приводит к падению значений электросопротивления.

С другой стороны, при исследовании тонкой структуры сплава после закалки и старения не было обнаружено доказательств распространенной теории о возникновении ближнего порядка в Ni-Cr-Mo сплавах. На картинах микродифракциине обнаружено диффузных максимумов {1 ½ 0} характерных для ближнего упорядоченияпо типу Pt₂Mo.

Для сплава, подвергнутого ХПД перед старением, особенность на кривой электросопротивления, как уже отмечалось выше, выражена ярче. Это, по-видимому, связано с тем, что в холоднодеформированном металле повышенная плотность дефектов, а, следовательно, много источников и стоков вакансий. Вакансии в свою очередь служат «транспортом» для атомов Сг и Мо, которые стремятся образовать кластеры. Т.е. ХПД сдвигает кинетический и термодинамический стимул к старению сплава, в т.ч. и зонную стадию распада. Для исследования структурных особенностей был проведен РСФА двух образцов: в деформированном состоянии и деформированном и состаренном состоянии. Анализдифрактограммпоказал, что все максимумы после старения сместились в сторону

больших углов, что говорит об уменьшении периода кристаллической решетки ГЦК твердого раствора (рисунок 4). По линии (331) были рассчитаны периоды решеток для несостаренного и состаренного состояний, они составили 3,6048±0,0006 Å и 3,6026±0,0006 Å соответственно. Скорее всего, такое уменьшение параметра связано с выходом из твердого раствора крупных атомов молибдена и практически того же по отношению к никелю размера атомов хрома, которые имеют склонность к образованию кластеров. И таким образом они могут формировать ЗГП на начальных этапах старения.Наши исследования подтверждают, что на следующих стадиях старения происходит образование частиц твердого раствора на основе хрома [5]. То, что из ГЦК твердого раствора на основе никеля в никель-хроммолибденовых сплавах выходят атомы молибдена и хрома указывают и авторы работ [2]. В частности в качестве структурных доказательств зонной стадии распада в этих сплавах А.А. Al-Aql приводит данные рентгеноструктурного фазового анализа после разных режимов старения. Из этих данных видно, что в процессе старения наряду с ГЦК твердым раствором на основе никеля, выделяется ОЦК фаза на основе хрома.



Рис.4. Дифрактограммасплава G35 в холоднодеформированном и холоднодеформированном и состаренном (500 °C, 30 минут) состоянии

Старение при более высоких температурах и / или больших временах выдержки приводит к образованию в структуре выделений твердого раствора на основе хрома, а также образованию ТПУ сигма-фазы. Следует отметить, что после старения, при котором произошло выделение по границам зерен большого количества частиц сигма-фазы и α(Cr), кривая электросопротивления не отклоняется от прямой при нагреве до 500 °C, но при

дальнейшем нагреве имеет тот же характер, что и для закаленного сплава. Это говорит о том, что «глубокое» старение привело к снижению дефектности структуры, и поэтому возникновение ЗГП ярко не проявляется на восходящей ветви кривой сопротивления.

Заключение

Таким образом, нашим исследованием показано, что сплав G35 при старении проходит стадию зонного распада с образованием скоплений атомов хрома и молибдена. На следующих стадиях образуются выделения вторых фаз: α(Cr) и сигма-фазы.

Список литературы

1. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан [перевод с английского под ред. Л. М. Утевского] — М.: Изд-во «Мир», 1968. — 575 с.

Al-Aql A. A. Electrical resistivity measurements in Ni–Cr alloys // Materials and Design — 2003. № 24. — P. 547–550.

Coherent Ni₂(Cr, Mo) precipitates in Ni–21Cr–17Mo superalloy / X. M. Li, J. W. Bai, P. P. Liu, Y. M. Zhu, X. S. Xie, Q. Zhan// Journal of Alloys and Compounds — 2013. № 559. — P. 81–86.

Effect of chromium addition on the ordering behaviour of Ni–Mo alloy: experimental results vs. electronic structure calculations / A. Arya, G. K. Dey, V. K. Vasudevan, S. Banerjee// ActaMaterialia — 2002. № 50. — P. 3301–3315.

 Improve the Corrosion Resistance of Nickel Alloy in the Molten Salt at Relatively High Temperatures / A. Yu. Zhilyakov, A. V. Korelin, A. V. Abramov, V. V. Karpov, S. V. Belikov, I. B. Polovov, A. A. Popov, O. I. Rebrin// 2014 Sino-Russian Young Scientist Forum and Symposium on Advanced Materials and Processing Technology: Abstracts (Qindao, China, 3-6 June 2014). — Qindao, China, 2014. — P.62-63.

Influence of Mo addition on the solvus temperature of Ni₂(Cr,Mo) phase inNi₂(Cr,Mo) alloys
/ H. C. Paia, M. Sundararamana, B. C. Majib, A. Biswasb, M. Krishnanb// Journal of Alloys and
Compounds — 2010. № 491. — P. 159–164.

7. Resistivity and Transmission Electron Microscopy Investigations of Ordering Transformation in Stoichiometric Ni₂(Cr_{0.5}Mo_{0.5}) Alloy / A. Verma, J. B. Singh, M. Sundararaman, N. Wanderka,// Metallurgical and Materials Transactions A — 2012. Vol.43A. — P. 3078–3085.

8. Tawancy H. M. Long-term ageing characteristics of some commercial nickel-chromiummolybdenum alloys // Journal of materials science — 1981. № 16. — P. 2883—2889.

Рецензенты:

ПушинВ.Г., д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией цветных сплавов, Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург.

Швейкин В.П., д.т.н., доцент, директор Департамента базовой подготовки института технологий открытого образования, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента РФ Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург.