

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ПОДГОТОВКИ ЖИДКОГО СПЛАВА ЭК77 ПЕРЕД КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТОЙ, ГОМОГЕНИЗИРОВАННОЙ И СОСТАРЕННОЙ СТРУКТУРЫ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Жиляков А.Ю.¹, Попов А.А.¹, Беликов С.В.¹, Бурмасов С.П.¹, Гудов А.Г.¹

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

Проведено исследование влияния обработки жидкого расплава на режимы гомогенизации слитка из сплава ЭК77 и на процессы, протекающие при старении. Определены температуры ликвидус и солидус для сплава ЭК77. Показано, что термо-временная обработка расплава влияет на тип кристаллизации слитка. Методами растровой электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального и рентгено-структурного фазового анализа определено, что при кристаллизации сплава ЭК77 формируется аустенит и σ -фаза. Установлено, что режим гомогенизации слитка зависит от термо-временной обработки расплава. Установлено, что высокий перегрев расплава над температурой ликвидус на начальных этапах старения затрудняет выделения ТПУ σ -фазы. На следующих этапах старения не оказывая значительного влияния на фазовый состав, сильно влияет на структуру аустенита: способствует ее полигонизации.

Ключевые слова: аустенитные сплавы, термо-временная обработка расплавов, σ -фаза, старение, рентгено-структурный фазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия.

EFFECT OF PREPARATION MODE LIQUID ALLOYS EK77 BEFORE CRYSTALLIZATION ON THE CHARACTERISTICS OF CAST, HOMOGENIZED AND AGED STRUCTURE IN THE SOLID STATE

Zhilyakov A.Y.¹, Popov A.A.¹, Belikov S.V.¹, Burmasov S.P.¹, Gudov A.G.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

Research of influence of melt processing on the homogenization and aging of the EK77 alloy was carried out. Liquidus and solidus temperatures were determined for alloy EK77. It is shown that the thermo-time processing of the melt affects the type of ingot crystallization. By scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction phase analysis, it was determined that during the crystallization of the alloy austenite and σ -phase are formed. It is found that the homogenization mode of the ingot depends on the thermo-time processing of the melt. It was established that a high melt superheat above the liquidus temperature prevents the formation of topologically close packed σ -phase during the initial stages of aging. Thermo-time processing of the melt has no significant effect on the phase composition of the alloy at long-term aging, but contributes polygonization austenite.

Keywords: austenitic alloys, thermo-time processing of melts, σ -phase, aging, X-ray diffraction phase analysis, transmission electron microscopy.

Многочисленными исследованиями установлен факт влияния температуры перегрева жидкого металла и времени выдержки при этой температуре на особенности процессов кристаллизации и формирования структуры слитков [1, 2, 4]. Однако вопрос о сохранении этой наследственности после высокотемпературного длительного воздействия (гомогенизационного отжига) и/или пластической деформации недостаточно освещен в литературе.

На примере аустенитного сплава ЭК77 склонного к выделению σ -фазы при отжиге в интервале температур 600...1000 °С [3] показано влияние температуры перегрева жидкого

металла на особенности выделения интерметаллида в твердом состоянии в процессе провоцирующего отжига после предварительной гомогенизации. Выбор материала исследования, обусловлен тем, что в литературе имеются подробные сведения о влиянии колебаний состава и степени предварительной ХПД на кинетику и морфологию выделения σ -фазы. Кроме того сплав ЭК77 достаточно широко используется в химическом машиностроении и улучшение его свойств, в частности коррозионных характеристик, является практически значимой задачей.

Материалы и методы исследования

Исследования проводились на микрослитках массой 20 ± 3 г, полученных в результате переплава в высокотемпературном вискозиметре холоднокатаного прутка из сплава ЭК77, исходный химический состав которого 0,015 % С, 27,62 % Cr, 30,33 % Ni, 3,13 % Mo, 1,54 % Mn, 0,12 % Si, 0,15 % Nb, 1,14 % Cu, $S \leq 0,003$, $P \leq 0,01$. Перед кристаллизацией расплав был обработан по режимам, приведенным в таблице 1. Нагрев и охлаждение осуществляли ступенчато с шагом 20...25 °С и изотермической выдержкой при каждой температуре 10 минут. Следует отметить, что слиток кристаллизовался непосредственно в печи вискозиметра в условиях отсутствия направленного теплоотвода, характерного для разлива металла в изложницу.

Таблица 1

Режимы обработки расплава

Режим, № п/п	Температура нагрева, °С	Время выдержки, мин
1	1411	15
2	1673	15

Так как информация о фактической температуре ликвидус отсутствовала, предварительно была сделана экспериментальная оценка температур фазового перехода с помощью метода крутильных колебаний тигля с металлом

Для исследования влияния обработки расплава на процессы, происходящие в твердом состоянии, слитки были подвергнуты гомогенизационному отжигу: 1150 °С, 1,5 часа; 1200 °С, 6 часов, – и последующему старению при 900 °С в течение 5 и 7,5 часов. Температура старения выбрана в соответствии с С-образной диаграммой выделения σ -фазы в сплаве ЭК77 [6].

Расчет параметра решетки аустенита в зависимости от его химического состава проводился на основе простой модели: заполнение пространства упругими шарами по типу ГЦК, где упругие шары представляют атомы разного сорта (соответственно разного радиуса) распределенные статистически равномерно по объему.

Металлографический и локальный химический анализ выполнялся с использованием растрового электронного микроскопа JeolJSM 6490-LVc приставкой для микроанализа InkaDryCool(разрешение 133 эВ)в режиме обратно-рассеяных (ориентационно-композиционный контраст). Ускоряющее напряжение на аноде 20 кВ. Катод LaB₆, диаметр зонда 55 нм.

Определение объемной доли фаз проводилось металлографическим методом по фотографиям микроструктур, полученным с нетравленных шлифов с помощью РЭМ в режиме ориентационно-композиционного контраста. С помощью программного комплекса для анализа изображений SIAMS-700 определялась доля площади исследуемой фазы, которая приравнивалась к объемной доле.

Приготовление фольг для ПЭМ проводилось непосредственно в камере электронно-ионного микроскопа ZeissAurigaCrossBeam фокусированным ионным пучком. Исследования тонких фольг на просвет проводились на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JeolJEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) проводился на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance в излучении K α Cu (фильтрация с помощью энергодисперсионного детектора Sol-X) в диапазоне углов отражения $2\Theta = 35-100^\circ$ при напряжении $U = 40$ кВ, токе трубки $I = 40$ мА с использованием щелей Соллера падающего пучка; измерительный диаметр составлял 500 мм, шаг $0,02^\circ$, время набора импульсов на каждом шаге – от 3 до 5 с. Качественный фазовый анализ осуществлялся в программном пакете DiffracPlus® EVA методом подбора эталонов из базы данных рентгенодифракционных спектров ICDD PDF2.

Результаты и их обсуждение

Из графика изменения логарифмического декремента колебаний при нагревании сплава ЭК77 (рисунок 1 а) было определено, что $T_{sol} \approx 1358$ °С, а $T_{liq} \approx 1373$ °С.

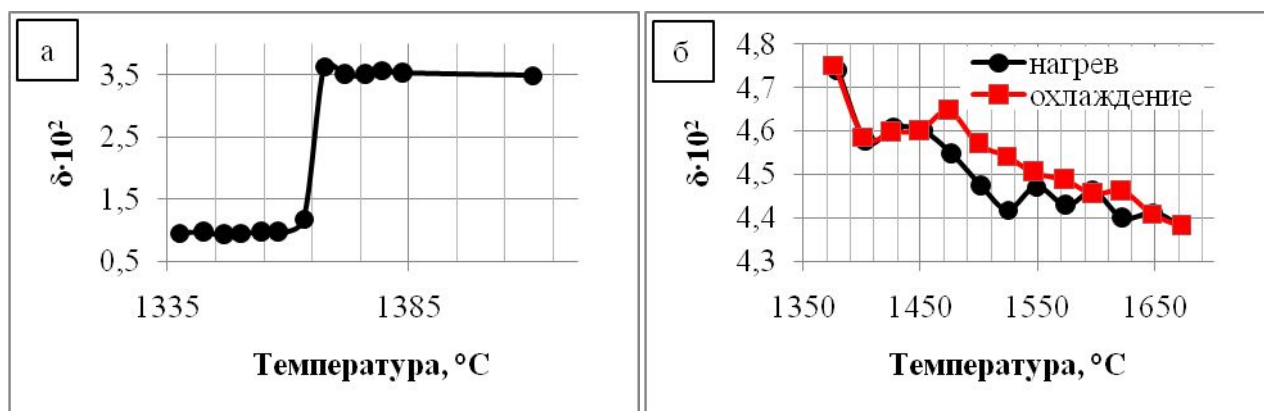


Рис.1. Зависимость от температуры логарифмического декремента колебаний расплава ЭК77:

а – слиток №1 б – слиток №2

Согласно современным представлениям структурные изменения в расплаве – это снижение микронеоднородности жидкого металла с приближением к равновесному структурному состоянию.

Приведение расплава к более однородному состоянию влияет в первую очередь на процессы кристаллизации слитка. В структуре слитка №1 (рисунок 2) сформировались дендриты (оси первого порядка имеют длину более 600 мкм). Ширина осей второго порядка, которая была принята за параметр дендритной структуры, составила около 30...50 мкм. В структуре слитка №2 вместо дендритов сформировались равноосные ячейки размером от 40 до 70 мкм. Дендритные ветви (ячейки) обеднены хромом и молибденом, в то время как междендритное пространство (границы ячеек) обогащено этими элементами (таблица 2) и содержит крупные выделения второй фазы. Количество σ -фазы в двух разных слитках значительно отличается: для слитка №1 - 2,6 %, для слитка №2 - 0,7% (рисунок 2в, 2г). Переход от дендритной кристаллизации к ячеистой связан с уменьшением концентрационного переохлаждения [5]. То есть обработка расплава по режиму №2 привела к более равномерному распределению химических элементов по объему жидкого металла.

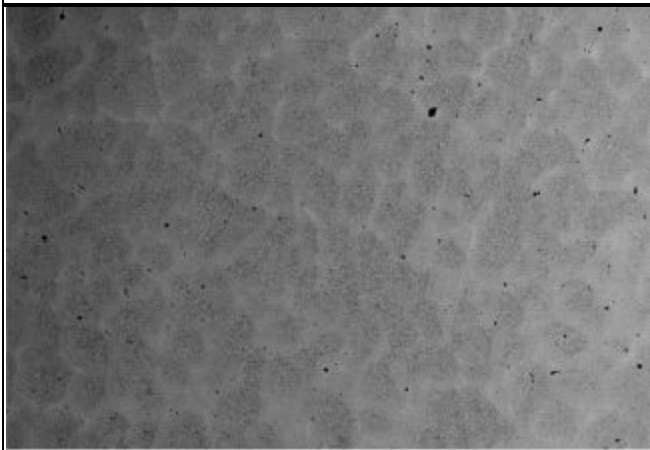
Таблица 2

Локальный химический состав различных областей слитков (в числителе указаны значения для слитка №1, в знаменателе – для слитка №2).

	Дендритная ячейка	Междендритное пространство	Сигма-фаза
Si, масс. %	$\frac{0,1 \pm 0,2}{0,1 \pm 0,2}$	$\frac{0,2 \pm 1,9}{0,3 \pm 0,3}$	$\frac{0,1 \pm 1,3}{0,3 \pm 0,1}$
Cr, масс. %	$\frac{27,5 \pm 0,4}{27,8 \pm 0,7}$	$\frac{29,8 \pm 1,3}{29,8 \pm 1,0}$	$\frac{41,0 \pm 0,6}{41,0 \pm 1,6}$
Mn, масс. %	$\frac{1,3 \pm 0,1}{1,6 \pm 0,5}$	$\frac{2,0 \pm 0,6}{1,9 \pm 0,5}$	$\frac{1,9 \pm 0,6}{1,7 \pm 0,2}$
Fe, масс. %	$\frac{37,9 \pm 0,7}{36,9 \pm 1,7}$	$\frac{33,3 \pm 0,6}{33,4 \pm 0,5}$	$\frac{29,2 \pm 2,5}{29,3 \pm 1,2}$
Ni, масс. %	$\frac{29,9 \pm 0,1}{30,1 \pm 0,8}$	$\frac{29,7 \pm 1,9}{29,6 \pm 0,4}$	$\frac{18,7 \pm 0,6}{18,0 \pm 1,8}$
Cu, масс. %	$\frac{0,9 \pm 0,1}{0,9 \pm 0,5}$	$\frac{1,3 \pm 1,3}{1,2 \pm 0,3}$	$\frac{0,7 \pm 0,1}{0,7 \pm 0,2}$
Mo, масс. %	$\frac{2,3 \pm 0,2}{2,7 \pm 0,7}$	$\frac{3,9 \pm 0,1}{3,8 \pm 0,2}$	$\frac{8,6 \pm 1,9}{9,1 \pm 1,1}$



400 MKM



400 MKM

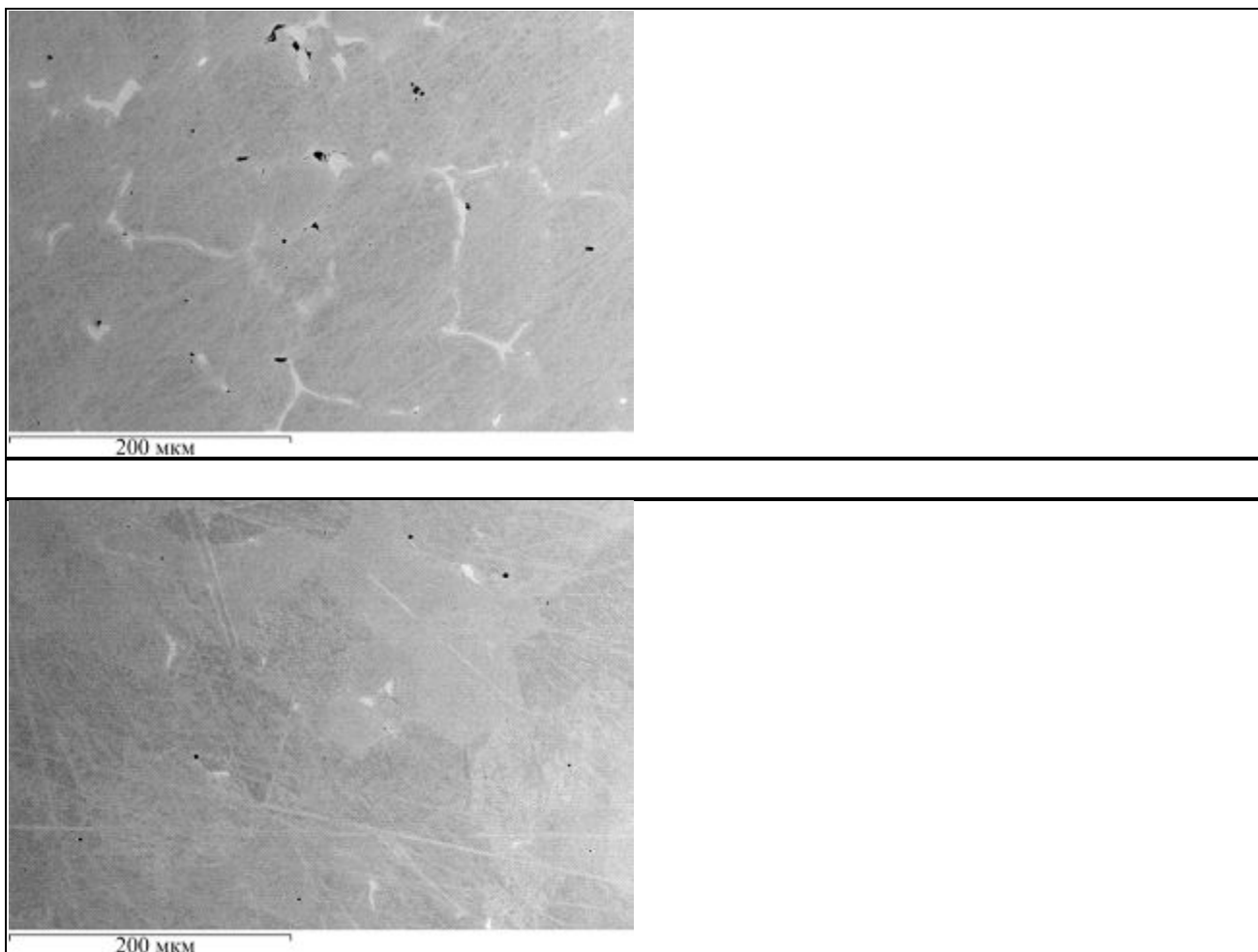
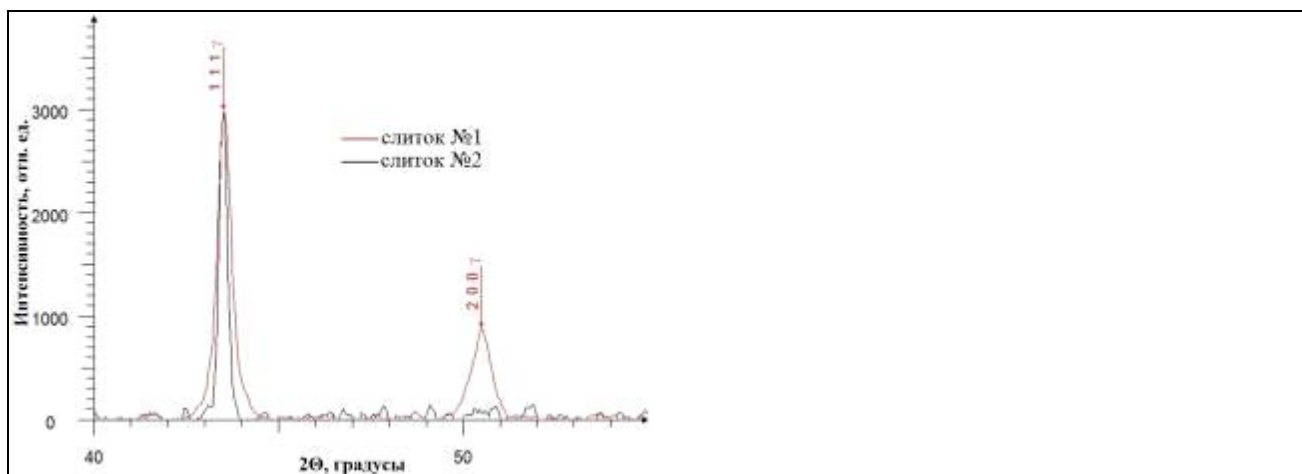
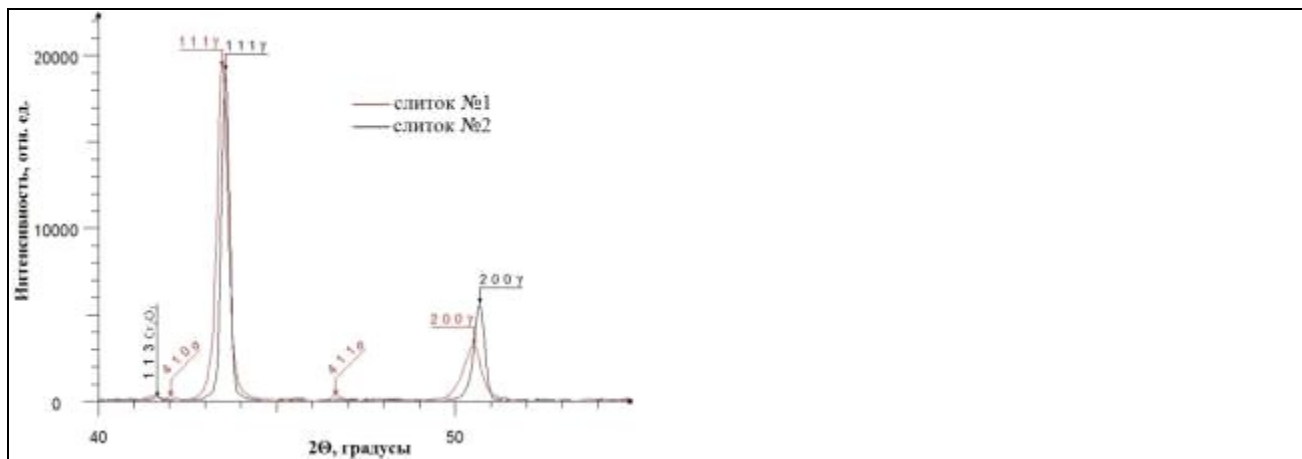


Рис. 2. Структура сплава ЭК77 после кристаллизации: а – макроструктура слитка №1; б – макроструктура слитка №2; в – частицы σ -фазы в слитке №1; г – частицы σ -фазы в слитке №2

Данные РСФА подтверждают, что после кристаллизации в слитках наряду с аустенитом закристаллизовалась σ -фаза. В слитке №2 кроме этого зафиксированы следы Cr_2O_3 .



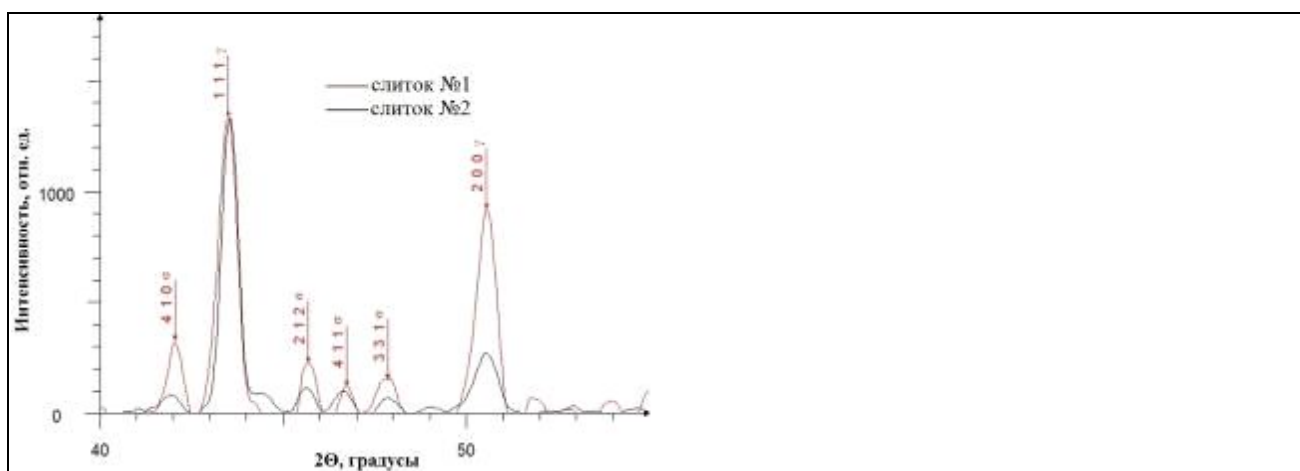


Рис.3. Дифрактограммы сплавов ЭК77 после разной обработки: а – литое состояние; б – после гомогенизационного отжига 1200 °С, 6 ч; в – после старения 900 °С, 7,5 ч

Внутри дендритной ячейки слитка №2 растворено больше молибдена и хрома. Экспериментально определенный период решетки аустенита для слитка №1 составил $3,607 \pm 0,001 \text{ \AA}$, а для слитка №2 – $3,606 \pm 0,001 \text{ \AA}$, что противоречит расчету, который предсказывает, что период аустенита у второго слитка должен быть больше на $0,002 \text{ \AA}$, чем у

первого. Такое несоответствие можно объяснить тем, что в структуре слитка №1 большемеждендритных участков аустенита с повышенным содержанием молибдена. Анализ интегральной ширины дифракционных линий показал, что в обоих случаях набор межплоскостных расстояний в аустените отличается не сильно, т.е. градиент распределения химических элементов от центра ячейки до ее границы одинаков.

Отжиг при температуре 1150 °С в течение 1,5 часов не привел к полному растворению σ -фазы в обоих слитках. При этом химический состав аустенита слитка №2 стал близок к среднему, а слитка №1 – мало отличается от литого состояния (таблица 3). Отжиг при температуре 1200 °С в течение 6 часов перевел слитки в однофазное аустенитное состояние (рисунок 3). Химический состав аустенита выровнялся и стал близок к среднему марочному.

Таблица 3

Химический состав аустенита в зависимости от обработки слитков (в числителе указаны значения для слитка №1, в знаменателе – для слитка №2).

	отжиг 1150 °С, 1,5 ч	отжиг 1200 °С, 6ч	старение 900 °С, 5 ч	старение 900 °С, 7,5 ч
Si, масс. %	$\frac{0,1 \pm 0,3}{0,2 \pm 0,1}$	$\frac{0,2 \pm 0,1}{0,2 \pm 0,1}$	$\frac{0,4 \pm 0,7}{0,3 \pm 0,1}$	$\frac{0,2 \pm 0,4}{0,2 \pm 0,2}$
Cr, масс. %	$\frac{27,6 \pm 1,5}{28,7 \pm 0,5}$	$\frac{28,7 \pm 0,5}{28,6 \pm 0,1}$	$\frac{28,6 \pm 1,0}{28,6 \pm 0,3}$	$\frac{28,2 \pm 3,2}{27,4 \pm 0,6}$
Mn, масс. %	$\frac{1,4 \pm 0,1}{1,5 \pm 0,3}$	$\frac{1,7 \pm 0,4}{1,5 \pm 0,2}$	$\frac{1,6 \pm 0,4}{1,7 \pm 0,2}$	$\frac{1,7 \pm 0,3}{1,6 \pm 0,7}$
Fe, масс. %	$\frac{37,7 \pm 1,6}{36,1 \pm 0,6}$	$\frac{35,3 \pm 0,5}{35,9 \pm 0,4}$	$\frac{35,7 \pm 0,6}{35,5 \pm 0,7}$	$\frac{35,8 \pm 0,9}{36,1 \pm 1,0}$
Ni, масс. %	$\frac{30,0 \pm 0,6}{29,7 \pm 0,3}$	$\frac{29,7 \pm 0,9}{29,7 \pm 0,4}$	$\frac{29,7 \pm 0,6}{29,7 \pm 0,1}$	$\frac{30,6 \pm 3,2}{30,8 \pm 1,5}$
Cu, масс. %	$\frac{0,9 \pm 0,3}{0,8 \pm 0,2}$	$\frac{1,2 \pm 0,2}{1,0 \pm 0,4}$	$\frac{1,0 \pm 0,7}{1,0 \pm 0,1}$	$\frac{1,0 \pm 0,1}{1,2 \pm 0,1}$
Mo, масс. %	$\frac{2,3 \pm 0,1}{3,1 \pm 0,8}$	$\frac{3,1 \pm 0,6}{3,1 \pm 0,1}$	$\frac{3,0 \pm 0,4}{3,1 \pm 0,4}$	$\frac{2,5 \pm 0,7}{2,8 \pm 0,1}$

Периоды решеток аустенита составили соответственно $3,614 \pm 0,001 \text{ \AA}$ и $3,604 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Согласно расчетам, период решетки должен увеличиться для слитка №1 на $0,005 \text{ \AA}$, для слитка №2 – на $0,002 \text{ \AA}$, а абсолютные величины в обоих случаях должны быть одинаковыми с точностью до третьего знака после запятой. Одной из причин разницы в величине межплоскостных расстояний между слитками, перед кристаллизацией обработанными по режимам №1 и №2 соответственно, может быть связано с большей концентрацией вакансий в первом из них. Повышение химической однородности аустенита привело к значительному сужению дифракционных линий в обоих случаях.

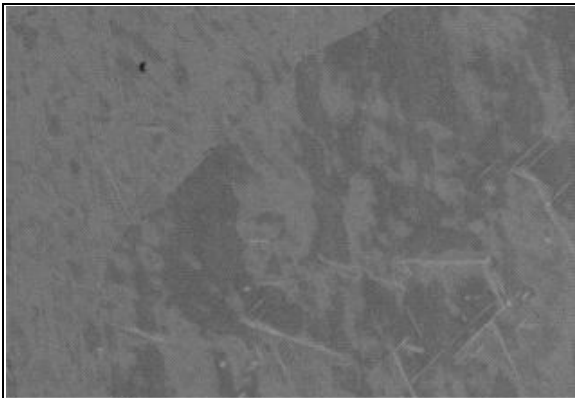
Таблица 4

Изменение периода решетки аустенита в зависимости от обработки слитков (в числителе указаны значения для слитка №1, в знаменателе – для слитка №2).

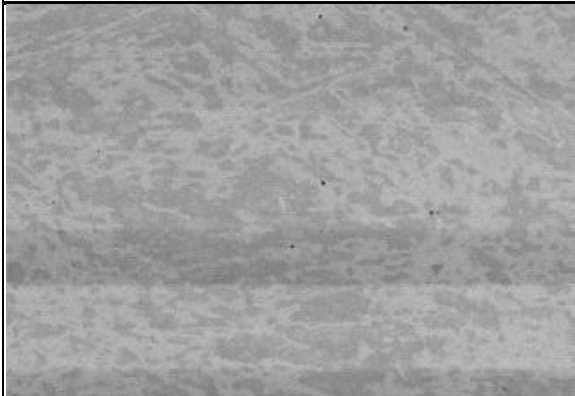
	литое состояние	отжиг 1150 °С, 1,5 ч	отжиг 1200 °С, 6 ч	старение 900 °С, 5 ч	старение 900 °С, 7,5 ч
Период решетки, Å (эксперимент)	$\frac{3,607 \pm 0,001}{3,606 \pm 0,001}$	-	$\frac{3,614 \pm 0,001}{3,604 \pm 0,001}$	$\frac{3,609 \pm 0,001}{3,607 \pm 0,001}$	$\frac{3,607 \pm 0,001}{3,605 \pm 0,001}$
Период решетки, Å (расчет)	$\frac{3,610 \pm 0,001}{3,612 \pm 0,001}$	$\frac{3,610 \pm 0,001}{3,613 \pm 0,001}$	$\frac{3,615 \pm 0,001}{3,614 \pm 0,001}$	$\frac{3,614 \pm 0,001}{3,615 \pm 0,001}$	$\frac{3,612 \pm 0,001}{3,611 \pm 0,001}$
интегральная ширина дифракционны х линий, градусы (эксперимент)	$\frac{0,66 \pm 0,05}{0,71 \pm 0,05}$	-	$\frac{0,56 \pm 0,05}{0,54 \pm 0,05}$	$\frac{0,61 \pm 0,05}{0,56 \pm 0,05}$	$\frac{0,72 \pm 0,05}{0,68 \pm 0,05}$

Старение слитка №1 при 900 °С в течение 5 часов привело к неоднородному выделению пластинчатых частиц σ -фазы внутри зерен аустенита, зернограничных выделений не обнаружено (рисунок 4а). Частицы сосредоточены в бывших междендритных участках. Процесс выделения второй фазы в слитке №2 при таком времени выдержки не начался (рисунок 4б).

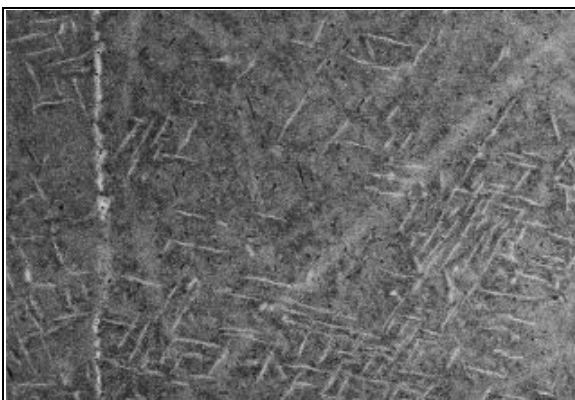
Более длительный отжиг в течение 7,5 часов приводит к равномерному выделению частиц σ -фазы по всему объему слитков (рисунок 4в, 4г). Ее частицы имеют пластинчатую форму, но на границах они толще, чем в теле зерна аустенита. Длина пластин в слитке №1 больше, чем в слитке №2. Образование интерметаллида способствовало выходу из аустенита хрома и молибдена, что закономерно привело к уменьшению периода решетки (таблица 4). При этом возник градиент концентраций в аустените вблизи границы между аустенитом и σ -фазой, что вызвало уширение дифракционных линий.



30 MKM



30 MKM



40 MKM

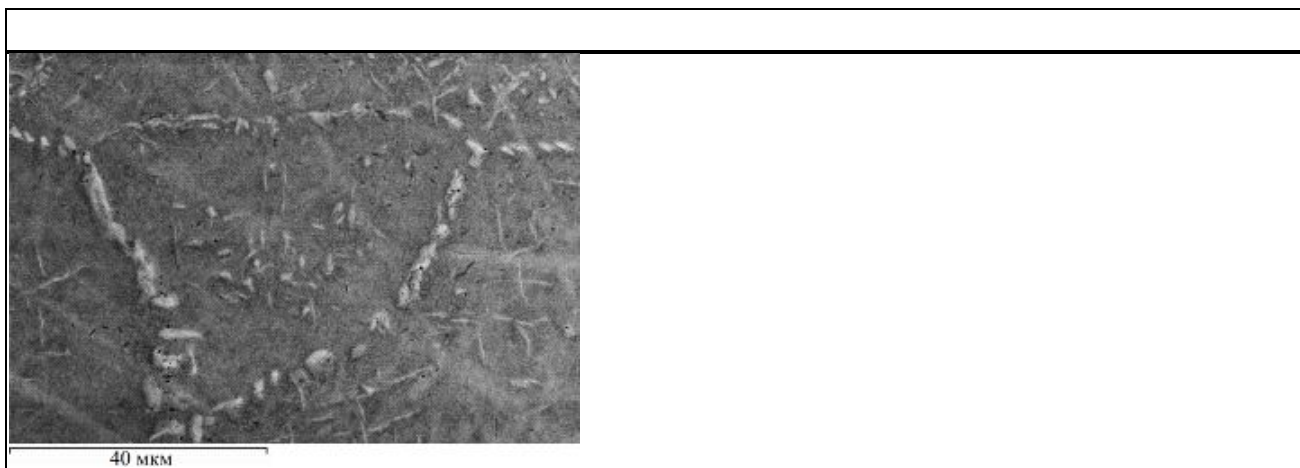
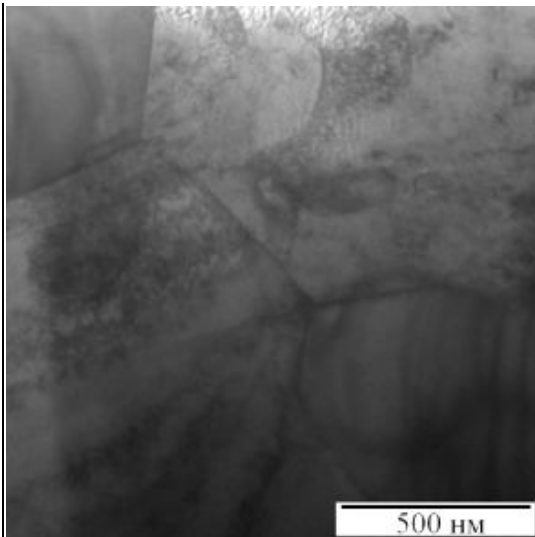
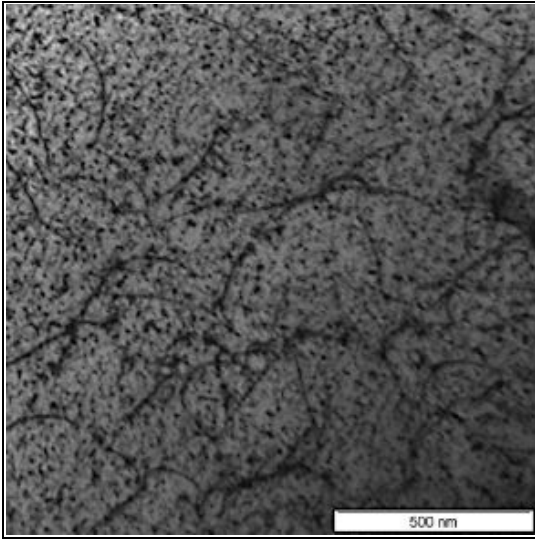
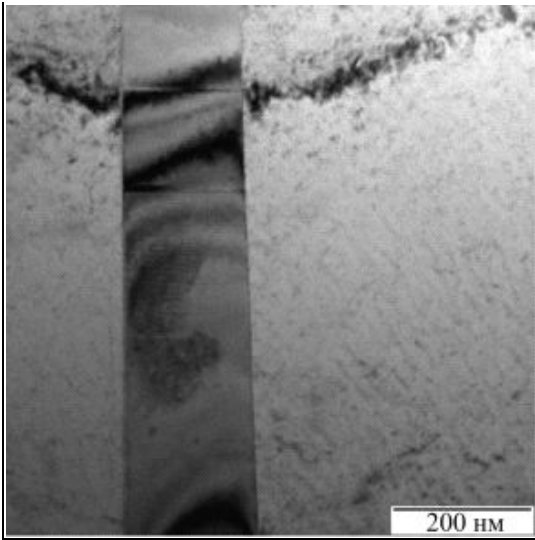


Рис.4. Структура сплава ЭК77 после старения при $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$: а - слиток №1, выдержка 5 ч; б - слиток №2, выдержка 5 ч; в - слиток №1, выдержка 7,5 ч; г - слиток №2, выдержка 7,5 ч

После длительного старения с точки зрения фазового состава слитки №1 и №2 практически одинаковы: $\gamma+\sigma$. При этом и морфология выделений для разных случаев схожа. Однако разница зафиксирована в структуре аустенита. Так, в слитке №2 наблюдается полигонизованная структура, в то время как в слитке №1 дислокации собраны в плоские скопления (рисунок 5а, 5б). Также было обнаружено, что в структуре аустенита слитка №1 после кристаллизации, гомогенизации и высокотемпературного старения формируются концентрационные волны, т.е. периодическое изменение химического состава (рисунок 5в, 5г). Матричный твердый раствор слитка №2 на этом уровне остается однородным.





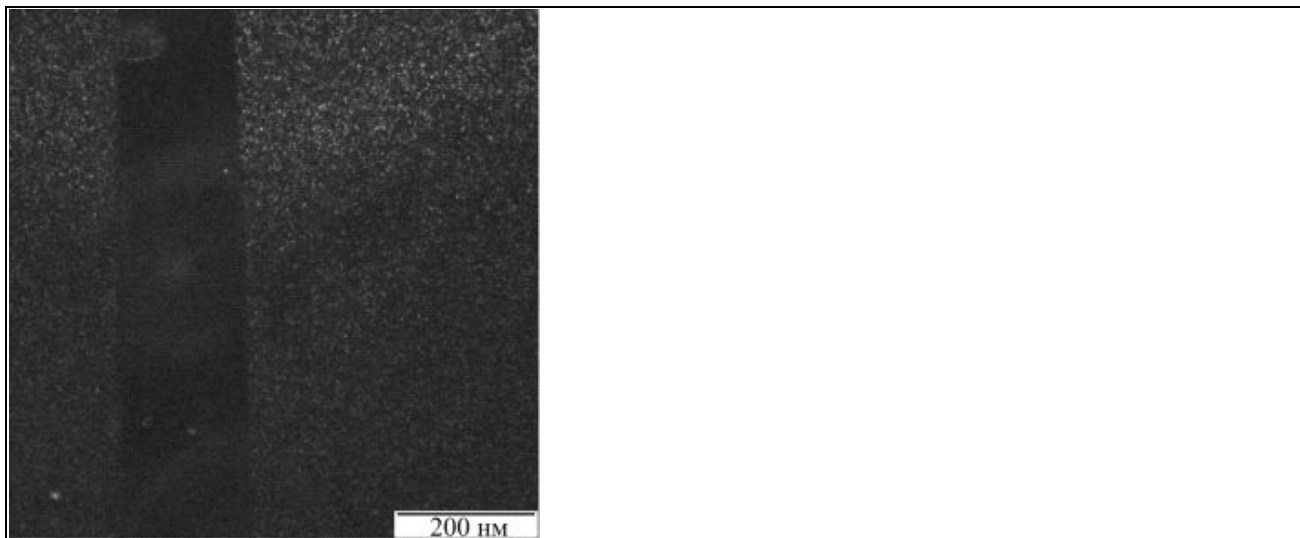


Рис.5. Тонкая структура сплава ЭК77 после старения при $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 7,5 часов: а – дислокационная структура слитка №1; б – полигонизованная структура слитка №2; в – расслоение в аустените слитка №1 (светлое поле); г – расслоение в аустените слитка №1 (темное поле)

Заключение

Установлено влияние режима подготовки жидкого сплава ЭК77 перед кристаллизацией на характеристики литой, гомогенизированной и состаренной структуры в твердом состоянии. Устойчивость дендритной ликвации снижается после значительного перегрева расплава над температурой ликвидус. Перегрев расплава на $305\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше температуры ликвидус способствует формированию ячеистой структуры вместо дендритной при незначительном (на 43 °) перегреве. Также значительный перегрев расплава над температурой ликвидус при старении гомогенизированного слитка увеличивает инкубационный период образования ТПУ σ -фазы. В случае незначительного перегрева расплава над температурой ликвидус аустенит

при старении склонен к расслоению, дислокации формируют плоские скопления. Значительный перегрев понижает склонность к расслоению и приводит к образованию полигонизованной структуры при длительных временах выдержки.

Список литературы

1. Баум Б.А. Металлические жидкости – проблемы и гипотезы — М.: Наука, 1979. — 120 с.
2. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов / И.Г.Бродова, П.С. Попель, Н.М. Барбин, Н.А. Ватолин. — Екатеринбург: УрО РАН, 2005. — 372 с.
3. Попов А.А., Банникова А.С., Беликов С.В. Выделение сигма-фазы в высоколегированных аустенитных хромоникельмолибденовых сплавах // Физика металлов и металловедение. — 2009. — Т. 108, № 6. — С. 1-8.
4. Совершенствование технологии современного сталеплавильного производства на основе изучения закономерностей формирования металлических расплавов /М.В.Зуев, С.П.Бурмасов, А.И.Степанов, А.Г.Гудов, А.В.Мурзин, Е.Г.Житлухин// Электротехнология. —2013. —№ 4. —С. 10-15.
5. Физическое металловедение в 3х томах — изд. 3-е перераб. и доп. Т.2 / под ред. Р.У.Кана и П.Хаазена. — М.: Металлургия, 1987. — 624 с.

Рецензенты:

Потехин Б.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии металлов, Уральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург.

Загайнов С.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Металлургия железа и сплавов», ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента РФ Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург.