

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Институт новых материалов и технологий  
Кафедра термообработки и физики металлов

На правах рукописи

ПОПКОВА ДАРЬЯ СЕРГЕЕВНА

ОСОБЕННОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ФАЗ В  
СПЛАВАХ АУСТЕНИТНОГО КЛАССА, СТОЙКИХ В РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук, доцент  
Беликов Сергей Владимирович

Екатеринбург – 2024

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Основы коррозионного поведения сталей и сплавов аустенитного класса .....	10
1.1.1 Коррозия в расплавах .....	10
1.1.2 Влияние различных факторов на коррозионную стойкость сплавов на основе никеля в среде расплавленных солей.....	14
1.2. Характеристика сплавов системы Ni-Cr-Mo .....	20
1.2.1 Структурно-фазовый состав сплавов системы Ni-Cr-Mo.....	20
1.2.2 Явления упорядочения в сплавах системы Ni-Cr-Mo .....	25
1.2.3 Влияние упорядочения на свойства.....	28
1.2.4 Кинетика упорядочения .....	30
1.3 Управление структурными факторами .....	33
1.3.1 Деформационно-термическая обработка.....	34
1.3.2 Высокотемпературная обработка расплавов .....	35
1.3.3 Аддитивное производство .....	36
1.3.4 Управление текстурой .....	38
1.4 Постановка задачи исследования .....	41
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	43
2.1 Материалы исследования.....	43
2.1.1 Обработка сплава в жидком состоянии .....	47
2.2. Структурные исследования.....	49
2.3 Исследования текстуры.....	51
2.4 Измерения физических свойств .....	52
2.5. Коррозионные испытания .....	55
2.6. Определение механических свойств.....	55
2.7 Вычисление неопределенности типа А .....	55

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА СОВЕРШЕНСТВО ТЕКСТУРЫ АУСТЕНИТА, КИНЕТИКУ И МОРФОЛОГИЮ ВЫДЕЛЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ФАЗ И НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ .....	57
3.1 Формирование структуры и изменение доли вторых фаз в зависимости от режима печати СЛС .....	57
3.2 Исследование коррозионной стойкости стали 316L, полученной методом селективного лазерного сплавления .....	61
3.3 Управление текстурой путем варьирования параметров режима ЭЛС.....	65
3.4 Выводы по главе.....	75
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И РЕЖИМОВ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni-Cr-Mo.....	77
4.1 Прогнозирование фазового состава сплавов системы Ni-Cr-Mo.....	77
4.2. Фазовые превращения в сплавах ХН62М и Hastelloy C4 .....	87
4.3. Влияние холодной пластической деформации на морфологию и кинетику выделяющихся интерметаллидных фаз .....	101
4.4 Процессы выделения упорядоченной Ni <sub>2</sub> (Cr, Mo) фазы.....	106
4.5 Процессы выделения упорядоченной фазы Ni <sub>2</sub> (Cr, Mo) при изотермической выдержке.....	108
4.6 Высокотемпературная обработка расплавов.....	115
4.7 Выводы по главе:.....	120
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НА ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ NI-CR-MO .....	122
5.1 Изучение влияния параметров термообработки на механические свойства сплава Hastelloy C4.....	122
5.2 Изучение физических свойств сплава Hastelloy C4 при непрерывном нагреве.....	126
5.3 Выводы по главе.....	135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	137
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	140

## ВВЕДЕНИЕ

Химические установки, использующие при работе расплавы ионных жидкостей, функционируют в широком диапазоне температур от 300 до 650 °С. Примером такого оборудования является установка ректификационного разделения хлоридов гафния и циркония, которую используют при производстве циркониевой губки (материала для изготовления оболочек ядерного топлива с минимальным содержанием примесей гафния).

По данным [1] установка разделения хлоридов циркония и гафния построена и введена в эксплуатацию в 2021 году на Чепецком механическом заводе (предприятие Топливной компании «Росатома» ТВЭЛ). Ее высота составляет более 80 метров, а в составе установки находится: 147 единиц оборудования; более 2000 датчиков контрольно-измерительных приборов и автоматики; обогреваемые технологические трубопроводы общей длиной более 2000 метров. В процессе создания установки специалистами «Росатома» освоена технология изготовления отдельных ее элементов из различных коррозионностойких материалов, разработаны и испытаны насосы для перекачки расплавов, тепло- и массообменные аппараты и т.д.

Для изготовления низкотемпературной части установки использована сталь 316L, а высокотемпературной - никелевые сплавы Hastelloy G35, Hastelloy C4. С целью замещения зарубежных материалов российскими разработан коррозионностойкий сплав ХН62М.

Срок эксплуатации материала в агрессивной среде солевых расплавов определяется общей скоростью и характером коррозии. Необходимо, чтобы коррозия была равномерной сплошной, т.к. любая локализация приведет к ускоренному разрушению конструкции. [2-6]

Особенности коррозии в ионных жидкостях заключаются в том, что [5]:

- теория пассивации, разработанная для кислородсодержащих сред не применима, более того наличие кислорода в коррозионной среде в этом случае наоборот ускоряет процессы разрушения;

- необходимо учитывать изменения фазового и структурного состояния, которые происходят при повышенных температурах и длительных выдержках.

В соответствии с вышеизложенным, научно обоснованный выбор конструкционных материалов для работы в ионных жидкостях при повышенных температурах (300...650 °С), а также изучение влияния параметров термической обработки и аддитивного производства на формирование комплекса физико-механических свойств материалов, является важной и **актуальной** задачей.

### **Степень разработанности темы исследования**

В работах Томашова Н.Д., Озеряной И.Н., Кочергина В.П., Суренкова А.И., Игнатьева В.В. были установлены особенности коррозионного поведения сталей и сплавов аустенитного класса, считающихся перспективными конструкционными материалами для применения в солевых расплавах. Сложности в разработке материалов, в наибольшей степени отвечающих предъявляемым конструкторами требованиям, связаны с тем, что большинство научных работ ограничивается выбором химического состава сплава, обладающего наибольшим потенциалом коррозии; часто не принимается во внимание протекание структурно-фазовых превращений в процессе длительных выдержек при повышенных температурах. Многие из образующихся интерметаллидных фаз ухудшают комплекс свойств, избежать их появления в процессе эксплуатации не удастся, однако, можно стремиться к минимизации их влияния за счет более равномерного распределения и создания благоприятной морфологии.

В современных работах продемонстрировано успешное применение расчетных методов для оценки склонности сплавов системы Ni-Cr-Mo к выделению интерметаллидных фаз. Разработаны методики построения с-образных диаграмм с целью прогнозирования протекания структурно-фазовых превращений. Предложены схемы предварительной обработки, например, регламентированная холодная пластическая деформация с последующей термической обработкой, для управления кинетикой и морфологией образующихся интерметаллидных фаз. Посредством аддитивных методов производства материалов и высокотемпературной обработки расплавов, можно управлять зарождением и

морфологией выделяющихся интерметаллидных фаз, типом и совершенством текстуры аустенитной матрицы сплавов системы Ni-Cr-Mo.

На основании вышеизложенного **целью работы** явилось установление закономерностей выделения интерметаллидных фаз в коррозионностойких сплавах системы Ni-Cr-Mo аустенитного класса для управления структурно-фазовым состоянием и свойствами, методами термической и деформационной обработки с целью обеспечения коррозионной стойкости в широком интервале температур.

#### **Задачи:**

1. Исследовать влияние параметров аддитивного производства на совершенство текстуры аустенита, кинетику и морфологию выделения интерметаллидных фаз и на коррозионную стойкость сталей и сплавов аустенитного класса;

2. Установить влияние химического состава сплавов системы Ni-Cr-Mo аустенитного класса, режимов деформационной и термической обработок на их структуру, фазовый состав, кинетику и морфологию выделения интерметаллидных фаз;

3. Определить влияние структурно-фазового состава на физические и механические свойства аустенитных сплавов системы Ni-Cr-Mo.

**Научная новизна работы** заключается в том, что впервые получены данные по структуро- и фазообразованию упорядоченных и ТПУ-фаз в широком диапазоне температур в коррозионностойком сплаве аустенитного класса ХН62М.

Уточнены данные о фазовом составе сплава С4, склонном к образованию интерметаллидных ТПУ-фаз, после длительной выдержки в интервале температур 600...800 °С; доказано, что основной ТПУ-фазой является  $\sigma$ -фаза, а, не как считалось ранее, Р-фаза.

Показано, что предварительная высокотемпературная обработка расплава, позволяет на порядок замедлить кинетику образования упорядоченной  $Ni_2(Cr,Mo)$ -фазы при старении.

Установлено, что изменение энергозатрат в процессе СЛС позволяет варьировать объемную долю  $\chi$ -фазы, выделяющейся в результате

высокотемпературной выдержки аддитивных заготовок из стали 316L, за счет изменения кинетики зарождения частиц интерметаллидов.

**Теоретическая и практическая значимость работы** обусловлена возможностями применения данных результатов при оптимизации технологических режимов термической обработки и аддитивного производства продукции из коррозионностойких сплавов.

- Установлено, что эксплуатация сплава С4 при температуре 600 °С в течение 512 ч, приводит к увеличению прочностных характеристик на 30% ( $\sigma_{0,2}$  с 495 до 640 МПа, а  $\sigma_B$  с 865 до 1060 МПа) при сохранении пластичности ( $\delta = 35\%$ ,  $\psi = 33-37\%$ ), что связано с увеличением объемной доли упорядоченной  $Ni_2(Cr, Mo)$  фазы.

- Установлены взаимосвязи физических и теплофизических свойств с фазовым составом сплавов С4 и ХН62М, которые могут быть использованы в дальнейшем, как справочная информация для проектирования деталей и узлов агрегатов химического машиностроения.

- Предложены параметры режима СЛС: мощность лазерного излучения 294 Вт, скорость сканирования 700 мм/с, шаг штриховки – 80 мкм; толщина слоя – 50 мкм и плотность энергии – 105 Дж/мм<sup>3</sup>, позволяющего получить в стали 316L минимальное содержание равномерно распределенных частиц  $\chi$ -фазы – 2,5%, которое обеспечивает повышение коррозионной стойкости. Изготовление стали 316L методом СЛС позволяет на 45% повысить стойкость к коррозии в расплаве эквимольной смеси KCl-NaCl при температуре 750 °С.

- Разработан режим электронно-лучевого спекания, позволяющий получить близкую к псевдо-монокристаллической структуру с текстурой кристаллизации с преимущественной ориентировкой типа  $\{100\} \langle 001 \rangle$  в сплаве Inconel 718 для повышения коррозионной стойкости поверхностей оборудования, контактирующих с расплавом: ток пучка 10 мА, скорость сканирования 600 мм/с, напряжение 60 кВ, толщина слоя 50 мкм, плотность энергии 1.0 Дж/мм.

### **Методология и методы исследования**

Основой для работы послужили труды отечественных и зарубежных ученых в области изучения процессов выделения интерметаллидных фаз в

коррозионностойких аустенитных сплавах. Был проведен анализ возможностей управления структурными факторами, определяющими коррозионную стойкость сплавов на основе никеля в среде расплавленных солей. В ходе исследования были применены современные методы, включая растровую, просвечивающую электронную микроскопию и микрорентгеноспектральный анализ, рентгеноструктурный фазовый анализ, дилатометрический анализ, изучение относительного электросопротивления, дифференциальный термический анализ, исследование механических свойств на одноосное растяжение.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Разработанные режимы аддитивных процессов, обеспечивающие регулирование морфологии выделившихся интерметаллидных частиц, повышение однородности их распределения для формирования высокой коррозионной стойкости;

- Особенности процесса выделения интерметаллидных фаз сплавов Hastelloy C4 и ХН62М;

- Возможность регулирования кинетики процессов распада метастабильных фаз при помощи различных режимов термической обработки, ВТОР, режимов АП.

**Достоверность результатов работы** обеспечена применением современного металлофизического оборудования, исследовательских методик и статистической обработкой результатов экспериментов. Полученные результаты не противоречат друг другу и хорошо согласуются с ранее опубликованным экспериментальными данными.

**Апробация** результатов работы выполнена путем докладов итогов исследований на конференциях и публикацией в рецензируемых изданиях, в том числе, зарубежных и из перечня ВАК.

Материалы диссертации были доложены и обсуждены на XVI международной научно-технической конференции «Динамика технических систем ДТС-2020» (Ростов-на-Дону, 2020) – устный доклад диссертанта был отмечен оргкомитетом конференции дипломом I степени, III международной конференции «Энергоэффективность и энергосбережение в технических системах (EEESTS-



2021)» (Ростов-на-Дону, 2021), VIII международной конференции молодых исследователей «Физика, технологии, инновации (РТИ-2021)» (Екатеринбург, 2021), XXI Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металлургов — молодых ученых (Екатеринбург, 2022), научно-техническом семинаре «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (Москва, 2022), XI Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2023» (Москва, 2023), XI международной школе «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2023), XV международной школе-конференции молодых учёных «КоМУ-2023» (Ижевск, 2023), XXII Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металлургов - молодых ученых (Екатеринбург, 2023).

Работа выполнена на кафедре термообработки и физики металлов ФГАОУ ВО «Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» в рамках исследований, включённых в программу развития «Приоритет-2030»: «Принципы создания новых коррозионностойких конструкционных материалов, в том числе для аддитивных технологий, предназначенных для энергетической отрасли и химической промышленности, на основе фундаментальных закономерностей влияния структурных факторов на коррозионные и физико-механические свойства» при финансовой поддержке Минобрнауки России, на научно-исследовательском оборудовании лаборатории «Структурных методов анализа и свойств материалов и наноматериалов» ЦКП.

## ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

### 1.1 Основы коррозионного поведения сталей и сплавов аустенитного класса

#### 1.1.1 Коррозия в расплавах

Коррозионное поведение металлов и сплавов в разных средах подробно описывается в классических монографиях [2, 3]. В частности, обсуждаются особенности высокотемпературной коррозии в расплавах солей. Это обобщение и создание прочной теоретической базы стало возможным благодаря большому количеству экспериментальных данных, собранных за годы исследований. Результаты современных исследований не противоречат классическим трудам, уточняют и конкретизируют общепринятые положения и имеют важное прикладное значение [2-26].

Фторидные и хлоридные расплавы находят применение в различных передовых энергетических, химических и металлургических технологиях. Например, они являются перспективным материалом основы топлива и теплоносителем в передовых ядерных реакторах. Для реакторов на расплавленных солях коррозионная стойкость конструкционных материалов при высокой температуре в химически агрессивной среде становится серьезной проблемой, требующей детального изучения.

Коррозия материалов, вызванная расплавами фторидов, происходит в основном за счет термодинамически обусловленного селективного растворения элементов в расплавах [9], и, следовательно, основу перспективных коррозионностойких конструкционных материалов и схему легирования следует выбирать с учетом свободной энергии Гиббса образования их фторидов [9, 10]. Присутствие влаги, HF и высоковалентных ионов, например, Cr<sup>3+</sup>, в расплавленной соли усиливает локализованную питтинговую и межкристаллитную коррозию за счет ускорения растворения Cr [9, 10]. Тенденция растворения различных металлов во фторидном расплаве возрастает в следующем

порядке:  $W < Mo < Ni < Co < Fe < Cr < Al < Na$  и в основном контролируется диффузией [11].

Учитывая вышесказанное, перспективные материалы основы для конструкционных материалов, стойких к коррозии в расплавах солей: W, Mo, Ni, Co, Fe. У каждого из них имеются определенные преимущества и недостатки. Так, Mo и сплавы на его основе отлично сопротивляются коррозии, но нетехнологичны и обладают низкой жаростойкостью; никелевые сплавы высокотехнологичны и хорошо сопротивляются коррозии различных видов, но склонны к выделению различных интерметаллидных фаз в широком диапазоне температур вплоть до 1000°C; Co нежелательно использовать в условиях радиационного воздействия; стали аустенитного класса высокотехнологичны и относительно дешёвы, но их коррозионная стойкость в расплавах резко снижается при температурах выше 500-550 °C.

Таким образом, в условиях расплавов солей, наиболее сбалансированными по комплексу технологических и эксплуатационных свойств являются сплавы на основе никеля, они характеризуются высокой прочностью при температурах 500-850 °C, стойкостью к коррозии и радиационному воздействию [12, 13].

Легирующие элементы, обладающие высокой отрицательной свободной энергией Гиббса образования фторидов, более склонны к образованию фторидов. По устойчивости фторидов наблюдается последовательность:  $AlF_3$ ,  $CrF_2$ ,  $CrF_3$ ,  $FeF_2$ ,  $FeF_3$ ,  $NiF_2$ ,  $WF_6$ ,  $MoF_3$ ,  $TMoF_6$ ,  $CoF_3$ ,  $WF_3$  с составляющими соли (LiF, NaF, KF). Образующиеся продукты коррозии – фториды,  $M_xF_y$  или  $M_3AlF_6$  образуют на поверхности пленку, которая гипотетически может пассивировать материал. Добавление молибдена и вольфрама на поверхности Ni-Cr способствует хемосорбции кислорода на большей части окисляемой поверхности, образуются оксиды MoO и MoO<sub>3</sub>, которые составляют пассивирующую пленку [14]. Такое равновесие достигается только в замкнутой системе, т.е. достижимо пока только в ампульных испытаниях. [15, 16], [17, 18].

Таким образом, в качестве легирующих элементов, повышающих прочность и коррозионную стойкость сплавов на основе Ni, перспективны Mo и W.

Добавление Cr, хотя он и обладает относительно низкой свободной энергией Гиббса образования фторидов, позволяет повысить жаростойкость никелевых сплавов.

Mo и W в некоторых случаях оказывают аналогичное действие в качестве легирующих элементов, однако для сплавов на основе никеля, предназначенных для работы в расплавах солей это не так. Alkhamis [19] обнаружил, что Hastelloy C276 с высоким содержанием Mo более коррозионностойкий, чем Haynes 230 с высоким содержанием W в расплавленных  $MgCl_2-KCl$  и  $NaCl-KCl-ZnCl_2$  при 800 °C, Бендер и др. [20] и Галец и др. [21] установили, что молибденсодержащие сплавы на основе Ni, были почти инертны к коррозии, вызванной хлором, в восстановительной атмосфере. Sun H. и соавторы в своем исследовании [22] показали, что сплавы Ni-Mo-Cr демонстрируют более высокую коррозионную стойкость в расплавленных хлоридных солях в атмосфере аргона, чем сплав Ni-W-Cr. Предложено следующее объяснение различного влияния Mo и W. Молибден может диффундировать из матрицы на поверхность в процессе коррозии, затем выделяться вокруг пустот в виде новых фаз, обогащенных молибденом, ограничивая диффузию хрома из матрицы сплава (рисунок 1.1 а). Напротив, вольфраму трудно диффундировать и распределяться вокруг пустот из-за больших размеров атома [23], [24], так что в процессе коррозии сплава Ni-W-Cr не может быть предотвращена диффузия хрома в поверхностные слои (см. рис. 1.1г) [25].

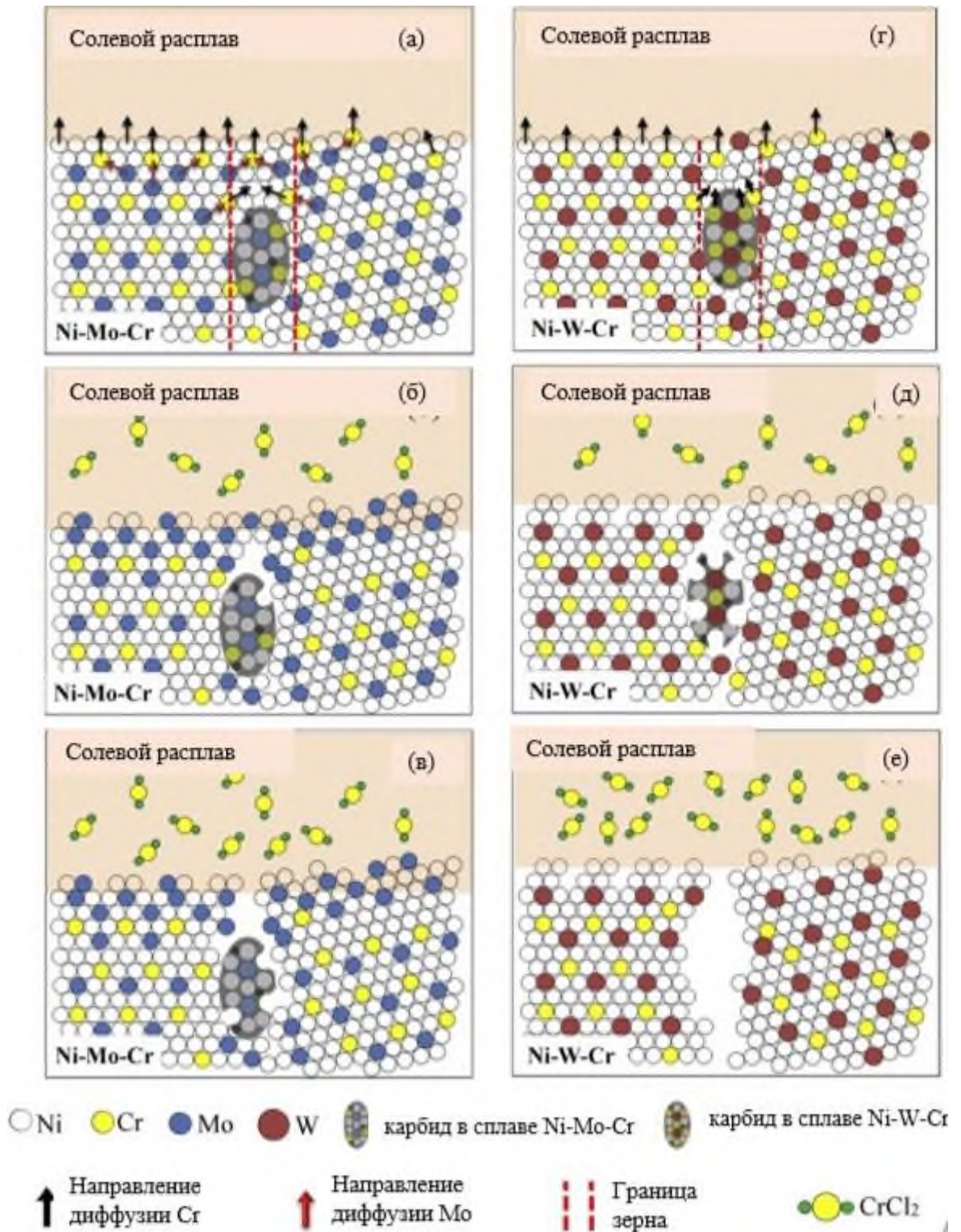


Рисунок 1.1 – Схема развития коррозионных процессов сплавов на основе Ni в расплаве NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> в среде аргона [25]

Обобщить вышесказанное можно следующим образом. Основным классом конструкционных материалов для работы в различных окислительных средах, в т.ч.

разбавленных растворах солей, кислот и щелочей, при температурах эксплуатации редко превышающих 250 °С, служат различные коррозионностойкие стали. Для более агрессивных сред и высоких температур разработаны высоколегированные сплавы на основе железа никеля [26]. Основными легирующими компонентами этих сплавов являются хром и молибден. В кислородсодержащих средах хром обеспечивает формирование защитной окисной пленки, а в бескислородных - предотвращает процессы образования охрупчивающих интерметаллидов типа  $Ni_3Mo$ ,  $Ni_4Mo$ . Молибден является наиболее эффективным элементом, повышающим потенциал коррозии сплава в таких агрессивных как расплавы хлоридов, фторидов и др. [27]. Поэтому в основном для работы в агрессивных средах при температурах выше 550 °С выбраны сплавы систем Ni-Cr-Mo и Fe-Ni-Cr-Mo. Коррозионное поведение сплавов в указанных условиях описывается в достаточном количестве работ, например, в [27, 3-7, 28-30]. В основном в них обсуждается влияние химического состава на скорость коррозии и очередность выхода из сплава разных компонентов. С этой точки зрения хром оказывается наименее стабильным, что согласуется с данными [27, 30].

Однако в доступной литературе недостаточно внимания уделяется конкретизации влияния структурных факторов (фазового состава, морфологии выделений вторых фаз, плотности дефектов, характера их распределения, текстуры, размера зерна, границ зерен, их типа и распределения) и, особенно, их изменения во времени на коррозионное поведение сплавов в расплавленных солях.

1.1.2 Влияние различных факторов на коррозионную стойкость сплавов на основе никеля в среде расплавленных солей

В современной научно-технической литературе доступны данные о значительном потенциале повышения коррозионной стойкости сталей и сплавов за счет управления их структурно-фазовым состоянием.

Эффективность действия дефектов структуры металла как стимуляторов питтинговой коррозии различна и убывает в ряду: вторичные фазы > сегрегация примесей > дислокации > точечные дефекты [31, 32].

Достоверно установлено, что образование вторых фаз приводит к обеднению твердого раствора по легирующим элементам, что резко снижает коррозионный потенциал сплава и увеличивает скорость коррозии [33...36], однако, речь идет в основном про цепочечные или пленочные частицы вторых фаз, выделившиеся по высокоугловым границам (ВУГ). При этом существует мнение о положительном влиянии интерметаллидов на коррозионную стойкость сталей и сплавов [37, 38]. Устранить вредное влияние обеднения матрицы легирующими элементами вблизи выделившихся частиц вторых фаз возможно путем проведения стабилизирующей термической обработки, обеспечивающей выделение равновесного количества вторых фаз и выравнивание химического состава в матричной фазе. Авторами [38] было установлено, что формирование мелкозернистой структуры с дисперсными равноосными выделениями  $\sigma$ -фазы, равномерно распределенными по объему  $\gamma$ -твердого раствора по границам рекристаллизованных зерен аустенита, обеспечивает уменьшение скорости коррозии сплава G-35 в расплаве солей  $KCl-AlCl_3$  в течение 100 часов при  $550^\circ C$  по сравнению с однофазным состоянием в 2 раза с 0,53 до 0,26 мм/год (рисунок 1.2).

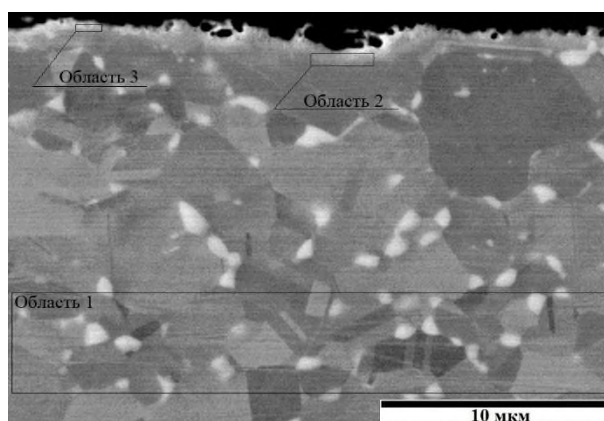


Рисунок 1.2 – Микроструктура сплава Hastelloy® G-35® после ХПД ( $e = 1,0$ ) и последующего отжига ( $1000^\circ C$ , 30 мин), и дальнейших коррозионных испытаний в  $KCl-AlCl_3$  ( $550^\circ C$ , 100 ч) [38]

Такое фазово-структурное состояние сплава также обеспечивает прирост прочностных свойств на 30 % при сохранении общего удлинения на уровне 33%. При этом основным механизмом упрочнения является зернограницный [38].

Другим фактором снижения коррозионной стойкости при образовании вторых фаз является формирование микрогальванопар [19-25], устранить такое влияние термической обработкой не представляется возможным. Можно предположить, что сокращение числа фаз (в том числе метастабильных), одновременно присутствующих в структуре металла может обеспечить если не повышение его коррозионной стойкости, то, по крайней мере, прогнозируемость коррозионного разрушения.

Однофазные структуры более коррозионностойки по сравнению с многофазными, так как анодами в них являются дефектные участки кристаллов: дислокации, высоко- и малоугловые границы [39]. Кроме того, известно [40], что дефекты кристаллического строения увеличивают диффузионную подвижность атомов в сплавах, что приводит к изменению в том числе коррозионного поведения сплавов. В основном [2] отмечают негативное влияние дефектов на коррозионную стойкость металлов.

Из всех видов коррозии, которой могут подвергаться никелевые сплавы, особенно опасна межкристаллитная (МКК), зависящая от специфики границ зерен и их атомной структуры. Эти участки дефектны, с повышенной свободной энергией, сегрегацией примесей и легирующих элементов и диффузионной проницаемостью. Их диффузионная ширина больше кристаллографической ширины. Считается, что более высокая диффузионная подвижность легирующих элементов вдоль ВУГ (из-за наличия дефектов) и проникновение солей в углубления на поверхности, образующиеся вдоль границ зерен, приводит к ускоренной коррозии. Присутствие легирующих элементов и частиц вторых фаз на границах зерен еще больше усиливает подверженность границ зерен коррозионному воздействию, что приводит к ускоренной коррозии и образованию пустот [41,42].

В литературе встречаются противоречивые данные о влиянии размеров зерен на коррозионную стойкость металлов и сплавов. В работе [43] высказано предположение, что чем меньше протяженность ВУГ, т.е. чем больше размер зерен, тем меньше потеря массы материала, что подразумевает менее сильное



коррозионное воздействие. Положительное влияние увеличения размера зерен на стойкость сплава к МКК зафиксировано и в работе [44], кроме того авторы отмечают положительное влияния большого количества двойниковых границ.

Согласно [3] уменьшение размера зерна должно приводить к повышению коррозионной стойкости сплавов. Это подтверждено исследованиями [45, 46], в этом аспекте интересно изучение влияния энергии границ на коррозионное поведение сплавов. В работах [47-49] отмечена положительная роль специальных границ типа  $\Sigma 3$  и других  $\Sigma \leq 29$  как на стойкость к питтингообразованию, так и к межкристаллитной коррозии и межкристаллитному растрескиванию под напряжением. В работе [50] аналогично указывается на меньшую склонность к теллурическому охрупчиванию образцов никеля, где сформировалось большее количество границ типа  $\Sigma 3$ . В некоторых работах [51, 52] обращают внимание на то, что зубчатое строение границ зерен ещё лучше с точки зрения коррозионной стойкости сплавов.

Авторами в работе [53] показано, что повысить коррозионную стойкость сплавов системы Ni-Cr-Mo можно путем ограничения диффузионной подвижности легирующих элементов и скопления примесных атомов по границам, что приводит к преимущественному растравливанию границ (межкристаллитной коррозии) (рисунок 1.3), это можно обеспечить путем увеличения размера зерна и, следовательно, меньшей длиной границ на единицу объема материала.

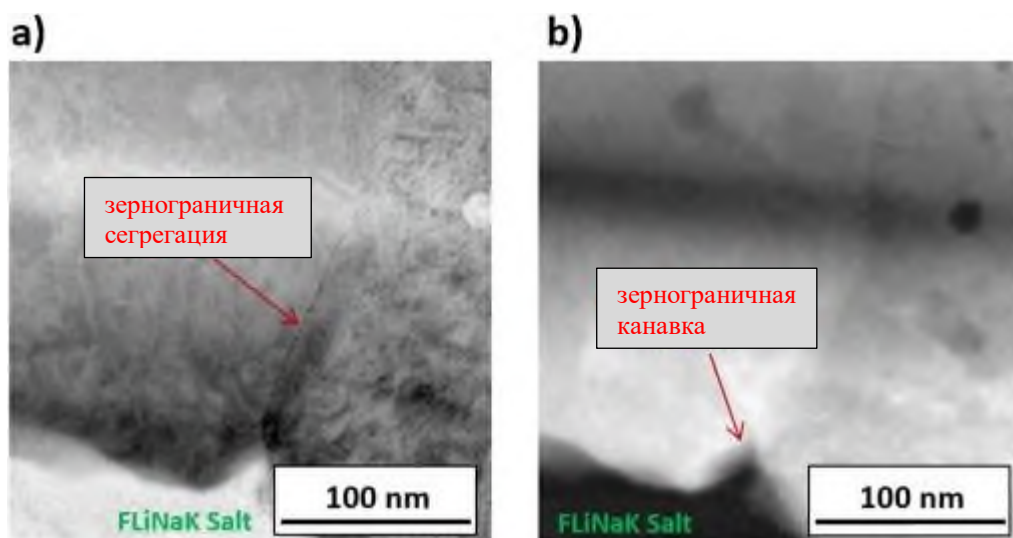


Рисунок 1. 3 – Сегрегации по границам зерен в сплаве HASTELLOY-N® после воздействия расплавленной соли FLiNaK при температуре 650 °С в течение 200 часов [53]

В некоторых случаях считается [54], что основным фактором, определяющим скорость коррозии при заданных условиях (химический состав металла и окисляющей среды), является дислокационная структура металла, которая, в свою очередь, определяется предысторией его нагружения и действующим уровнем и характером напряжений. При низкой плотности дислокаций коррозия протекает медленно, на участках металла с высокой плотностью дислокаций – быстро (рисунок 1.4).

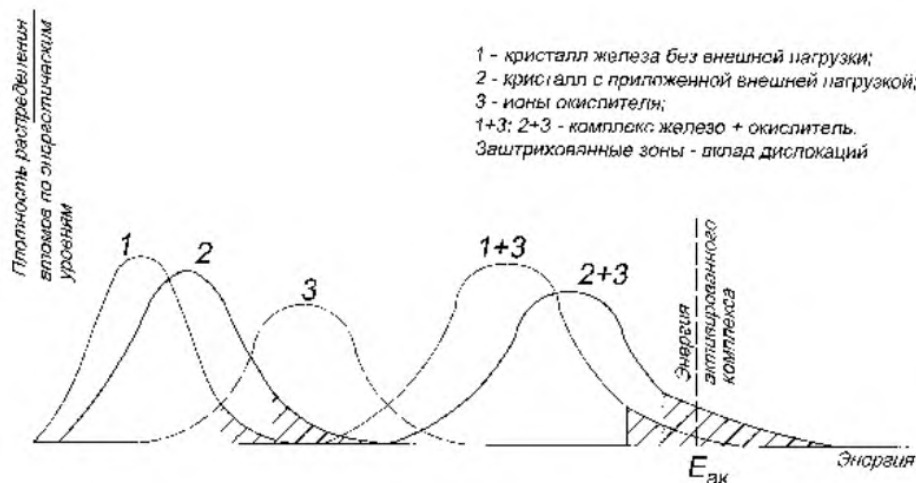


Рисунок 1.4 – Влияние дислокационной структуры на скорость коррозии [54]

Также, в работе [55] отмечается, что для коррозионностойких сталей плотность дислокаций является определяющим фактором для склонности к питтингообразованию.

Дислокации являются термодинамически неравновесными и повышают свободную энергию кристалла при любых температурах. Участки поверхности металла с идеальной кристаллической структурой находятся в пассивном состоянии, в то время как пассивное состояние нарушается в местах выхода дислокаций [31], там образуются ямки травления, так как растворение происходит быстрее из-за локального повышения свободной энергии.

Установлено, что коррозионные питтинги возникают преимущественно в местах выхода на поверхность дислокаций, двойников, микродвойников и плоскостей скольжения. Растворенный водород закрепляет на месте ранее подвижные дислокации и таким путем создает новые участки для возникновения питтингов [31].

Хорошо известно влияние кристаллографической ориентации плоскости кристалла, взаимодействующей с коррозионной средой. При образовании защитных плёнок имеет значение как плотность упаковки плоскости кристалла, так и соответствие кристаллографической структуры поверхности металла и возникающей плёнки [56, 57]. При большом несоответствии в плёнке возникают механические напряжения, приводящие к её разрушению [56].

Согласно [56] довольно часто наблюдается влияние кристаллографической текстуры на скорость коррозии поликристаллических металлов. В ряде работ установлено уменьшение скорости активного растворения металлов с увеличением плотности упаковки атомов в кристаллографической плоскости, в результате чего снижается поверхностная энергия и повышается энергия активации ионизации металла, поскольку при коррозии металлов в первую очередь растворяются неупорядоченные атомы, неполные ряды кристаллической решётки [56, 57]. Чем больше координационное число ячейки кристаллической решетки металла, тем в большей степени реализованы валентные возможности у входящих в нее атомов, и тем труднее атому покинуть кристалл. Поэтому в коррозионной среде металл с гранецентрированной решеткой при прочих равных условиях проявляет высокую коррозионную стойкость, чем металл с объемно-центрированной [58].

В работах [59, 60] показано влияние текстуры поверхности на склонность к межкристаллитному растрескиванию феррито-перлитной трубной стали и питтингообразованию аустенитной коррозионностойкой стали типа 316L. В последнем случае положительный эффект оказывают ориентировки  $\{111\}$  и  $\{100\}$ . Авторы [61] отмечают, что увеличение степени обжатия при холодной прокатке увеличивает долю границ зерен типа  $\Sigma 3$  из-за формирования кристаллических

плоскостей  $\{110\}$  и  $\{111\}$  на поверхности образцов. Т.е. управление текстурой осуществляется также деформационной и термической обработками.

В связи с вышеизложенным, целесообразно рассмотреть перспективные способы управления текстурой коррозионностойких сплавов.

## 1.2. Характеристика сплавов системы Ni-Cr-Mo

### 1.2.1 Структурно-фазовый состав сплавов системы Ni-Cr-Mo

Сплавы на основе Ni-Cr-Mo относятся к особому классу сплавов, которые обладают высокой прочностью и стойкостью к коррозии и окислению при повышенных температурах из-за многообразной роли Cr и Mo в никелевой матрице. Cr придает коррозионную стойкость в окислительной атмосфере, в то время как добавление Mo препятствует коррозионному воздействию в восстановительной атмосфере [62].

При высокотемпературной эксплуатации в коррозионностойких сплавах различных классов возможно выделение большого количества разнообразных фаз, что существенно сказывается на служебных характеристиках готовых изделий. Обобщая данные многочисленных работ [62-71], [71-73] перечислим фазы, встречающиеся в исследуемых сплавах и их основные характеристики (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Фазы в сплавах систем Fe-Cr-Ni-Mo и Ni-Cr-Mo

Фаза	Химическая формула	Структура	Температурный интервал образования, °C	Пространственная группа	Параметр решетки, нм
$\gamma$	Твердый раствор на основе Ni	ГЦК		Fm3m	зависит от сплава
* $\gamma'$	Ni <sub>3</sub> Al	ГЦК		L1 <sub>2</sub>	0,3561
* $\gamma''$	Ni <sub>3</sub> Nb	Объемно центрированная тетрагональная		D0 <sub>22</sub>	a <sub>0</sub> = 0,3624 c <sub>0</sub> = 0,7406

$\sigma$	Fe-Cr-Mo FeNi <sub>33</sub> Cr <sub>53</sub> Mo <sub>13</sub> [Аркадий] Fe <sub>16</sub> Ni <sub>7</sub> Cr <sub>24</sub> Mo <sub>3</sub> [Аня]	Тетрагональная	540-1000	P42/mnm	a=0.879 c=0.454
$\chi$	Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub>	ОЦК	700-900	I43m	0,892
$\mu$	Co <sub>2</sub> W <sub>6</sub> (Fe,Co) <sub>7</sub> (Mo,W) <sub>6</sub>	Ромбоэдрическая	(600)700 - 980		a <sub>0</sub> = 0,475 c <sub>0</sub> = 2,577
Фаза Лавеса (η)	Fe <sub>2</sub> Mo	Гексагональная	400-950	C14	a=0,473 c=0.776
P	Mo <sub>12</sub> (Mo,Cr,Ni) <sub>20</sub> (Cr,Ni) <sub>24</sub> Cr <sub>9</sub> Mo <sub>21</sub> Ni <sub>20</sub>	Ромбическая		Pbnm	a=0.907 b=1.6983 c=0.4752
Ni <sub>2</sub> (Cr, Mo)	Ni <sub>2</sub> (Cr, Mo)	Объемноцентрированная орторомбическая структуру	500-600	oP6 (Pt <sub>2</sub> Mo)	

\* – при дополнительном легировании Al и Nb (для сплава Inconel 718)

Основными фазами в Ni-Cr-Mo сплавах являются [62, 65-67], [71-74] : ТПУ (топологически плотноупакованные фазы, также известные как, фазы Франка – Каспера )  $\sigma$ -фаза, P-фаза и упорядочная фаза Ni<sub>2</sub>(Cr,Mo). В работе [66] говорится, что также имеет место выделение фазы твёрдого раствора на основе хрома с объемно – центрированной кубической решеткой – альфа-хром.

Аустенит ( $\gamma$ -фаза) стабилен при высокой температуре (имеет характерную линзовидную форму области существования на тройной диаграмме Ni-Cr-Mo), с понижением температуры и увеличением массовой доли хрома область стабильности  $\gamma$ -фазы уменьшается, в то время как область существования P-фазы расширяется (рисунок 1.5).

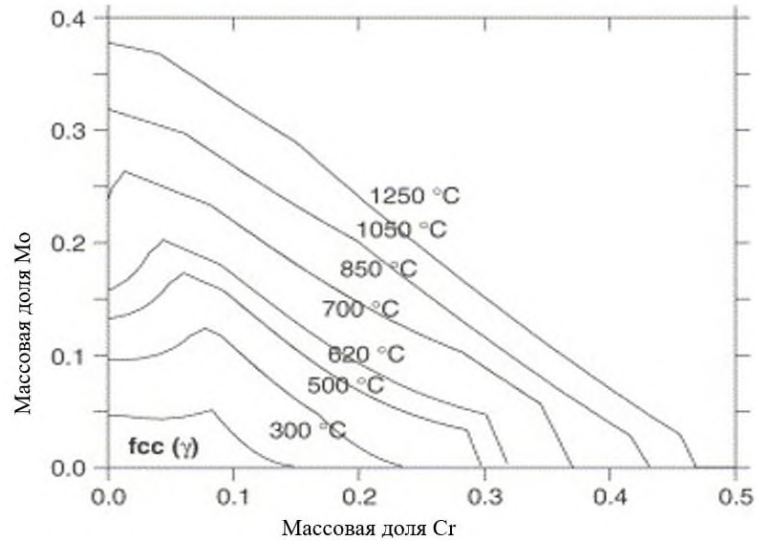


Рисунок 1.5 – Расчетная  $\gamma$ -область стабильности фазовой диаграммы Ni–Cr–Mo между 300 °C и 1250 °C [65]

Турчи и др. в своей работе [65] подтверждают, что в равновесном состоянии и при низких температурах ряд исследованных сплавов системы Ni–Cr–Mo обладают многофазной структурой, состоящей из аустенитной ГЦК матрицы и одной или двух сложных фаз, таких как  $\sigma$ ,  $\mu$  или P [75], [76], [77].

Как показано авторами в [65] в сплаве С4 основными образующимися фазами, помимо аустенитной ГЦК-матрицы, являются P-фаза и фаза oP6, а также – карбиды и силициды, типа  $M_{23}C_6$  и  $Cr_3Si$  (рисунок 1.6). Относительно низкое содержание Cr в этом сплаве исключает образование  $\sigma$ -фазы [65]. Это утверждение вступает в противоречие с полученными ранее экспериментальными данными.

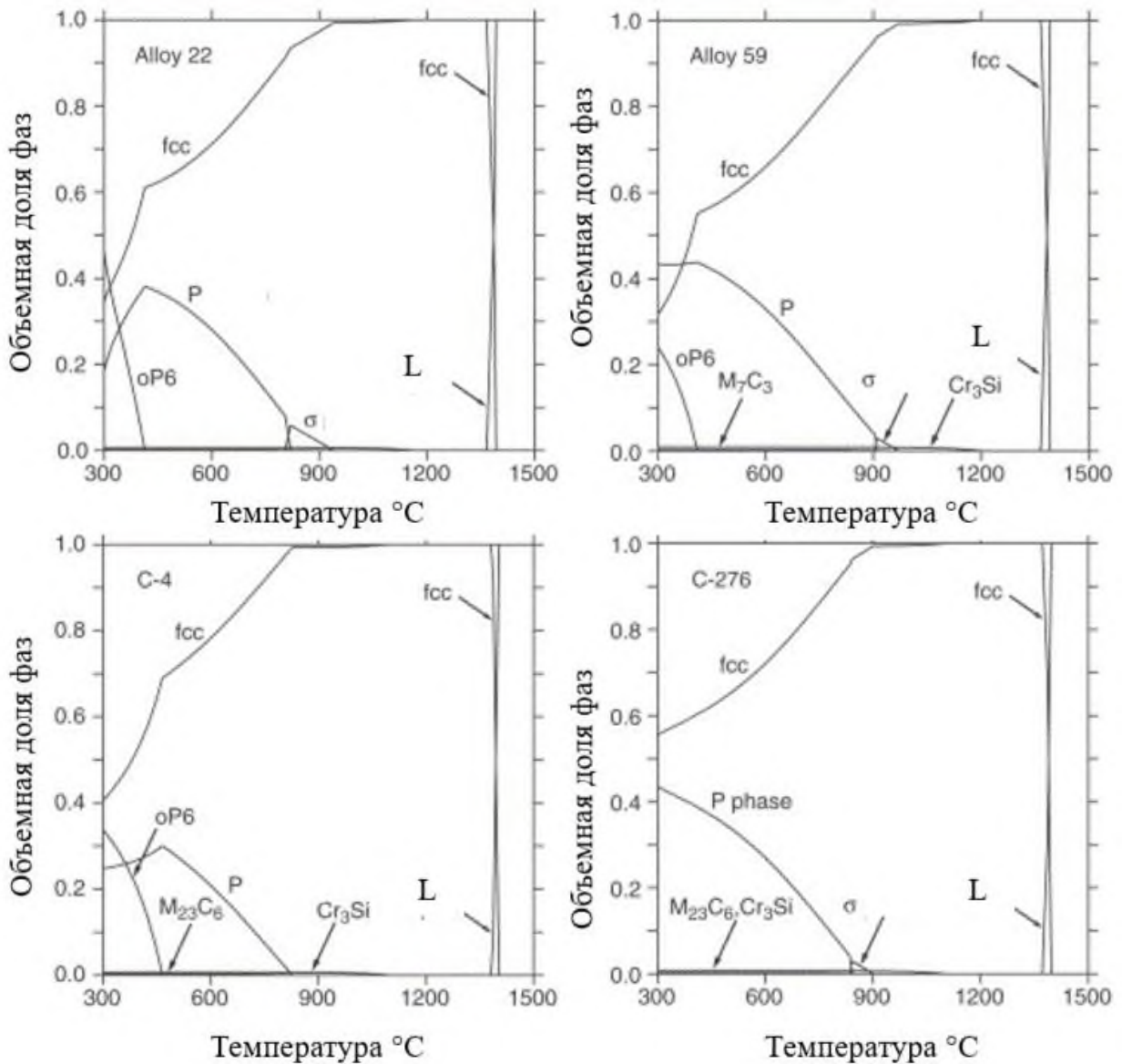


Рисунок 1.6 – Фазовые составы сплавов Hastelloy 22, Hastelloy 59, Hastelloy C4 и Hastelloy C276 [65]

Характеристики Ni-Cr-Mo сплавов будут зависеть от наличия в них упорядоченной  $Ni_2(Cr,Mo)$ -фазы и топологически плотно упакованной сигма-фазы. Схематическое представление элементарной ячейки орторомбической структуры упорядоченной фазы  $Ni_2(Cr,Mo)$  по отношению к элементарной ячейке ГЦК-матрицы приведено на рисунке 1.7 [62].

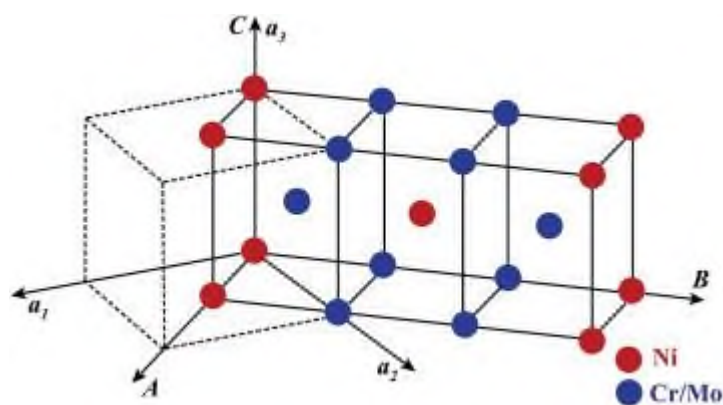


Рисунок 1.7 – Элементарная ячейка объёмно-центрированной орторомбической структуры упорядоченной фазы  $\text{Ni}_2(\text{Cr},\text{Mo})$  [62]

Упорядоченная  $\text{Ni}_2(\text{Cr},\text{Mo})$ -фаза имеет объёмноцентрированную орторомбическую структуру (типа  $\text{Pt}_2\text{Mo}$ ) [65-68]. Считается, что выделение этой фазы благоприятно влияет на сопротивление ползучести сплавов из-за уменьшения перемещений дислокаций во время деформации ползучести.

В коммерческих сплавах Ni-Cr-Mo сообщалось об образовании этой фазы во время отжига при промежуточных температурах в диапазоне от 400 °C до 750 °C [69-70, 78].

Морфология ТПУ-фаз в сплавах системы Ni-Cr-Mo. Большинство исследователей разделяют мнение о гетерогенном зарождении  $\sigma$ -фазы на высокоэнергетичных поверхностях раздела: тройных стыках, границах зерен, некогерентных границах двойников, внутризеренных дислокациях, реже – когерентных границах двойников и частицах оксидов, карбидов, нитридов. Морфология выделений  $\sigma$ -фазы бывает различной в зависимости от места их зарождения. Обычно в тройных стыках и на межзеренных границах наблюдают глобулярные выделения, в то время как в теле зерна наблюдаются как глобулярные выделения, так и частицы в виде стержней или пластин обычно меньшего размера [79].



### 1.2.2 Явления упорядочения в сплавах системы Ni-Cr-Mo

Сплавы системы Ni-Cr-Mo склонны к упорядочению. Принципиально упорядочение может происходить по двум механизмам: 1) как фазовое превращение первого рода по типу зарождения и роста; 2) как фазовое превращение второго рода по типу спинодальный распад.

Первый механизм. Переход сплавов в упорядоченное состояние является гетерогенным процессом и осуществляется путем образования и последующего роста зародышевых центров упорядоченной фазы в разупорядоченном твердом растворе. На первой стадии упорядочения внутри разупорядоченного твердого раствора идет процесс образования зародышевых центров новой упорядоченной фазы. Эти участки упорядоченной фазы называются «антифазными» доменами. Внутри возникающих зародышей упорядоченной фазы быстро устанавливается степень дальнего порядка, близкая к равновесной при данной температуре. Вторая стадия упорядочения сопровождается ростом возникших зародышей упорядоченной фазы до соприкосновения. Далее идет процесс коалесценции (укрупнения одних доменов за счет других) – третья стадия упорядочения [80, 81].

Второй механизм - спинодальный. Матрица и упорядоченные области на начальных этапах распада характеризуются одинаковым химическим составом, а упорядоченная фаза несовершенна, и включает многочисленные упорядоченные участки замещенных атомов, заполненные матричными атомами. В ходе последующего старения и развития процесса химического расслоения упорядоченные области становятся менее дефективными, пока, в конечном итоге, не достигнут равновесного состояния [82-85].

У некоторых авторов [86], [87] и др. явления ближнего порядка описываются на основе модели дисперсного порядка, где высокоупорядоченные выделения, (называемые по-разному: микродомены, нанообласти, наногруппировки), порядка нескольких нанометров, равномерно распределены внутри неупорядоченной матрицы. Экспериментальные доказательства, представленные в поддержку этой модели формирования ближнего порядка, носят в основном косвенный характер, и

представлены: наличием диффузного рассеяния и полосчатых фундаментальных отражений в картинах дифракции электронов, пятнистым контрастом на ПЭМ-изображениях в светлом поле, увеличение удельного сопротивления и твердости, отрицательная ползучесть и сжатие решетки.

Развитие процессов упорядочения в системе Ni-Cr-Mo по типу Pt<sub>2</sub>Mo может включать один или несколько этапов в зависимости от состава сплава, термической предыстории и температуры старения [80-86, 88, 89, 92, 93, 97]:

- 1) развитие ближнего порядка (БП) из неупорядоченной фазы;
- 2) преобразование БП в дальний порядок (ДП);
- 3) рост доменов ДП;
- 4) разрушение (или же растворение) ДП;
- 5) развитие БП при разрушении ДП (рисунок 1.8).

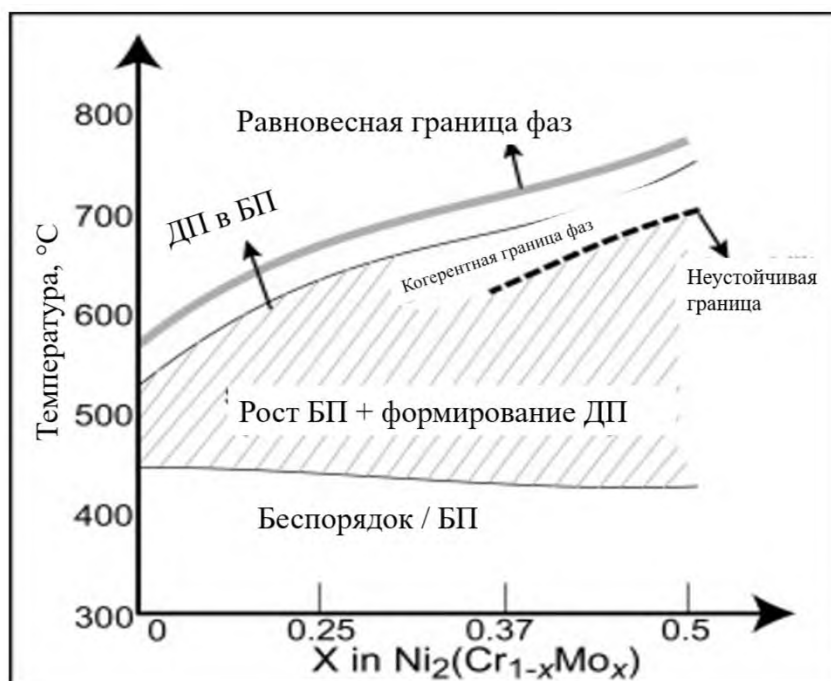


Рисунок 1.8 – Схематическое представление механизмов развития процессов упорядочения в сплавах Ni<sub>2</sub>(Cr<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>) [88]

Переход «ближний порядок – дальний порядок» относится к фазовым превращениям 2-го рода при пересечении толстой линии на рисунке 1.8, в то время

как все остальные переходы относятся к превращениям 1-го рода. В заштрихованной области рисунка процессы формирования дальнего порядка из ближнего порядка (непрерывное упорядочение) относятся одновременно к превращениям и 1-го, и 2-го рода.

В работе [86] предложена схема процесса упорядочения сверхструктуры  $Ni_2(Cr,Mo)$  в исходно не упорядоченной ГЦК-матрице Ni (рисунок 1.9а).

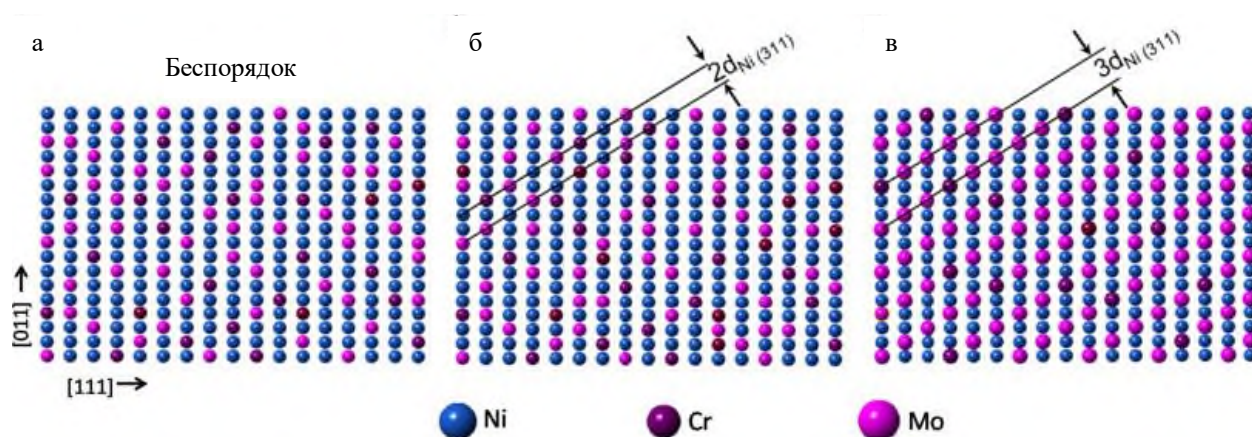


Рисунок 1.9 – Схема процессов упорядочения на примере появления сверхструктуры  $Ni_2(Cr,Mo)$  в сплаве Ni–21Cr–17Mo (С-22HS) после двухступенчатого старения (705°С 16 ч, 605°С 32 ч) [86]

На рисунке 1.9 (б) наблюдаются нанобласти (микродомены), обогащенные атомами Mo, которые чередуются через каждые две  $\{311\}$  Ni-базисные плоскости, после старения при температуре 705 °С, то есть соотношение атомов Ni к Cr, Mo составляет один к одному, что соответствует пред упорядоченному состоянию. На рисунке 1.9 (в) представлена фаза  $Ni_2(Cr, Mo)$ , упорядоченная через каждые три  $\{311\}$  Ni-базисные плоскости на второй стадии старения при 605 °С, то есть соотношение атомов Ni к Cr, Mo составляет два к одному, что соответствует типу  $Pt_2Mo$ . Нанобласти, обогащенные атомами молибдена, через каждые две  $\{311\}$  Ni-базисные плоскости в начале процесса выделения играют ключевую роль в образовании упорядоченной  $Ni_2(Cr,Mo)$ -фазы ) [86, 87].

### 1.2.3 Влияние упорядочения на свойства

Формирование ближнего и дальнего порядка оказывает влияние на свойства. Длительное старение сплавов на основе Ni–Cr–Mo в интервале температур 400–700 °С приводит к выделению из аустенитной матрицы интерметаллидной фазы Ni<sub>2</sub>(Cr,Mo) с дальним порядком и увеличению предела текучести в 2–3 раза по сравнению с закаленным состоянием [89].

В результате упорядочения растет и твердость сплавов. Так, на примере сплава Ni–21Cr–17Mo (С-22HS) изучены закономерности изменения твердости после термической обработки по различным режимам. Закаленные на аустенит образцы имели наименьшую твердость (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Микротвердость после различных термообработок сплава Ni–21Cr–17Mo [86]

	Режимы термообработки	Микротвердость, НV
I	1080 °С / 1 ч / закалка в воду	191,3
II	1080 °С / 1 ч / закалка в воду + 705 °С/16 ч охлаждение с печью + 605 °С/32ч / охлаждение на воздухе	316
III	1080 °С / 1 ч / закалка в воду + 705 °С/16 ч охлаждение с печью	208
IV	1080 °С / 1 ч / закалка в воду + 605 °С/32ч / охлаждение на воздухе	206
V	1080 °С / 1 ч / закалка в воду + 705 °С/16 ч закалка в воду	212
VI	1080 °С / 1 ч / закалка в воду + 705 °С/16 ч охлаждение с печью + 605 °С/1 ч / закалка в воду	215
VII	1080 °С / 1 ч / закалка в воду + 705 °С/16 ч охлаждение с печью + 605 °С/ 3 ч / закалка в воду	220

Последующий отжиг был проведен в интервале температур развития процессов упорядочения. Ранняя стадия упорядочения фиксируется после достаточно длительной выдержки. Старение при одной температуре (605 или

705°C) и небольшой выдержке (16 часов) показывают меньшую твердость. С увеличением времени выдержки до 32 часов микротвердость начинает возрастать. После двухступенчатого старения (705°C 16 ч, 605°C 32 ч) появляются частицы  $Ni_2(Cr,Mo)$  со сверхструктурой типа oP6 ( $Pt_2Mo$ ) [86]. Образцы после такого двухступенчатого старения получили наибольшую твердость.

Электросопротивление упорядоченных сплавов имеет аномальный характер изменения (рисунок 1.10). Увеличение электросопротивления на начальном этапе установления БП обусловлено дополнительным рассеянием электронов на границах антифазных доменов. Последующий рост доменов, сопровождается снижением электросопротивления в результате увеличения правильной периодичности потенциала поля кристаллической решетки твердого раствора при упорядочении [89-94].

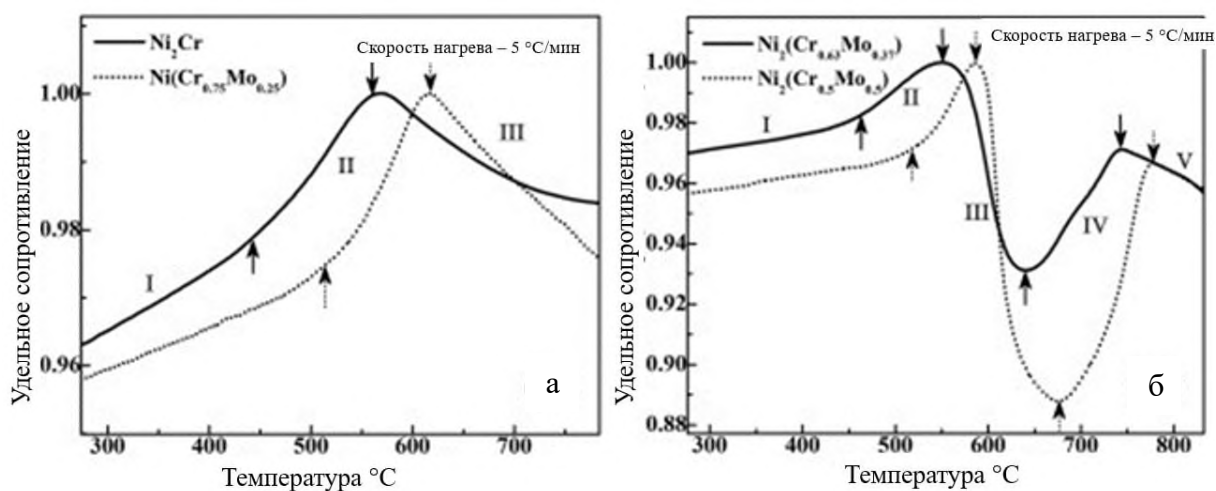


Рисунок 1.10 – Профили удельного сопротивления (нагрев от комнатной температуры до 900°C): (а) для сплавов  $Ni_2Cr$  и  $Ni_2(Cr_{0.75}Mo_{0.25})$ ; (б) для сплавов  $Ni_2(Cr_{0.63}Mo_{0.37})$  и  $Ni_2(Cr_{0.5}Mo_{0.5})$  [88]

В результате упорядочения изменяется удельный объем сплавов. Авторами [87] на основе анализа синхротронных рентгенограммам сплава Ni-33Cr, показано, что удельный объем ГЦК-решетки значительно сократился при изотермическом старении при 475 °C. Наибольшее сжатие решетки объясняется развитием дальнего

порядка в этом сплаве, которое происходит между периодами старения 90 и 240 ч, основываясь на появлении отчетливых пиков дифракции сверхструктуры на рентгенограммах. При выдержке 90 ч наблюдается небольшая степень сжатия решетки т.к. в разупорядоченном ГЦК-твердом растворе на этих ранних стадиях отжига происходит некоторая атомная перегруппировка, которая недостаточно велика, чтобы быть сравнимой с образованием полностью упорядоченных доменов. В литературе эту раннюю стадию сжатия решетки часто приписывают ближнему упорядочению. Результаты атомно-зондовой томографии наглядно показывают, что образец после 90 часовой выдержки имеет самую высокую числовую плотность богатых Ni кластеров, хотя этот образец еще не обладает дальним порядком, что подтверждается ранее рассмотренным синхротронным рентгеновским исследованием [87]. Эти богатые Ni кластеры потенциально могут быть связаны с развитием БП в рассматриваемой системе, который в итоге преобразуется в домены ДП типа  $Ni_2Cr$ .

#### 1.2.4 Кинетика упорядочения

Влияние упорядочения на физико-механические свойства сплавов позволяет использовать их для изучения кинетики процесса. Кинетика [95, 96] выделения упорядоченной фазы в сплавах Ni-Cr-Mo достаточно медленная. Характерное минимальное время фиксации первых порций упорядоченной фазы составляет десятки и сотни часов как по расчетным, так и по экспериментальным данным. (рисунок 1.11 и 1.12). Такая кинетика превращения хорошо объясняется малой термодинамической движущей силой и кинетическими факторами. Молибден повышает стабильность упорядоченной фазы (критическая температура перехода порядок- беспорядок составляет примерно  $627^{\circ}C$ ) [95].

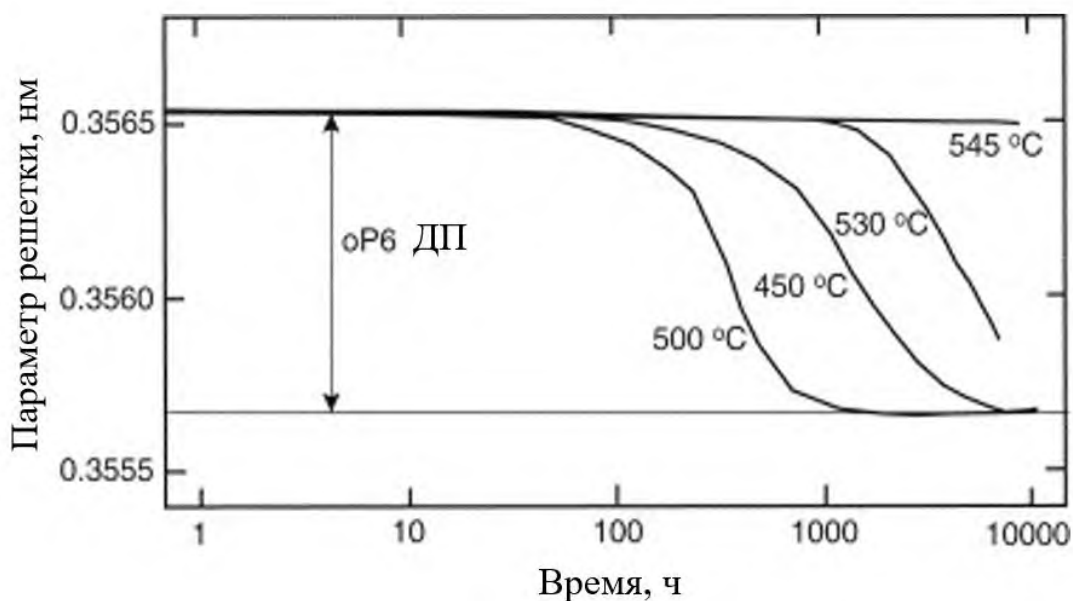


Рис. 1.11 – Изменение параметра решетки во времени при изотермическом отжиге для сплава Ni<sub>2</sub>Cr [95]

На рисунке 1.12 приведены расчетные С-образные кривые процесса выделения упорядоченной фазы оР6 для сплава Ni–20,78 Cr–12,78 Мо (доля превращения: красный – 5%, зеленый – 10 % и синий – 20 %, черный квадрат – это совокупность экспериментальных данных) [95].

Авторами [95] было установлено, что при температуре 560 °C происходит изменение параметра решётки во время изотермического отжига. Кинетика превращения достаточно точно показывает вклад термодинамических и кинетических факторов в сплаве Ni–20,78 Cr–12,78 Мо. Молибден способствует повышению стабильности упорядоченной фазы, что приводит к увеличению критической температуры перехода «порядок-беспорядок» примерно на 627 °C по сравнению с 553 °C. Кроме того, экстраполяция кривых «Температура-время-превращение» на более низкие температуры подтверждает ранее сделанное наблюдение о невозможности образования оР6-упорядоченной фазы из ГЦК-твёрдого раствора при температуре ниже 300 °C в течение более 10 000 лет.

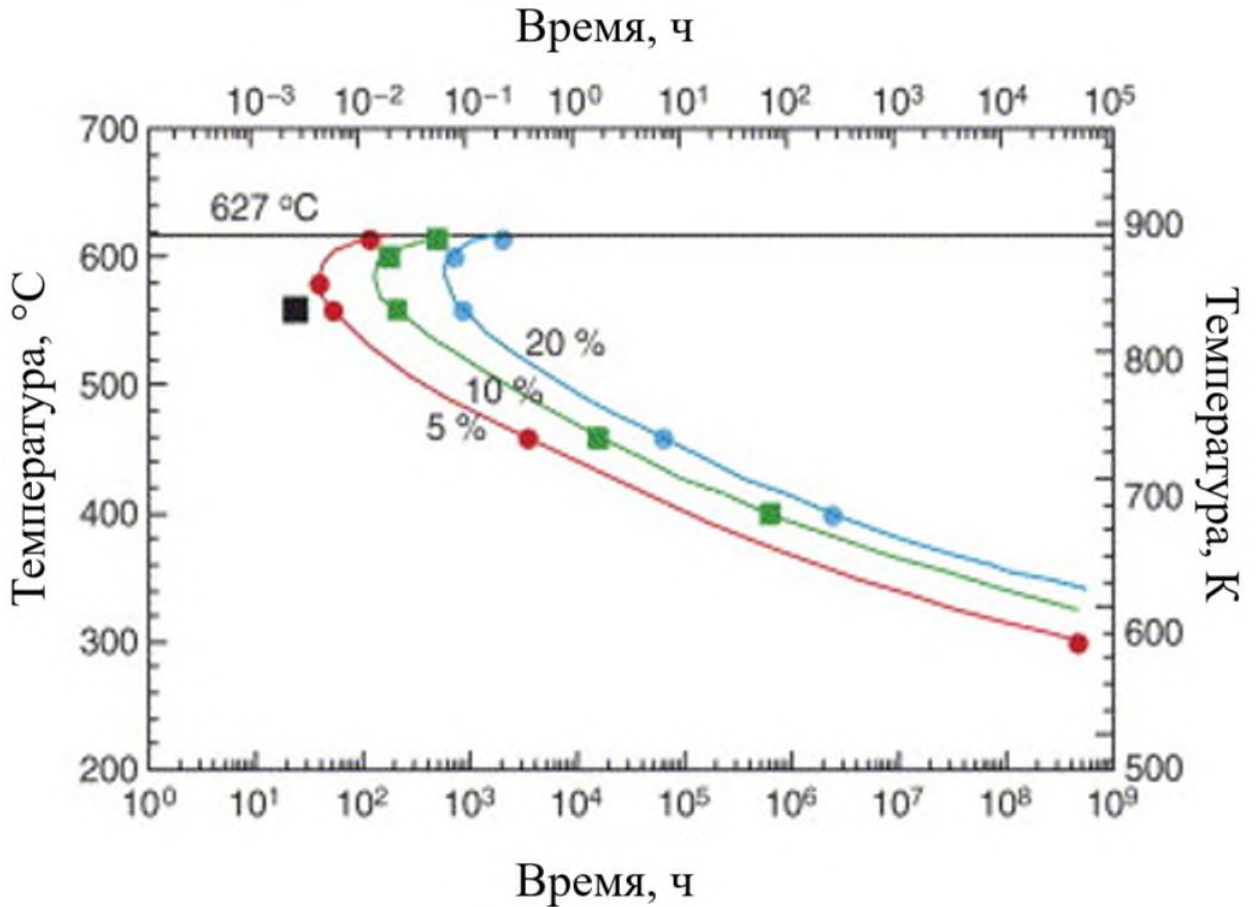


Рисунок 1.12 – Расчетные изотермические диаграммы ТТТ для сплава Ni–20,78 Cr–12,78 Мо [95]

Авторами [95, 97] показано что упорядоченная фаза образуется по механизму зарождения и диффузионного роста, для описания кинетики образования дальнего порядка использовано уравнение Колмогорова – Джонсона – Мела – Аврами, посчитана эффективная энергия активации [97] (рисунок 1.13). Установлено, что предварительная холодная пластическая деформация повышает энергию активации и замедляет процесс упорядочения (рисунок 1.13).



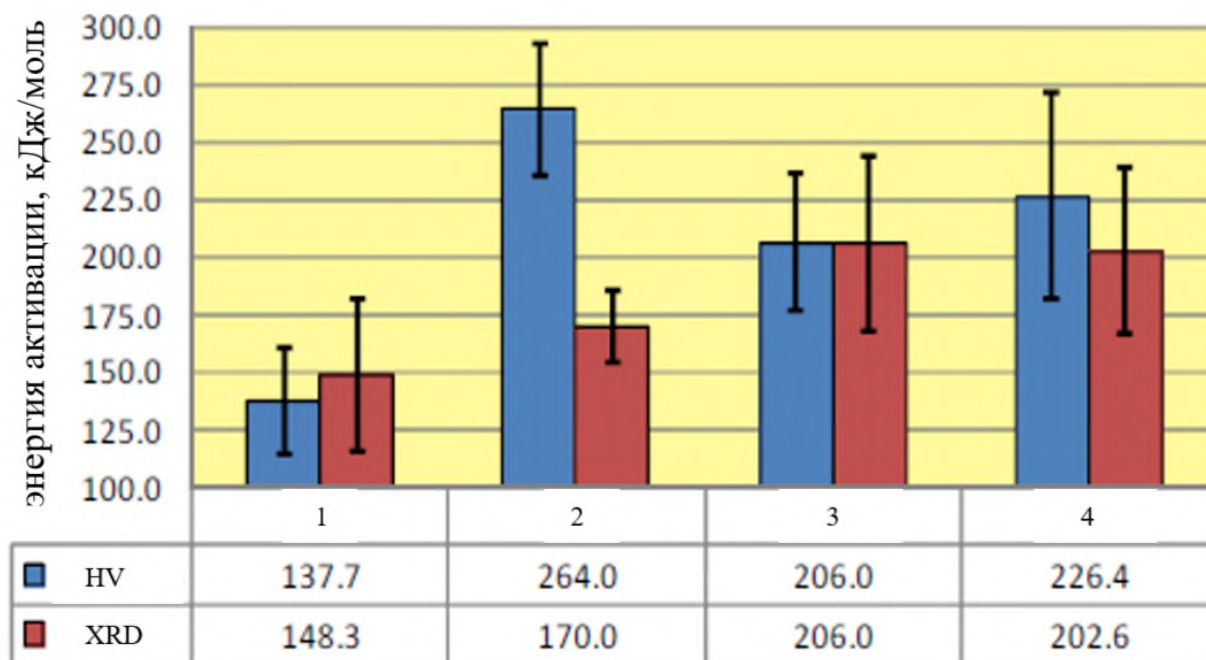


Рисунок 1.13 – Эффективная энергия активации, по данным микротвердости по Виккерсу (синий) и рентгеновской дифракции (красный): 1 – закалка в воду; 2 – охлаждение с печью; 3 – 10 % ХПД; 4 – 20% ХПД [97]

Экспериментальные работы [86, 87] также свидетельствуют о медленной кинетике процессов упорядочения в сплавах системы Ni-Cr-Mo.

### 1.3 Управление структурными факторами

Ранее были рассмотрены основные структурные факторы, такие как: фазовый состав, морфология выделений вторых фаз, плотность дефектов, характер их распределения, текстура, размер зерна, границы зерен, их типы и распределение, влияющие на комплекс механических и физических свойств и коррозионное поведение сплавов. Всё выше перечисленное показывает потенциал управления структурно-фазовым состоянием сплавов с целью повышения их коррозионной стойкости и конструктивной прочности.

Помимо традиционных возможностей деформационно-термической обработки в качестве инструмента управления структурой и свойствами существуют альтернативные подходы – это высокотемпературная обработка расплава (ВТОР) и аддитивные технологии (АТ). Рассмотрим каждый подход подробнее.

### 1.3.1 Деформационно-термическая обработка

Пластическая деформация приводит к возникновению текстуры, которая наследуется или эволюционирует при дальнейших переделах. Кроме того, ХПД существенно повышает плотность дефектов.

Давно известно, что с повышением степени предварительной деформации понижается температура начала рекристаллизации, однако повышенное количество дефектов облегчает диффузионную подвижность атомов и облегчает зародышеобразование интерметаллидов, которые в свою очередь оказывают барьерное действие на высокоугловые границы, препятствуя рекристаллизации [79].

В слабо деформированном металле зарождение при всех температурах происходит по тройным стыкам и на высокоугловых границах, как и в недеформированном состоянии. С течением времени включения начинают зародаться на дефектах в теле аустенитного зерна, где после длительной выдержки формируются тонкопластинчатые выделения. Внутризеренное зарождение ускоряется при повышении температуры. Увеличение степени ХПД изменяет места предпочтительного зарождения избыточных фаз. Повышение плотности дефектов кристаллического строения снижает температуру начала рекристаллизации, но в интервале до 800...850 °С лидирует процесс выделения избыточных фаз. Соответственно на первых этапах происходит формирование цепочек включений, как по границам, так и по дефектам в теле зерна. В некоторых случаях частицы растут вслед за перемещающейся границей [90].

### 1.3.2 Высокотемпературная обработка расплавов

Еще в 80-е годы XX в. учеником член-корреспондента АН СССР П.В. Гельда Борисом Алексеевичем Баумом с сотрудниками была окончательно сформулирована концепция высокотемпературной обработки расплавов (ВТОР) (предварительное воздействие на расплав металла) направленной на повышение качества, надежности и ресурса газотурбинных двигателей различного назначения, деталей космических аппаратов за счет создания благоприятной структуры металлов и сплавов. Применение ВТОР в том числе, оказывает влияние на устойчивость аустенита к выделению интерметаллидных фаз. Вопросами металлургической наследственности, взаимосвязи строения жидкого и твердого металла занимались такие ученые как A.R.J.P. Ubbelohde, J.D. Vernal, Г.Н. Еланский, В.А. Кудрин, К.С. Ершов, В.А., И.В. Гаврилин, В.К. Григорович. В настоящее время подобные работы проводятся под руководством таких ученых как Г.В. Тягунов, Е.Е. Барышев, В. С. Цепелев, А.Г. Тягунов, С.П. Бурмасов, А.Г. Гудов, И.Г. Бродова, Л. Д. Сон, В. Е. Сидоров, П. С. Попель, О.А. Чикова и другие.

В работе [79] было установлено влияние режима подготовки жидкого коррозионностойкого сплава аустенитного класса ЭК77 перед кристаллизацией на характеристики литой структуры, процессы гомогенизации и старения в твердом состоянии. Было показано, что устойчивость дендритной ликвации снижается после значительного перегрева расплава над температурой ликвидус. Применяя ВТОР можно изменить тап кристаллизации: перегрев расплава на 300 °С выше температуры ликвидус способствует формированию ячеистой структуры вместо дендритной при незначительном (на 50 °) перегреве. Также значительный перегрев расплава над температурой ликвидус при старении гомогенизированного слитка увеличивает инкубационный период образования ТПУ  $\sigma$ -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 [79].

Широко распространенным является представление о том, что ВТОР изменяет концентрацию квазикристаллических скоплений атомов, так называемых микро- или нанодоменов или кластеров в жидком металле, т.е. «разбивает» их. Соответственно, если в сплаве перед кристаллизацией неоднородностей больше, то и термодинамический стимул к образованию вакансий будет выше. Более высокая концентрация точечных дефектов способствует ускорению диффузионных процессов в сплаве, в т.ч. выделению вторых фаз. Таким образом, высокотемпературная обработка расплавов, в первую очередь, позволяет управлять выделением частиц вторых фаз, а именно: можно изменять их распределение за счет мест зарождения, воздействовать на кинетику зарождения и роста и таким образом варьировать объемную долю, измельчать или укрупнять их размер в результате конкретной термической обработки в твердом состоянии.

### 1.3.3 Аддитивное производство

Аддитивное производство (АП) представляет собой класс перспективных технологий кастомизированного производства деталей сложной формы по трехмерной компьютерной модели в результате последовательного нанесения материала [98]. Нами будут рассмотрены две разновидности аддитивных технологий производства изделий из металлических порошков: селективное лазерное плавление (СЛП), электронно-лучевое сплавление (ЭЛС). Уникальные условия кристаллизации (направленная кристаллизация) порошка при АП, а именно, сверхбыстрые скорости охлаждения из жидкой фазы, а также и многократное термоциклирование, приводят, в большинстве случаев, к формированию неравновесных структур, что также представляет интерес в части возможности управления кинетикой выделения интерметаллидных фаз при повышенных температурах.

Одними из важнейших технологических параметров аддитивного производства изделий из металлов и сплавов являются энергозатраты, шаг и стратегия сканирования, скорость сканирования луча, толщина слоя, расстояние

между треками, многоцикловые перегревы при нагревании и плавлении, поэтому удовлетворительная комбинация данных вариативных параметров имеет определяющее значение для успешного получения конечных изделий.

Селективное лазерное плавление (СЛП) – это технология прямого изготовления трехмерных объектов с определенными механическими свойствами из, в частности, металлических порошков. При селективном лазерном плавлении происходит последовательное послойное расплавление порошкового металлического материала с помощью лазерного излучения [99]. Технология позволяет изготавливать детали с заданной формой и структурой, обеспечивая при этом точность в соответствии с техническими требованиями к изделию.

В основе технологии ЭЛС лежит использование электронных пучков высокой мощности, осуществляющих плавление металлической порошка в вакуумной камере. Аналогично с другими методами выращивания деталей на подложке в ходе процесса происходит образование последовательных слоев, повторяющих контуры цифровой модели. Электроны испускаются нитью накала, разогретой до 2500 °С, и далее, проходя через анод, разгоняются до 0,5 скорости света. Пучок электронов фокусируется магнитным полем, другим магнитным полем контролируется отклонение пучка. При достижении электронами порошка кинетическая энергия превращается в тепло и металлический порошок расплавляется. Мощность теплового воздействия регулируется варьированием параметров потока электронов [100], [101].

Особенностью ЭЛС является то, что обработка происходит высокими потоками энергии, что позволяет нагревать не только поверхностей слой, но и несколько слоев под ним. В результате сплавления воедино нескольких слоев создается более прочная монолитная конструкция, обеспечивается высокая точность детали [100], [101].

Технологический процесс ЭЛС проводится в вакуумных рабочих камерах при температурах порядка 700—1000 °С. Общий нагрев позволяет получать детали с минимальными остаточными механическими напряжениями, кроме того не требуется дополнительная операция обжига. Это связано с низким градиентом температур между охлажденными и горячими слоями. Наличие вакуума позволяет работать с материалами, которые чувствительны к оксидации [100], [101].

Основным результатом влияния АП на морфологическую анизотропию металла может быть образование столбчатых зерен во время направленного затвердевания в этом процессе. Затвердевание обычно происходит вдоль направления теплового потока, которое обычно идет от глубины ванны расплава к верхней части зоны валика [102]. При реализации СЛП-процесса происходит проплавление металлического порошка и предыдущих слоев твердого металла. Кристаллы образуются на границе ванны жидкого металла, высвобождая объемную энергию. Образование зародышей сферической формы уменьшает поверхностную энергию. На подложке существующей твердой фазы формируется кристалл в форме части сферы. Чтобы зарождение продолжилось, значение  $\Delta G^*$  может быть малыми и в результате система стремится воспроизвести ту же кристаллическую структуру, что и в предыдущем слое. В результате, рост существующих зерен преобладает над зарождением новых кристаллов. Это объясняет, почему в ванне расплава образуется мало новых зерен и реализуется столбчатый рост зерен. [102]

Аддитивные технологии (как многократная высокотемпературная обработка металла и расплава металла – при производстве порошка для аддитивного процесса и его сплавлении) дают широкие возможности варьирования условий кристаллизации, а значит и, возможности управления условиями ликвации, собственно которые дают возможность влиять на кинетику выделения вторых фаз из аустенита. Значит от АТ мы ожидаем не только управления текстурой, но и морфологией распределения выделения вторых фаз, а также их кинетикой.

#### 1.3.4 Управление текстурой

Основная текстура металлов и сплавов, полученных в процессе АП – это текстура кристаллизации. Кешаварзкермани и соавт. в [102] и Ванг в [103] показали, что самым быстрым направлением роста ГЦК-кристалла в Inconel 718 является направление  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ . Благодаря высокому энерговлложению [104] удалось получить сильно текстурированную микроструктуру с удлиненными зернами  $\langle 100 \rangle$ . Установлено, что повышение плотности энергии за счет

уменьшения скорости сканирования дает возможность изменить форму ванны расплава высококремнистой стали с мелкой на более глубокую [105], с фронтом затвердевания, почти горизонтальным на осевых линиях, что порождает два направления легкого роста от боковых сторон и центра ванны расплава, которые перпендикулярны друг другу и образуют  $\langle 100 \rangle$  кубическую текстуру. Острая текстура оказывает влияние на механические свойства конечной детали. Одним из основных эффектов является анизотропия механических свойств [104]. Было показано, что аддитивные заготовки обладают сильной анизотропией параллельно и перпендикулярно направлению построения [103], [104]. Анализируя механические свойства аддитивных заготовок из сплава Inconel 718 Гёкчекя и некоторые другие авторы [106-111] демонстрируют возможность их улучшения путем управления текстурой, таким образом, СЛС может создавать уникальные микроструктуры, которые не получаются другими способами, что позволит расширить потенциал применения сплава Inconel 718.

Разработаны технологические подходы [102-106], позволяющие управлять текстурой АТ заготовки. Варьируя технологические параметры процесса прямого лазерного выращивания на подложке (энерговложения, скорости сканирования, и мощности пучка и т.д.) авторам [112-115] удалось получить в дополнение к типичной текстуре кристаллизации ГЦК-металлов  $\langle 100 \rangle$  вдоль термического градиента, более или менее выраженную компоненту  $\langle 110 \rangle$ . Так, McLouth и др. в [112] сообщили о переходе текстуры  $\langle 100 \rangle$  в текстуру  $\langle 110 \rangle$  за счет расфокусировки лазерного луча, которая изменила форму ванны расплава и привела к улучшению ползучести при повышенных температурах [112]. Применение стратегией двунаправленного сканирования [106] позволило создать в заготовке из сплава Inconel 718 монокристалл-подобную микроструктуру (SCM) с направлением  $\langle 110 \rangle$ , параллельным направлению выращивания (рисунок 1.14). Sun и др. сообщают в [114] об уникальной чешуйчатой кристаллографической структуре 316L, придающей металлу комплекс механических свойств, более высокий чем у сплавов характеризующихся, монокристалл-подобной микроструктурой с ориентацией  $\langle 110 \rangle$  и литого сплава 316L [114].

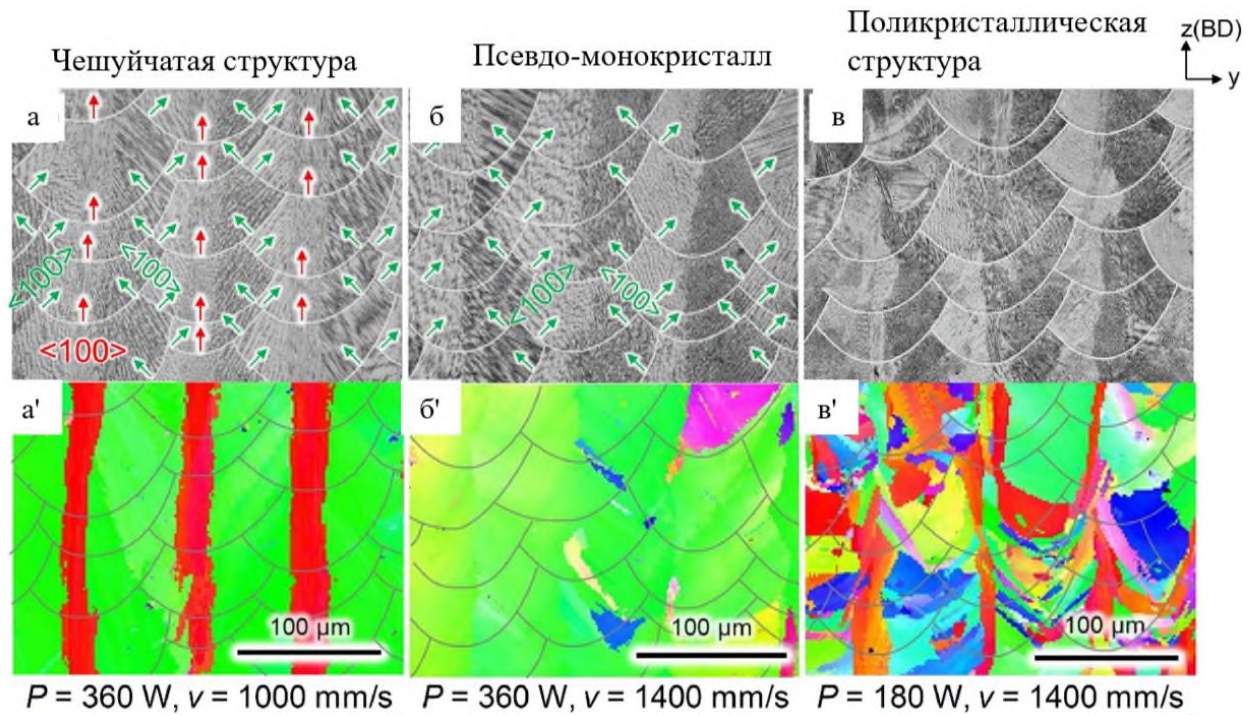


Рисунок 1.14 – Изображения микроструктур и EBSD-карты напечатанных образцов сплава Inconel 718: (а) – чешуйчатая (lamellar) структура, (б) – псевдо-монокристаллическая структура, (в) – поликристаллическая структура [106]

Увеличение энергозатрат, скорости и стратегии сканирования приводит к специфической структуре, что в свою очередь, увеличивает пластичность в направлении построения. Полученные в [106] результаты механических испытаний показали, что переход от поликристаллического к псевдо-монокристаллическому состоянию повышает истинную деформацию в 2 раза: с 10% до 24% (максимальное удлинение при растяжении).

Таким образом, варьируя параметры плавки, режимы 3D-печати, условия ВТОР, мы можем измельчать зерно, управлять коэффициентом ликвации, зарождать и выделять направленно вторую фазу, повышать концентрацию вакансий, создавать текстуру для того чтобы управлять эффективно структурой и выбирать научно-обоснованно режимы термической, термомеханической и др. обработки.



В литературе отсутствуют данные по морфологии и кинетике образования избыточных ИМ фаз в сплаве ХН62М, влияние ВТОР на коррозионную стойкость, управляемому распределению вторых фаз посредством параметров 3D-печати.

#### **1.4 Постановка задачи исследования**

Наиболее подходящими конструкционными материалами для применения в расплавах солей на сегодня являются коррозионностойкие стали и сплавы аустенитного класса. Трудности в разработке материалов, наиболее полно отвечающих предъявляемым требованиям, связаны с тем, что большинство научных работ в этом направлении ограничиваются выбором химической композиции сплава, обладающей наибольшим потенциалом коррозии; редко принимаются во внимание структурно-фазовые изменения, происходящие в процессе длительных выдержек при повышенных температурах. Несмотря на большое разнообразие образующихся фаз, многие из которых являются вредными, учитывая особенности структуро- и фазообразования, удастся разработать режимы предварительной обработки, которые позволяют предотвратить или минимизировать ухудшение коррозионных и механических свойств материалов в процессе эксплуатации.

Целью настоящей работы явилось изучение закономерностей выделения интерметаллидных фаз в коррозионностойких сплавах системы Ni-Cr-Mo аустенитного класса для управления структурно-фазовым состоянием и свойствами, методами термической и деформационной обработки.

Задачи:

1. Исследовать влияние параметров аддитивного производства на совершенство текстуры аустенита, кинетику и морфологию выделения интерметаллидных фаз и на коррозионную стойкость сталей и сплавов аустенитного класса;
2. Установить влияние химического состава сплавов системы Ni-Cr-Mo аустенитного класса, режимов деформационной и термической обработок на

их структуру, фазовый состав, кинетику и морфологию выделения интерметаллидных фаз;

3. Определить влияние структурно-фазового состава на физические и механические свойства аустенитных сплавов системы Ni-Cr-Mo.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Материалы исследования

В качестве материалов для исследований выбраны высоколегированные аустенитные сплавы на основе никеля и железа. Химический состав исследованных сплавов приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав исследованных аустенитных сплавов

№	Марка	C	Cr	Ni	Mo	Fe	Mn	S	P	Si	Ti	Cu	Al	Nb	Co
1	ХН62М	<0,1	23,0-24,0	61,0-64,0	12,0-14,0	<0,55	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Hastelloy C4	<0,01	14,0-18,0	Ост.	14,0-17,0	<3,0	<1,0	<0,01	<0,025	<0,08	<0,7	-	-	-	<2,0
3	Inconel 718	<0,08	17,0-21,0	50,0-55,0	2,80-3,30	Ост.	<0,35	<0,015	<0,015	<0,35	0,65-1,15	<0,30	0,20-0,80	4,116-5,50	<1,0
4	316L*	<0,03	16,0-18,0	10,0-14,0	2,0-3,0	Ост.	<2,0	<0,03	<0,045	<1,0	<0,5	-	-	-	-

\*основа сплава – Fe

Сплав на основе системы Ni–Cr–Mo — ХН62М разработан УрФУ совместно с ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И. П. Бардина» [116].

Образцы для исследований сплава ХН62М в состоянии поставки вырезаны из листов толщиной 4,0 мм, подвергнутых нагреву до температуры 1100 °С, выдержке при этой температуре 15 мин. и охлаждению в воде.

Образцы для исследований сплава Hastelloy C4 в состоянии поставки вырезаны из листов толщиной 4,0 мм, подвергнутых нагреву до температуры 1066 °С, выдержке в течение при этой температуре 15 мин. и охлаждению в воде.

Образцы сплава Inconel 718 получены методом электронно-лучевого спекания (ЭЛС) в вакуумной рабочей камере с размерами области построения 200x200x380 мм на установке аддитивного производства Arcam A2X EBM из порошка Inconel 718 по режимам, приведенным в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Режимы получения образцов сплава Inconel 718 методом ЭЛС

Номер режима	Ток пучка, мА	Скорость сканирования, мм/с	Напряжение, кВ	Толщина слоя, мкм	Плотность энергии, Дж/мм
1	10	2400	60	50	0.25
2	10	1500			0.4
3	10	600			1.0
4	18	2400			0.45

Плотность энергии рассчитывается по формуле (2.1):

$$E = \frac{U \cdot I}{V} \quad (2.1),$$

где E – плотность энергии, Дж/мм; U – напряжение, В; I – ток пучка, мА; V – скорость сканирования лазера, мм/с.

Образцы из стали 316L были получены при различных режимах работы установки СЛП, приведенных в таблице 2.3. Так, мощность лазерного излучения изменялась в диапазоне 280-391 Вт; скорость сканирования изменялась от 700 до 900 мм/с; плотность энергии лазерного луча изменялась от 95 до 200 Дж/мм<sup>3</sup>; шаг в контуре - 70 мкм; толщина слоя – 50 мкм.

Таблица 2.3 – Режимы получения образцов стали 316L методом СЛС

№ режима	Мощность ЛИ, Вт	Скорость сканирования, мм/с	Шаг штриховки, мкм	Плотность энергии Дж/мм <sup>3</sup>
1	340	850	80	115
2	374	850		110
3	294	700		105
4	280	700	50	160

Термическую обработку исследуемых сплавов проводили в лабораторных печах СНОЛ 7.2/13 по режимам (рис. 2.1-2.4).

сплава ХН62М:

- без предварительной холодной пластической деформации: отжиг от температуры 550 °С до 1050 °С с шагом 50 °С, временной интервал: от 1 ч до 500 ч;

- предварительная холодная пластическая деформация, со степенью  $\epsilon = 0,2 \dots 1,0$ , отжиг от температуры 700 °С до 1000 °С с шагом 100 °С, временной интервал: от 7,5 мин до 30 мин;

для сплава С4:

- короткие отжиги при температурах 500, 650 и 850 °С в течение 30 минут;

- длительные отжиги при температурах 550, 600 и 650 °С в течение 500 часов;

для напечатанных образцов сплава Inconel 718:

- предварительная закалка на 960 °С в течение часа с последующим охлаждением на воздухе, двухступенчатое старение на 720 °С в течение 8 часов, затем 2 часа – охлаждение с печью до температуры 620 °С (скорость охлаждения порядка 1 °С/мин) также с выдержкой 8 часов, с последующим охлаждением на воздухе,

- отжиг при температуре 700 °С с выдержкой в течение 100 часов и последующей закалкой в воду.

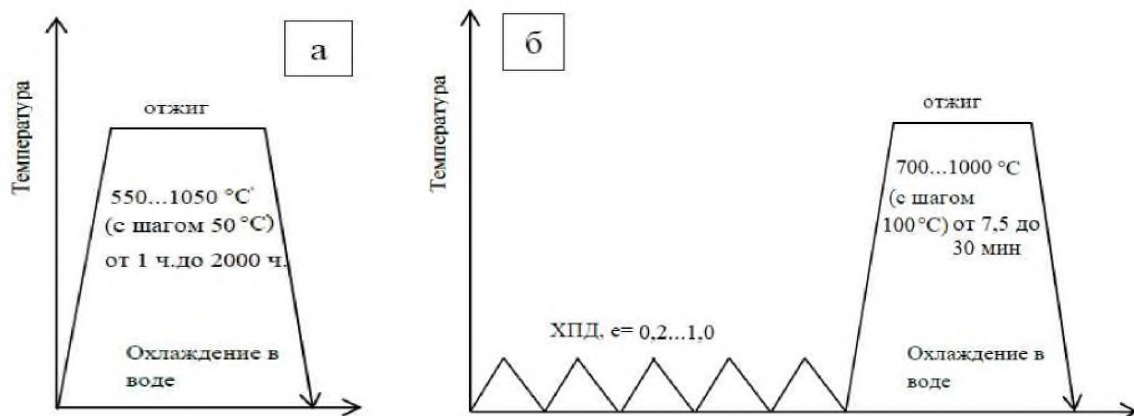


Рисунок 2.1 – Режимы термомеханической обработки сплава XH62M: а – термическая обработка без ХПД; б – термическая обработка с предварительно приложенной ХПД

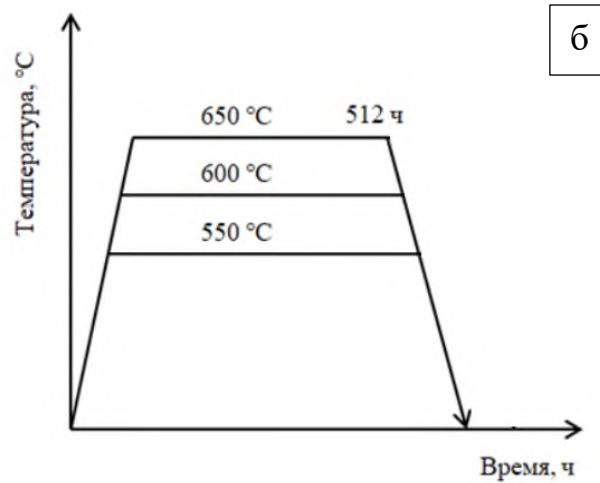
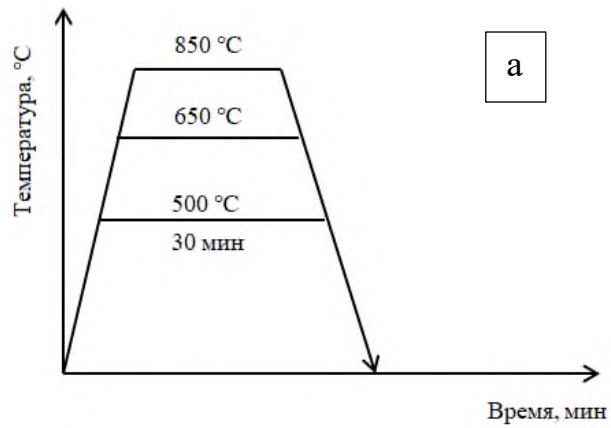


Рисунок 2.2 – Режимы отжига сплава ХН62М после предварительной закалки в воду: (а) – короткие отжиги; (б) – длительные отжиги

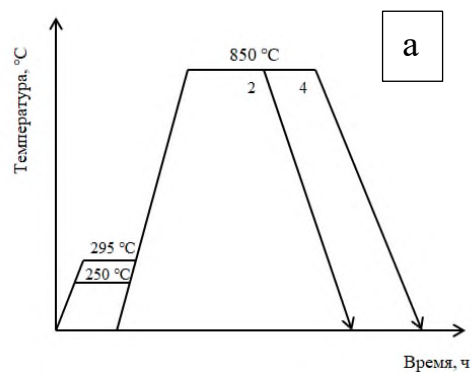


Рисунок 2.3 – Режимы термической обработки сплава Hastelloy C4 (а) – ступенчатый нагрев; (б) – двойной отжиг

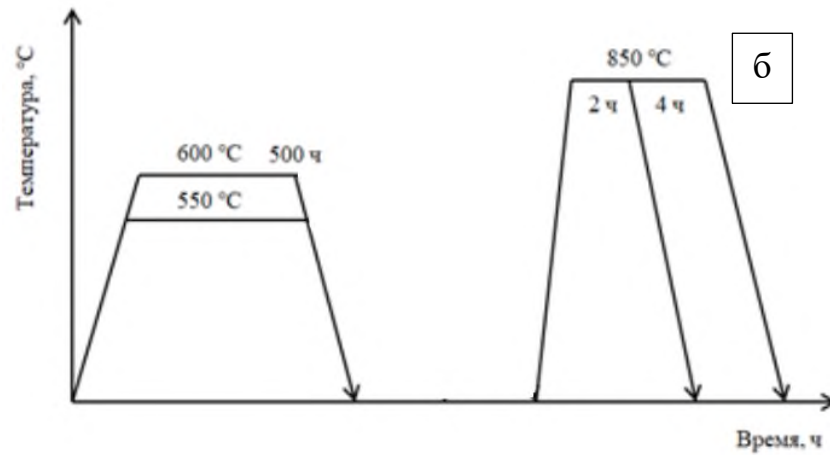


Рисунок 2.3 – Продолжение

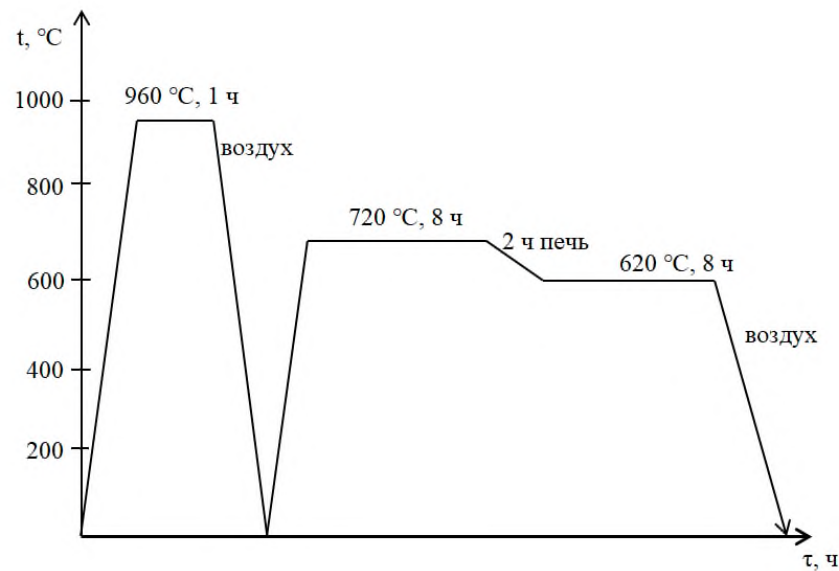


Рисунок 2.4 – Режимы термической обработки сплава Inconel 718

### 2.1.1 Обработка сплава в жидком состоянии

Методика эксперимента подробно описана в работе [79].

Два из трех образцов были подвергнуты предварительным термическим обработкам перед ВТОР: отжиг при температуре 600 °C в течение 300 ч, отжиг при температуре 850 °C в течение 11 ч.

Перед кристаллизацией расплав был обработан по следующему режиму: температура нагрева 1700 °C, время изотермической выдержки 15 мин.

Фактические температуры фазовых переходов установлены методом крутильных колебаний тигля с металлом. Его достоинством является оказание наименьшего возмущения на структуру жидкого металла. Этот метод допускает комбинировать: установление значений температур солидус, ликвидус из-за чувствительности логарифмического декремента затухающих крутильных колебаний к изменению агрегатного состояния исследуемого вещества; определение величины переохлаждения расплава; изучение изменений структурного состояния расплава посредством применения в качестве индикатора структурных превращений отклонения величины кинематической вязкости расплава (как структурно-чувствительного свойства) [79]

Методика эксперимента схематично показана на рисунке 2.16 [79], процесс представляет собой многоступенчатый нагрев, выдержки и охлаждение с фиксацией отклонений логарифмического декремента затухания: 1 – нагрев образца до температуры, заведомо ниже температуры начала плавления со средней скоростью до 100 °С/мин и выдержка при этой температуре в течение 10-15 минут; 2 – ступенчатый нагрев металла, находящегося в твердом состоянии, до температуры солидус  $T_c$ . Измерение логарифмического декремента затухания колебаний осуществляется после нагрева на 3–4 °С от предыдущей температуры и изотермической выдержки в течение 10-15 минут; 3 – плавление металла от температуры солидус  $T_c$  до температуры ликвидус  $T_l$ . Режим нагрева и проведения измерений такой же, как в интервале 2; 4 – ступенчатый нагрев металла в жидком состоянии от  $T_l$  до какой-либо заданной максимальной температуры нагрева  $T_m$  и последующее охлаждение от этой температуры до температуры ликвидус. Измерение логарифмического декремента затухания колебаний производится через 20–25 °С после изотермической выдержки при каждой температуре в течение 10-15 минут;



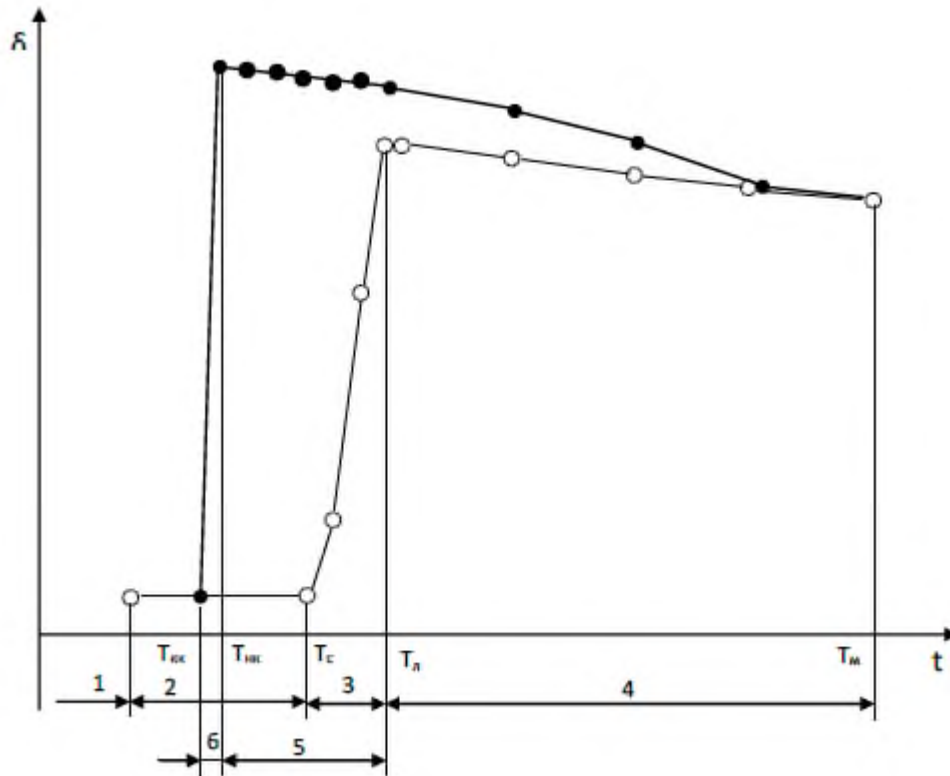


Рисунок 2.16 – Зависимость логарифмического декремента затухания крутильных колебаний от температуры (обозначения в тексте) [79].

5 – ступенчатое охлаждение от температуры ликвидус до температуры начала кристаллизации  $T_{нк}$ . Измерение логарифмического декремента затухания колебаний производят после охлаждения на 3–4 °С от предыдущей температуры и изотермической выдержки в течение 10-15 минут; 6 – кристаллизация металла от температуры начала до температуры конца кристаллизации. Режим охлаждения и измерений совпадает с режимом в интервале 5 [79].

## 2.2. Структурные исследования

Подготовку шлифов для оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили на установке StruersLaboPol-5. Образцы для РЭМ в режиме дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ) подвергали полировке с использованием суспензии  $\text{SiO}_2$  или электрополировке в 4%-ом растворе хлорной кислоты ( $\text{HClO}_4$ ) в этиловом спирте.

Металлографический анализ структуры сплавов при увеличениях 100...1000 крат проводили на оптическом микроскопе «Epihot 200», оснащенном цифровой фотокамерой «Nikon» и программным пакетом «Nis-Elements Basic Research» для обработки изображений.

Электронно-микроскопический анализ выполняли с использованием двухлучевого электронно-ионного микроскопа «ThermoFisher Scios 2 DualBeam», растрового электронного микроскопа Jeol «JSM-6490 LV», оснащенного системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа «InkaEnergy 350» с вольфрамовым детектором, а также электронно-ионного микроскопа Zeiss Auriga CrossBeam в режиме дифракции обратно-рассеянных электронов (ориентационно-композиционный контраст).

Исследование тонкой структуры исследуемых сплавов проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Jeol «JEM-2100» с приставкой для при ускоряющем напряжении 200 кВ. Фазовый анализ включал в себя расчет межплоскостных расстояний по электронограммам. Анализ темнопольных изображений в сверхструктурных рефлексах был использован для характеристики морфологии и распределения вторых фаз. Подготовка фольг для ПЭМ включала вырезку пластин толщиной ~ 0,5 мм на электроискровом станке ECOCUT, их механическое утонение до ~ 170 мкм и окончательное утонение до ~ 100 нм путем электрополировки с использованием электролитов следующего состава: 70 г хромового ангидрида ( $\text{CrO}_3$ ) + 400 мл ледяной уксусной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ); 5%-ый раствор хлорной кислоты ( $\text{HClO}_4$ ) в ледяной уксусной кислоте при 90...100 В.

Рентгеноструктурный (РСА) и терморентгенографический (ТРГА) анализ проводился на установке «Bruker Advance-D8» в медном  $K_{\alpha}$ -излучении ( $K_{\alpha\text{cp}} = 0,15418$  нм) и кобальтовом ( $K_{\alpha\text{cp}} = 0,17902$  нм) в диапазоне углов отражения  $2\Theta = 17...105^\circ$ . Методом РСА определяли фазовый состав материалов и параметры кристаллической решетки фаз.

Качественный фазовый анализ при комнатной и повышенной температурах осуществлялся в программном пакете DiffraPlus® EVA методом подбора эталонов из базы данных рентгенодифракционных спектров ICDD PDF2. В данном методе

использовался рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance в излучениях  $K\alpha$  Co и  $K\alpha$  Cu в диапазоне углов отражения  $2\theta$  от 20 до  $120^\circ$  при напряжении  $U = 40$  кВ, токе трубки  $I = 40$  мА с использованием щелей Соллера падающего пучка; измерительный диаметр составлял 500 мм, шаг  $0,025^\circ$ .

### 2.3 Исследования текстуры

Текстурный анализ методом ДОЭ/EBSD проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV с программно-аппаратным комплексом регистрации и анализа картин дифракции обратнорассеянных электронов (ДОЭ) Nordlys HKL Channel 5® и на двулучевом электронно-ионном микроскопе (системе) ZEISS CrossBeam AURIGA, с параметрами шаг сканирования 2 мкм и ускоряющее напряжение 20 кВ.

Для анализа карт ориентации кристаллитов, полученных в ходе исследования методом ДОЭ, был использован цветовой ключ в виде стандартного ориентационного треугольника (рисунок 2.9).

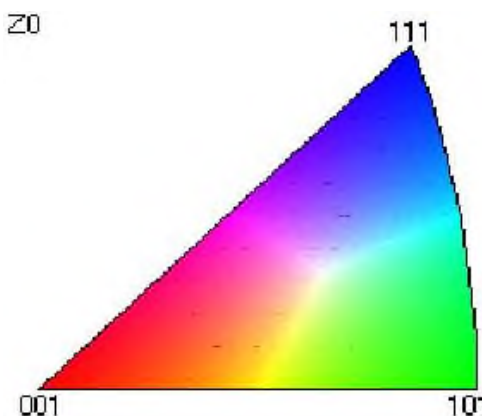


Рисунок 2.9 – Цветовой ключ

Анализ текстуры осуществлялся с помощью прямых полюсных фигур (ППФ) и с помощью функций распределения ориентировок (ФРО), построенных по методу Бунге с использованием стандартного сечения для пространства углов Эйлера при фиксированном значении угла  $\phi_2=45^\circ$  (рисунок 2.10).

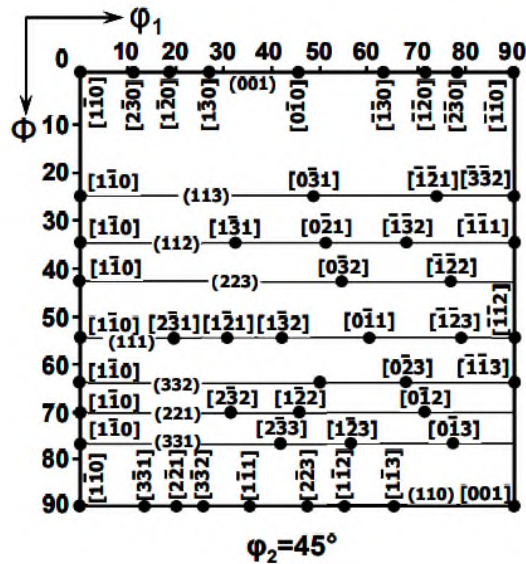


Рисунок 2.10 – Положение идеальных ориентировок в сечении пространства углов Эйлера при фиксированных значениях угла  $\varphi_2=45^\circ$

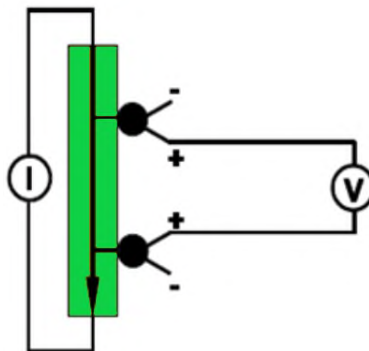
## 2.4 Измерения физических свойств

Измерение удельного электросопротивления проводилось на приборе «Linseis LSR-3». Принципиальная схема измерительной ячейки прибора представлена на рисунке 2.11.

Сопротивление рассчитывали по закону Ома на основе измеренного напряжения при импульсном пропускании тока по образцу:

$$R = V / I, \quad (2.2)$$

где  $R$  – сопротивление, мкОм;  $V$  – напряжение между контактами, мВ;  $I$  – сила тока, пропускаемого через образец, мА.



I – миллиамперметр; V – милливольтметр (зеленым цветом показан исследуемый образец)

Рисунок 2.11 – Схема измерительной ячейки прибора «Linseis LSR-3» [79]

При расчете удельного электрического сопротивления использовались данные о сечении образцов и о расстоянии между контактами, между которыми измерялось напряжение:

$$R = (R \cdot S) / L, \quad (2.3)$$

где  $R$  – удельное электрическое сопротивление, мкОм·м;  $S$  – площадь поперечного сечения образца, м<sup>2</sup>;  $L$  – расстояние между контактами, на которых измерялось напряжение, м.

Измерения проводились в процессе изотермических выдержек при заданных температурах. Скорость нагрева между температурами измерений составляла 3 °/мин в инертной атмосфере гелия. При расчете не бралось в расчет изменение геометрических размеров исследуемых образцов с изменением температуры.

Измерение зависимости удлинения исследуемого сплава от температуры проводилось на dilatометре «Linseis L78VD1600C», оснащенном индуктивными датчиками перемещения, на образцах длиной ~20...50 мм в статической атмосфере аргона со скоростью нагрева 3 °/мин и 20 °/мин для непрерывного нагрева до 1000 °С, со скоростью 10°/мин до температур изотермических выдержек. Изотермические выдержки проводились при температурах 400...600 °С с шагом 50 °С в течение 500 ч.

Использовались держатели из плавленого кварца и проставки из оксида алюминия для предотвращения возможности взаимодействия образцов с держателями. Параллельно проводилось измерение удлинения кварцевого или никелевого (марки НП2) эталона, что позволило рассчитать удлинение исследуемых сплавов. Для этого из величины измеренного удлинения исследуемых

образцов вычиталось измеренное удлинение кварцевого эталона и прибавлялось табличное значение расширения кварцевого эталона:

$$dL_{\text{обр}} = dL_{\text{обр. изм}} - dL_{\text{эт. изм}} + dL_{\text{эт}}, \quad (2.4)$$

где  $dL_{\text{обр}}$  – реальное термическое расширение исследуемого образца, мкм;  $dL_{\text{обр. изм}}$  – измеренное термическое расширение образца, мкм;  $dL_{\text{эт. изм}}$  – измеренное термическое расширение эталонного образца (в нашем случае кварца), мкм;  $dL_{\text{эт}}$  – реальное термическое расширение эталонного образца в соответствии его сертификатом термического расширения, мкм.

После определения реального термического расширения исследуемого образца его удлинение было поделено на начальную длину для получения данных о зависимости их относительного удлинения ( $dL_{\text{обр}}/L_0$ ) от температуры (здесь  $L_0$  – длина образца при комнатной температуре, мкм). Средний температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) от комнатной до какой-либо температуры рассчитывался путем деления относительного удлинения на разность текущей и начальной температур [79].

Дифференциальный термический анализ проводился на приборе «Netzsch STA 449 C Jupiter» в динамической атмосфере аргона при скорости потока 20 мл/мин со скоростью нагрева 20 °/мин.

Образцы для исследования представляли собой диски диаметром около 5 мм и высотой около 1 мм, размеры эталонного образца были аналогичными. При проведении экспериментов использовались платиновые тигли с крышками и проставками из оксида алюминия для предотвращения взаимодействия материала образца и тигля.

Определение теплоемкости сплавов проводилось на основе экспериментальных данных, полученных в результате дифференциального термического анализа (ДТА) исследуемого сплава и материала с известной теплоемкостью (сапфира) по следующей формуле из стандарта ASTM E1269-11:

$$C_{p\text{обр}} = C_{p\text{эт}} * (m_{\text{эт}} / m_{\text{обр}}) * [(DTA_{\text{обр}} - DTA_{\text{сист}}) / (DTA_{\text{эт}} - DTA_{\text{сист}})], \quad (2.5)$$

где  $C_{p\text{обр}}$  – удельная теплоемкость исследуемого образца, Дж/(г\*К);  $C_{p\text{эт}}$  – удельная теплоемкость эталонного образца (в нашем случае сапфира), Дж/(г\*К);  $m_{\text{эт}}$  – масса эталона (в нашем случае сапфира), мг;  $m_{\text{обр}}$  – масса образца, мг;  $DTA_{\text{обр}}$  – сигнал дифференциального термического анализа, зарегистрированный при нагреве образца, мкВ;  $DTA_{\text{сист}}$  – сигнал дифференциального термического анализа, зарегистрированный при нагреве пустой системы, мкВ;  $DTA_{\text{эт}}$  – сигнал дифференциального термического анализа, зарегистрированный при нагреве эталона (в нашем случае сапфира), мкВ [79].

## 2.5. Коррозионные испытания

Для испытания коррозионной стойкости сплава 316L испытания проводили в эквимолярной смеси KCl-NaCl при температуре 750 °C в течение 100 часов. Смесь KCl-NaCl готовили путем смешивания индивидуальных солей KCl и NaCl в боксе MBraunUnilab, в котором поддерживается атмосфера сухого и очищенного аргона. Мольное соотношение компонентов KCl/NaCl составляло 1:1. Выдержку образцов осуществляли в кварцевой ячейке, в которую помещали алундовый тигель с солью и образцами. Расплав в ячейке находился под атмосферой аргона высокой чистоты (фактическое содержание аргона 99,999 %).

## 2.6. Определение механических свойств

Испытания на растяжение со скоростью 5 мм/мин проводили на разрывной машине Instron 3382 на плоских образцах с рабочей длиной 30 мм при комнатной температуре по ГОСТ 1497-84. На каждое структурное состояние использовали 2 образца на растяжение. [124, 125]

## 2.7 Вычисление неопределенности типа А

Поскольку проведена серия измерений прочностных и пластических свойств однотипных образцов, целесообразно определена стандартная неопределенность типа А.

Определение стандартной неопределенности измерений типа А проведено по следующему алгоритму:

1. Среднее значение измеряемого параметра рассчитывается по формуле:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{q=1}^n x_q \quad (2.6)$$

2. Выборочная дисперсия рассчитывается по формуле:

$$D(x) = \frac{1}{n-1} \sum_{q=1}^n (x_q - \langle x \rangle)^2 \quad (2.7)$$

3. Среднеквадратичное отклонение рассчитывается по формуле:

$$S = \sqrt{D(x)} \quad (2.8)$$

4. Стандартная неопределенность типа А рассчитывается по формуле:

$$u_A(x) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}} \quad (2.9)$$



### **ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА СОВЕРШЕНСТВО ТЕКСТУРЫ АУСТЕНИТА, КИНЕТИКУ И МОРФОЛОГИЮ ВЫДЕЛЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ФАЗ И НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ**

#### **3.1 Формирование структуры и изменение доли вторых фаз в зависимости от режима печати СЛС**

Срок эксплуатации изделия в агрессивной среде солевых расплавов будет определяться общей скоростью и характером коррозии. Необходимо добиваться, чтобы она была равномерной сплошной, т.к. любая локализация приведет к ускоренному разрушению конструкции. Предотвратить локализацию коррозионных разрушений можно, изменив характер распределения ИМ-фаз с зернограничного к равномерному (однородному).

Использование метода СЛС позволяет создавать изделия практически любой конфигурации, однако с ограничениями по размерам, продиктованными техническими особенностями установки СЛС. Свойства детали, изготовленной методом СЛС, а также ее структура зависят от многих технологических параметров. В настоящее время известно до 120 различных факторов, влияющих на качество и характеристики объектов, получаемых методом СЛС [126-128].

Сталь 316L имеет широкий спектр применения благодаря высокой коррозионной стойкости, долговечности, высокой прочности и пластичности. В образцах, полученных методом СЛС, ванны расплава на этом участке имеют форму эллипса и объединены в дорожки в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Ширина дорожки в среднем составляет 80 мкм, что соответствует «расстоянию штриховки» (из параметров режима СЛС). Вдоль направления роста ванны расплава имеют форму дугообразных сегментов (рисунок 3.1, 3.2), ширина которых составляет около 80 мкм и по размеру совпадает с расстоянием штриховки. Глубина ванн соответствует толщине слоя и составляет около 50 мкм.

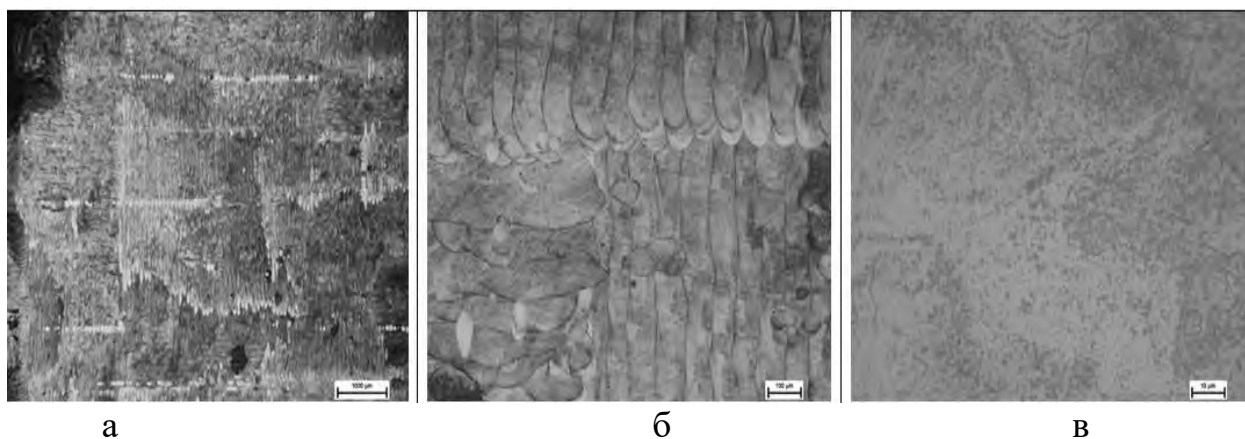


Рисунок 3.1 – Изображения микроструктуры образцов сплава 316L после СЛС поперек направления выращивания: а, б, в – при увеличении в 10, 100 и 500 крат

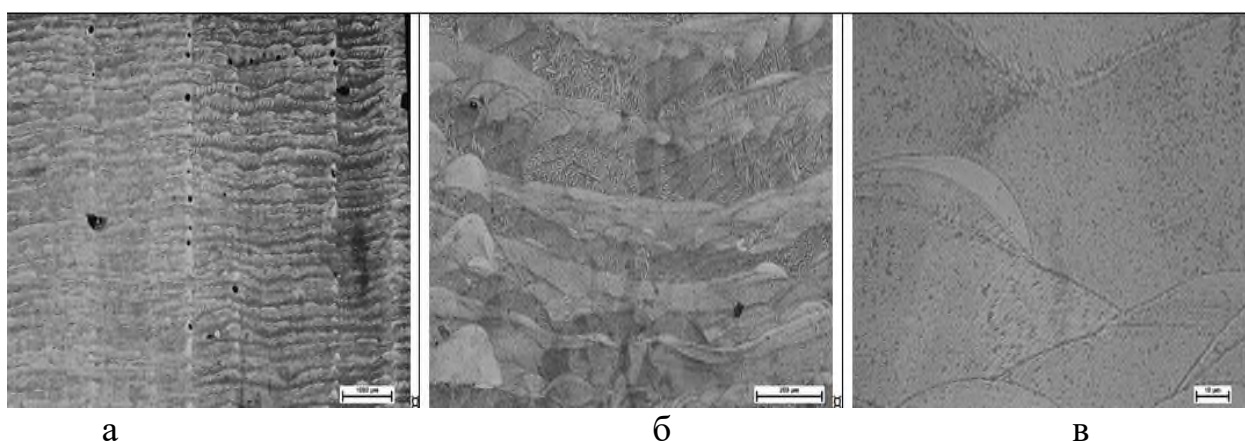


Рисунок 3.2 – Изображения микроструктуры образцов сплава 316L после СЛС вдоль направления выращивания: а, б, в – при увеличении в 10, 100 и 500 крат

Сформированная в процессе селективного лазерного плавления аустенитной стали 316L ячеистая структура является неравновесной (рисунок 3.3). В результате сверхбыстрого охлаждения из жидкого состояния в ней концентрируется избыточное содержание дефектов кристаллического строения. Так, при закалке стали с температур близких к температуре плавления концентрация вакансий может достигать 0,1 ат. %. Кроме того, на основе изучения литературных источников, было выявлено, что под действием термических напряжений в стали образовалась дислокационная ячеистая структура, плотностью дислокаций которой может достигать порядка  $3,5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Кроме того, термоциклирование в

ходе селективного лазерного плавления, предположительно, способствовало стабилизации этих дефектов.

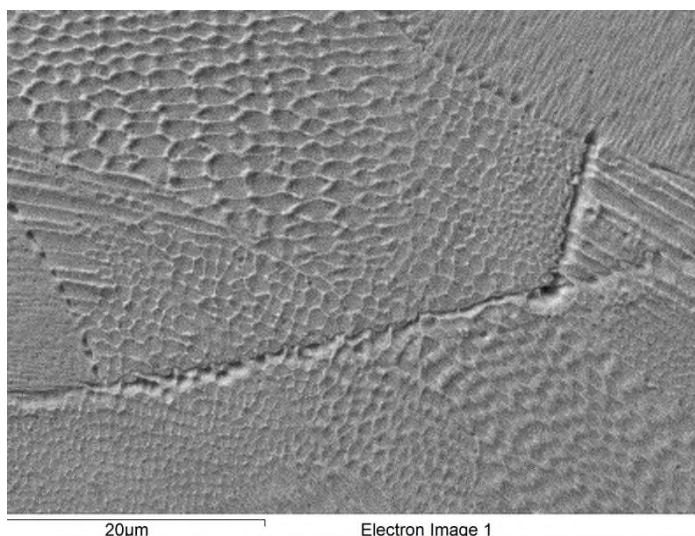
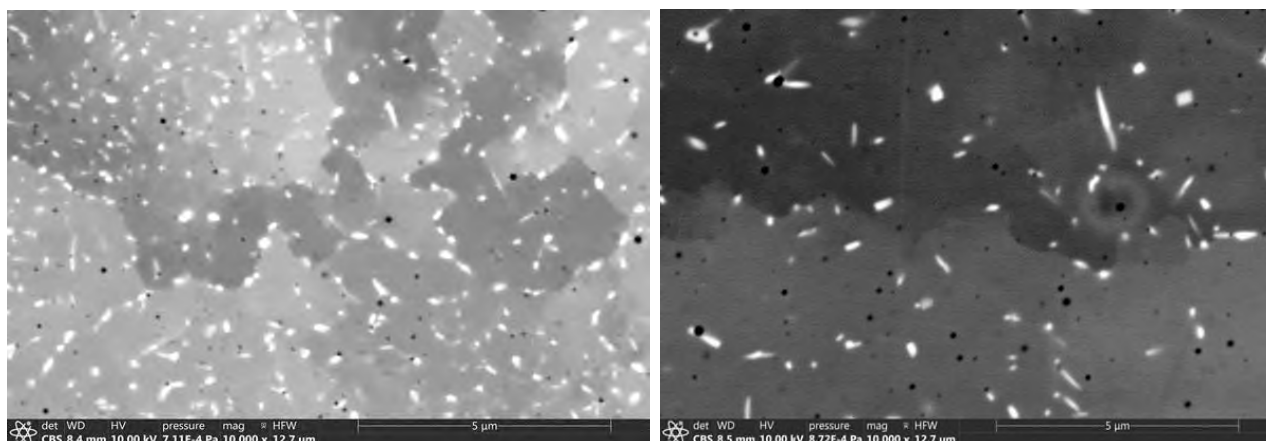


Рисунок 3.3 – Ячеистая структура стали 316L после СЛС поперек направления выращивания

Хорошо известно, что в стали 316L при отжиге выделяется интерметаллидная  $\chi$ -фаза. Они располагаются как по границам, так и в теле аустенитных зерен. На рисунке 3.4 представлены частицы, выделившиеся в результате отжига при 700 °С в течение ста часов аддитивных заготовок, полученных по различным режимам. Очевидно (рисунок 3.4 а, б), что плотность энергии влияет на объемную долю и размеры интерметаллидных частиц. Для установления численных зависимостей был проведен металлографический анализ.



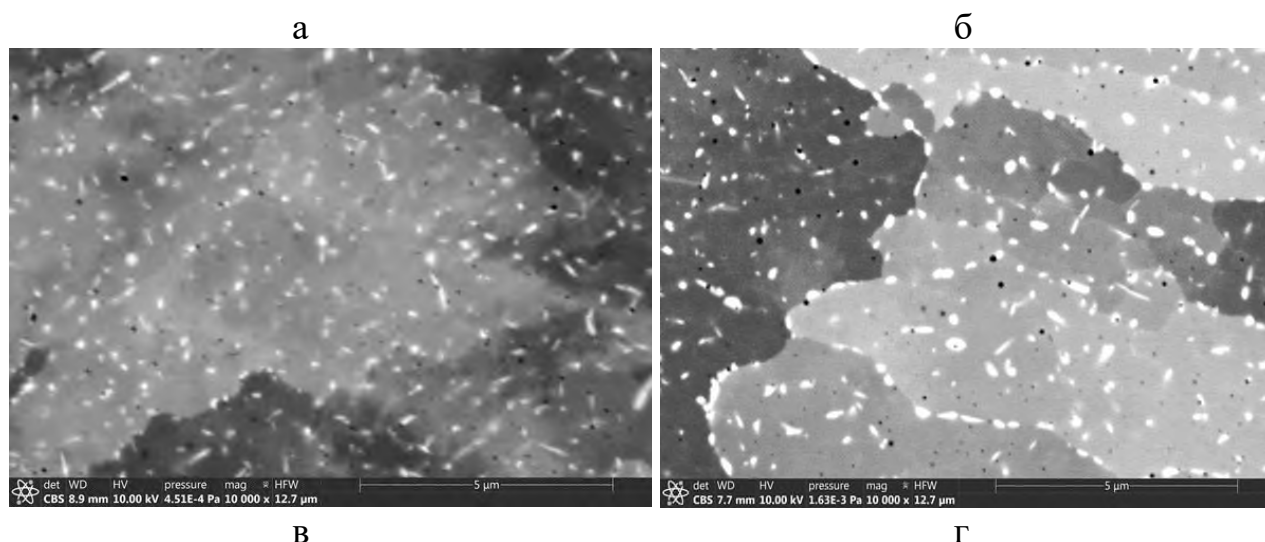


Рисунок 3.4 – Распределение частиц  $\chi$ -фазы в аддитивном сплаве 316L: а – режим 1; б – режим 2; в – режим 3; г – режим 4

Контраст на черно-белом фоне для  $\chi$ -фазы получен с помощью функции бинаризации — разновидности цифровых растровых изображений, когда каждый пиксель может представлять только один из двух цветов изображения (рисунок 3.5).

Оценку занимаемых  $\chi$ -фазой пикселей от общего объема производили с помощью графического редактора. При помощи функции бинаризация — разновидность цифровых растровых изображений, когда каждый пиксель может представлять только один из двух цветов изображения, получили контраст на черном фоне для  $\chi$ -фазы.

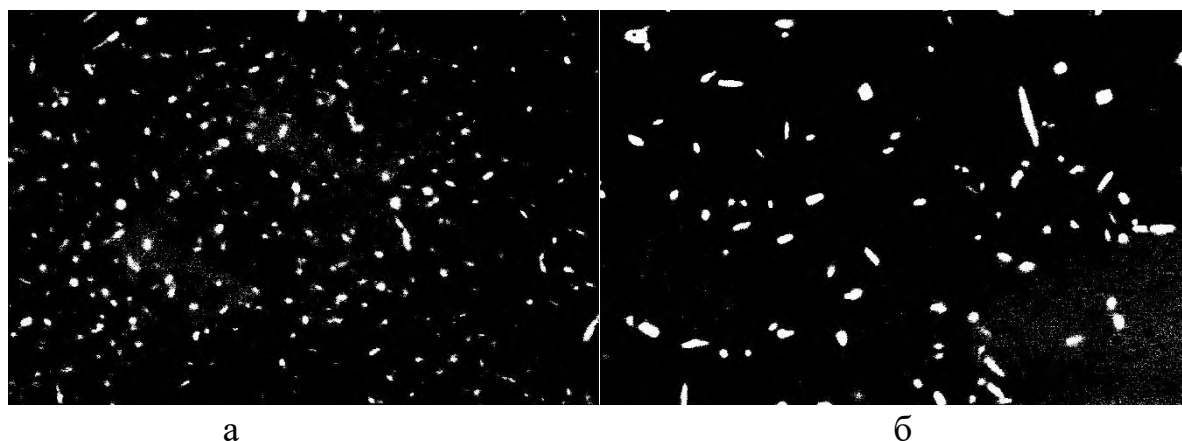


Рисунок 3.5 – Результат применения функции бинаризации к изображению микроструктуры аддитивного сплава 316L: а – 1 режим СЛС; б – 2 режим СЛС

На рисунке 3.6 графически проиллюстрированы результаты исследования зависимости процентного содержания  $\chi$ -фазы от плотности энергии лазерного пучка.

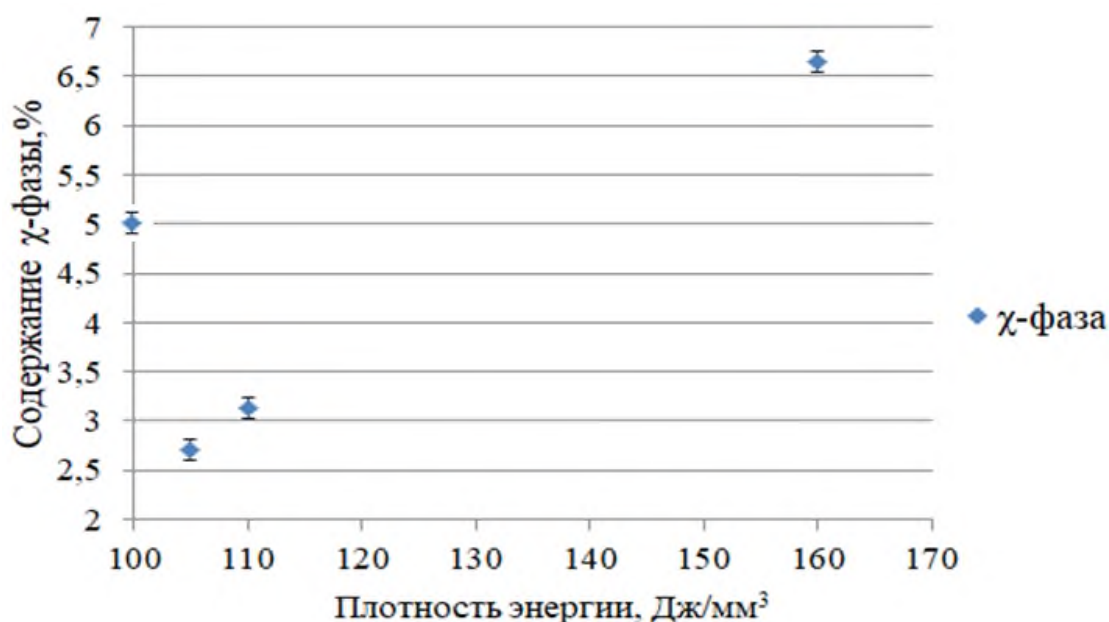


Рисунок 3.6 – Зависимость процентного содержания  $\chi$ -фазы от плотности энергии в сплаве 316L

При выращивании образцов методом СЛС, с параметрами: скорость сканирования 700 мм/с, мощность лазерного излучения 294 Вт, шаг штриховки – 80 мкм; толщина слоя – 50 мкм и плотность энергии – 105 Дж/мм<sup>3</sup> (т.е. при минимальном энерговложении), получено минимальное содержание  $\chi$ -фазы – 2,5%.

### 3.2 Исследование коррозионной стойкости стали 316L, полученной методом селективного лазерного сплавления

Ячеистая структура, формируемая при СЛС, характеризуется высокими показателями прочности и термической стабильностью, что, по мнению ряда исследователей, связано с закреплением сплетений дислокаций сегрегациями легирующих элементов.

Итак, отжиг при 1200 °С инициирует возникновение характерной для аустенитного сплава 316L структуры: возникают зерна полиэдрической формы с характерными для ГЦК кристаллов двойниками отжига, их средний диаметр составляет 50...150 мкм, при этом на большей площади шлифа сохраняются зерна вытянутой формы, унаследованные от 3D печати (рисунок 3.7).

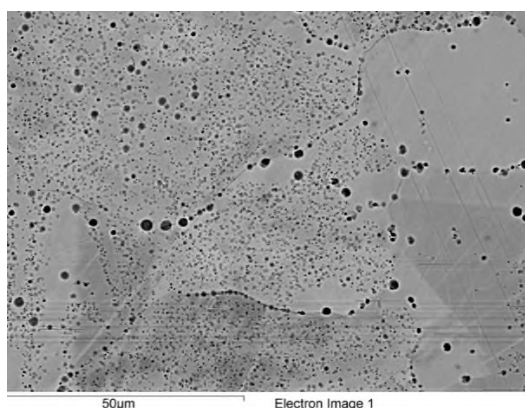


Рисунок 3.7 – Микроструктура стали 316L, полученной методом СЛС после термообработки (температура отжига - 1200 °С, продолжительность - 1 ч)

На рисунке 3.8 представлена микроструктура стали 316L, полученной методом СЛС, после коррозионных испытаний. Предварительный отжиг при температуре 1200 °С продолжительностью 1 час способствовал более равномерной коррозии образца по сравнению с образцом без предварительной термообработки. В обоих случаях поверхность стали после взаимодействия с расплавом KCl-NaCl обеднена по хрому: 10 мас. % - на поверхности, 17 мас. % - в глубине образца. Кроме того, в процессе выдержки в расплаве KCl-NaCl при 750 °С в образце появилось большое количество выделений второй фазы, обогащенной молибденом (до 14 мас. %). Они располагаются по границам и в теле аустенитных зерен. Имеют вытянутую округлую форму – по границам; игольчатую - в теле зерна.

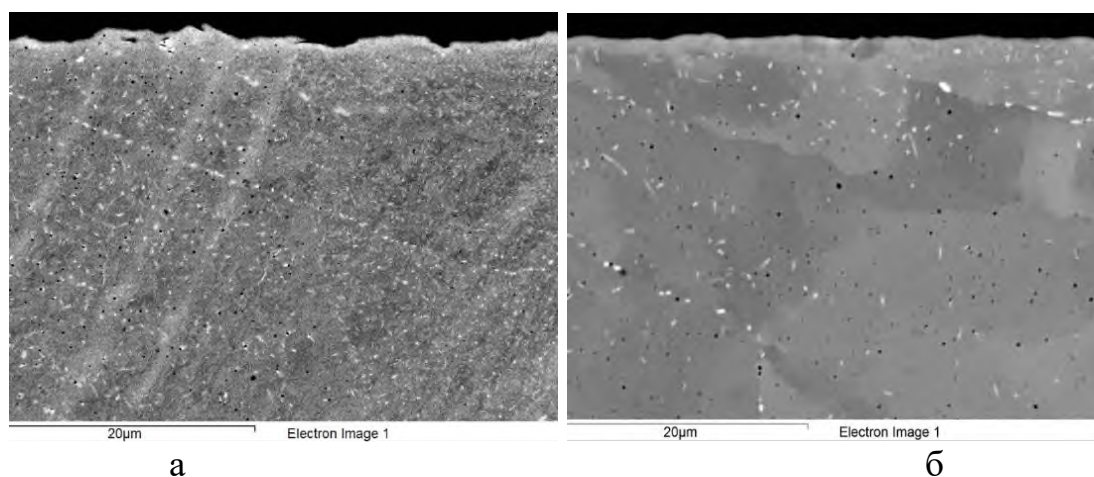


Рисунок 3.8 – Структура стали 316L, полученной методом СЛС, после коррозионных испытаний: а – без предварительной термообработки, б – после отжига (Температура отжига - 1200 °С, продолжительность - 1 ч)

Аналогичные результаты получены и для образцов стали, полученных по традиционной металлургической технологии. Однако, выделений второй фазы значительно меньше, чем в материале, полученном методом СЛС, что обусловлено сниженным количеством дефектов.

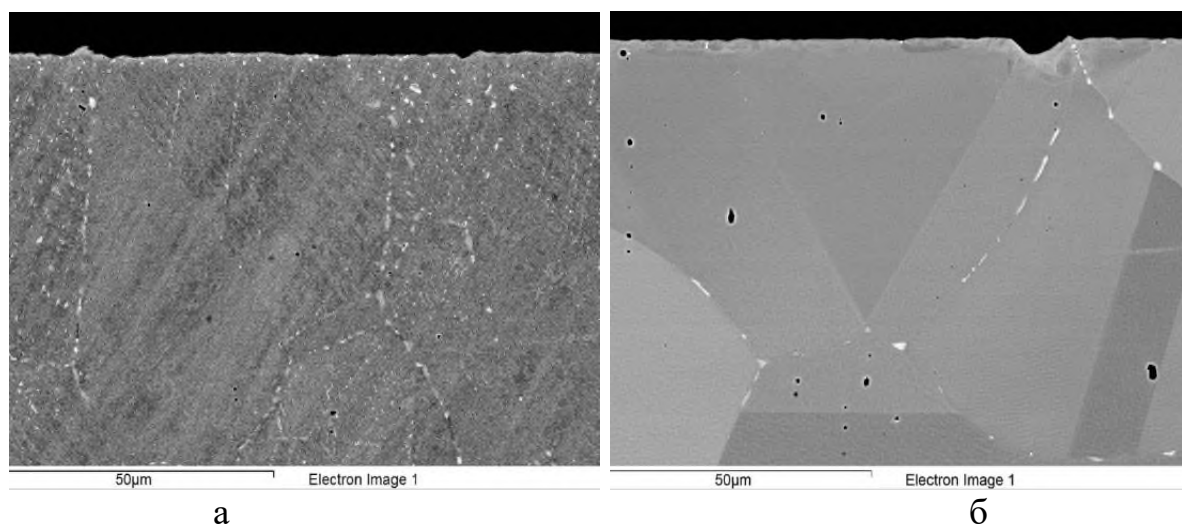


Рисунок 3.9 – Структура образцов стали 316L полученного по традиционной металлургической технологии после коррозионных испытаний: а – без предварительной термообработки, б – после отжига при 1200 °С, 1 ч

В таблице 3.1 приведены скорости коррозии стали 316L в расплаве KCl-NaCl при температуре 750 °С в течение 100 часов. Наименьшая скорость коррозии наблюдается в материале, полученном методом селективного лазерного плавления после предварительного отжига. Скорость коррозии, как правило, тем выше, чем выше степень дефектности сплава. При этом отжиг приводит к уменьшению количества дефектов, поэтому проведенная термообработка способствовала снижению скорости коррозии [129-131]. В свою очередь, разница в скоростях коррозии между сталью 316L, полученной по традиционной технологии и аналогичным сплавом, полученным с применением метода селективного лазерного плавления, обусловлена особенностями технологического процесса получения металлического сплава. Возможно, что метод селективного лазерного плавления позволяет получить сплав с более совершенным распределением химических элементов, что позволяет снизить коррозионный потенциал в расплавах хлоридов (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Скорость коррозии

Параметр	Сталь 316L, полученная традиционным способом	Сталь 316L, полученная методом СЛС
Скорость коррозии, мм/год	Без термообработки	
	0,029±0,002	0,020±0,001
	После отжига	
	0,023±0,002	0,016±0,002

Таким образом, использование метода СЛС при изготовлении стали 316L приводит к снижению скорости коррозии материала, что продлевает срок службы изделий из него на 20 %.



### 3.3 Управление текстурой путем варьирования параметров режима ЭЛС

Предотвратить локализацию коррозионных разрушений можно путем, во-первых, равномерного характера распределения интерметаллидных фаз: с зернограничного к однородному, во-вторых, оптимизировать зеренную структуру вплоть до перехода к псевдо-монокристаллической структуре.

На следующем этапе работы были исследованы сплавы Inconel 718, полученные методом электронно-лучевого сплавления по четырем различным режимам энергозатрат.

При стандартной схеме термообработки IN718 термическая обработка в растворе при  $1080^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч не приводила к значительному укрупнению зерен и перекристаллизации. Кроме того, для дальнейшего улучшения механических свойств могут быть добавлены последующие термические обработки для дисперсионного упрочнения при температуре около  $950^{\circ}\text{C}$  с целью образования  $\delta$ -фазы, и  $600\text{-}750^{\circ}\text{C}$  – для фаз  $\gamma'/\gamma''$ . Контролируемое выделение этих упрочняющих фаз значительно повышает предел текучести, прочность на ползучесть и усталостную прочность при высоких температурах, в некоторой степени за счет удлинения [132].

Процесс ЭЛС осуществляется в глубоком вакууме, что позволяет получить более чистый от примесей металл. Отсюда основное отличие образцов, полученных методом ЭЛС, которое заключается в отсутствии характерных для СЛС границ ванн расплава.

Микроструктуры для каждого из режимов практически аналогичны друг другу. На границах зёрен наблюдаются выделения  $\delta$ -фазы. Также для каждого режима в структуре присутствуют неметаллические включения в виде черных участков (рисунок 3.10).

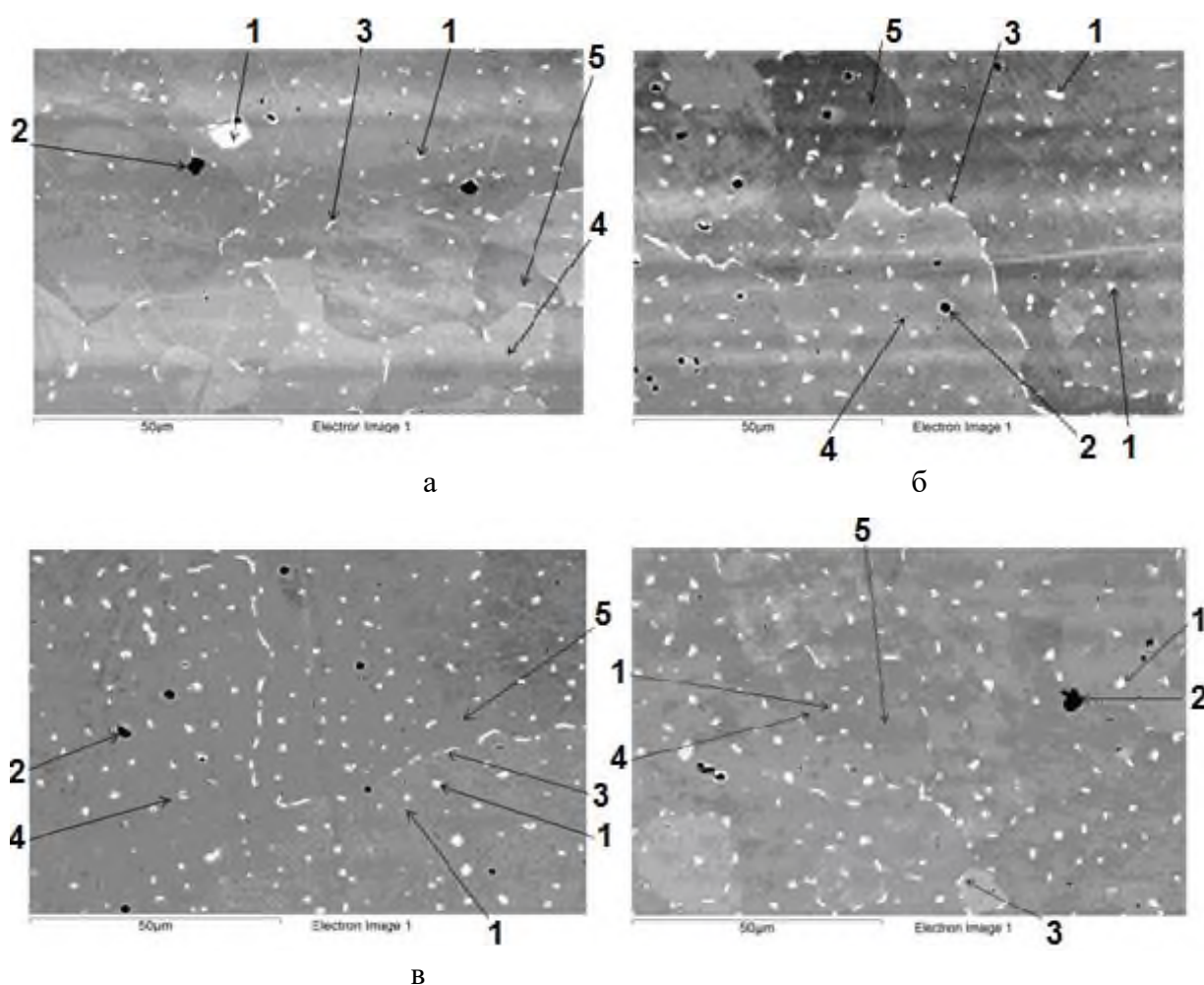


Рисунок 3.10 – Микроструктура сплава Inconel 718 (1 – интерметаллид; 2 – неметаллические включения; 3 –  $\delta$ -фаза; 4 – предположительно карбид; 5 – матрица): а – 1 режим ЭЛС; б – 2 режим ЭЛС; в – 3 режим ЭЛС; г – 4 режим ЭЛС

Отличия заключаются в морфологии и характере распределения выделений  $\delta$ -фазы. Методом ЭЛС в структуре сплава Inconel 718 получены аустенит и  $\delta$ -фаза, которая выделилась в виде трехмерной сетки, параметры которой определяются шагом штриховки и толщиной слоя наплавляемого металла. Места зарождения интерметаллидных фаз не связаны с границами аустенитных зерен, они определяются условиями кристаллизации: совпадают с границами ванн расплава. (которые не равны границам зерен).

Повышение энергозатрат от 0,4 до 1,0 Дж/мм (рисунок 3.11) приводит к формированию практически непрерывных скоплений  $\delta$ -фазы протяженностью 100 мкм и более в направлении построения.

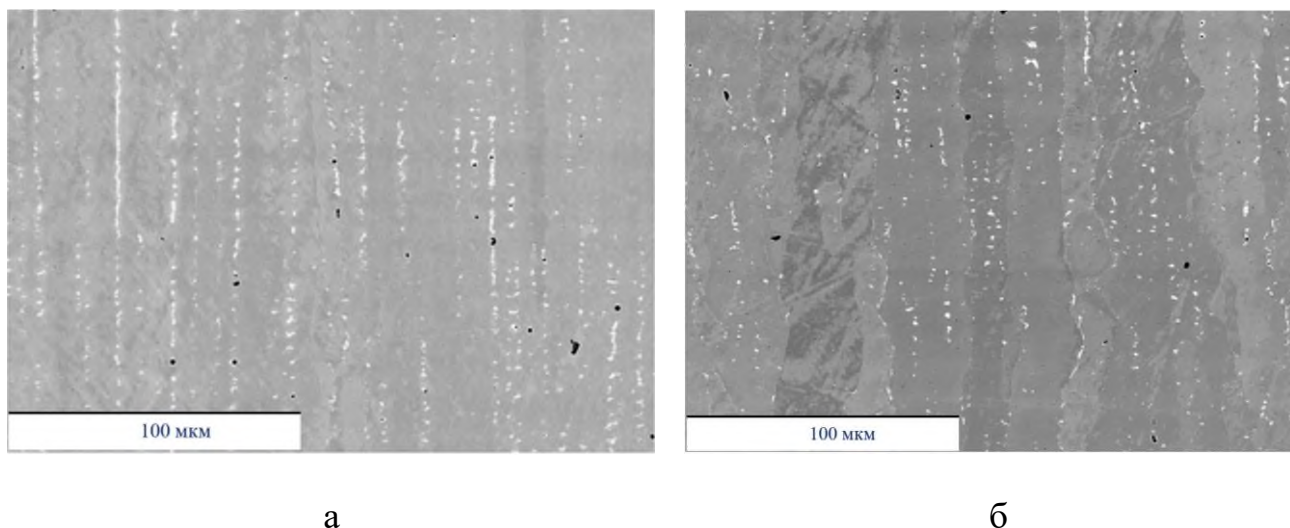


Рисунок 3.11 – Микроструктура сплава Inconel 718, полученного по разным режимам ЭЛС вдоль направления построения: а - режим 2 (энерговложение 0,4 Дж/мм); б –режим 3 (энерговложение 1,0 Дж/мм)

На рисунке 3.12 представлена рентгенофазовая диаграмма сплава Inconel 718, напечатанного по 4 режиму ЭЛС. Наиболее интенсивными являются рефлексы  $\gamma$ -Ni, а самыми слабыми –  $\delta$ -фаза. Следовательно, в исследуемом образце Inconel 718 доминирует содержание  $\gamma$ -фазы, содержание  $\delta$ -фазы и  $\gamma''$ -фазы. Наиболее интенсивным является рефлекс  $\{200\}$   $\gamma$ -фазы. Экстремальность пика связана с ярко выраженной текстурой материала вдоль направления выращивания образца.

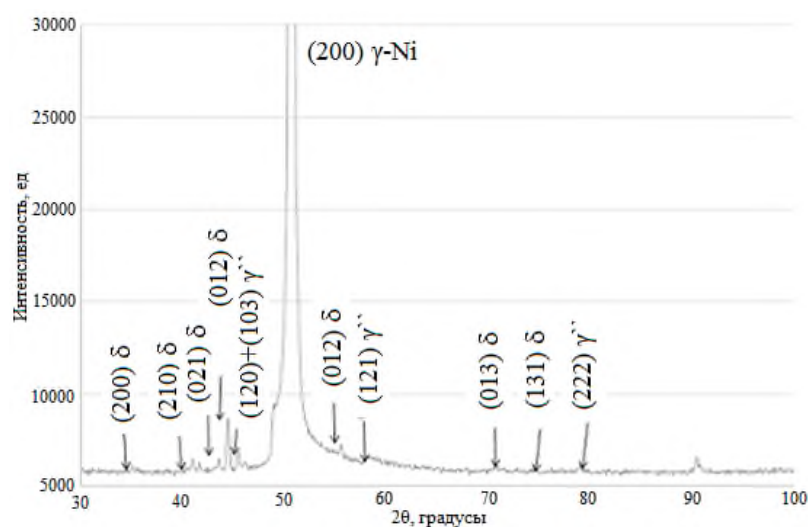


Рисунок 3.12 – Рентгенофазовая диаграмма сплава Inconel 718, режим 4

Опираясь на данные EBSD-карт видно, что предпочтительным направлением роста кристаллов является направление  $\langle 001 \rangle$  (рисунок 3.13). Вызвано это тем, что высокоэнергетический электронный пучок в процессе построения образцов создаёт большой температурный градиент и теплота выходит из детали за счёт проводимости через сборную плиту в направлении изготовления. Таким образом, в микроструктуре преобладают столбчатые зёрна, выровненные по направлению построения. Скопления мелких полигональных зерен различной ориентации, расположенные вокруг дефектов типа: пор, несплошностей, непроплавов, связаны с особенностями стратегии сканирования при 3D-печати.

Сравнивая изображения SEM и карты EBSD можно видеть, что направление удлинения ячейки почти совпадает с кристаллографическим направлением  $\langle 100 \rangle$ .

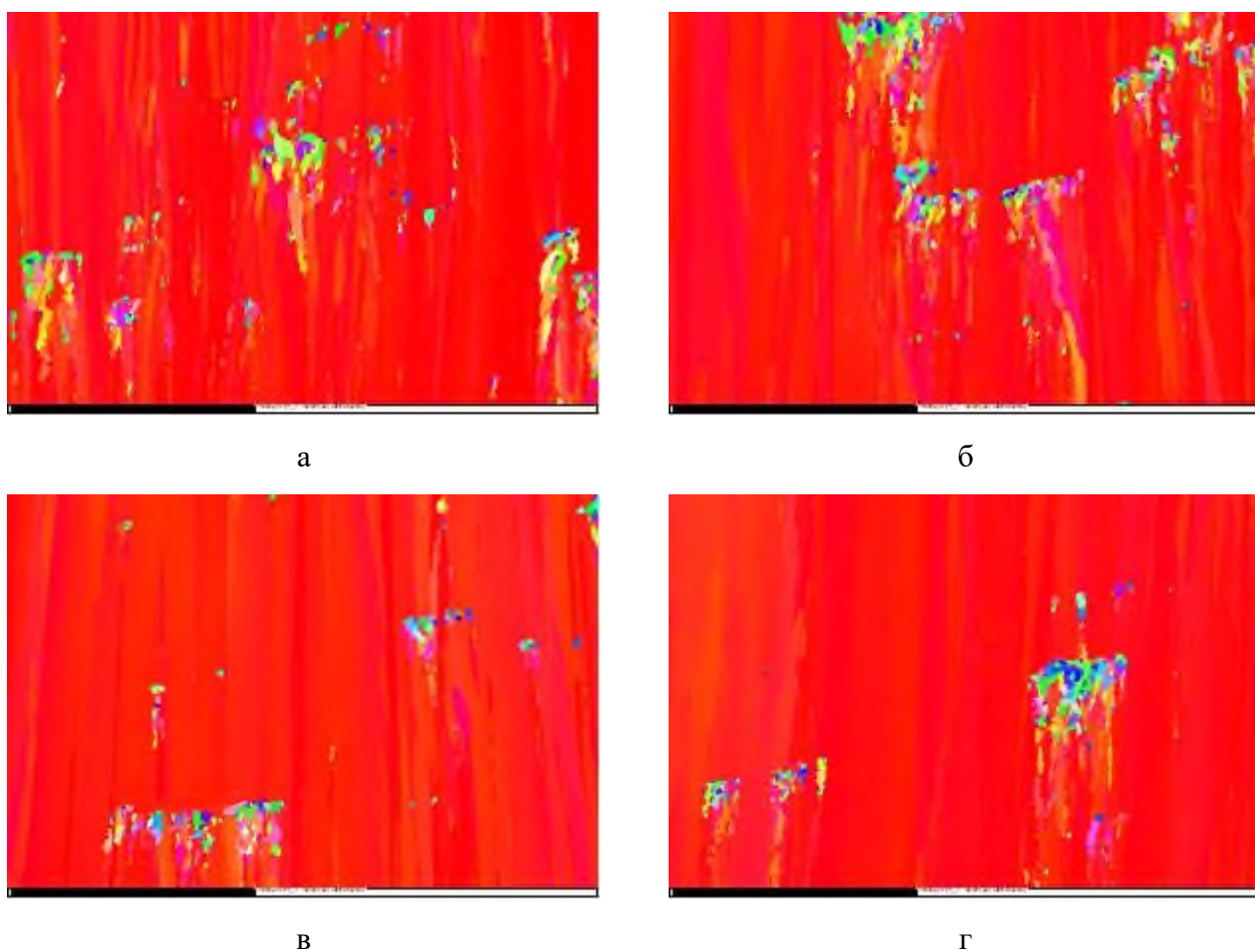
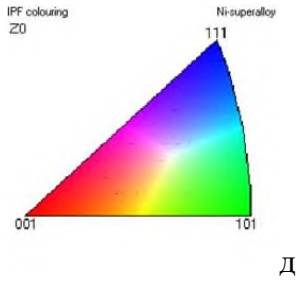


Рисунок 3.13 – EBSD-карты сплава Inconel 718, полученного по различным режимам ЭЛС, в исходном состоянии вдоль направления выращивания: а – режим 1; б – режим 2; в – режим 3; г – режим 4; д – цветовой ключ



Д

Рисунок 3.13 – Продолжение

В соответствии с рисунком 3.14, анализ прямых полюсных фигур по данным EBSD-карт позволил установить, что в образцах сплава Inconel 718, полученных методом ЭЛС ярко выражена текстура.

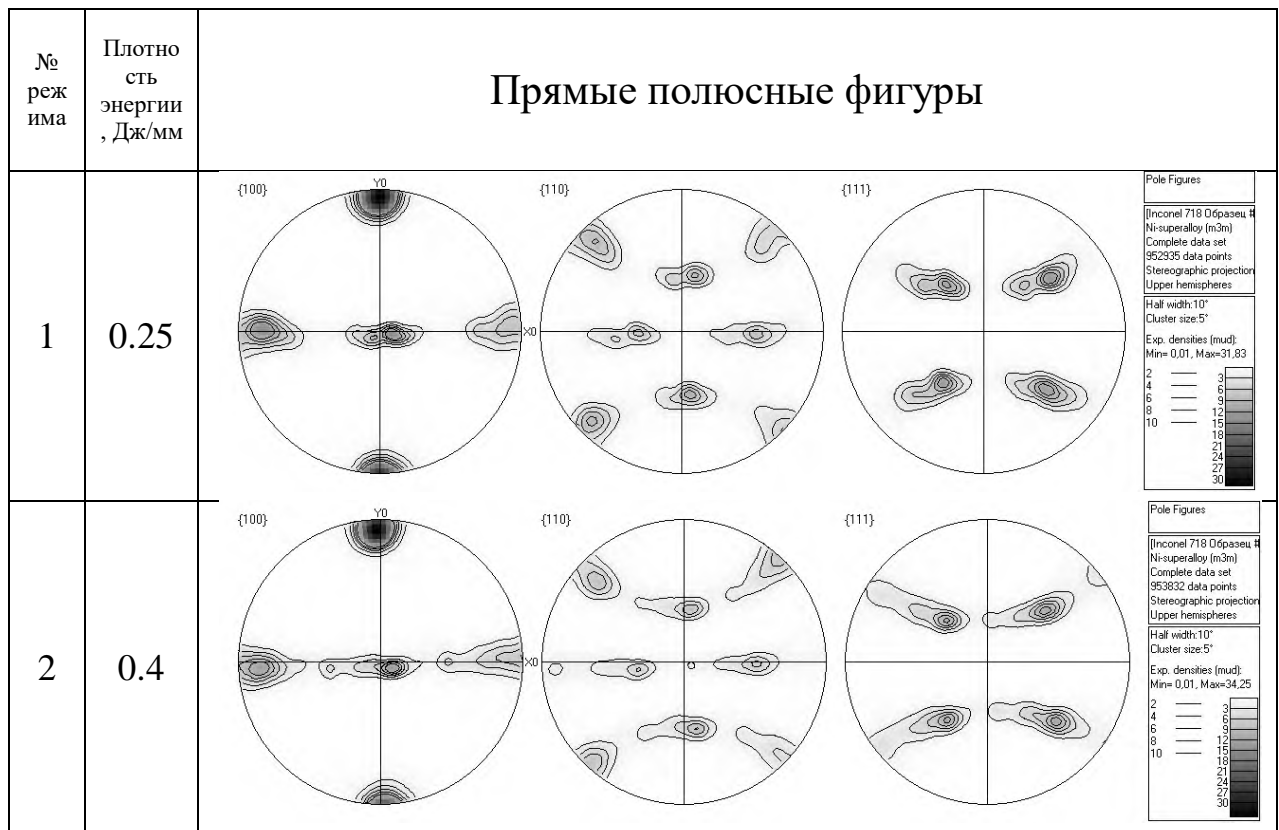


Рисунок 3.14 – Прямые полюсные фигуры образцов, полученных по 4 разным режимам ЭЛС: а – 1; б – 2; в – 3; г – 4 режим ЭЛС

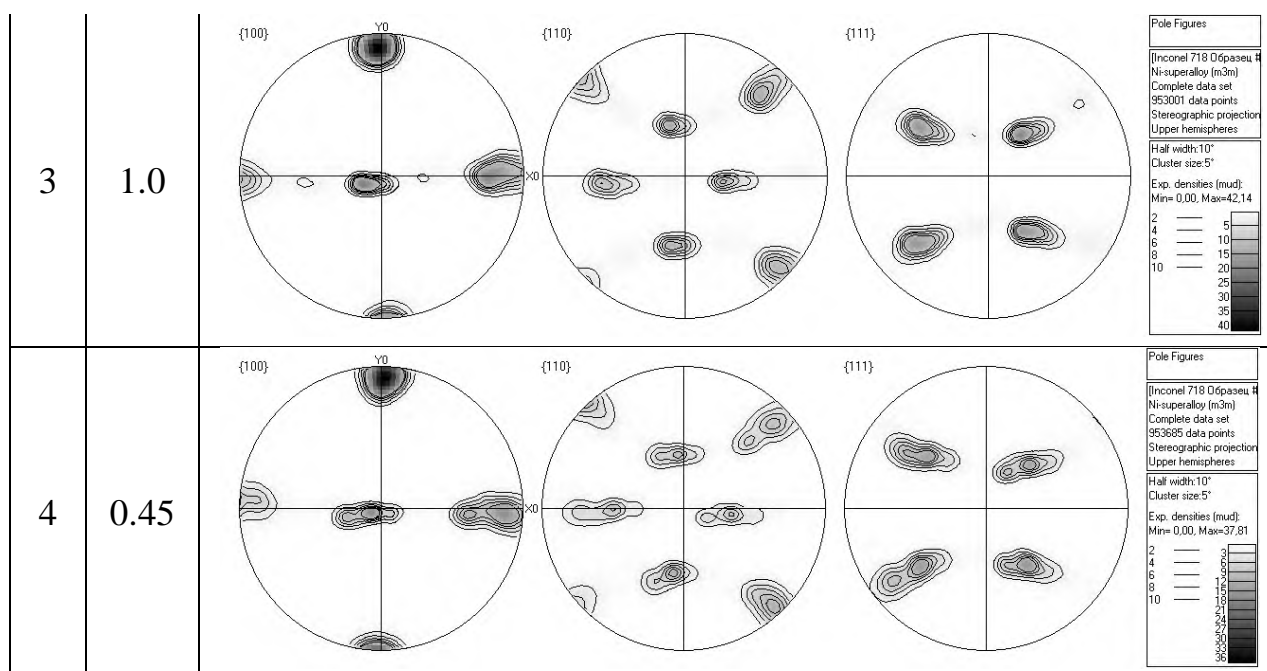


Рисунок 3.14 – Продолжение

Установлено, что при электронно-лучевом сплавлении формируется текстура кристаллизации с преимущественной ориентировкой типа  $\{100\} \langle 001 \rangle$  по отношению к направлению выращивания. Полусная плотность коррелирует с величиной энергозложения при процессе электронно-лучевого спекания материала Inconel 718.

Управлять рассеянием текстуры можно с помощью изменения величины энергозложения. Установлены параметры аддитивного процесса, которые позволяют увеличить остроту текстуры на треть (рисунок 3.15). Самой острой текстурой обладает образец, выращенный по режиму ЭЛС, с параметрами: ток пучка 10 мА, скорость сканирования 600 мм/с, напряжение 60 кВ, толщина слоя 50 мкм, плотность энергии 1.0 Дж/мм, и составляет 42 отн.ед.

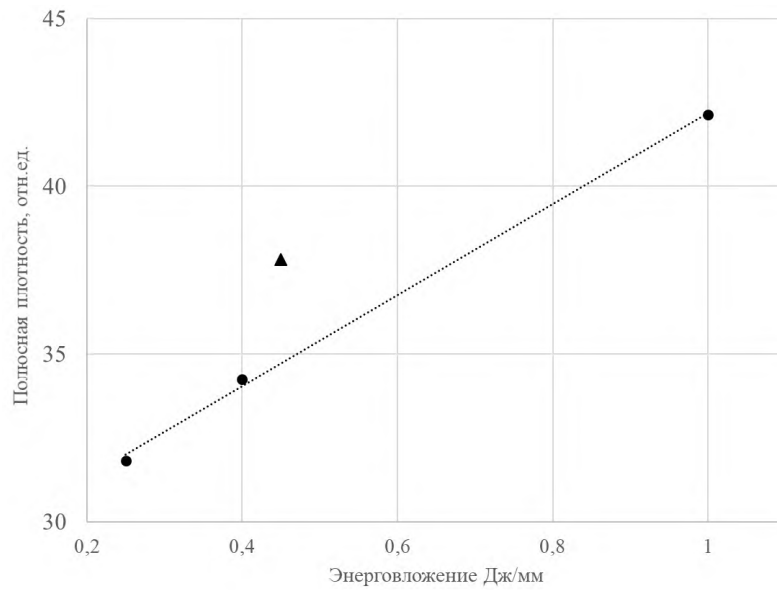


Рисунок 3.15 – Зависимость полюсной плотности от энерговложения режима ЭЛС: ● – ток пучка 10 мА; ▲ – ток пучка 18 мА

Локальный химический анализ перемычек между ямками на поверхности излома показал, что на них сохранились частицы  $\delta$ -фазы (рисунок 3.16, таблица 3.2). На дне ямок, как и предполагалось, лежат частицы интерметаллидов.

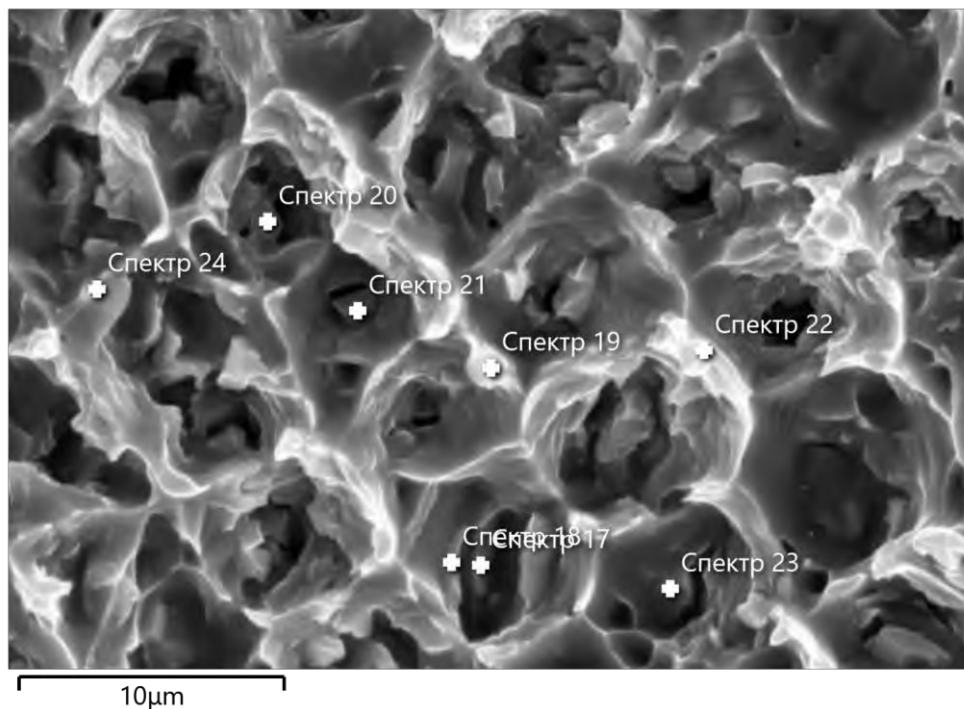


Рисунок 3.16 – Поверхность разрушения образца Inconel 718 состояние as-build (режим 3)

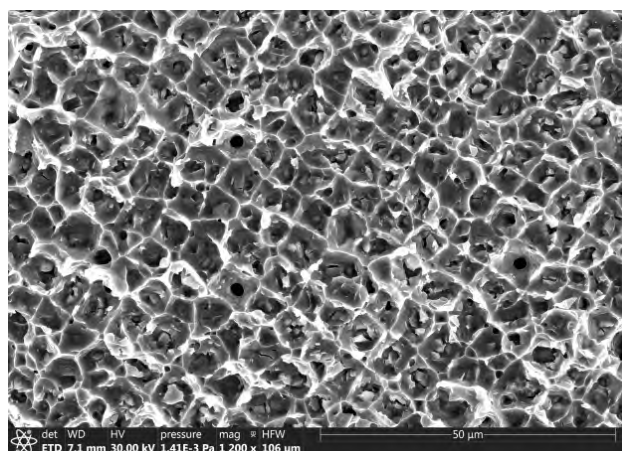
Таблица 3.2 – МРСА локальных участков поверхности разрушения сплава Inconel 718 от режимов ЭЛС

Метка спектра	Спектр 17	Спектр 18	Спектр 19	Спектр 20	Спектр 21	Спектр 22	Спектр 23	Спектр 24
Al	0,00	0,0	1,0	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0
Si	0,00	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0
Ti	1,00	1,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Cr	20,00	14,0	19,0	20,5	19,5	20,5	17,5	20,5
Mn	0,50	0,5	-	0,5	-	-	-	-
Fe	19,00	14,5	18,0	20,0	19,0	20,0	17,0	20,0
Ni	56,50	64,0	53,0	56,5	55,0	57,0	47,0	55,0
Nb	2,50	4,5	4,5	1,0	3,0	1,0	10,5	2,5
Mo	0,50	1,0	3,0	0,5	2,0	0,5	5,5	1,0

На фрактограммах (рисунок 3.17) выращенных образцов наблюдается, что излом хрупковязкий. Видна ячеистая структура поверхности излома, характерная для пластичных материалов. Примечательно, что ямки имеют практически прямоугольную геометрическую форму. Установлено, что разрушение образцов определяется не слоями сканирования, а слоями (строчками) выделившихся интерметаллидов -  $\delta$ -фазы. Ямки после термической обработки стали мельче (рисунок 3.18) – уплощились, на дне ямок в явном виде уже не наблюдаются частицы интерметаллидов, как на образцах без термической обработки. Характер разрушения стремится к чашечному излому.



а



б



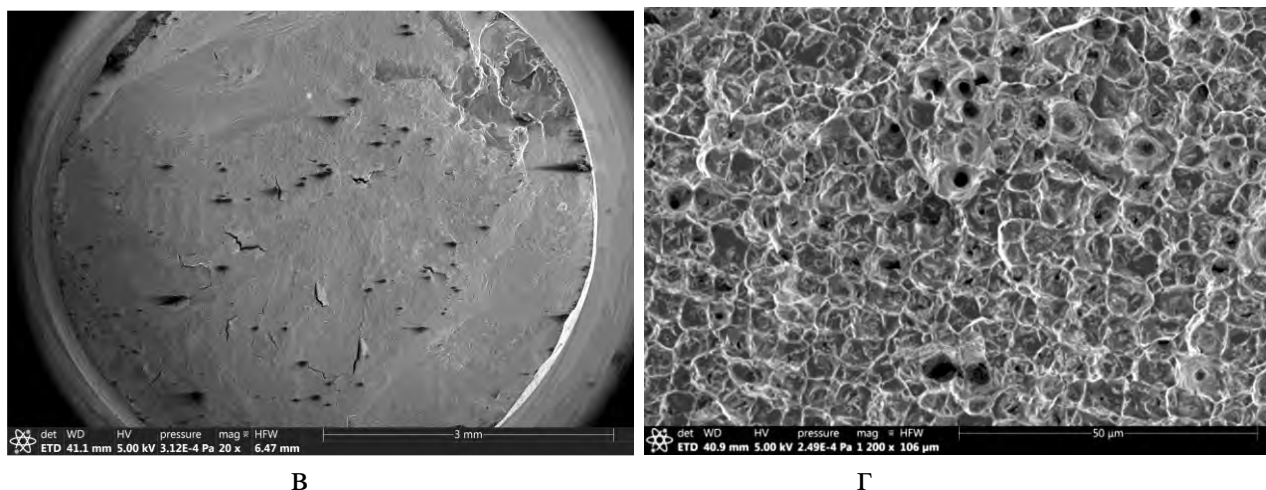


Рисунок 3.17 – Поверхности излома образцов Inconel 718: а, б – состояние as-build режим 3; в, г – после термообработки, режим 3

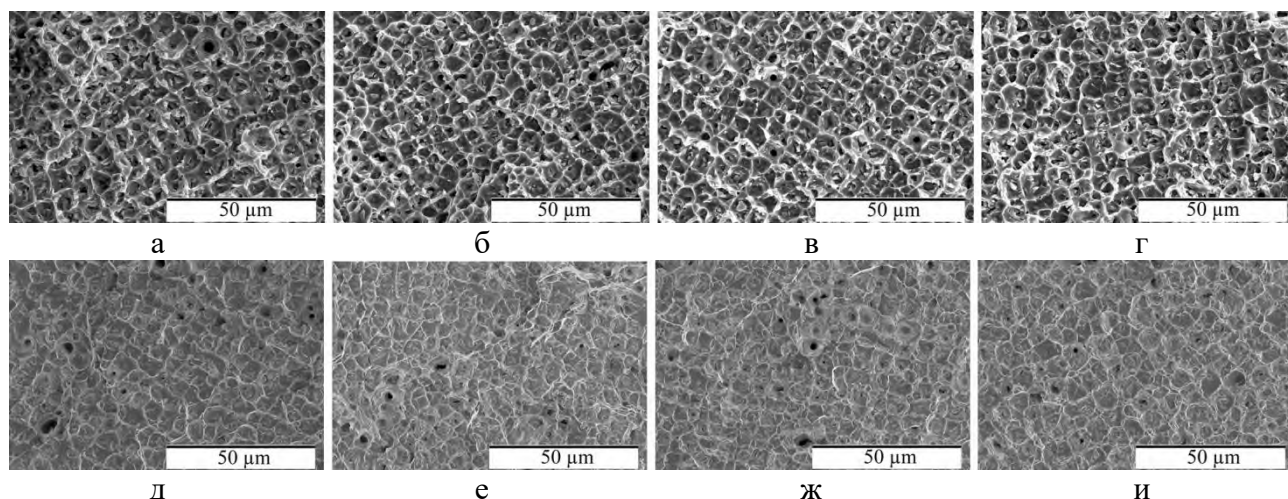


Рисунок 3.18 – РЭМ-изображения ямок в изломах образцов сплава Inconel 718, изготовленных по различным режимам ЭЛС, в исходном состоянии и после термической обработки:

а – 1 режим, ИС; б – 2 режим, ИС; в – 3 режим, ИС; г – 4 режим, ИС; д – 1 режим, ТО; е – 2 режим, ТО; ж – 3 режим, ТО; и – 4 режим, ТО

На макроуровне видно, что основной причиной разрушения образцов являются области непроплавленных частиц порошка (рисунок 3.17 а, в). Такие дефекты отвечают за зарождение трещин. На микроуровне разрушение материала можно охарактеризовать как вязкой излом, о чём свидетельствует ямочный рельеф на фрактограммах испытанных образцов. Представленные на рисунке 3.22 поверхности

излома характеризуются наличием глубоких ямок малых размеров, в которых видны включения, являющиеся центрами зарождения ямок. Форма ямок для образцов в состоянии заготовки АП близка к квадратной. Средние расстояния между центрами ямок для различных режимов соизмеримы со средними расстояниями между частицами. Это обусловлено тем, что инициаторами разрушения являются интерметаллидные частицы  $\delta$ -фазы. Ямки на фрактограммах образцов после термической обработки имеют более округлую форму. На дне ямок отсутствуют частицы интерметаллидов. При варьировании одного параметра 3D-печати (скорости сканирования или силы тока электронного луча) повышение плотности энергии от 0.25 до 1.0 Дж/мм приводит к уменьшению среднего размера ямок (рисунок 3.19) от 33 до 25 мкм<sup>2</sup>.

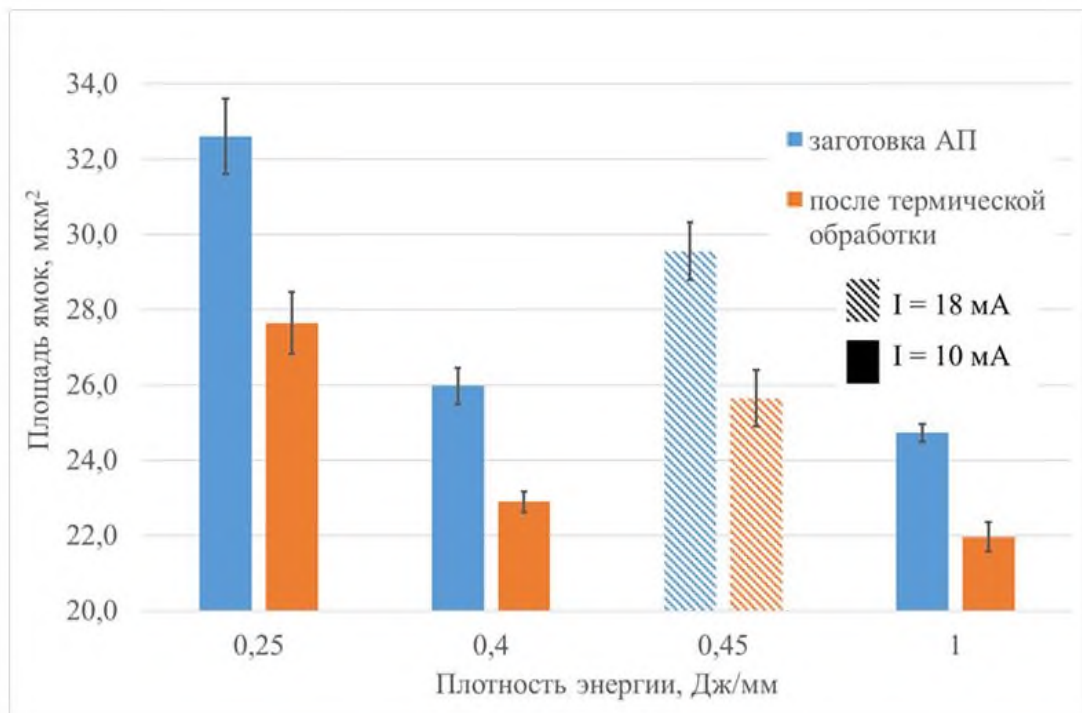


Рисунок 3.19 – Зависимость площади ямок на поверхности разрушения от плотности энергии

При этом изменение скорости сканирования электронного луча оказывает более сильное влияние по сравнению с изменением силы тока. Увеличение силы тока электронного луча от 10 до 18 мА при скорости сканирования 2400 мм/с изменяет

плотность энергии от 0,25 до 0,45 Дж/мм. В этом случае площадь ямок уменьшилась от 33 до 29 мкм<sup>2</sup>. Снижение скорости сканирования от 2400 до 1500 мм/с при силе тока электронного луча 10 мА изменяет плотность энергии от 0,25 до 0,45 Дж/мм. В этом случае площадь ямок уменьшилась от 33 до 25 мкм<sup>2</sup>. Упрочняющая термообработка приводит к измельчанию ямок, причём характер зависимости между режимами 3D-печати сохраняется.

Перспективы дальнейшей исследований по этой теме связаны с разработкой конкретных режимов аддитивного производства, обеспечивающих максимальную устойчивость твердого раствора к выделению вторых фаз, тем самым формируя при аддитивном производстве оптимальные сочетания коррозионной стойкости, механических свойств и эксплуатационных характеристик сплавов путем, в том числе, управления текстурой.

### 3.4 Выводы по главе

1. Обнаружена корреляция доли  $\chi$ -фазы в отожженной (при температуре 700 °С в течение 100 часов) стали 316L, полученной аддитивным методом, и плотности энергии СЛС. Параметры режима, позволяющего получить минимальное содержание  $\chi$ -фазы – 2,5%: скорость сканирования 700 мм/с, мощность лазерного излучения 294 Вт, шаг штриховки – 80 мкм; толщина слоя – 50 мкм и плотность энергии – 105 Дж/мм<sup>3</sup>.
2. Характер коррозионного разрушения стали 316L в ходе выдержки в эквимолярной смеси KCl-NaCl при температуре 750 °С – сплошной и равномерный. Скорость коррозии у образцов из сплава 316L, полученных методом СЛС ниже, чем у аналогичных сплавов, полученных традиционным способом, и составляет у образцов, полученных методом СЛС, с последующей термообработкой 0,016±0,002 мм/год, а сталь, полученная традиционным способом, обладает скоростью коррозии 0,029±0,002 мм/год.
3. В процессе ЭЛС в сплаве Inconel 718 формируется текстура кристаллизации с преимущественной ориентировкой типа {100} <001>. Повысить остроту текстуры можно, увеличивая энергозатраты: 1) при

одинаковом токе пучка уменьшая скорость сканирования; 2) при одинаковом энергозатрате повышая ток пучка и скорость сканирования. Самая совершенная текстура (с относительной интенсивностью 42) получена в образце, выращенном по режиму ЭЛС, с параметрами: ток пучка 10 мА, скорость сканирования 600 мм/с, напряжение 60 кВ, толщина слоя 50 мкм, плотность энергии 1.0 Дж/мм. Выявленные зависимости могут быть использованы для повышения коррозионной стойкости за счет создания псевдомонокристаллической структуры.

4. Поверхность излома сплава Inconel 718, полученного методом ЭЛС, имеет ямочную структуру, характерную для пластичных материалов. Установлено, что траектория распространения магистральной трещины в образцах контролируется планарными скоплениями интерметаллидов –  $\delta$ -фазы, вызванными технологическими особенностями процесса ЭЛС: послойным выращиванием и стратегией сканирования. Примечательно, что ямки имеют геометрическую форму, близкую к пирамидальной. При увеличении плотности энергии, воздействующей на слой порошка в процессе электронно-лучевого спекания, от 0,25 до 1,0 Дж/мм площадь проекции ямок на плоскость съемки уменьшается от 33 до 25 мкм<sup>2</sup>.

## ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И РЕЖИМОВ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni-Cr-Mo

### 4.1 Прогнозирование фазового состава сплавов системы Ni-Cr-Mo

Современная химическая промышленность, атомная энергетика и аэрокосмическая промышленность повышает спрос на конструкционные материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками, устойчивые к высоким температурам. Это связано с постепенным ужесточением условий эксплуатации ответственных агрегатов, трубопроводов и т.п. с внедрением новых технологий. Например, в жидкосолевых реакторах нового поколения предлагается использовать в качестве соли-носителя более агрессивный состав FLiNaK по сравнению с FLiBe. В этом случае температура топливной композиции составит 450...700 °С. Для таких условий перспективным являются никель-хром-молибденовые коррозионностойкие сплавы. Одной из проблем при эксплуатации подобных сплавов является их склонность к выделению вторых фаз, которые приводят к изменению комплекса свойств сплава, в том числе прочности, пластичности и коррозионной стойкости. Как правило, при этом увеличивается склонность к межкристаллитной коррозии. Поэтому целью разработки новых сплавов или совершенствования существующих является обеспечение возможности управления процессами выделения вторых фаз в сплавах системы Ni-Cr-Mo [133].

Прогнозирование фазового состава сложнолегированных сплавов наиболее часто осуществляется с помощью трех методик, основанных на: расчете концентрации валентных электронов, на расчете энергии дефекта упаковки, термодинамических расчетах фазовых равновесий - CALPHAD.

Первый из указанных подходов лег в основу широко распространенного расчетного метода Факомп и разработанного учеными ФГУП «ВИАМ» способа расчета дисбаланса легирования, успешно применяемого при разработке

жаропрочных никелевых сплавов [134]. Предполагается, что неустойчивость фазового состояния никелевого сплава при неоптимальном легировании вызвана дестабилизацией его матрицы, присутствием избыточного количества элементов с ОЦК-структурой, таких как Cr, Fe, Mo, W, Ta, Nb. Правила выбора химического состава многокомпонентных никелевых сплавов со стабильным фазовым составом основаны на стремлении системы поддержать предельную совместную растворимость элементов в ГЦК-решетке никеля в соответствии с линейной зависимостью между средней атомной массой ( $A_0$ ) и концентрацией валентных электронов ( $E_0$ ) металлических компонентов аустенитной матрицы (sp-электроны Al и ds-электроны переходных элементов). Эта зависимость представлена уравнением (4.1).

$$\bar{E}_0 = 0,036 \bar{A}_0 + 6,28, \quad (4.1)$$

Для реального сплава несбалансированного химического состава это уравнение имеет вид:

$$\bar{E}_c = 0,036 \bar{A}_c + (6,28 \pm \Delta E), \quad (4.2)$$

где  $E_c$  – концентрация валентных электронов элементов реального сплава,  $A_c$  – средней атомной массой элементов реального сплава,  $\Delta E$  – показатель дисбаланса легирования.

Уравнение баланса легирования жаропрочных никелевых сплавов:

$$\Delta E = (\sum (E_i * c_i) - (0,036 * \sum (A_i * c_i) + 6,28)), \quad (4.3)$$

где  $\Delta E$  – показатель дисбаланса легирования;  $A_i$  и  $E_i$  – соответственно атомная масса и количество sd-электронов  $i$ -го компонента;  $C_i$  – атомная доля компонента. Коридор допустимых отклонений  $\Delta E = \pm 0,02$  учитывает погрешности химического анализа сплава. Значительное отклонение  $\Delta E$  от нулевого значения свидетельствует о метастабильном состоянии системы и возможных фазовых

превращениях. В сплавах с отрицательным значением параметра  $\Delta E \leq -0,04$  велика вероятность образования гетеротипных соединений, например, карбида  $M_6C$  или ТПУ-фаз типа  $\mu$  или  $\sigma$ . В сплавах с положительным значением параметра  $\Delta E$  возможно образование гомеотипных соединений на основе  $Ni_3Ti$  ( $\gamma'$ ),  $Ni_3Nb$  ( $\gamma''$ ), а также различных кластерных образований с участием углерода и карбидообразующих элементов и карбидов [134].

Ниже приведены исследования устойчивости фазового состояния с учетом марочного химического состава (см. табл. 4.1).

Таблица 4.1 – Показатели для уравнения баланса легирования жаропрочных никелевых сплавов

$\Sigma (E_i * c_i)$	<b>XH62M</b>	<b>Hastelloy G35</b>	<b>Hastelloy C4</b>
max	8,43	8,15	8,81
min	8,64	8,33	8,70
$\Sigma (A_i * c_i)$	<b>XH62M</b>	<b>G35</b>	<b>C4</b>
max	59,98	57,22	60,61
min	59,75	58,04	61,34

Расчеты показали, что все исследуемые сплавы метастабильны (см. табл. 4.2).

Таблица 4.2 - Показатели дисбаланса легирования жаропрочных никелевых сплавов

<u>dE</u>	<b>XH62M</b>	<b>Hastelloy G35</b>	<b>Hastelloy C4</b>
max	-0,01	-0,19	0,35
min	0,21	-0,04	0,21

Промышленные сплавы Hastelloy G35 и Hastelloy C4 склонны к протеканию фазовых превращений с образованием гетеротипных соединений типа ТПУ-фаз:  $\sigma$ ,  $\mu$ ; фазы Лавеса и пр. Сплавы Inconel 718, 316L – демонстрируют более значительные отклонения показателя дисбаланса легирования от 0, и соответственно, более склонны к появлению в структуре избыточных

интерметаллидных фаз. Метастабильное состояние ухудшает служебные характеристики готовых изделий и приводит к сокращению ресурса. Сплав ХН62М со значениями дисбаланса легирования -0,01 и 0,2 попадает в коридор минимально допустимых значений, особенно по нижней границе легирования, что позволяет сделать предположение о его наибольшей фазовой стабильности среди исследуемых сплавов.

Необходимо отметить, что разработанная специалистами «ВИАМ» эмпирическая методика расчета дисбаланса легирования была предназначена конкретно для никелевых жаропрочных сплавов. В настоящем исследовании предпринята попытка распространить её на высокотемпературные (700 °С) коррозионностойкие никелевые сплавы. Таким образом, полученные результаты требуют дополнительной проверки другими методами.

Оценка склонности к выделению упорядоченных фаз и на кинетику структурно-фазовых превращений может базироваться на сравнении величин энергии дефекта упаковки (далее – ЭДУ). Чем ниже ЭДУ, тем стабильнее  $\gamma$ -твердый раствор.

Известно, что ЭДУ является одним из определяющих факторов формирования субструктуры в металлах с ГЦК решеткой. Можно ожидать, что при одном и том же типе субструктуры ее термическая стабильность будет также зависеть от ЭДУ металла. Установлено, что существует явная связь между высокой плотностью дефектов упаковки и вторичными дисперсными фазами в материале.

В общем случае дефекты упаковки можно рассматривать как своего рода шаблон или штамп, определяющий морфологию выделений, однако рост дисперсных частиц в плоскости дефектов упаковки и выход их из этой плоскости может определяться термически активируемой диффузией атомов [135, 136].

Одним из основных факторов, определяющих величину ЭДУ аустенита, является средняя концентрация легирующих элементов в твердом растворе. Результаты исследований нержавеющей сталей показывают, что при постоянном содержании хрома в аустените увеличение концентрации в нем никеля, стабилизирующего ГЦК-решетку, приводит к возрастанию ЭДУ аустенита [135].



Наиболее часто упоминаемые в литературе значения энергии дефекта упаковки чистых металлов, полученные авторами с применением разных методик, имеют довольно большой разброс. Из-за методических и экспериментальных затруднений, измеренные энергии дефектов упаковки жаропрочных сплавов на основе никеля используются только для качественного сравнения. Кроме того, ЭДУ чувствительна к наличию микросегрегаций, в том числе, зернограничных.

К настоящему времени установлено, что элементы, стабилизирующие фазу с ГЦК–решеткой, снижают склонность материала к образованию дефектов упаковки (рост ЭДУ). Напротив, элементы, сужающие область существования фазы с ГЦК–структурой повышают склонность материала к образованию дефектов упаковки (снижение ЭДУ). Примером воздействия по первому типу может служить Ni в  $\gamma$  – железе, а по второму – хром в аустенитных сталях, имеющих при больших содержаниях хрома чрезвычайно низкую ЭДУ. В общем случае показано, что растворение любой примеси (отличающейся от растворителя по числу электронов на атом) в любом чистом металле понижает ЭДУ [135].

Согласно модели, предложенной Шангом и др. [137] уменьшение дефекта упаковки ГЦК Ni из-за добавления легирующих элементов в многокомпонентный сплав, происходит следующим образом (относительная энергия дефекта упаковки) (см. 4.4):

$$\Delta \text{ЭДУ}_{\text{SF}} \% = 1,66 (\text{at.}\% \text{ Cr}) + 1,72 (\text{at.}\% \text{ Al}) + 8,0 (\% \text{ Ti}) + 1,66 (\text{at.}\% \text{ Mo}) + + 50 (\text{at.}\% \text{ W}) + 0,96 (\text{at.}\% \text{ Co}) \quad (4.4)$$

В соответствии с уравнением (4.4) выполнен расчет показателей уменьшения ЭДУ в исследуемых сплавах (см. табл. 4.3)

Таблица 4.3 - Показатели уменьшения энергии дефекта упаковки

$\Delta \text{ЭДУ}_{\text{SF}}$	XH62M	Hastelloy G35	Hastelloy C4
max	63	70	51
min	57	69	55

Учитывая, что энергия дефекта упаковки чистого Ni = 125 мДж/м<sup>2</sup> [135], рассчитаны ЭДУ для исследуемых сплавов (см.табл. 4.4)

Таблица 4.4 - Расчетная энергия дефекта упаковки по методу Шанга

ЭДУ <sub>SF</sub>	ХН62М	Hastelloy G35	Hastelloy C4
Максимум	47	38	62
Минимум	54	39	56
Среднее	51	38	59

Расчетное значение ЭДУ минимально у сплава G35, у сплава ХН62М значение ЭДУ выше на 20%, у С4 на 50%. Таким образом, по критерию минимизации ЭДУ наибольшую устойчивость из группы коррозионностойких сплавов имеет G35, наименьшую - С4 а сплав ХН62М занимает промежуточное положение.

Термодинамическая нестабильность  $\gamma$ -твердого раствора (ГЦК) на основе никеля является причиной образования вторичных фаз, включая  $\sigma$ -фазу. В настоящей работе термодинамическое моделирование фазового состава, основанное на методологии CALPHAD, проводилось с использованием программного продукта Thermo-Calc v. 2022a (Thermo-Calc Software AB) и базы данных для никелевых сплавов TCS Ni-based Superalloys Database – TCNI v. 10.0. Для анализа устойчивости аустенита промышленного сплава С4 были использованы результаты расчетов, доступные в литературе. Необходимо отметить, что ПО Thermo-Calc позволяет оператору предварительно выбрать номенклатуру фаз для расчета, что требует априорных знаний о фазовом составе сплавов исследуемого типа.

Иллюстрацией этого обстоятельства является наличие в литературе многочисленных расчетных диаграмм, для одного и того же состава (марки сплава), с принципиально различным набором фаз. Так, для сплава Hastelloy C4 в работе [65] модельный фазовый состав сплава Hastelloy C4 представлен  $\gamma$ -матрицей, максимальная температура существования интерметаллидной Р-фазы порядка

800°C, силицид присутствует при температуре до 1100 °С, в то время как в статье [8] интерметаллид представлен  $\sigma$ -фазой, и максимальная температура его существования составляет 930 °С, а также до температур 1000 °С возможно присутствие карбида типа  $M_6C$ ; температура ликвидус в первом случае 1400°C, а во втором 1350 °С. В работе [65] предсказано существование упорядоченной фазы  $\sigma P_6$  при температуре ниже 450°C, содержание которой достигает 30% при 300 °С, тогда как в работе [138] – аналогичных фаз нет. Карбиды типа  $M_{23}C_6$  присутствуют на обеих диаграммах (рис. 4.1).

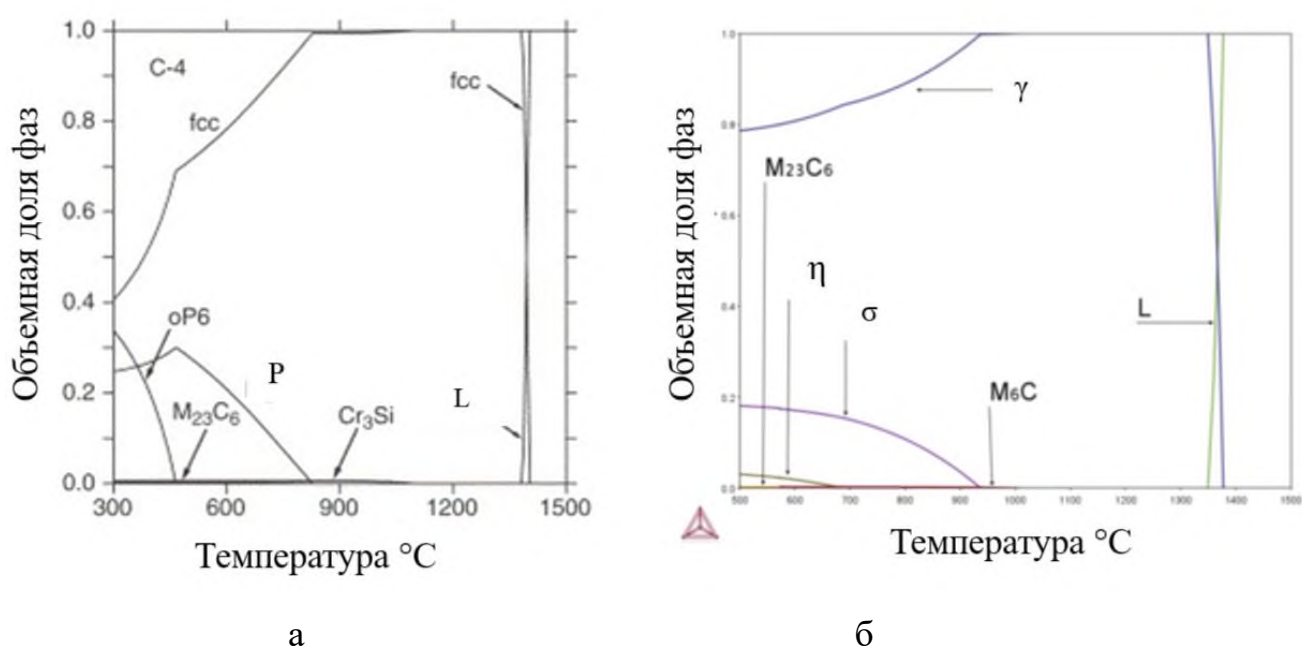


Рисунок 4.1 – Фазовый состав сплава Hastelloy C4: а – полученный методом CALPHAD [Турчи 2006 г]; б – полученный методом CALPHAD с использованием программы Thermo-Calc 2019a с базой данных TCNI9 [138]

По такой же методике был смоделирован фазовый состав сплава ХН62М. Матрица - аустенит. ТПУ-фазы представляют собой Р-фазу и  $\sigma$ -фазу (рисунок 4.2). Термодинамические расчеты прогнозируют склонность сплава ХН62М к выделению интерметаллидных ТПУ-фаз в интервале температур 500...950 °С. Максимальная температура существования интерметаллидной Р-фазы составляет 750 °С, а  $\sigma$ -фазы – 950 °С. Упорядоченная  $Ni_2(Cr, Mo)$  существует до температуры 450 °С. (рис.4.3, а).

Если принудительно исключить фазу Р из массива данных, то расширяется область существования  $\sigma$ -фазы, а также температура существования упорядоченной  $Ni_2(Cr, Mo)$  увеличивается до  $520^\circ C$  (рис.4.2, б).

Если принудительно исключить  $\sigma$ -фазу из расчета, то максимальная доля Р-фазы достигает 40% при температуре около  $500^\circ C$ . Температура существования упорядоченной  $Ni_2(Cr, Mo)$  снижается до  $450^\circ C$  (рис.4.2, в).

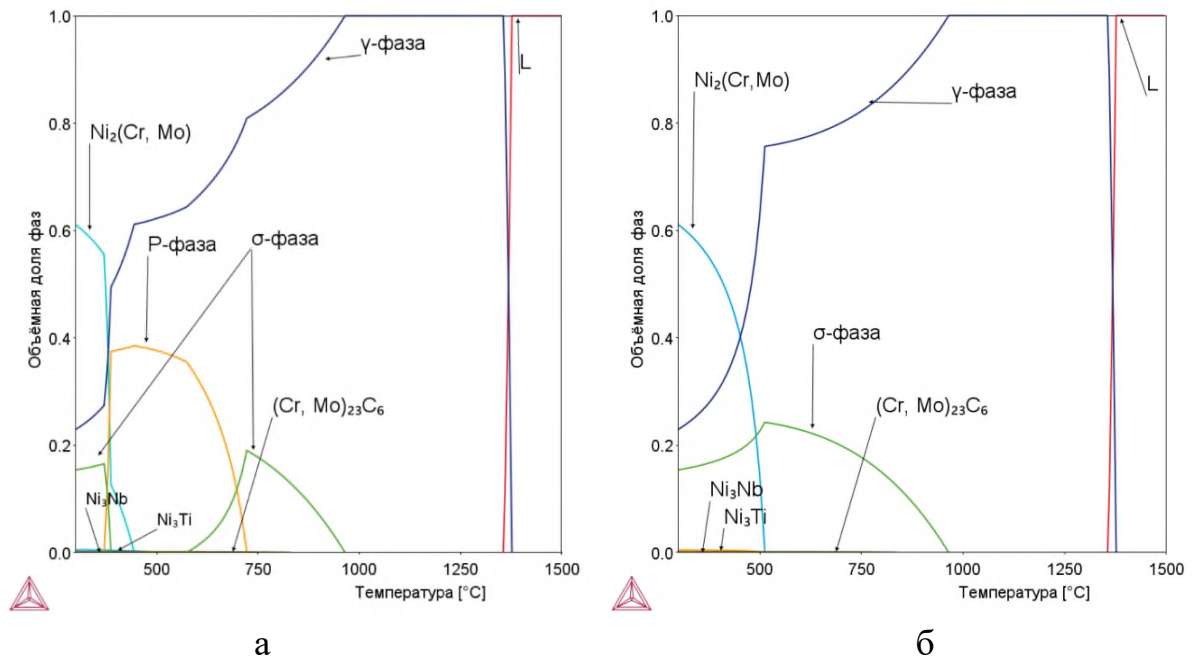
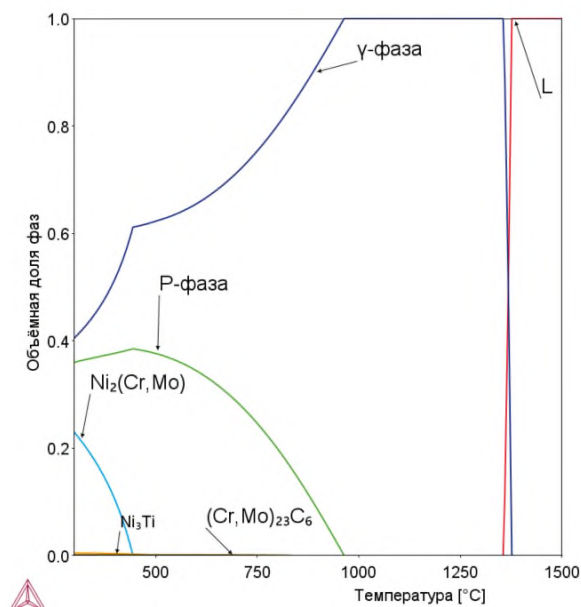


Рисунок 4.2 – Термодинамическое моделирование структуры сплава ХН62М: а – с наличием всех ТПУ-фаз; б – с принудительным выключением Р-фазы; в – с принудительным выключением  $\sigma$ -фазы



В

Рисунок 4.2 –Продолжение

На рисунке 4.3 представлен модельный фазовый состав сплава Hastelloy G-35. Фазовый состав более сложный, и представляет собой сочетание  $\gamma$ -матрицы, упорядоченной по типу  $Pt_2Mo$  фазы  $Ni_2(Cr,Mo)$ , которая существует до температуры  $585^\circ C$ , карбида типа  $M_{23}C_6$ , с максимальной температурой существования  $1200^\circ C$  и интерметаллических фаз: –  $\sigma$ -фазы, максимальная температура ее существования  $980^\circ C$ ,  $\gamma'$ -фазы (ниже температуры  $525^\circ C$ ),  $\alpha$ -Cr (твёрдый раствор на основе хрома), максимальная температура его существования  $700^\circ C$ .

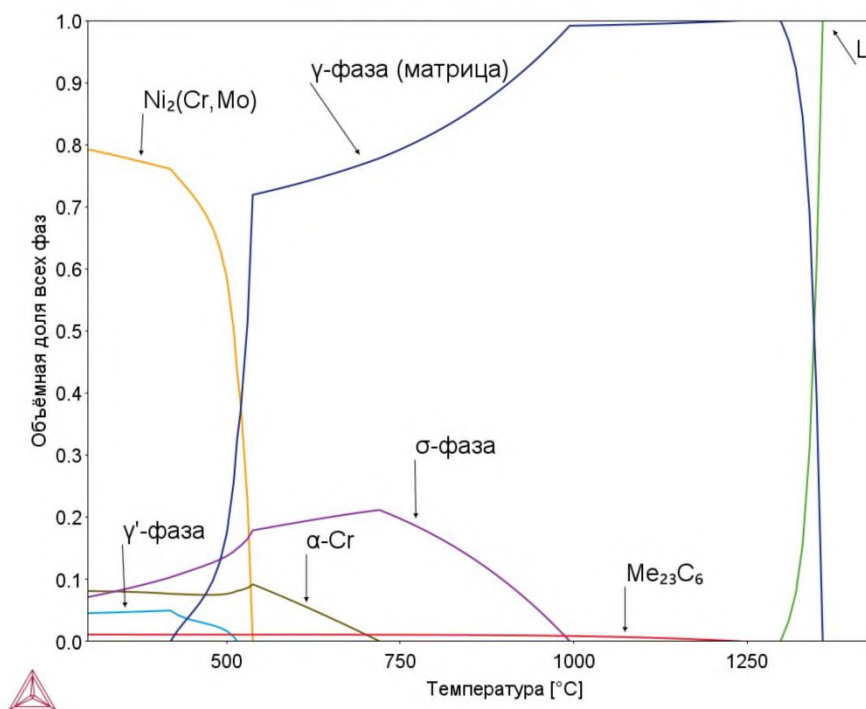


Рисунок 4.3 – Термодинамическое моделирование структуры сплава Hastelloy G35 при различных температурах с использованием программного комплекса Thermo-Calc

Таким образом, методом CALPHAD, в интересующем интервале температур 400...650 °С минимальный набор интерметаллидных фаз прогнозируется в сплавах Hastelloy C4 и ХН62М. Интерметаллидные фазы в этих сплавах представлены сигма и Р-фазами с объемной долей от 0,2 до 0,4%, с максимальной температурой существования 950 °С.

Обобщая расчетные данные:

- по методике дисбаланса легирования, наиболее устойчивым прогнозируется сплав ХН62М.

- по расчетам минимизации энергии дефекта упаковки самым стабильным прогнозируется Hastelloy G35, следующий по устойчивости ХН62М, и только потом уже С4.

- по методике термодинамического моделирования спрогнозирован минимальный набор интерметаллидных фаз в сплавах Hastelloy C4 и ХН62М.

Прогнозирование равновесного состояния и фазового состава перспективных сплавов системы Ni-Cr-Mo дало противоречивые результаты, что требует проведения исследований с целью идентификации интерметаллидных фаз, установления температурно-временных областей их существования, кинетики и морфологии выделения.

#### **4.2. Фазовые превращения в сплавах ХН62М и Hastelloy C4**

Исследуемые сплавы предполагается использовать в коррозионноактивной среде при повышенных температурах. Поэтому критически важное значение имеет как исходный фазовый состав в закаленном состоянии, так и выделение избыточных фаз при длительном старении. Выделяющиеся фазы, как было показано в 1 главе, могут оказывать положительное и отрицательное влияние на коррозионное поведение изделия.

В исходном состоянии сплав Hastelloy C4 представлял собой горячекатанный лист толщиной 4 мм. Средний размер зерна матричной фазы в закаленном состоянии варьируется в интервале от 50 до 200 мкм (рисунок 4.4), зеренная структура однородная. Микроструктура сплава представляет собой однофазную аустенитную матрицу.

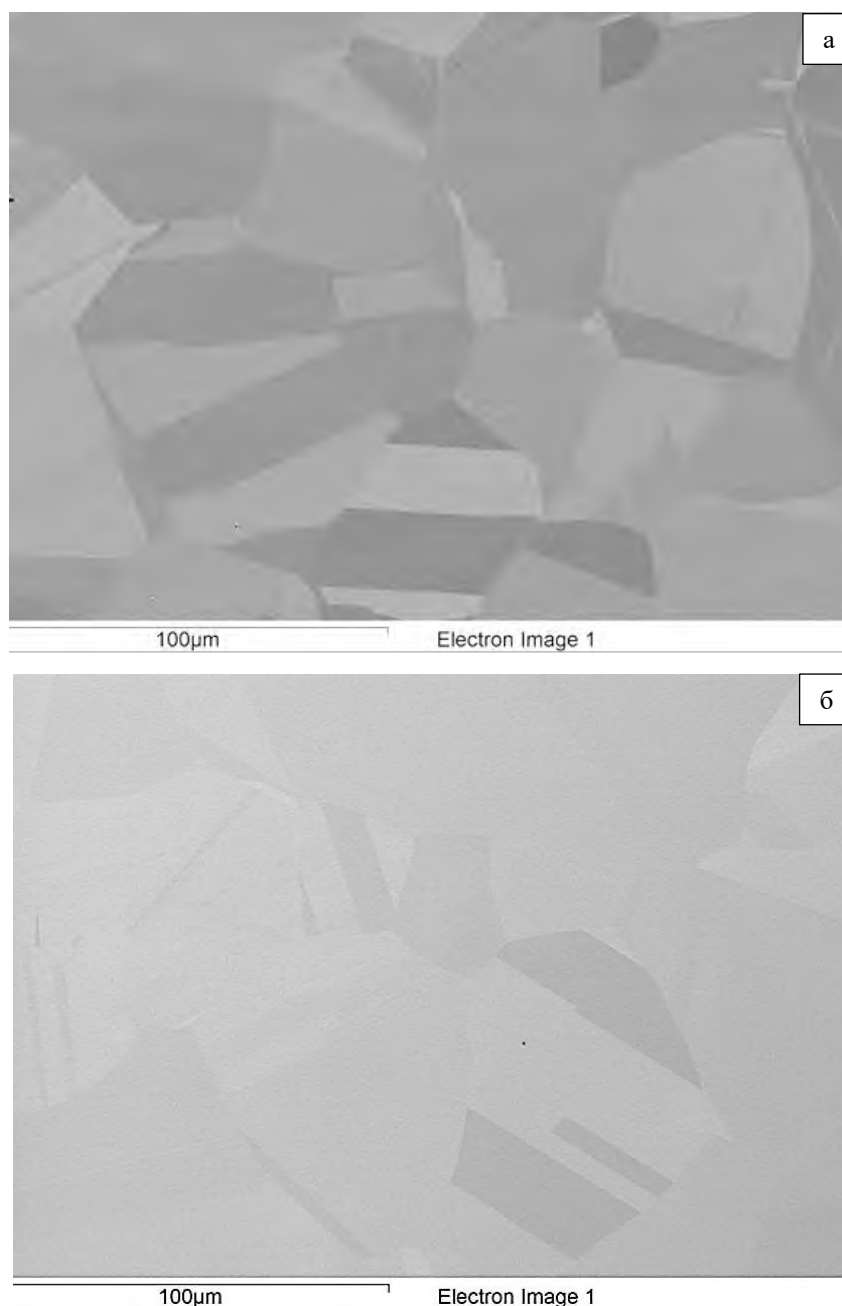


Рисунок 4.4 –Микроструктура исследуемых сплавов в закаленном состоянии: а – сплав Hastelloy C4; б – сплав XH62M

В исходном состоянии сплав XH62M представлял собой горячекатанный лист толщиной 4 и 12 мм. Микроструктура в закаленном состоянии (температура отжига - 1100 °С, продолжительность -1 ч, охлаждение на воздухе) представляет собой аустенитную матрицу с единичным оксидными включениями (см. рисунок 4.5 и таблицу 4.5).



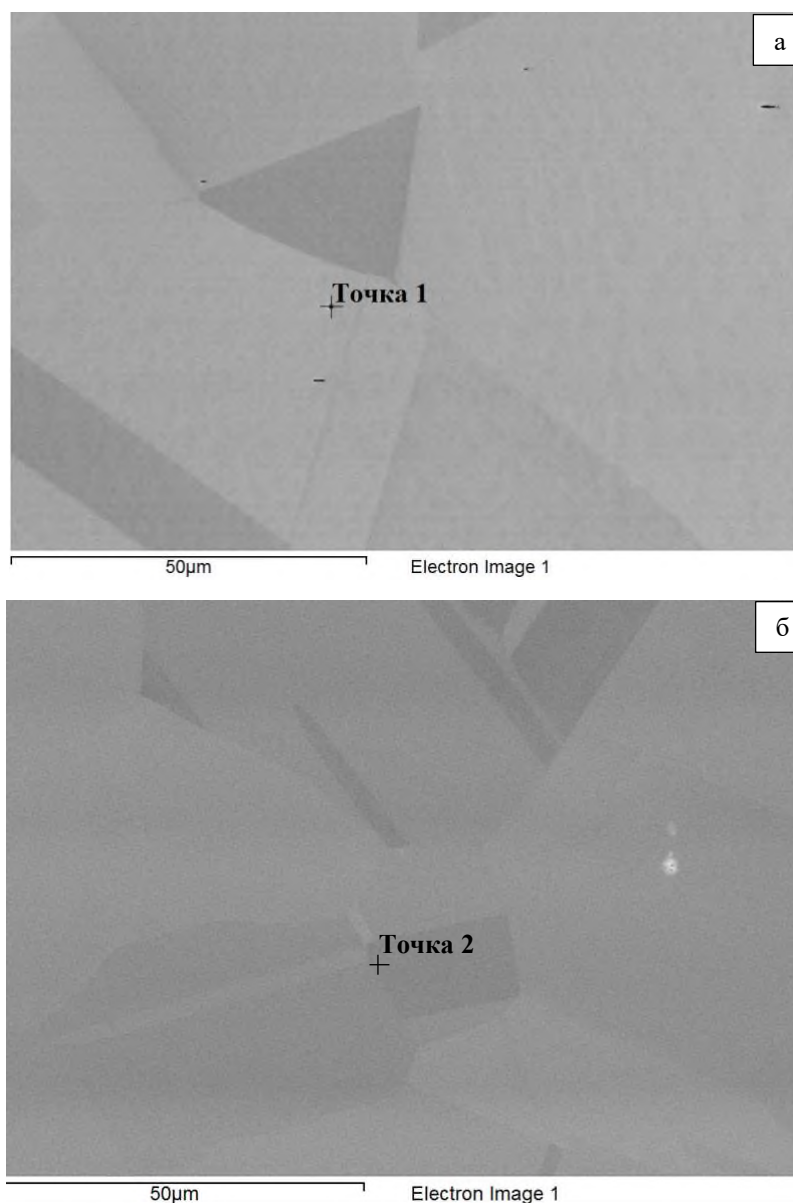


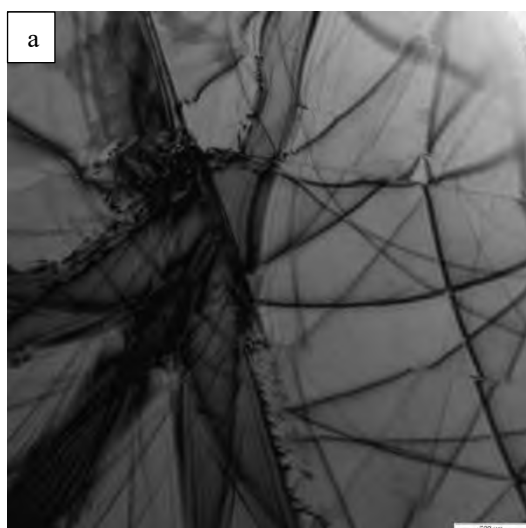
Рисунок 4.5 – Место определения локального химического состава методом МРСА: а – сплав Hastelloy C4; б – сплав XN62M

Химический состав сплавов был определен с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. В дополнение к твердому раствору на основе никеля РЭМ выявил небольшое количество черных включений. Анализ ЭДС показал, что эти включения обогащены кислородом (таблица 4.5). Предполагается, что эти неметаллические включения образовались при изготовлении заготовок и не перешли в шлак вместе с основной массой раскислителя. Эти фазы не влияют на коррозионную стойкость сплава.

Таблица 4.5 – Локальный химический состав, определенный методом МРСА в точке 1 для сплава Hastelloy C4 и в точке 2 для сплава ХН62М (см. рисунок 4.5)

Сплав Hastelloy C4		Сплав ХН62М	
Элемент	масс. %	Элемент	масс. %
Cr	13	Cr	23,5
Fe	0,5	Fe	0,5
Ni	49,5	Ni	64,5
Mo	11,5	Mo	11,5
Mg	15		
O	10,5		

Анализ, методом просвечивающей электронной микроскопии, показал незначительное количество дислокаций в тонкой структуре сплава (рисунок 4.6), что допускается для материалов данного класса после технологических операций, указанных изготовителем.



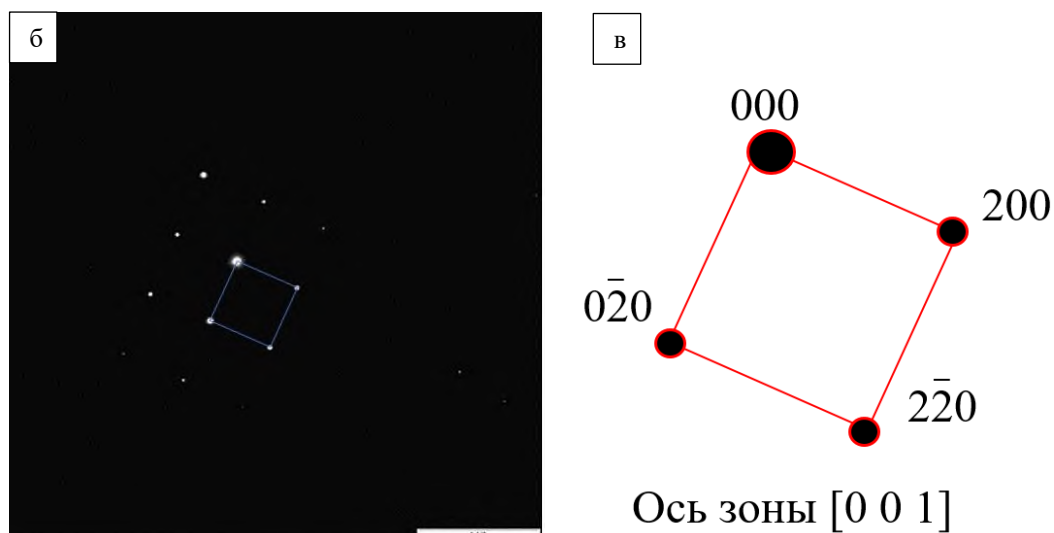


Рисунок 4.6 – Исходная структура (ПЭМ) ХН62М: а – светлое поле, б – электронограмма, в – расшифровка

Проанализируем концентрационно-температурную область существования аустенита с помощью изотермических разрезов соответствующих тройных диаграмм [65].

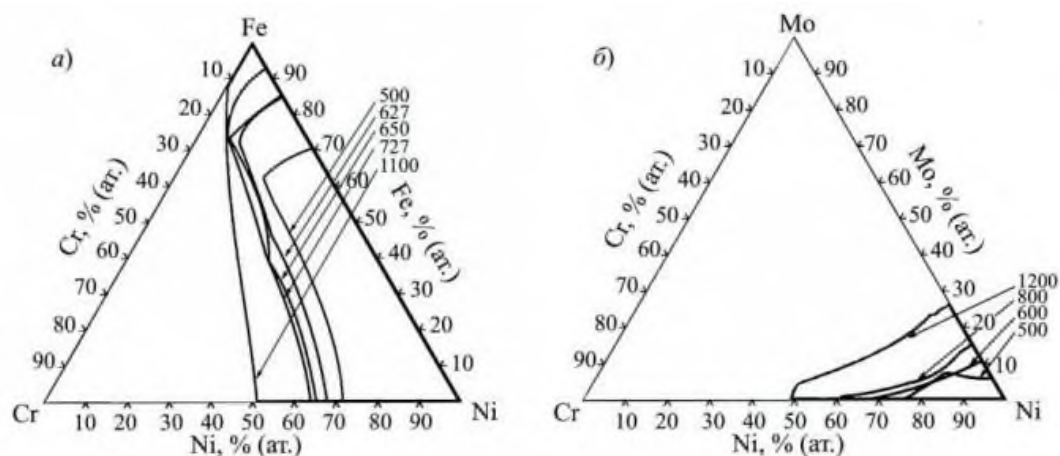


Рисунок 4.7 – Температурно- концентрационная область существования ГЦК-твердого раствора на базе никеля в сплавах систем Fe-Cr-Ni (а) Ni-Cr-Mo (б) [65]

В обеих системах при температурах  $800 \dots 500$  °С аустенит формируется на базе никеля. Предельная растворимость в Ni железа гораздо больше, чем молибдена. С

понижением температуры от 800...750 до 500 °С, она уменьшается от ~ 95 и ~ 16 % (ат.) до ~ 70 и ~ 6 % (ат.) для железа и молибдена соответственно. Растворимость хрома изменяется от ~ 39 до ~ 24 % (ат.). таким образом, соотношение площадей  $\gamma$ -области на изотермических разрезах тройных диаграмм составляет приблизительно 1:6 в пользу системы Fe – Cr – Ni при всех рассматриваемых температурах [139].

Совместный анализ составов промышленных сплавов высоколегированных коррозионностойких сплавов на основе никеля и железа и диаграмм состояния систем Fe-Cr-Ni и Ni-Cr-Mo показывает, что подавляющее большинство из них при повышенных (1000-1200 °С) температурах переходит в аустенитное состояние, а в интервале температур 500-650 °С имеют многофазную равновесную структуру, и, следовательно, склонны к старению [139].

Рассмотрим кинетику выделения частиц избыточной фазы без приложения деформационного воздействия. Наиболее интенсивно процессы выделения вторых фаз в недеформированном сплаве протекают при температурах от 650...900 °С. Понижение температуры отжига тормозит диффузионные процессы, следовательно, и замедляется выделение избыточных интерметаллидов. Так, например, впервые выделения вторых фаз наблюдаются в структуре сплава после более чем 100 часовой термической обработки, температура которой, составляет 650 °С (см. рисунок 4.8).

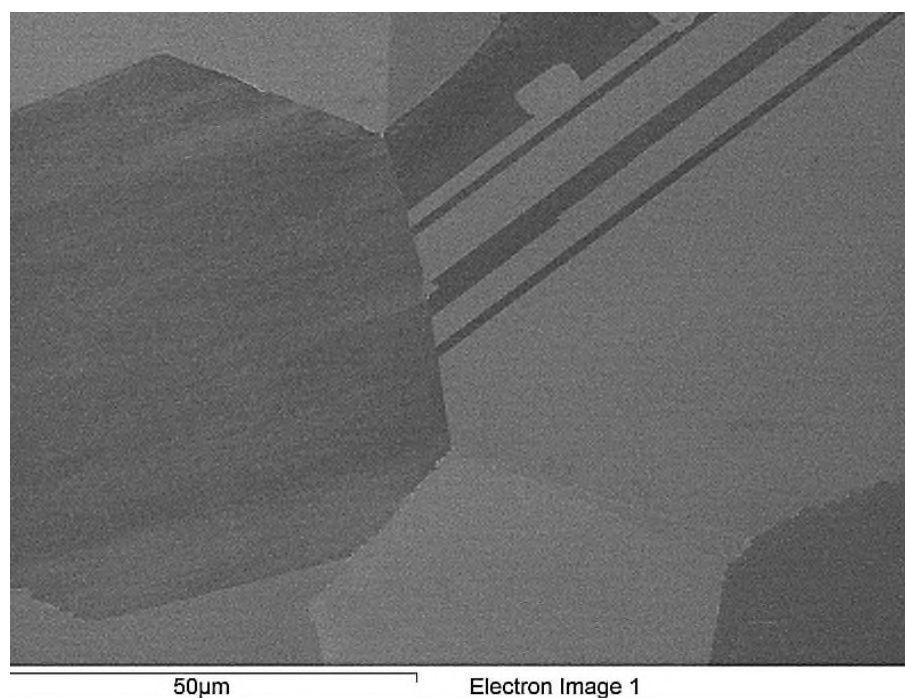


Рисунок 4.8 – Микроструктура сплава ХН62М (температура отжига – 650

°С, продолжительность – 128 ч)

Повышение температуры отжига до 700 °С показывает видимые в ориентационно-композиционном контрасте изменения в структуре сплава: уже через 32 часа наблюдаются первые светлые выделения по границам зерен (см. рисунок 4.9).

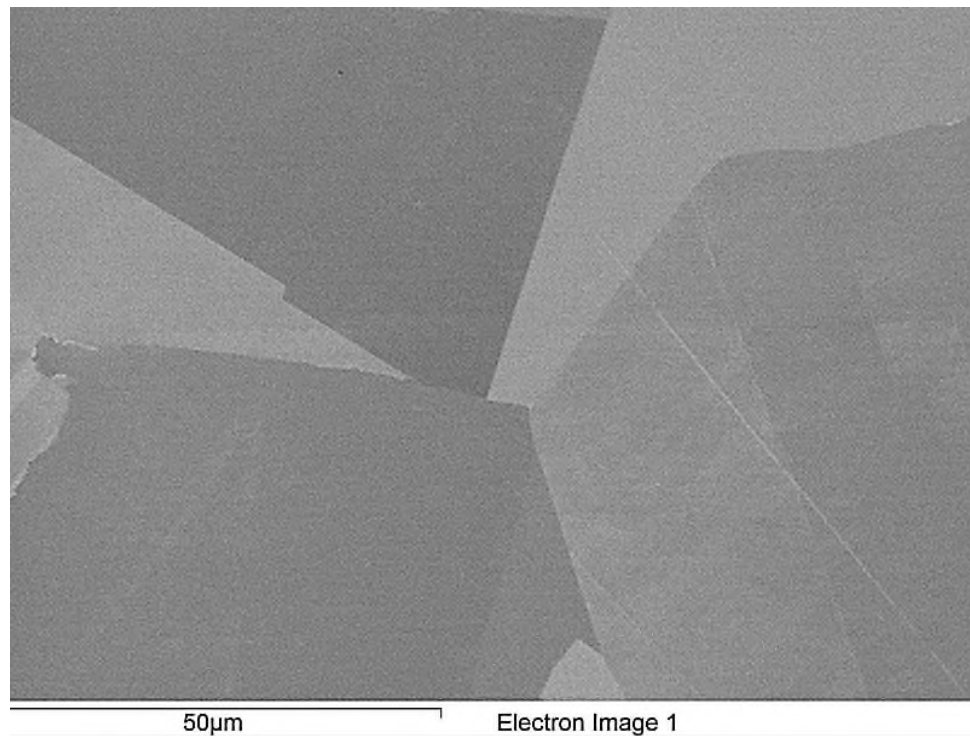


Рисунок 4.9 – Микроструктура сплава ХН62М (температура отжига – 700 °С, продолжительность – 32 ч)

Одиночные светлые мелкодисперсные выделения только по границам зерен и в тройных стыках наблюдаются при температурах отжига 750-800 °С не ранее чем после двухчасовой выдержки (рисунок 4.10).

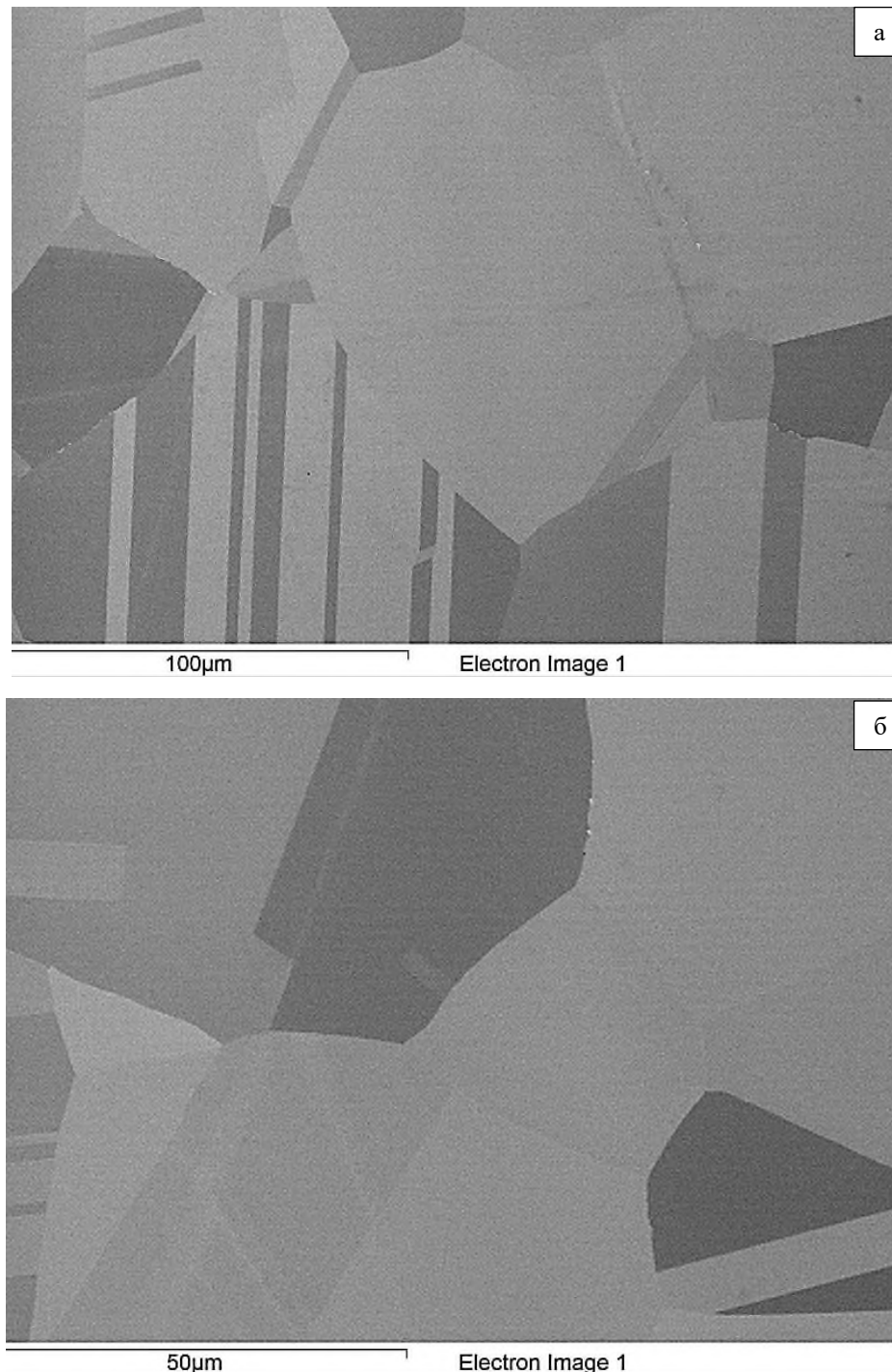


Рисунок 4.10 – Микроструктура сплава ХН62М (температура отжига – 800 °С, продолжительность – 4 ч) при разных увеличениях

Увеличение времени выдержки, равно как и повышение температуры, приводит к видимому увеличению объемной доли избыточной фазы, выделяемой по границам, а также к увеличению количества и размеров этих частиц новой фазы, и даже к частичному слиянию этих частиц вдоль границ исходного аустенитного

зерна (см. рисунок 4.11 и 4.12).

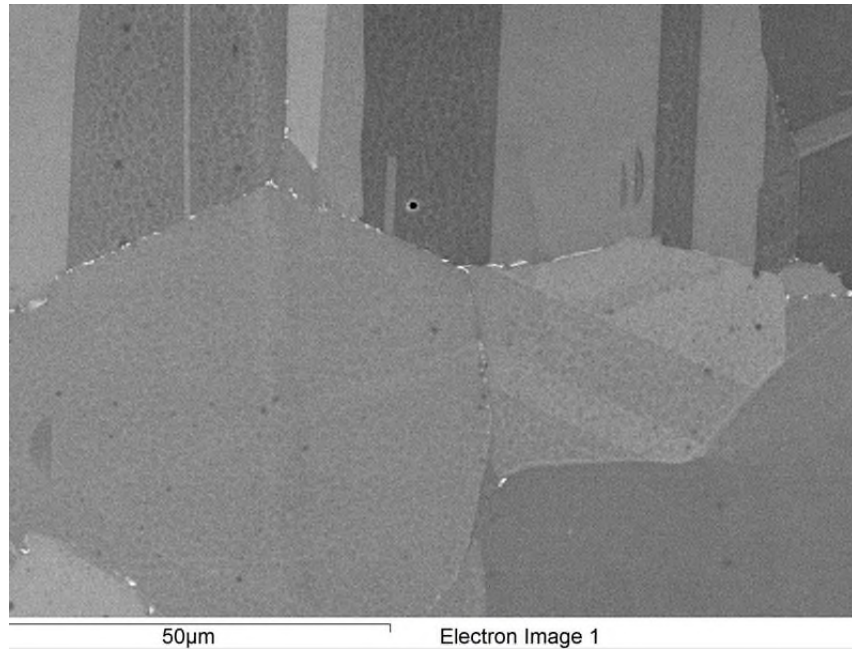


Рисунок 4.11 – Микроструктура сплава XH62M (Температура отжига – 750 °С, продолжительность – 48 ч)

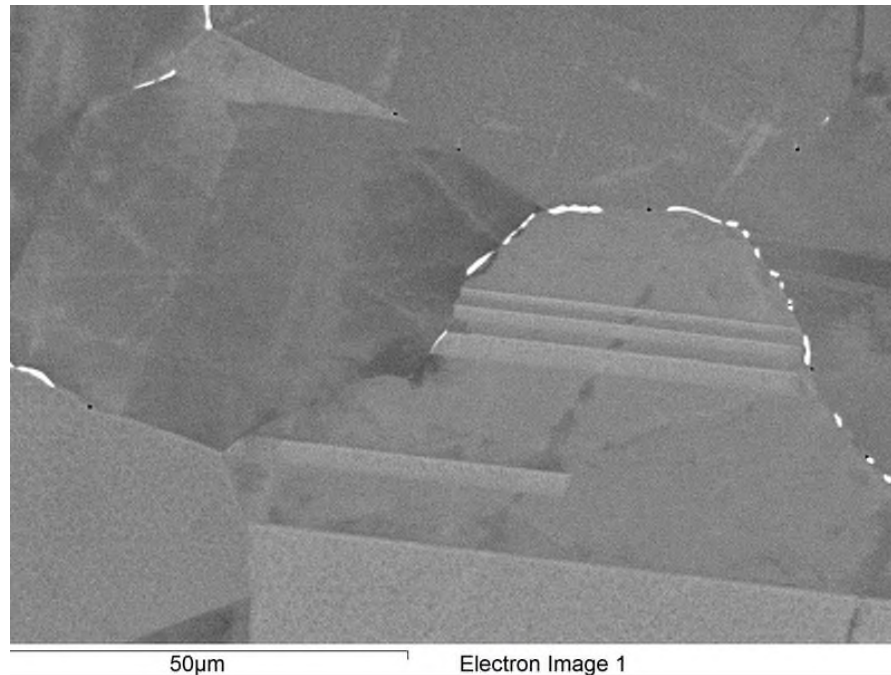


Рисунок 4.12 – Микроструктура сплава XH62M (Температура отжига – 850 °С, продолжительность – 64 ч)

Металлографический анализ массива образцов, обработанных по режимам: температурный интервал от 650 до 1000 °С (с шагом 50 °С) и время от 15 минут до

256 часов, позволил установить в сплаве ХН62М минимальный период устойчивости аустенита к выделению сигма-фазы составил 2...4 часа при температуре 800 °С.

Для дальнейшей идентификации выделившихся фаз был проведен эксперимент с образцами сплава Hastelloy C4, выдержка при температуре 850 °С в течение 32 часов, привела к образованию сигма-фазы (рисунок 4.13), что подтверждает результаты, полученные ранее в [138] методом ПЭМ. В то же время Р-фаза, о которой пишут [65] методом РСФА не обнаружена.

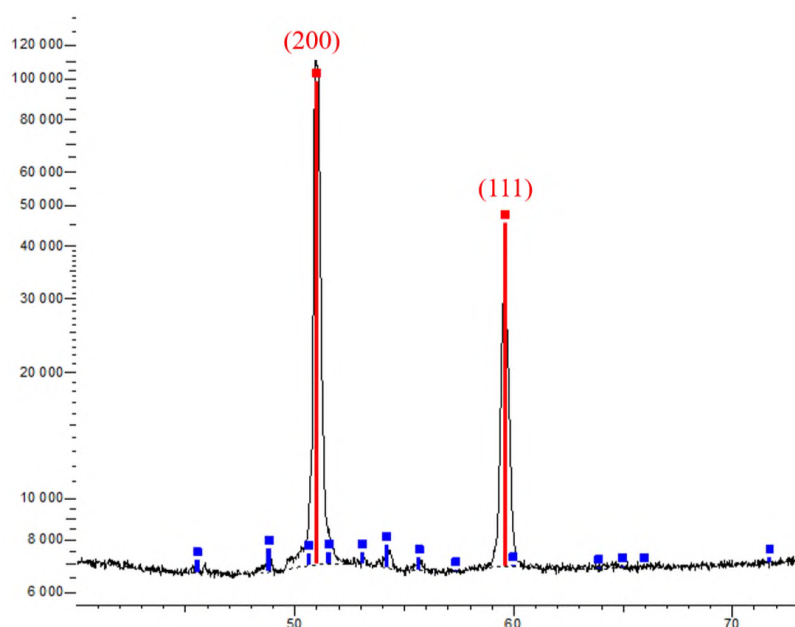


Рисунок 4.13 – Дифрактограммы отожженного сплава Hastelloy C4 при 850 °С в течение 32 ч: (красный – аустенит, синий –  $\sigma$ -фаза)

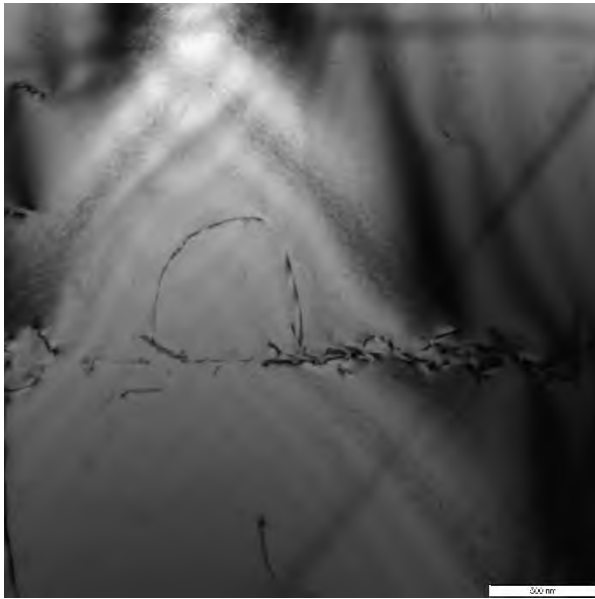
Помимо матричных пиков аустенита, наиболее интенсивные линии относятся к  $\sigma$ -фазе. Так, в сплаве Hastelloy C4 после отжига при 850 °С в течение 32 часов наблюдается выделение интерметаллидной фазы, обогащенной хромом и молибденом, это –  $\sigma$ -фаза. Для наиболее интенсивных пиков из полученных диаграмм было рассчитано межплоскостное расстояние. Значения межплоскостных расстояний для них приведены в таблице 4.6.



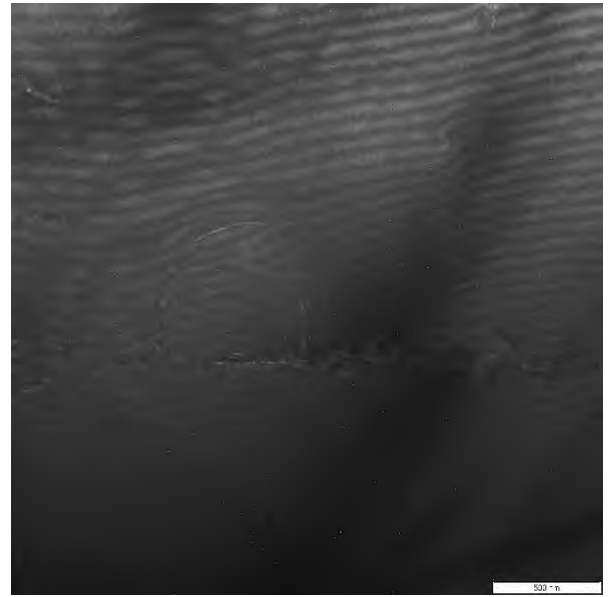
Таблица 4.6 – Межплоскостные расстояния кристаллической решетки сплава Hastelloy C4 после отжига 850 °С 32 часа

d (Å)	2θ (°)	h	k	l
4,110	25,140	1	0	1
3,720	27,827	1	1	1
3,230	32,154			
3,135	33,156	2	2	0
2,310	45,564	0	0	2
2,164	48,831	4	1	0
2,091	50,653			
2,056	51,578	2	0	2
2,001	53,105	4	2	0
1,963	54,216	4	1	1
1,915	55,692	3	3	1
1,863	57,388	2	2	2
1,789	59,999	4	3	0

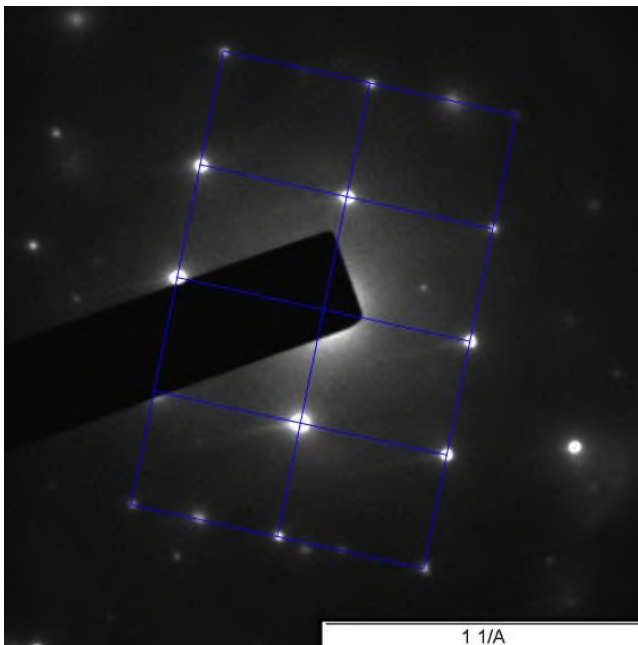
Идентификация фаз в сплаве ХН62М, выделившихся после отжига на 850 °С в течение 30 минут, была проведена методом просвечивающей электронной микроскопии. Были получены светлые и темные поля, а также электронограммы. Расшифровка электронограмм помогла установить, что выделившаяся фаза представляет собой  $\sigma$ -фазу (рисунок 4.14).



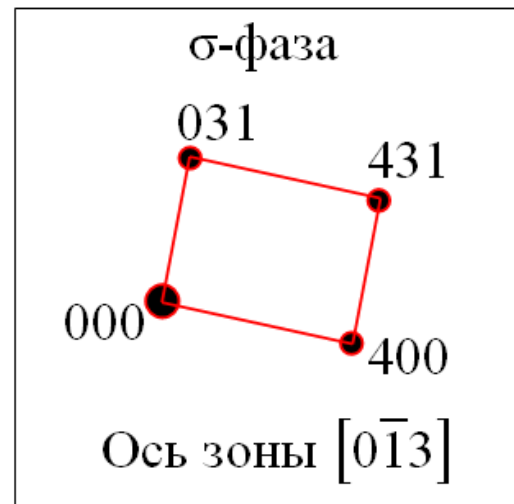
а



б



в



г

Рисунок 4.14 – Частицы  $\sigma$ -фазы в сплаве XH62M (Температура отжига – 850 °С, продолжительность – 30 мин): а – светлое поле; б – темное поле; в – электронограмма; г – расшифровка

На основании проведенного металлографического анализа изображений микроструктуры, полученных с растрового электронного микроскопа, были построены изотермические диаграммы выделения  $\sigma$ -фазы в недеформированном

состаренном состоянии для сплавов ХН62М, Hastelloy С4.

Было установлено, что для сплава ХН62М минимальное время начала выделения избыточных фаз из твердого раствора никеля составляет порядка 2 часов при температуре выдержки 850 °С. Температурный интервал существования  $\sigma$ -фазы в сплаве ХН62М составляет всего от 820 до 920 °С (рисунок 4.15).

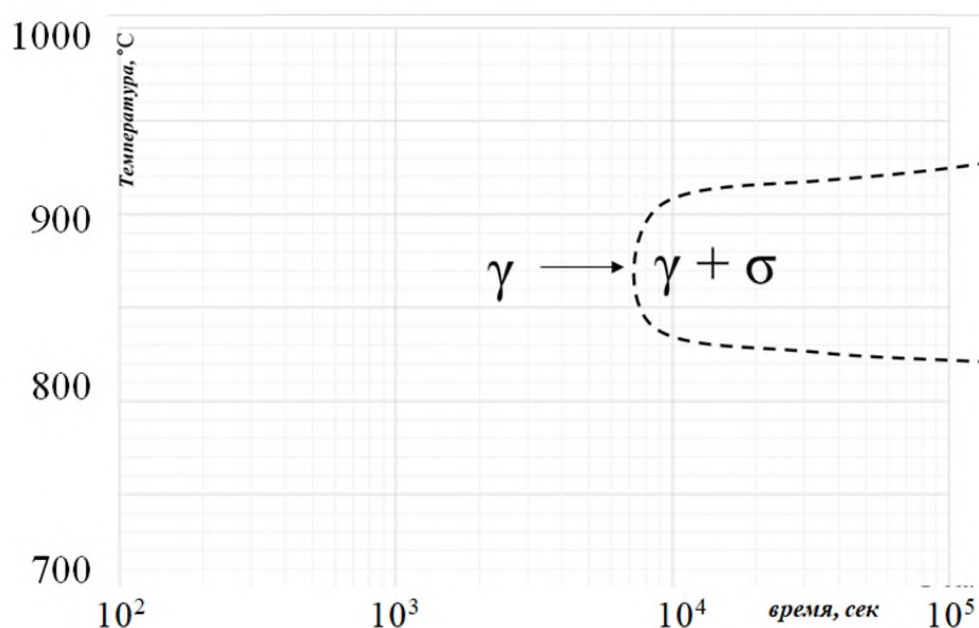


Рисунок 4.15 – Изотермическая диаграмма выделения  $\sigma$ -фазы в сплаве ХН62М

Для сплава Hastelloy С4 было установлено, минимальный период стабильности аустенита до выделения избыточных  $\sigma$  - и Р-фаз составляет всего 15 минут при температуре 900 °С. Температурный интервал существования избыточных  $\sigma$  - и Р-фаз в сплаве Hastelloy С4 значительно шире, в отличие от ХН62М, и составляет он 750 – 1000 °С (рисунок 4.16).

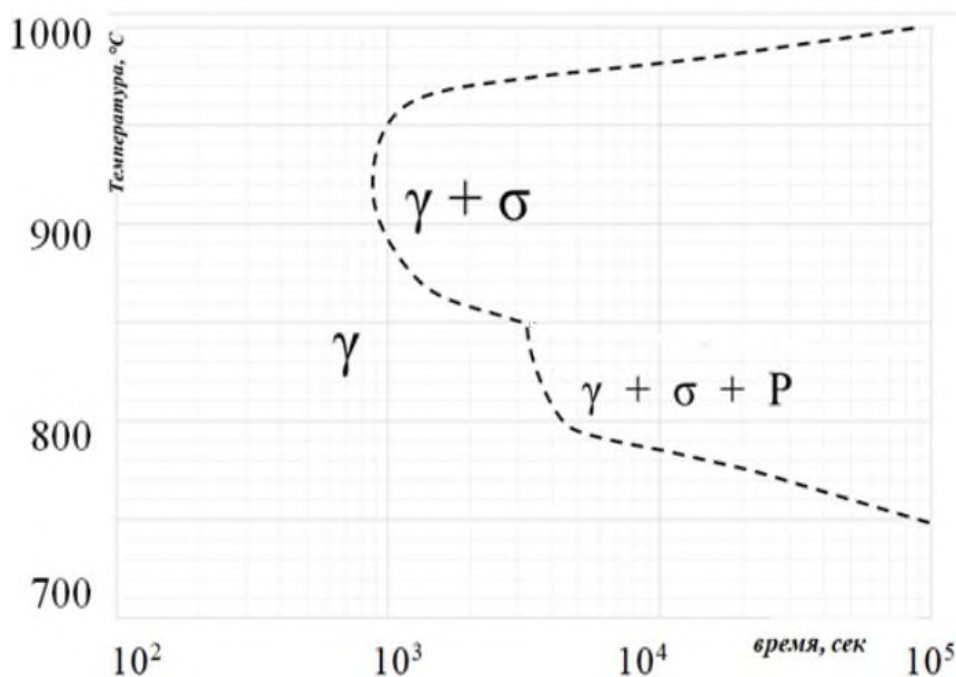


Рисунок 4.16 – Изотермическая диаграмма выделения ТПУ-фаз в сплаве Hastelloy C4

С учетом построенных диаграмм возможно выбирать режимы охлаждения исследуемого сплава после гомогенизирующего отжига для предотвращения выделения вторых фаз по границам аустенитных зерен.

Таким образом, установлено, что сплав ХН62М (по сравнению со сплавами Hastelloy G35 и Hastelloy C4) более устойчив к выделению интерметаллидных фаз при повышенных температурах, так, инкубационный период составил около 2 часов при температуре 800 °С, тогда как в сплаве Hastelloy G35 и Hastelloy C4 минимальный период устойчивости составил гораздо менее часа. В сравнении с исследуемыми нами сплавами и по времени минимальной устойчивости лидерскую позицию занимает сплав ЭК77, его устойчивость составляет порядка 3 часов.

Фазовый состав исследуемых сплавов ХН62М, Hastelloy C4 представлен аустенитом, избыточными ТПУ  $\sigma$ - и P-фазами. В сплаве Hastelloy G35 обнаружены  $\sigma$ -фаза и  $\alpha$ -Cr из ТПУ-фаз [79]. Также во всех исследуемых сплавах обнаруживается упорядоченная  $Ni_2(Cr,Mo)$ - фаза, исследование которой будет более подробно изложено в разделе 4.4.

### 4.3. Влияние холодной пластической деформации на морфологию и кинетику выделяющихся интерметаллидных фаз

Для того, чтобы установить влияние холодной пластической деформации на кинетику и морфологию выделений частиц интерметаллидных фаз (в сплаве ХН62М конкретно  $\sigma$ -фазы), образцы были подвергнуты прокатке в плоских валках на лабораторном двухвалковом стане, были реализованы две степени деформации:  $e=0,4$  и  $e=1,0$  с последующей термической обработкой.

Ранее Жиляковым А.Ю. [79] было установлено, как степень ХПД влияет на морфологию избыточных фаз в аустенитных сплавах ЭК77 и Hastelloy G35 (рисунок 4.17). В сплаве G35 малая степень ХПД ( $e = 0,1$ ) снижает устойчивость  $\gamma$ -твердого раствора к выделению  $\sigma$ -фазы в 5 раз, но дальнейшее увеличение степени ХПД не приводит к значительному изменению устойчивости. Значительно сильнее степень ХПД влияет на устойчивость  $\gamma$ -твердого раствора к выделению  $\alpha$ Cr, снижая ее при  $e = 1,0$  в 2 раза по сравнению с  $e = 0,1$  [79].

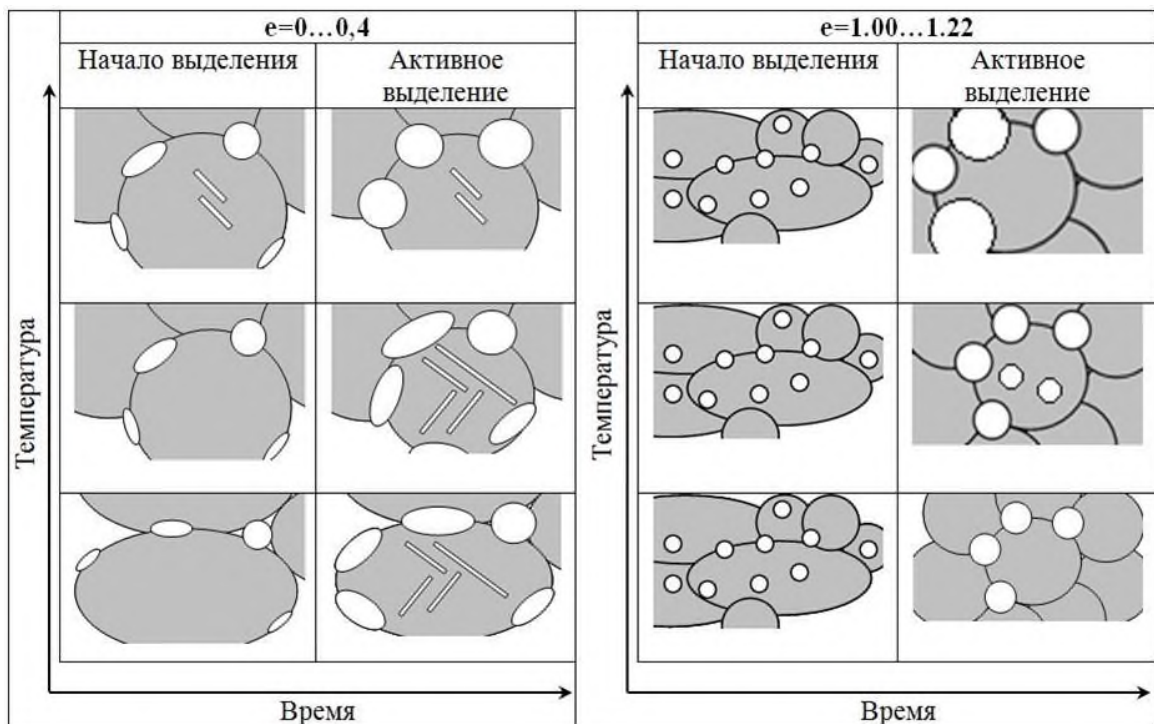


Рисунок 4.17 – Изменение морфологии  $\sigma$ -фазы в аустенитных сплавах ЭК77 и Hastelloy G35 в зависимости от степени ХПД и режимов отжига [79]

Под воздействием холодной пластической деформации в сплаве ХН62М увеличивается плотность дефектов кристаллического строения, что, в свою очередь, снижает температуру начала рекристаллизации и стимулирует выделение избыточной фазы. В интервале температур 800...850 °С в сплаве ХН62М выделения  $\sigma$  – фазы происходят только по границам зерен. Границы сдерживаются частицами и формируется однородная мелкозернистая структура аустенита с равномерно распределенными по границам мелкими частицами. Металлографический анализ позволяет говорить о том, что когда из аустенита выделяется избыточная сигма-фаза, то ее объемная доля возрастает с увеличением температуры и составляет после разных обработок от 3 до 13 %. Выделившаяся избыточная  $\sigma$  – фаза имеет довольно мелкий размер и равноосную форму, размер выделений при увеличении температуры имеет тенденцию к увеличению (эволюция частиц показана на рисунках 4.18-4.19)

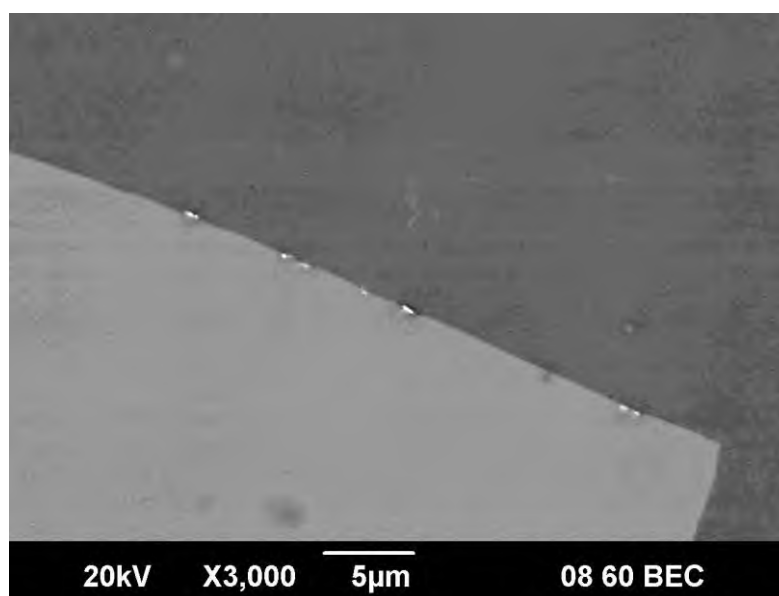


Рисунок 4.18 – Микроструктура сплава ХН62М (степень деформации  $\epsilon=0$ , температура отжига – 850 °С, продолжительность – 15 мин)

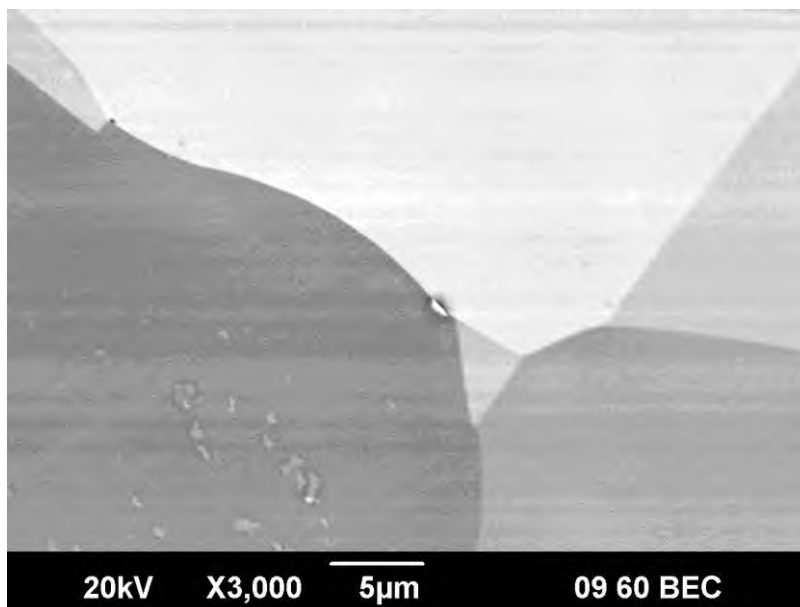


Рисунок 4.19 – Микроструктура сплава ХН62М (степень деформации  $\epsilon=0$ , температура отжига – 900 °С, продолжительность – 15 мин)

Установлено влияние ХПД на морфологию и скорость выделения сигма-фазы. Малая степень деформации ( $\epsilon = 0,4$ ) при температуре отжига 800-850 °С не оказывает существенного влияния на морфологию при небольших выдержках, а при более длительных выдержках наблюдаются мелкие, равноосные выделения сигма-фазы исключительно по границам зерен (рисунок 4.20, 4.21).

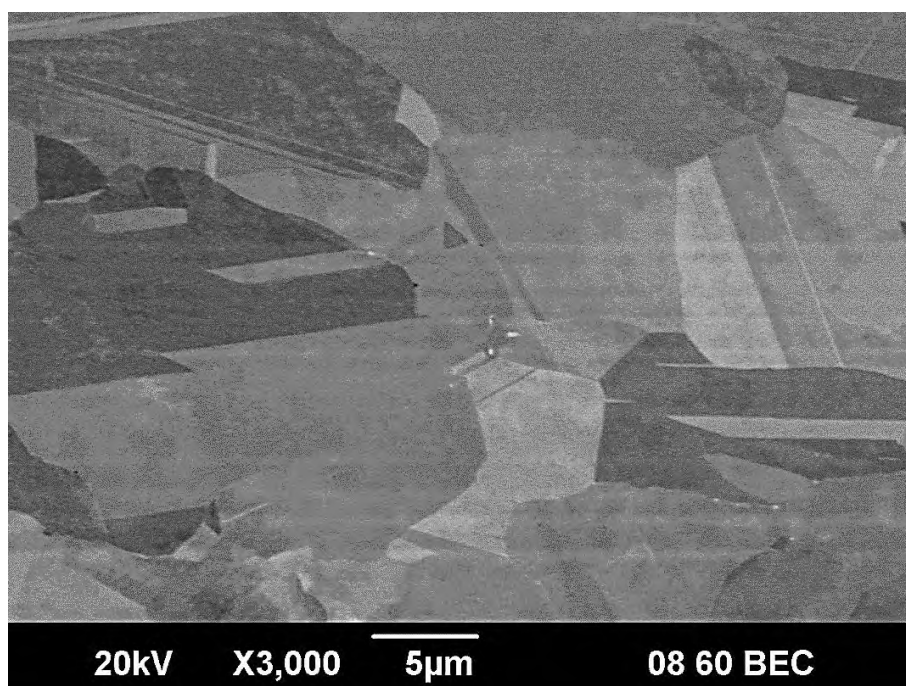


Рисунок 4.20 – Микроструктура сплава ХН62М (степень деформации

$\epsilon=0,4$ , температура отжига – 850 °С, продолжительность – 30 мин)

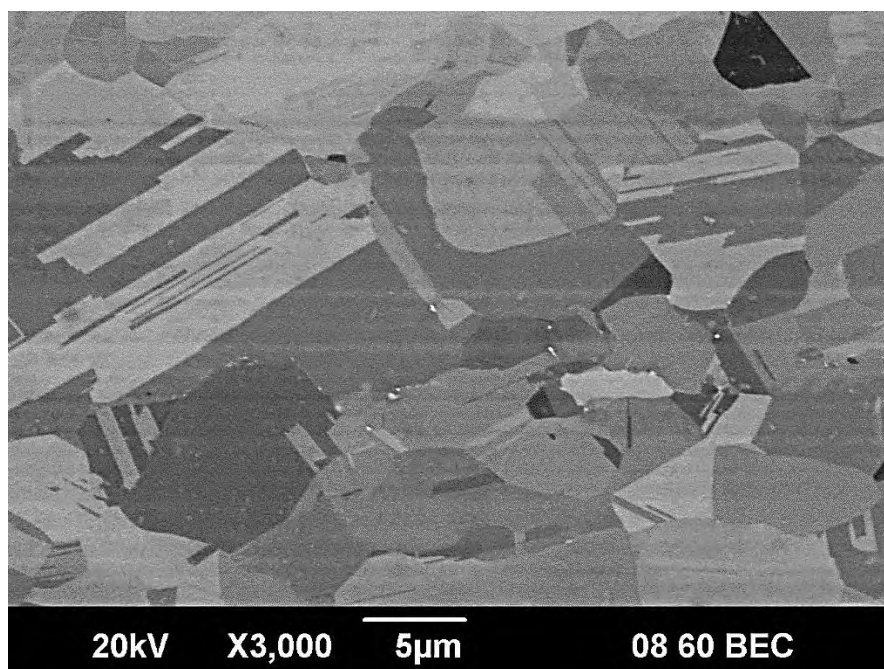


Рисунок 4.21 – Микроструктура сплава ХН62М (степень деформации  $\epsilon=1,0$ , температура отжига – 850 °С, продолжительность – 15 мин)

Результаты металлографического анализа изменения морфологии  $\sigma$ -фазы в сплаве ХН62М в зависимости от степени предварительной ХПД и режимов отжига позволили установить универсальные закономерности, обобщенные на схеме (рисунок 4.22). Увеличение степени ХПД сильно измельчает зерно за счет рекристаллизационных явлений, а также за счет увеличения мест зарождения облегчается выделение избыточной  $\sigma$ -фазы гораздо раньше.

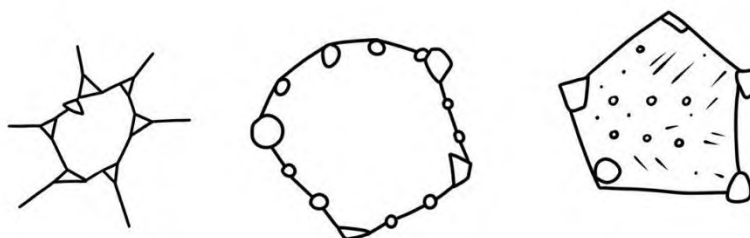


Рисунок 4.22 – Развитие морфологии  $\sigma$ -фазы в сплаве ХН62М в зависимости от температурно-временной обработки



В сильнодеформированном ( $\epsilon = 1,0$ ) металле значительно повышается рекристаллизационный стимул, повышенная плотность дефектов облегчает процесс зарождения частиц  $\sigma$ -фазы и заметно увеличивает объемную долю. Холодная пластическая деформация со степенями  $\epsilon = 0,4 \dots 1,0$  сокращает время до начала выделения сигма-фазы при  $800^\circ\text{C}$  в четыре (для  $\epsilon = 0,4$ ) и восемь (для  $\epsilon = 1,0$ ) раз (рисунок 4.23).

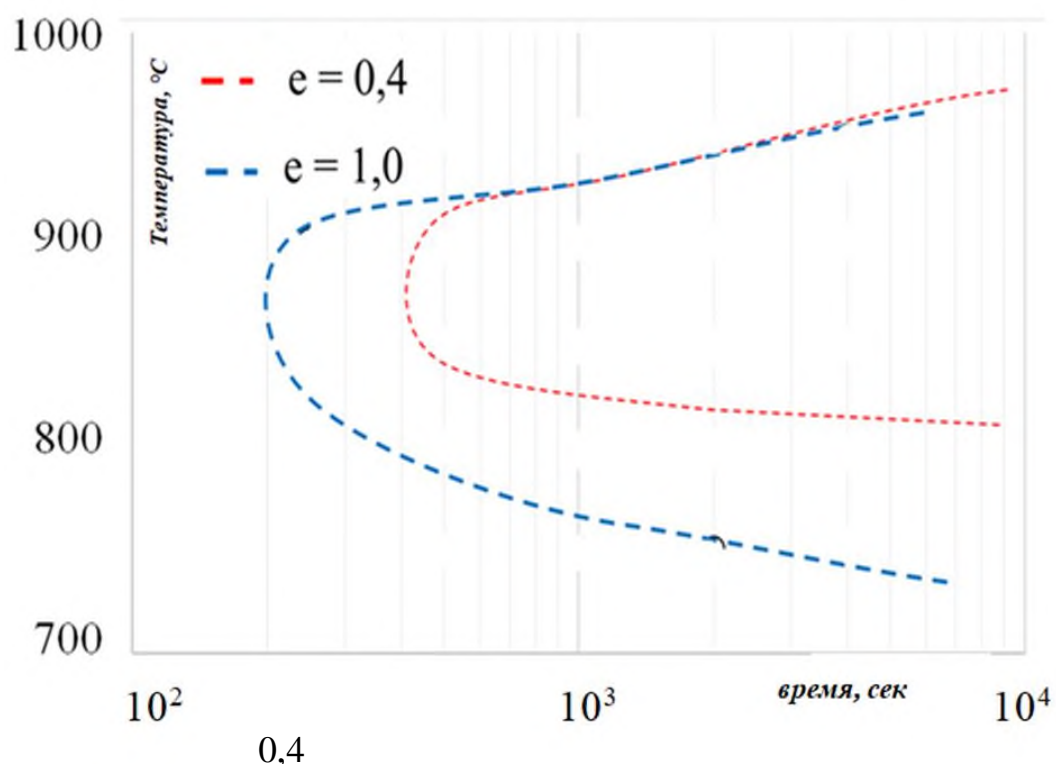


Рисунок 4.23 – Участок С-образной диаграммы начала выделения  $\sigma$ - фазы в образцах со степенью деформации  $\epsilon = 1,0$  и  $\epsilon = 0,4$  сплава ХН62М

На основе выявленных в исследовании закономерностей образования избыточных фаз, можно научно обоснованно выбирать режимы предварительного холодного пластического деформирования и последующего старения для создания различных структурных состояний. В контексте обеспечения стабильной высокой коррозионной устойчивости исследованных сплавов при высокотемпературной эксплуатации, наиболее перспективной считается двухфазная структура  $\gamma + \sigma$ , где

равноосные дисперсные частицы интерметаллида равномерно распределены и сбалансирован химический состав аустенита.

#### 4.4 Процессы выделения упорядоченной $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ фазы

Системы Ni-Cr-Mo наряду с выделением ТПУ фаз склонны к явлениям упорядочения. Упорядоченная  $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$  фаза, имеющая орторомбическую структуру типа  $\text{Pt}_2\text{Mo}$ , в различных литературных источниках трактуется как ухудшающая механические и коррозионные свойства [62, 65, 140], а в ряде источников, наоборот [16, 141]. Противоположная интерпретация представляет научный интерес, какую роль играет ближнее и дальнее упорядочение в исследуемых сплавах.

Исследованием тонких фольг на просвет в коммерческом сплаве Hastelloy C4 после длительного отжига при 550 °С в течение 500 ч (рисунок 4.24) обнаружен интерметаллид, представляющий собой упорядоченную фазу  $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ , имеющая орторомбическую структуру типа  $\text{Pt}_2\text{Mo}$ . Таким образом, можно сделать вывод о явной склонности сплава Hastelloy C4 к упорядочению.

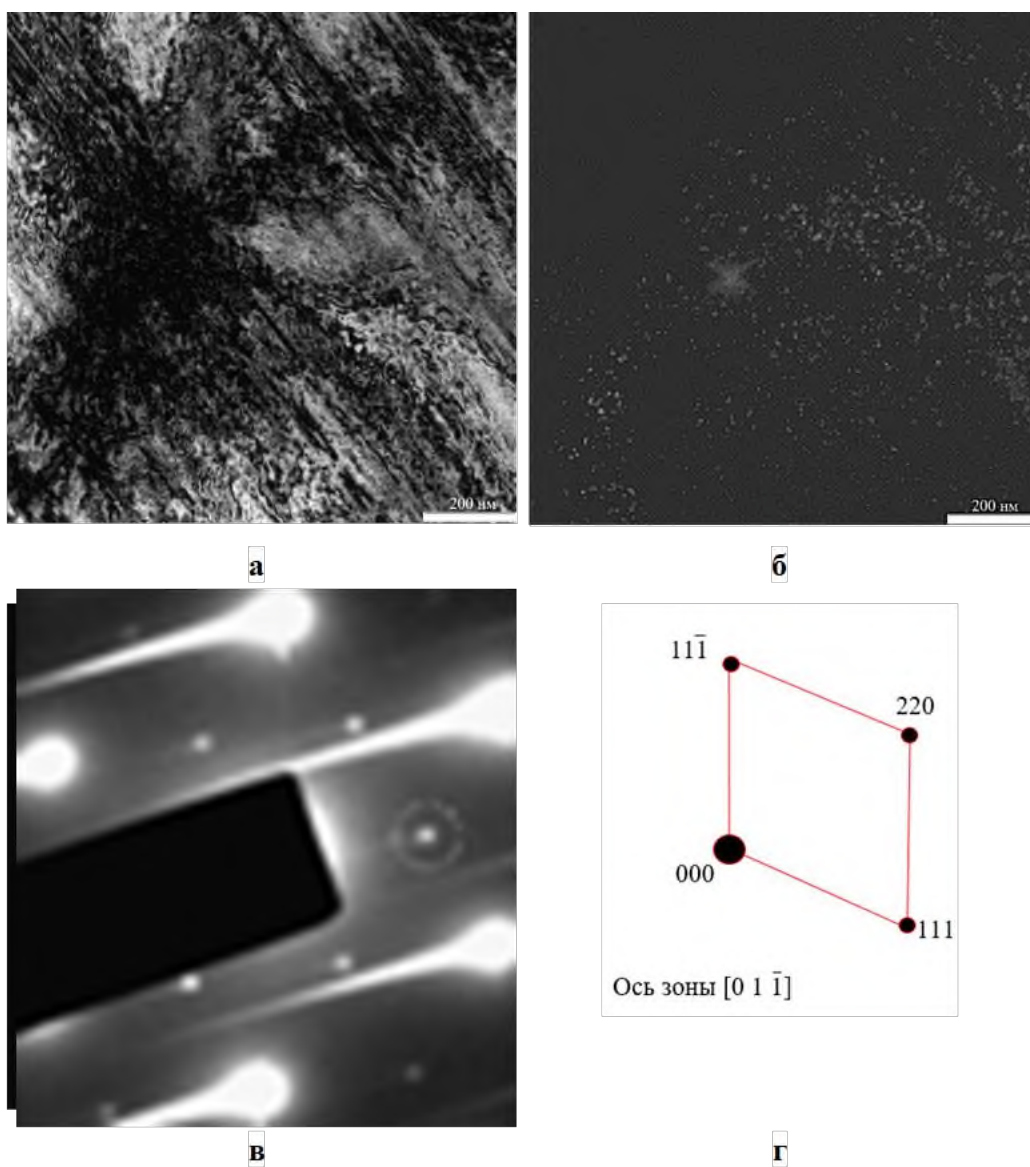


Рисунок 4.24 – Частицы упорядоченной фазы  $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$  в сплаве Hastelloy C4 (Температура отжига –  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , продолжительность –  $500\text{ ч}$  ( $1,8 \cdot 10^6\text{ сек}$ )): а – светлое поле; б темное поле; в – электронограмма; г – расшифровка

В сплаве Hastelloy C4 после длительного отжига при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $500\text{ ч}$  (рисунок 4.25) методом просвечивающей электронной микроскопии установлено увеличение объемной доли частиц упорядоченной фазы  $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ .

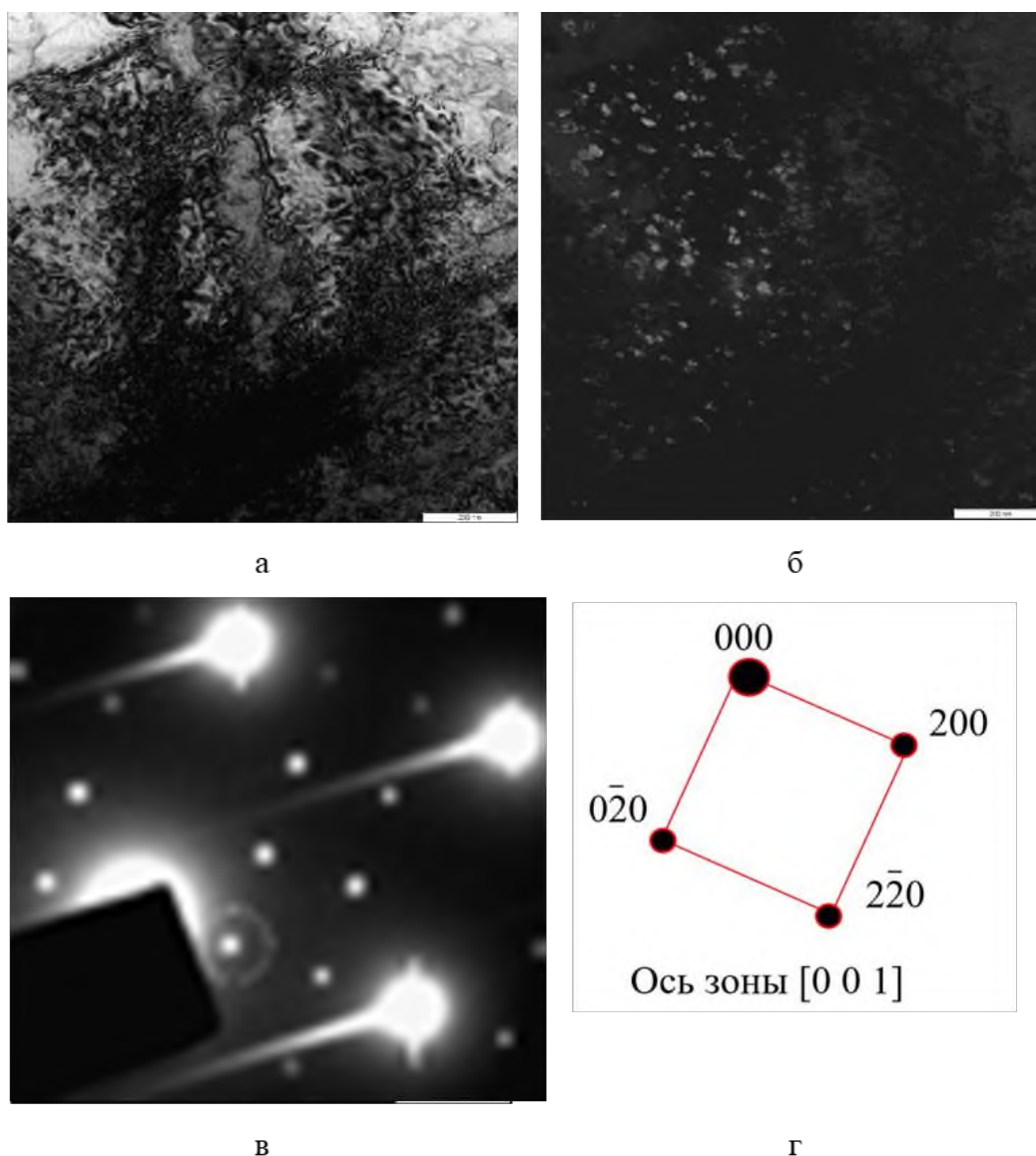


Рисунок 4.25 – Частицы упорядоченной фазы  $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$  в сплаве Hastelloy C4 (Температура отжига –  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , продолжительность – 500 ч ( $1,8 \cdot 10^6$  сек)): а – светлое поле; б темное поле; в – электронограмма; г – расшифровка

#### 4.5 Процессы выделения упорядоченной фазы $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ при изотермической выдержке

Для анализа процесса упорядочения был проведен дилатометрический анализ образцов из сплава ХН62М. Исследовали удлинение при изотермических выдержках в интервале температур  $400 \dots 600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 500 часов (рисунок 4.27).

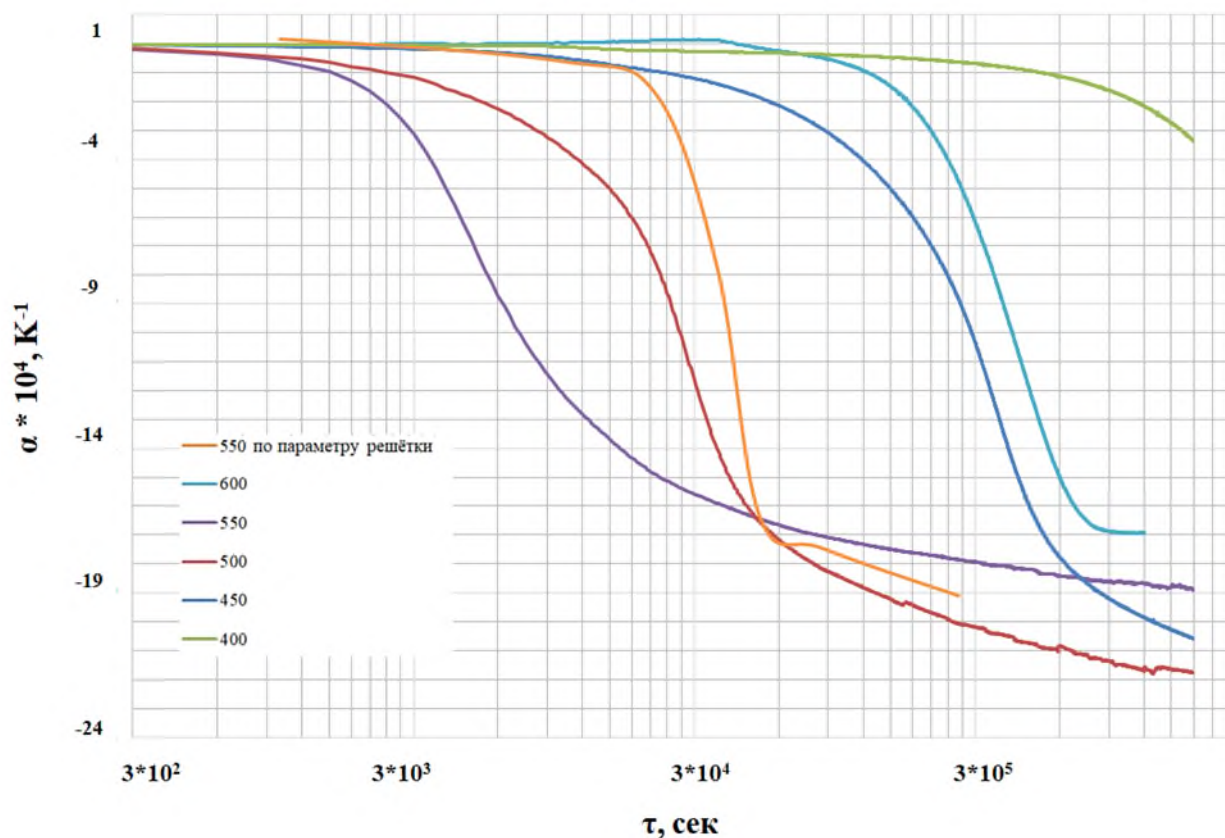
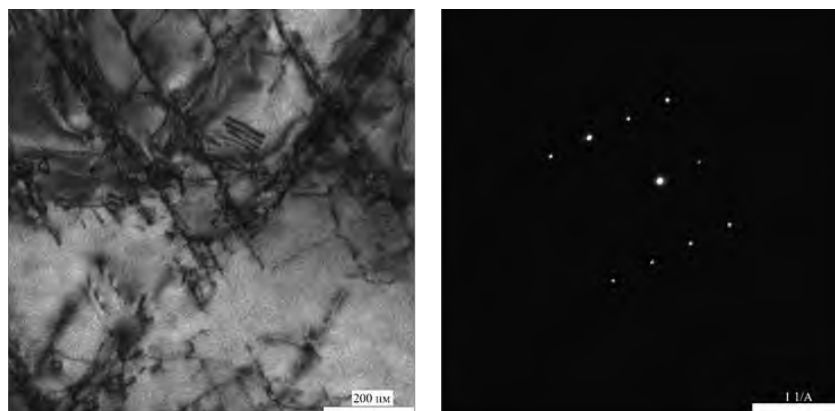


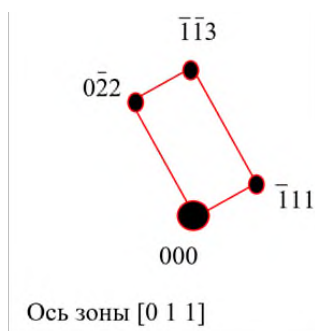
Рисунок 4.27 – Изотермические кривые изменения относительного удлинения сплава ХН62М

Анализ полученных зависимостей дает основания предполагать, что процессы, предшествующие явлению упорядочения можно разбить на 3 этапа. Первый этап – это процесс формирования ближнего порядка и начало выделения. В зависимости от температуры этот этап может развиваться разное количество времени. Затем происходит зарождение и рост этих упорядоченных частиц и завершение превращения. Эту гипотезу могут подтвердить исследования тонкой структуры на просвет (рисунок 4.29-4.30).



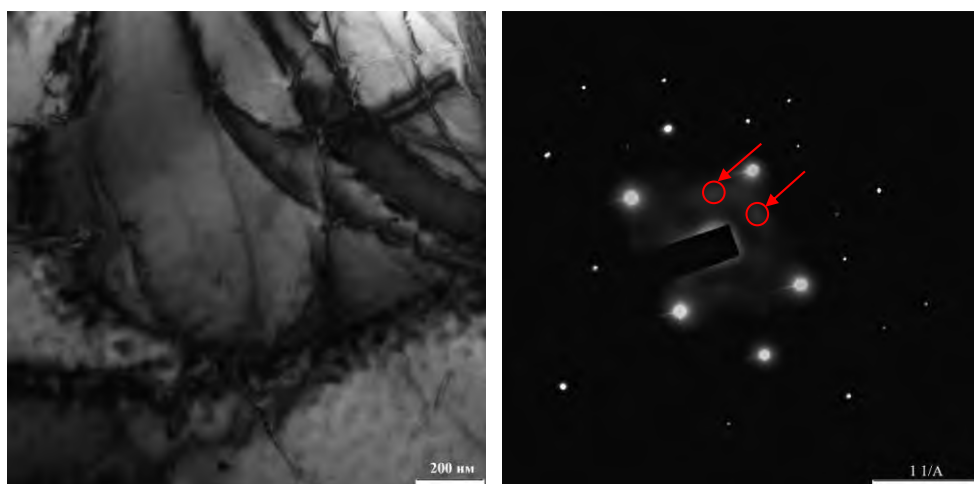
а

б



в

Рисунок 4.28 – Структура сплава ХН62М (температура отжига – 400 °С, продолжительность – 500 ч ( $1,8 \cdot 10^6$  сек)): а – светлое поле; б – электронограмма, в – расшифровка



а

б

Рисунок 4.29 – Структура сплава ХН62М (температура отжига – 400 °С, продолжительность – 500 ч ( $1,8 \cdot 10^6$  сек)): а – светлое поле; б – электронограмма

При более высокой температуре отжига подобные дифракционные эффекты возникают гораздо быстрее. При этом возникает полосчатый контраст, который интерпретируется как расслоение твердого раствора. Он также свидетельствует о продолжении процесса упорядочения – степень ближнего порядка увеличивается с развитием времени. (0,5 ч 550 °С – это у нас еще первый этап).

На картинах микродифракции, снятых с образцов, обработанных по режиму 500 °С, 0,5 ч наблюдаются рефлексы аустенита и появляются диффузные размытия – что свидетельствует формированию ближнего порядка. Сверхструктурных рефлексов не обнаружено, следовательно, упорядоченная фаза еще не выделяется (рисунок 4.30).

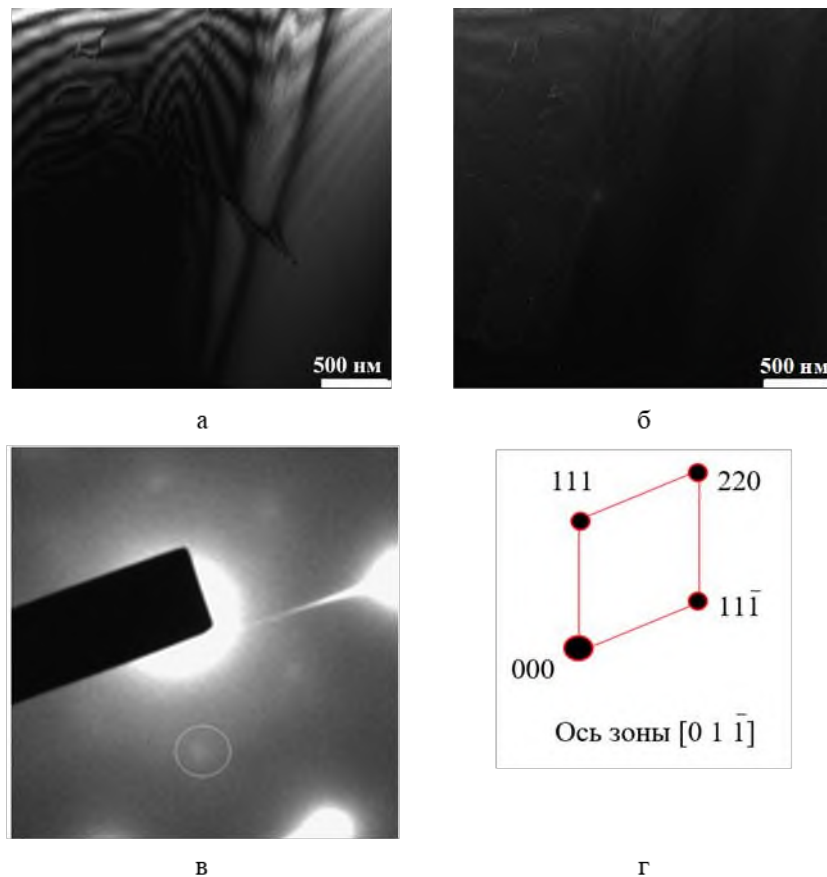


Рисунок 4.30 – Структура сплава ХН62М (температура отжига – 500 °С, продолжительность – 0,5 ч ( $1,8 \cdot 10^3$  сек)): а – светлое поле; б – темное поле, в – электронограмма, расшифровка

При увеличении температуры отжига до 550 °С с выдержкой 5 ч начинается образование частиц упорядоченной фазы  $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ , что приводит к появлению сверхструктурных рефлексов на электронограммах (рисунок 4.31).

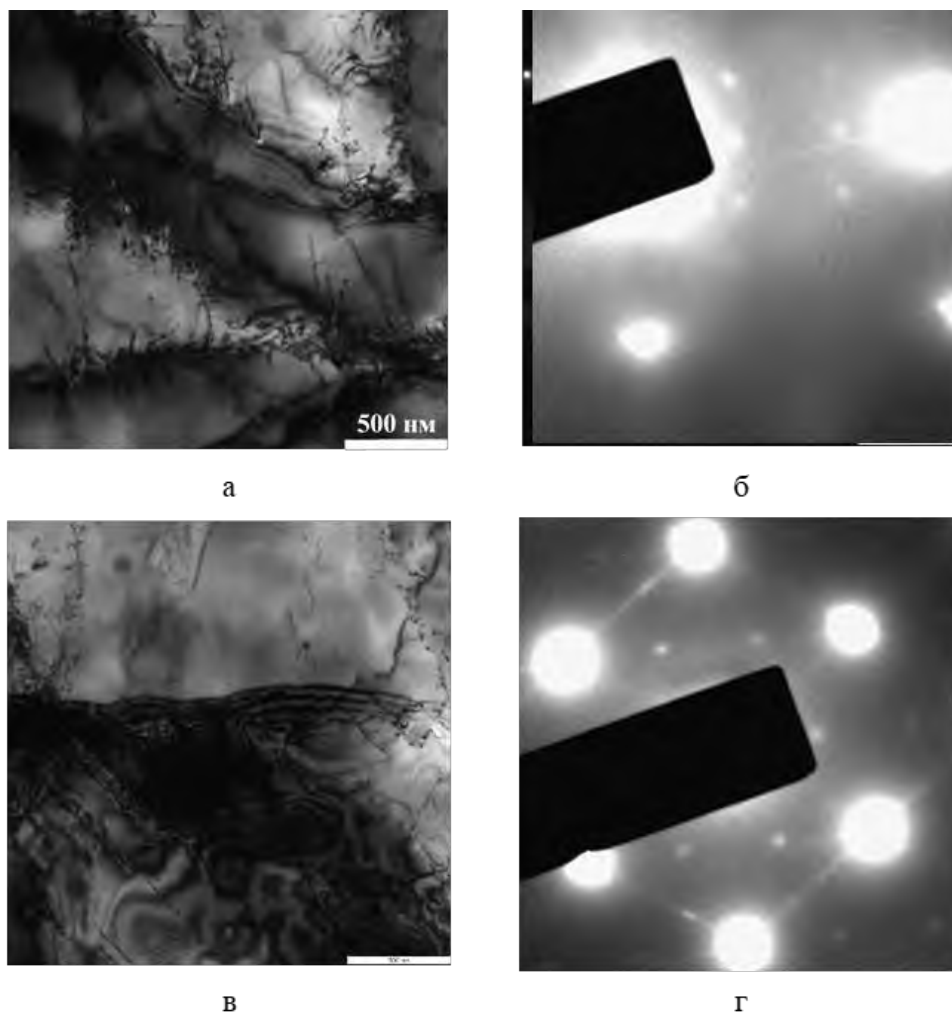


Рисунок 4.31 – Частицы упорядоченной фазы в сплаве ХН62М (температура отжига – 550 °С, продолжительность – 5 ч ( $1,8 \cdot 10^4$  сек)): а – светлое поле; б – электронограмма; в – светлое поле; г – электронограмма



Дальнейшее увеличение времени отжига при температуре 550 °С до 100 ч приводит к укрупнению частиц упорядоченной фазы  $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$  и росту ее объемной доли в материале (рисунок 4.32 - 4.33).

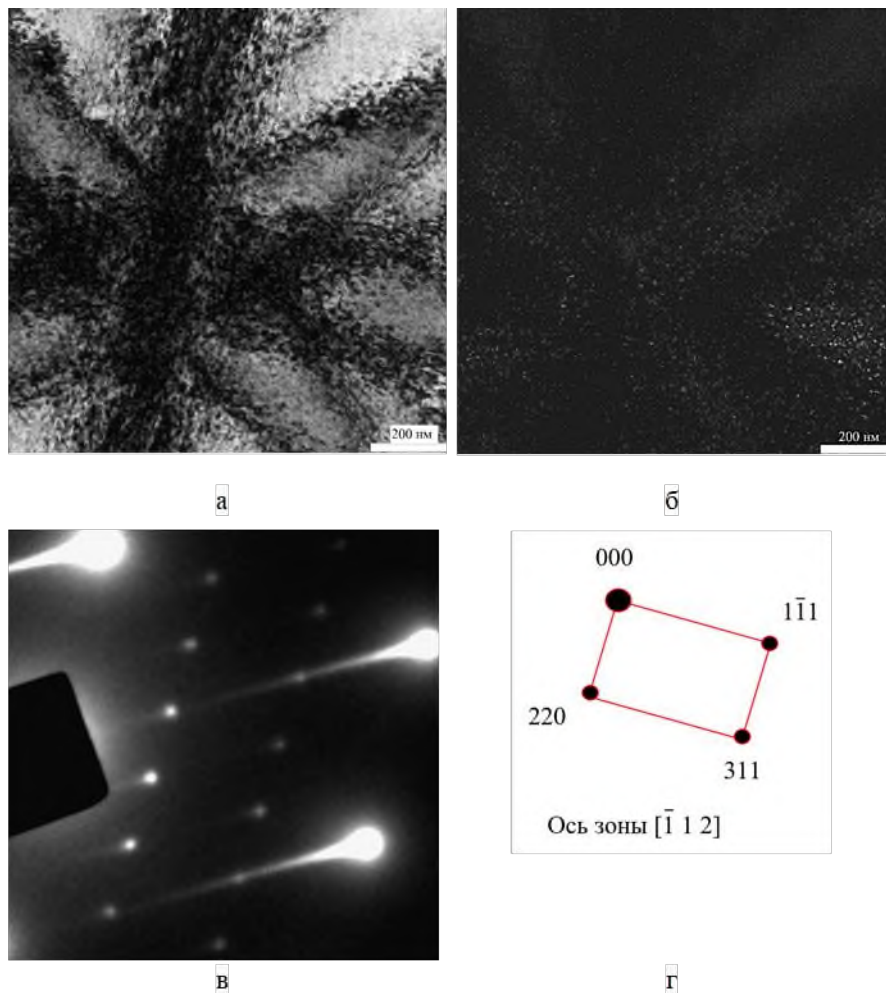


Рисунок 4.32 – Частицы упорядоченной фазы  $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$  в сплаве ХН62М (температура отжига – 550 °С, продолжительность – 100 ч ( $3,6 \cdot 10^5$  сек)): а – светлое поле; б – темное поле в сверхструктурном рефлексе; в – электронограмма; г – расшифровка

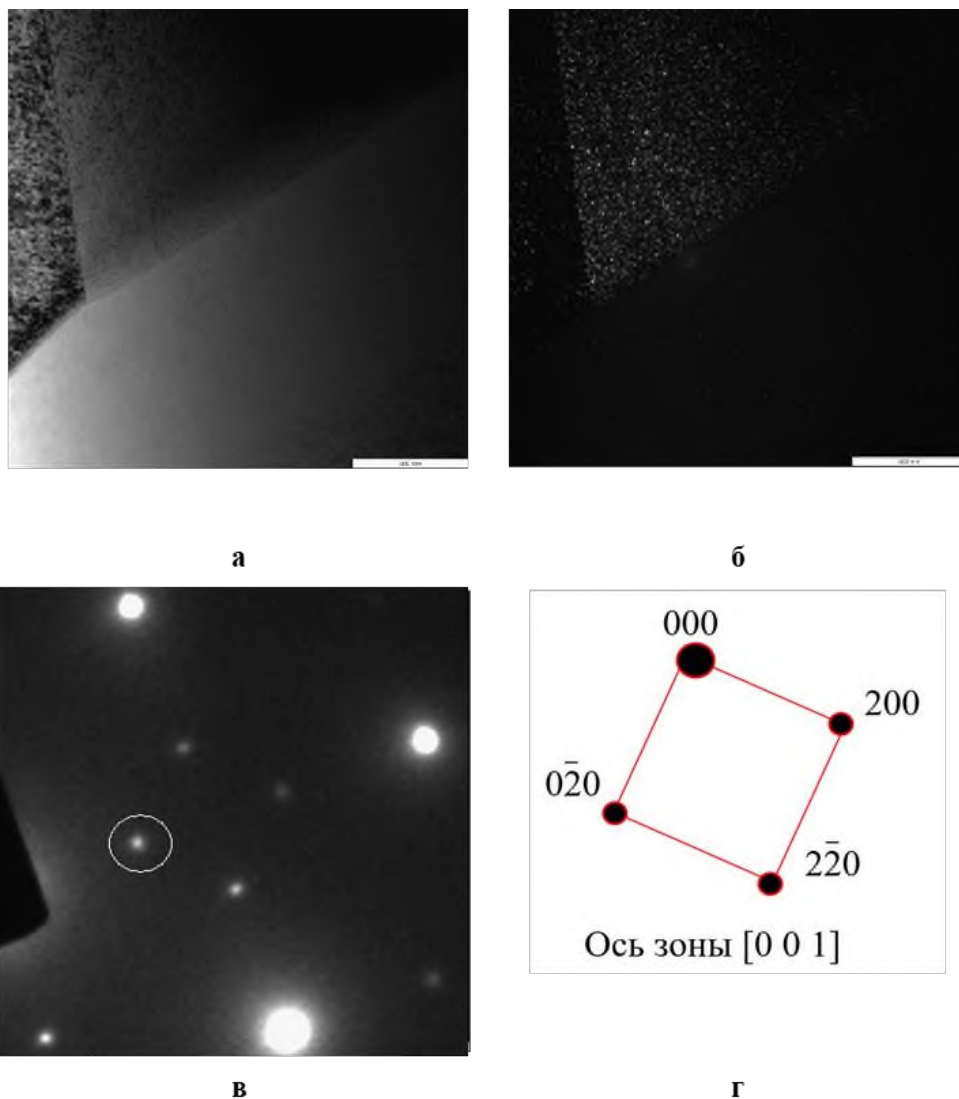


Рисунок 4.33 – Частицы упорядоченной фазы  $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$  в сплаве ХН62М (температура отжига –  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , продолжительность –  $1000\text{ ч}$  ( $3,6 \cdot 10^6\text{ сек}$ )): а – светлое поле; б – темное поле; в – электронограмма; г – расшифровка

Таким образом, условно можно выделить следующие основные стадии процессов упорядочения, протекающих при изотермических выдержках в интервале температур  $400 \dots 600\text{ }^\circ\text{C}$ : предвыделение – формирование ближнего порядка, упорядоченной фазы  $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$  по механизму зарождения и роста.

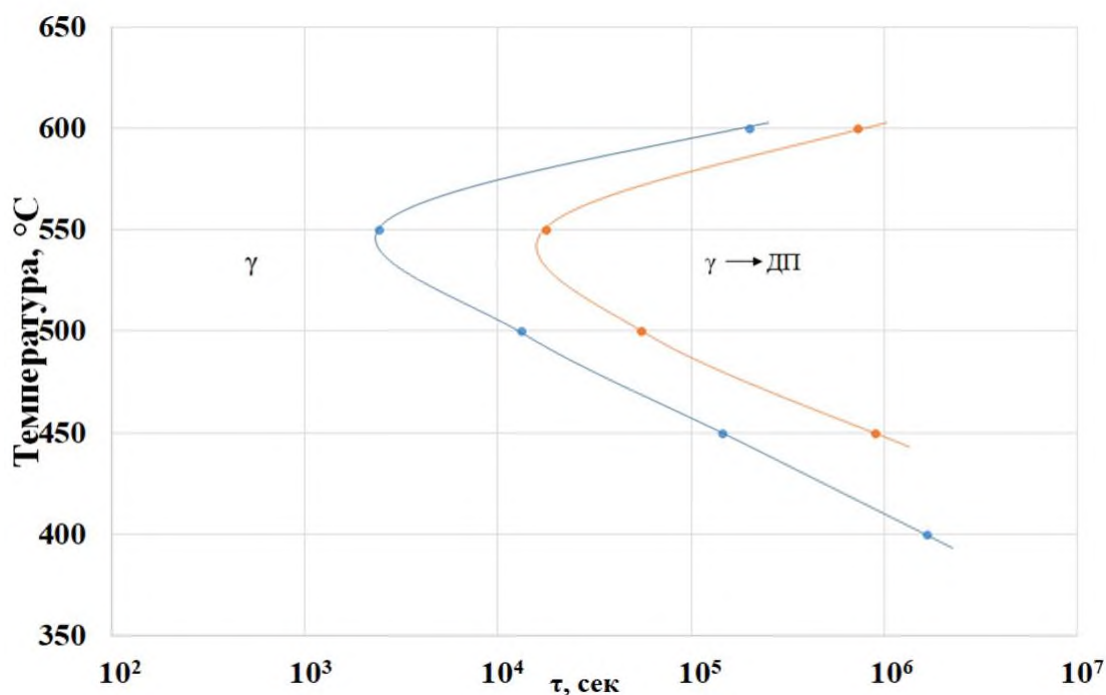


Рисунок 4.34 – Температурно-временные области формирования ближнего и дальнего порядка (по дилатометрическим данным)

Получены температурно-временные интервалы существования ближнего и дальнего порядка. Ближний порядок начинает формироваться через полчаса при температуре 550 °C, а дальний порядок - через 5-10 часов.

#### 4.6 Высокотемпературная обработка расплавов

Как показано в главе 1, одним из эффективных способов воздействия на стабильность структуры металлических материалов является высокотемпературная обработка расплавов (ВТОР). Для обоснования режимов ВТОР необходимо получение информации о температурах структурных переходов в расплаве ХН62М. Исходным материалом при изучении свойств расплавов служили образцы ХН62М в трех различных состояниях: 1 – однофазный аустенит полученный в результате закалки от 1050°C, 2- аустенит и  $\sigma$ -фаза, выделившаяся в результате отжига при температуре 850 °C в течение 11 часов, 3 – аустенит и упорядоченная  $Ni_2(Cr,Mo)$ -фаза, выделившаяся в результате отжига при температуре 600 °C в течение 300 ч.

В настоящей работе изменение структурного состояния расплава фиксировалось методом вискозиметрии. Полученные значения логарифмического декремента затухания крутильных колебаний тигля с расплавленным металлом пересчитаны в кинематическую вязкость расплава (рисунок 4.35). Фактическая температура перегрева составила 350 °С.

Политермы кинематической вязкости расплава ХН62М во всех трех случаях раскрываются и характеризуются аномалиями как при нагреве так и при охлаждении. В соответствии с классическими зависимостями квазихимической модели микронеоднородного строения расплавов кинематическая вязкость, также как плотность и поверхностное натяжение с ростом температуры снижаются. Гистерезис политерм нагрева и охлаждения свойств отсутствует. На экспериментальных кривых (рисунок 4.35) в определенных интервалах отмечается аномальный рост вязкости с повышением температуры, что принято связывать с изменением структурного состояния расплава. Причем температурные области обнаруженных аномалий и их интенсивность различаются в зависимости от исходной обработки сплава в твердом состоянии и от режима старения.

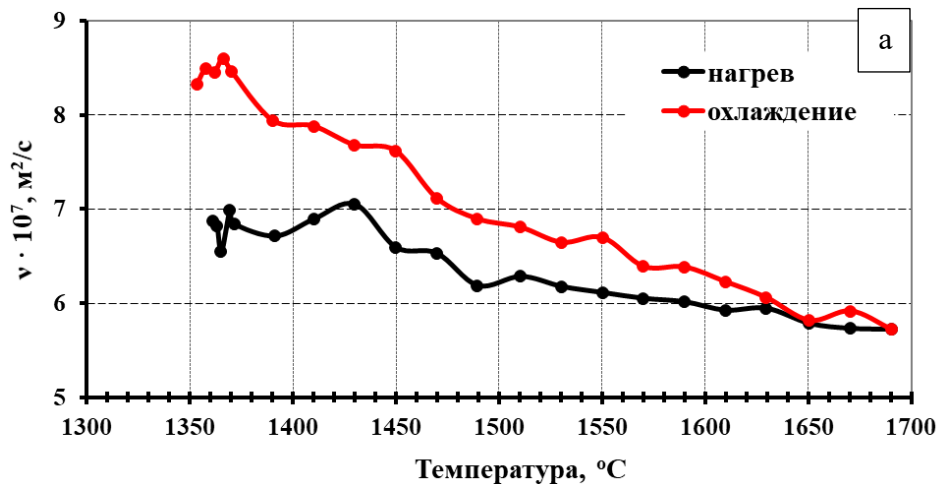


Рисунок 4.35 – Политермы кинематической вязкости расплава ХН62М:  
 а – образец в исходном состоянии; б – после отжига на 850 °С 11 ч; в – после отжига при 600°С 300 ч

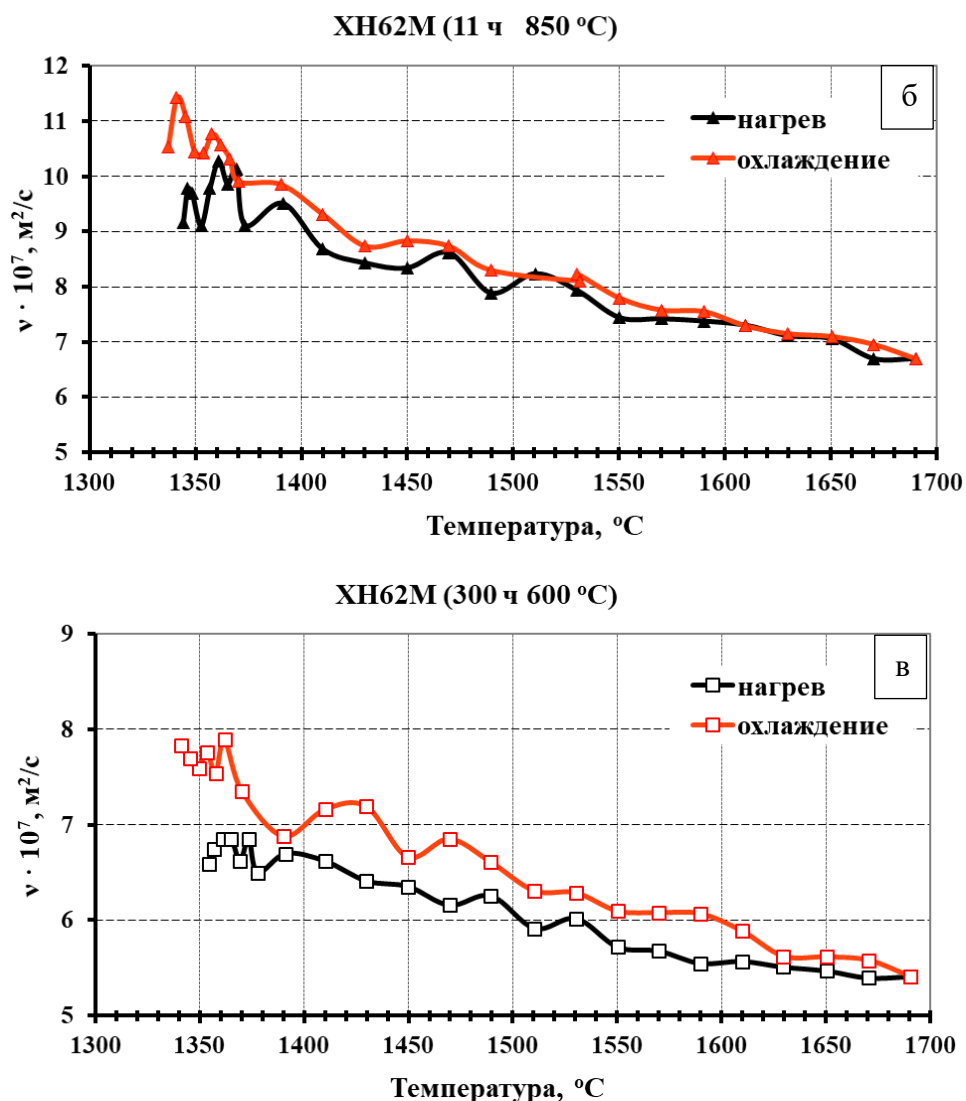


Рисунок 4.35 – Продолжение

Макроструктура всех переплавленных образцов после кристаллизации представляет собой дендриты. Ветви дендритов обеднены хромом и молибденом, но междендритное пространство, наоборот, – ими обогащено. В этих местах виднеются выделения второй фазы. Локальный химический состав исследован методом МРСА. Результаты представлены на рисунке 4.36.

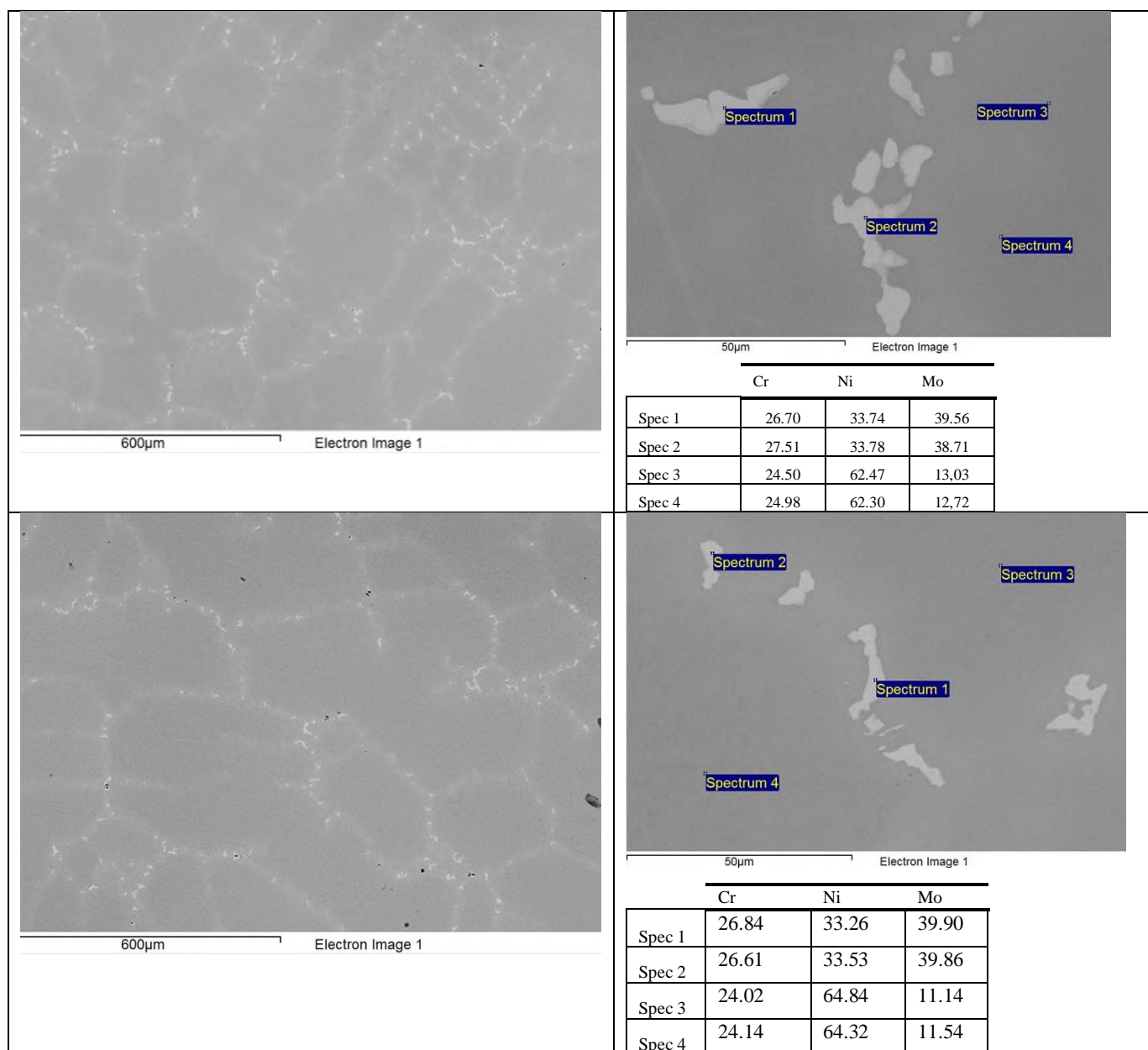


Рисунок 4.36 – Микроструктура сплава ХН62М и локальный микрорентгеноспектральный анализ: а, б - литой в исходном состоянии; в, г – литой после отжига при температуре 850 °С в течение 11 часов; д, е - литой после отжига при температуре 600 °С в течение 300 ч

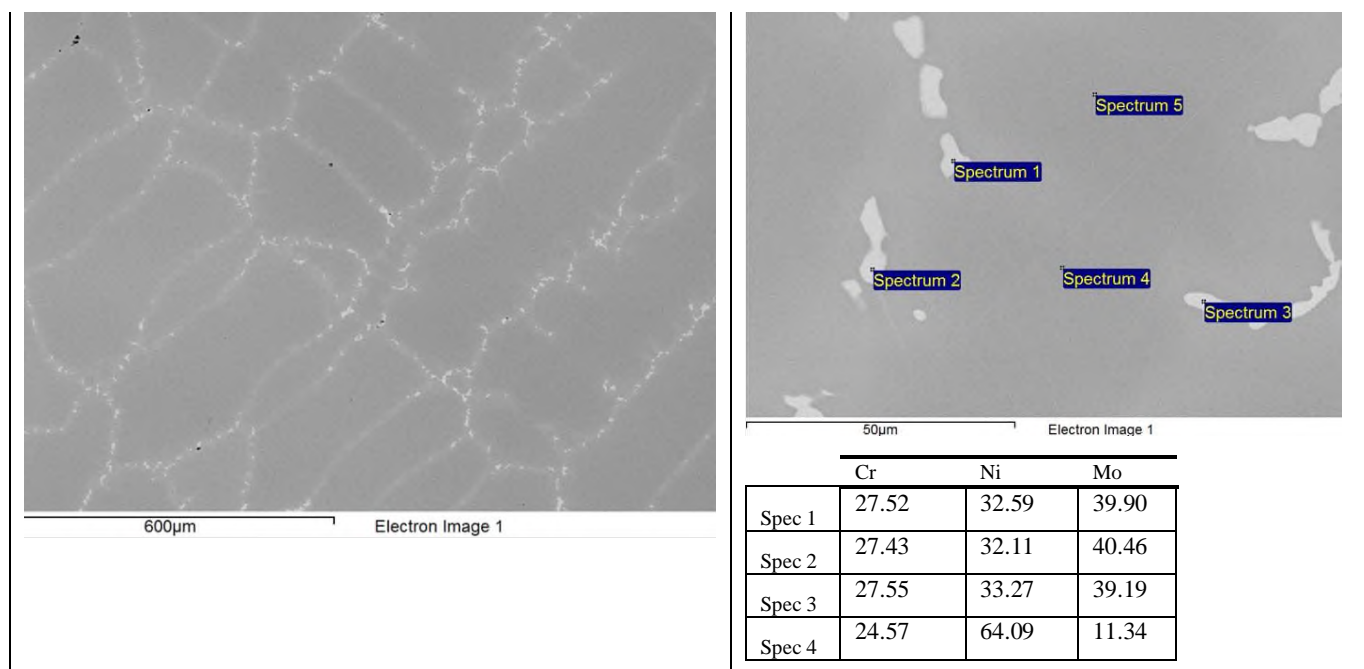


Рисунок 4.36 – Продолжение

Дилатометрическим методом установлено, что предварительное выделение сигма-фазы не влияет на устойчивость аустенита сплава ХН62М к выделению упорядоченной фазы  $Ni_2(Cr,Mo)$ . Это можно объяснить отсутствием существенного изменения химического состава аустенита за счет образования некоторого количества обогащенной по хром и молибдену  $\sigma$ -фазы при старении. Не происходит и исчерпания мест зарождения, т.к. частицы  $\sigma$ -фазы выделяются на тройных стыках и границах, а  $Ni_2(Cr,Mo)$  равномерно зарождается в теле аустенитного зерна (рисунок 4.37).

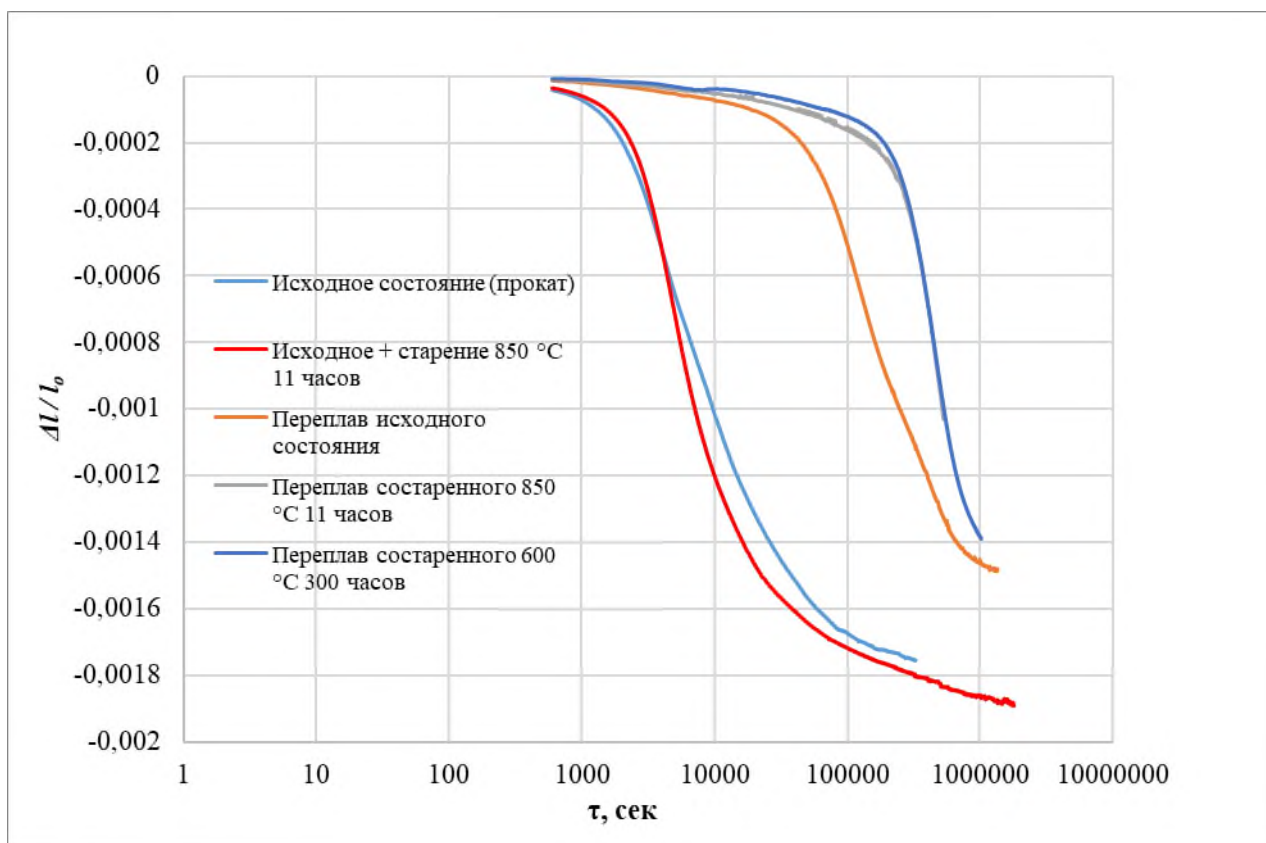


Рисунок 4.37 – Изотермические кривые изменения относительного удлинения сплава ХН62М

Высокотемпературная обработка расплава увеличивает устойчивость аустенита литого сплава ХН62М к выделению упорядоченной фазы  $Ni_2(Cr,Mo)$  на порядок по сравнению с закаленным прокатом: время достижения 50% выделения избыточной фазы увеличивается с  $10^4$  с до  $10^5$  с.

ВТОР предварительно состаренного металла приводит к еще большей стабилизации аустенита. Время выделения объемной доли упорядоченной фазы  $Ni_2(Cr,Mo)$ , равной 50 %, увеличивается в 5 раз с  $1 \cdot 10^5$  с до  $5 \cdot 10^5$  с.

#### 4.7 Выводы по главе:

1. Расчетным методом установлено, что в исследованной группе Ni-Cr-Mo сплавов, с точки зрения сбалансированности химического состава,



максимально возможной устойчивостью аустенита к выделению ТПУ-фаз обладает новый отечественный сплав ХН62М.

2. Установлены закономерности формирования фазового состава нового отечественного сплава ХН62М при старении. Из аустенитной матрицы в интервале температур 600...950 °С выделяется  $\sigma$ -фаза, а в интервале 500...600 °С – упорядоченная  $\text{Ni}_2(\text{Cr},\text{Mo})$  фаза.

Доказано, что в промышленном сплаве Hastelloy С4, склонном к образованию интерметаллидных ТПУ-фаз, после отжига в интервале температур 600...950 °С основной является  $\sigma$ -фаза, а не Р –фаза, как считалось ранее.

3. Построены с-образные диаграммы выделения интерметаллидных ТПУ-фаз для сплавов ХН62М и С4. Минимальная устойчивость сплава С4 составляет 15 минут при температуре 900 °С, а нового отечественного сплава ХН62М – 120 мин при температуре 750 °С.

Изучена кинетика процессов дальнего упорядочения методами просвечивающей электронной микроскопии и дилатометрии в широком диапазоне температур. Минимальный инкубационный период выделения упорядоченной фазы  $\text{Ni}_2(\text{Cr},\text{Mo})$  в сплаве ХН62М при температуре 550 °С составляет 5 часов.

4. Установлены закономерности влияния предварительной холодной пластической деформации  $\epsilon=0,4 - 1,0$  нового отечественного сплава ХН62М на кинетику образования  $\sigma$ -фазы. Минимальный инкубационный период при температуре 850 °С уменьшается в 2 – 8 раз соответственно: со 120 до 15 минут.

5. Установлено, что высокотемпературная обработка расплава (перегрев металла до 1700 °С) увеличивает устойчивость аустенита литого сплава ХН62М к выделению упорядоченной фазы  $\text{Ni}_2(\text{Cr},\text{Mo})$  на порядок: с  $10^4$  с до  $10^5$  с. А дополнительное старение (при температуре упорядочения 600 °С или выделения сигма-фазы 850 °С) перед ВТОР позволяет еще в 5 раз замедлить достижение 50% доли превращения: с  $1 \cdot 10^5$  с до  $5 \cdot 10^5$  с.

## ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ NI-CR-MO

### 5.1 Изучение влияния параметров термообработки на механические свойства сплава Hastelloy C4

Данные о механических и физических свойствах материала необходимо учитывать при проектировании конструкций из него. Поэтому на следующем этапе работы изучены механические и теплофизические свойства сплава Hastelloy C4 и ХН62М. Исследование проведено в условиях непрерывного нагрева со скоростями, предотвращающими выделение упорядоченной фазы.

Испытания на одноосное растяжение проведены при комнатной температуре на образцах после длительного отжига (512 ч) при температурах 550, 600 и 650 °С. В таблице 5.1 приведены механические свойства сплава Hastelloy C4 в закаленном состоянии и после длительного отжига (512 ч) при температурах 550, 600 и 650 °С.

Таблица 5.1 Механические свойства сплава Hastelloy C4 после различных обработок

Состояние сплава С4	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta_p$ , %	$\delta$ , %	$\psi$ , %
1	2	3	5	6	7
Закаленное состояние					
20 °С	770	480	46,5	54	59
Выдержка 512 часов					
550 °С	865	495	32,5	35,0	37,5
600 °С	1060	640	33,0	36,0	33,0
650 °С	805	410	48,0	53,0	43,5

Значения механических свойств сплава Hastelloy C4, полученные при испытаниях на одноосное растяжение, свидетельствуют о том, что длительный отжиг приводит к увеличению прочностных характеристик: предела прочности от 770 МПа до 1060 МПа, предела текучести от 480 МПа до 640 МПа по сравнению с закаленным материалом ( $T_3=1100\text{ }^\circ\text{C}$ , среда охлаждения – воздух), при сохранении пластичности на уровне 35%.

Образование частиц упорядоченной фазы  $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$  (рисунок 4.24) после отжига при температуре  $550\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 512 ч приводит к увеличению прочности -  $\sigma_B$  от 770 МПа (в закаленном состоянии) до 865 МПа, однако  $\delta$  сохраняется на уровне 35% (рисунок 5.1).

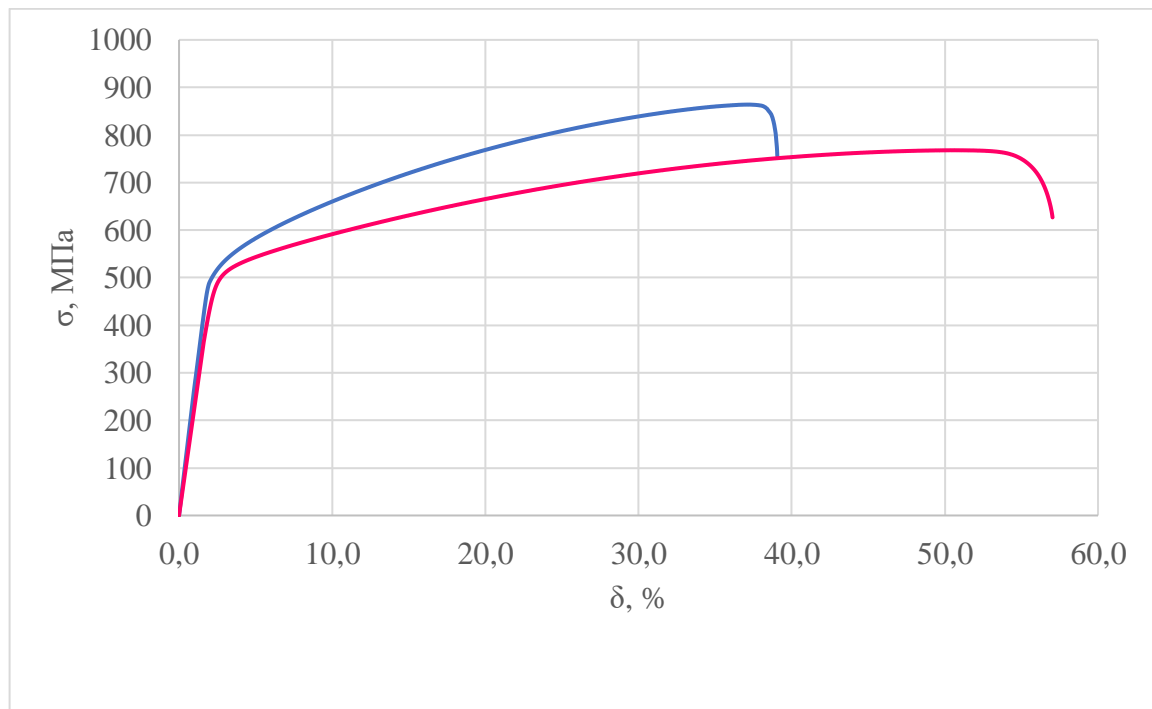


Рисунок 5.1 – Кривые растяжения сплава Hastelloy C4: красная – в закаленном состоянии, синяя – после отжига (Температура отжига –  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , продолжительность – 512 ч)

Увеличение объемной доли упорядоченной фазы  $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$  (рисунок 4.25) после отжига при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 512 ч приводит к дальнейшему

закономерному увеличению  $\sigma_b$  до 1060 МПа, с сохранением  $\delta$  на том же уровне 35% (рисунок 5.2).

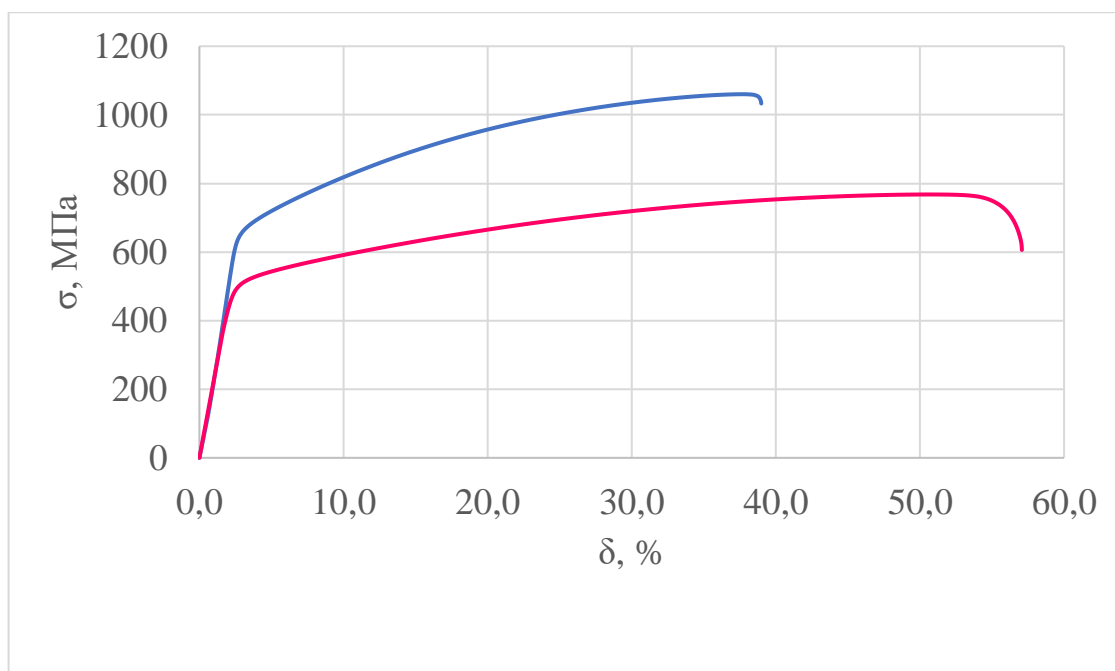


Рисунок 5.2 – Кривые растяжения сплава Hastelloy C4: красная – в закаленном состоянии, синяя – после отжига (Температура отжига – 600 °С, продолжительность – 512 ч)

Таким образом, ухудшение пластичности относительно исходного состояния и рост предела текучести связаны с началом выделения в структуре сплава дисперсных частиц упорядоченной фазы  $Ni_2(Cr, Mo)$ . Частицы взаимодействуют с дислокациями в результате чего снижается их подвижность, и ускоряется увеличение плотности дислокаций в процессе пластической деформации, в результате наблюдается рост прочностных характеристик и снижение пластичности – характерный для деформационного упрочнения. Дальнейший рост прочностных и пластических свойств связан с увеличением плотности распределения упорядоченной фазы  $Ni_2(Cr, Mo)$ , что способствует дальнейшему дисперсионному упрочнению.

Упорядоченная фаза  $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$  образуется при температуре ниже  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , поэтому отжиг при этой температуре в течение 512 часов не приводит к образованию дисперсных упрочняющих частиц. В структуре присутствует небольшое количество частиц  $\sigma$ -фазы на тройных стыках и границах зерен аустенита. Их незначительная объемная доля и крупные размеры не приводят к заметному изменению прочностных свойств (рисунок 5.3) за счет выделения более прочной, чем аустенит фазы или разупрочнению за счет обеднения твердого раствора по хрому и молибдену.

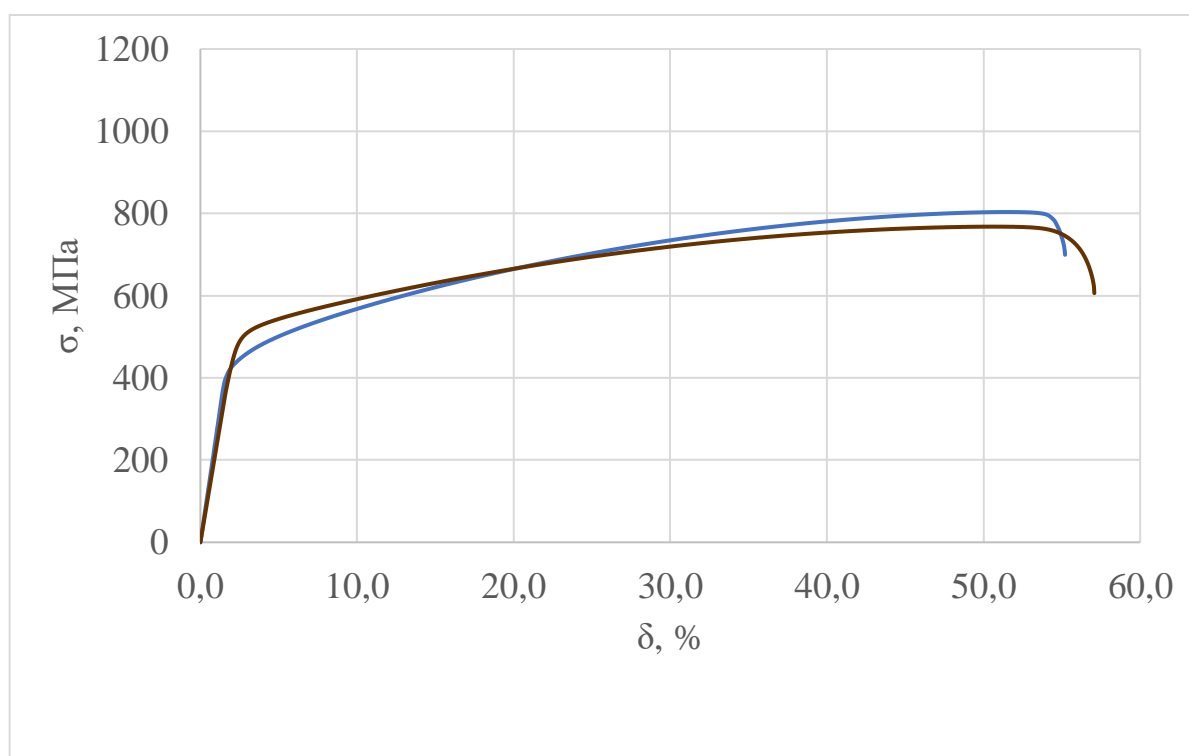


Рисунок 5.3 – Кривые растяжения сплава Hastelloy C4: чёрная – в закаленном состоянии, синяя – после отжига (Температура отжига –  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , продолжительность – 512 ч)

Формирование такой структуры не вызывает существенного изменения комплекса механических свойств по сравнению с закаленным металлом (временное сопротивление 805 МПа, общее удлинение 53%). Некоторое уменьшение

сопротивления сосредоточенной деформации (относительное сужение) также объясняется присутствием пограничных выделений хрупкой  $\sigma$ -фазы.

## 5.2 Изучение физических свойств сплава Hastelloy C4 при непрерывном нагреве

Для конструирования изделий химического машиностроения необходимо установить особенности влияния структуро- и фазообразования при термообработке и эксплуатации на комплекс физических и механических свойств перспективного сплава ХН62М и промышленного сплава Hastelloy C4. Наиболее важными являются данные об абсолютном и относительном удлинении сплавов, температурный коэффициент линейного расширения (далее – ТКЛР), удельная теплоемкость, удельное электросопротивление.

Абсолютное удлинение исследуемых сплавов от температуры демонстрирует линейную зависимость с изменением угла наклона при температуре 585...620 °С. (рисунок 5.4).

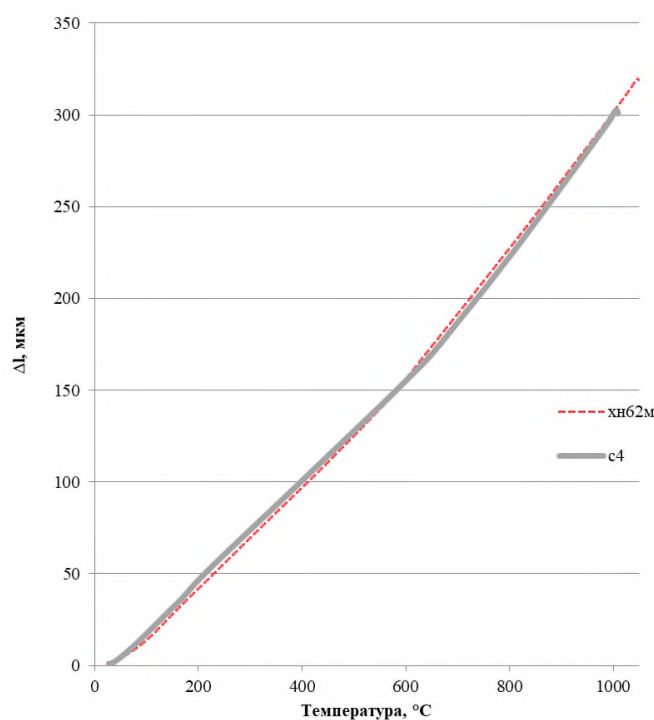


Рисунок 5.4 – Абсолютное удлинение сплава Hastelloy C4 и ХН62М

Аномалия (изменение угла наклона зависимости удлинения от температуры) может свидетельствовать о структурных или фазовых превращениях, или об изменении сил связи в решетке аустенита. Известно, что сплавы исследуемого типа склонны к формированию ближнего порядка, а его разрушение при нагреве может приводить к подобным аномалиям.

Температурная зависимость ТКЛР позволяет более наглядно продемонстрировать особенности зависимости теплового расширения сплавов от фазовых превращений. Так, распад упорядоченной  $Ni_2(Cr, Mo)$  фазы в сплаве С4 при нагреве сопровождается пиком на кривой температурной зависимости ТКЛР (рисунок 5.5), причем высота пика зависит от объемной доли выделившейся в ходе предварительного старения фазы.

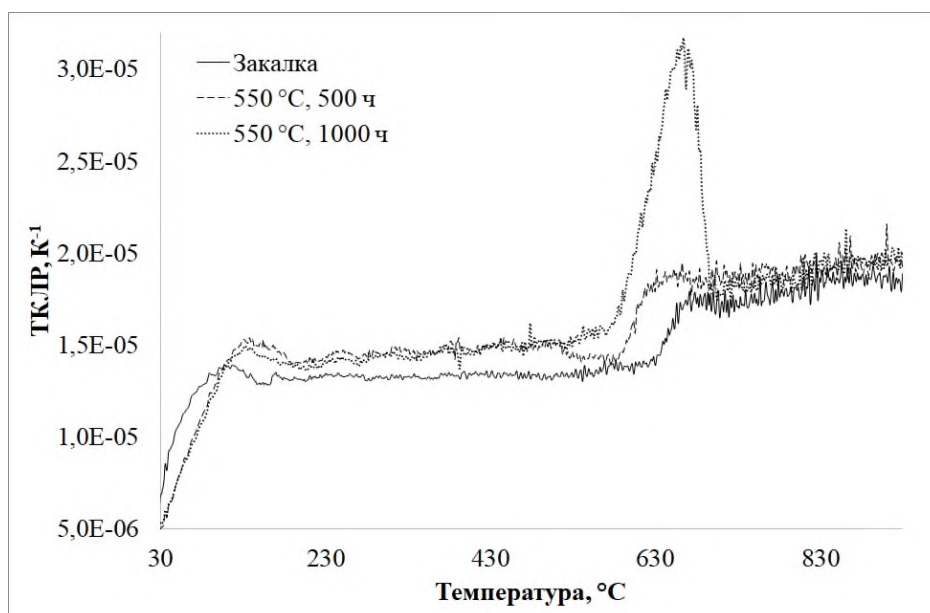


Рисунок 5.5 – Зависимость температурного коэффициента линейного расширения сплава Hastelloy C4 [142]

Аномалия на температурной зависимости ТКЛР закаленного сплава ХН62М смещена в сторону более низких температур. Кроме того, установлено, что ход кривых ТКЛР существенно зависит от скорости нагрева: при увеличении от 0,05 до 0,33 градуса в секунду увеличивается значение ТКЛР при температурах ниже аномалии, и существенно уменьшается высота «порога». Значения ТКЛР выше

температуры 650 практически перестают зависеть от скорости нагрева (рисунок 5.6).

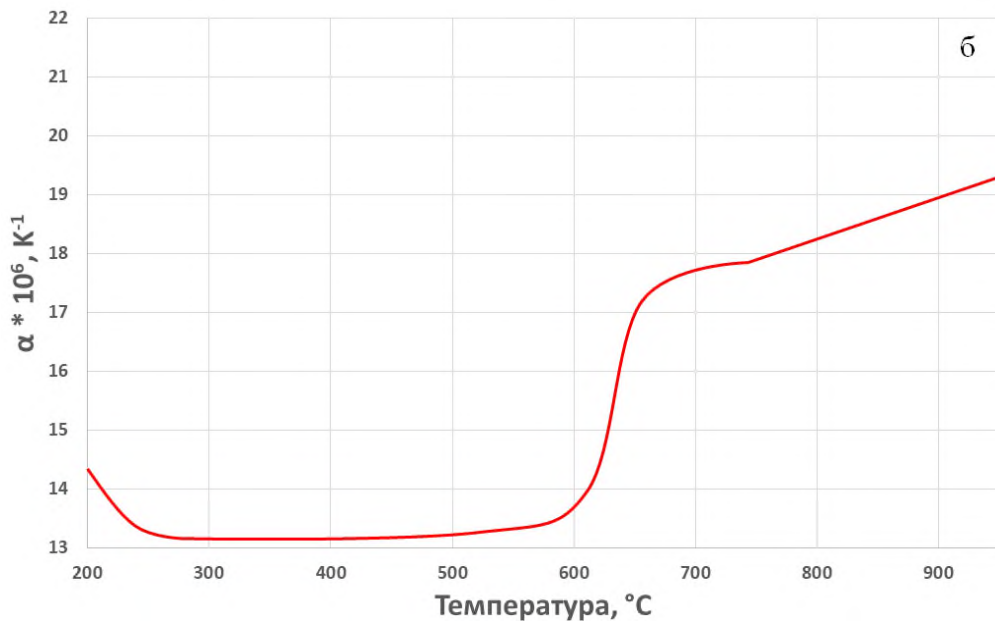
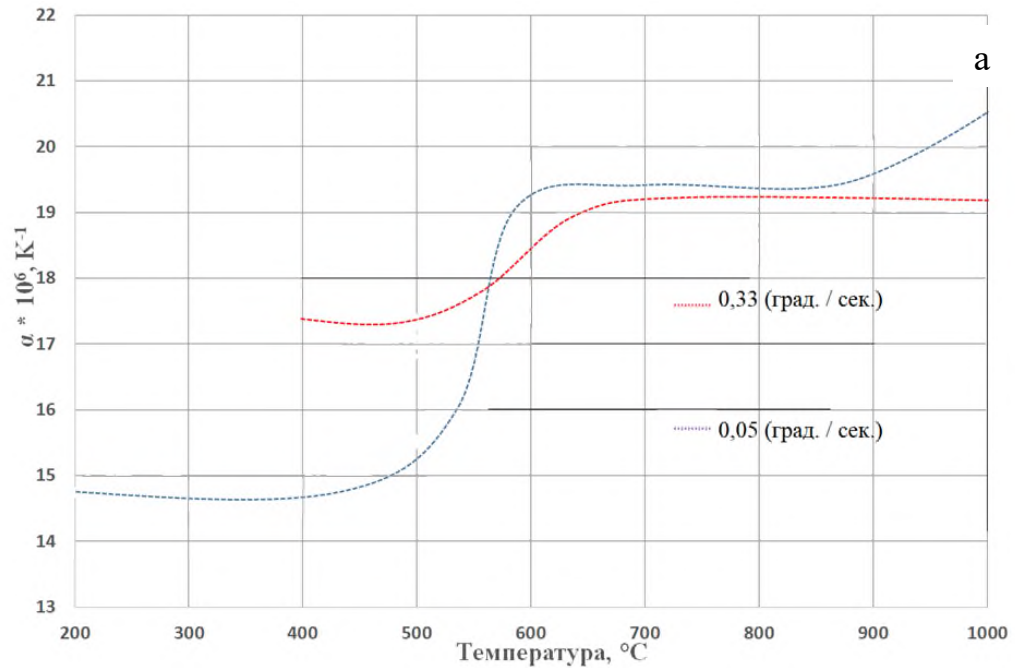


Рисунок 5.6 – Влияние скорости нагрева на ТКЛР сплава ХН62М (а); ТКЛР сплава Hastelloy C4 скорость нагрева – 0,05°/с (б)

Установить природу наблюдаемой аномалии можно с помощью анализа структуры металла. На рисунке 5.7 приведено ПЭМ-изображение сплава ХН62М,



после нагрева со скоростью  $0,05^{\circ}/\text{с}$  до различных температур и резкого охлаждения. При температуре  $500^{\circ}\text{C}$  не зафиксировано сверхструктурных рефлексов (которые можно интерпретировать, как формирование дальнего порядка). Однако, темные поля, снятые в действующих рефлексах аустенита, имеют полосчатый контраст, который можно интерпретировать, как химическую неоднородность, сформированную ближним порядком, по аналогии с заключением, сделанным в работе [143].

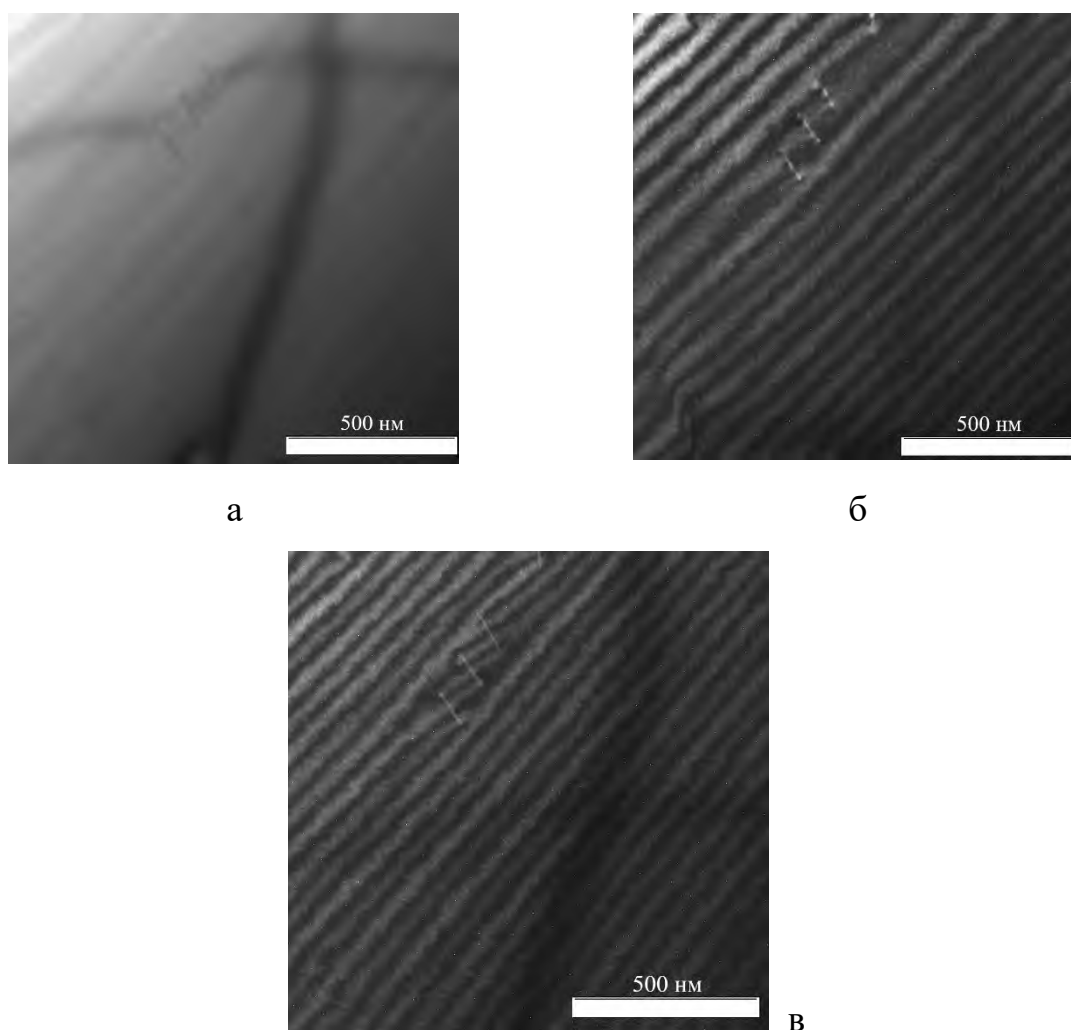


Рисунок 5.7 – Тонкая структура сплава ХН62М (Температура отжига -  $500^{\circ}\text{C}$ , продолжительность - 30 мин): а – светлое поле; б – темное поле в рефлексе 111; в – темное поле в рефлексе 200; г – электронограмма; д – расшифровка

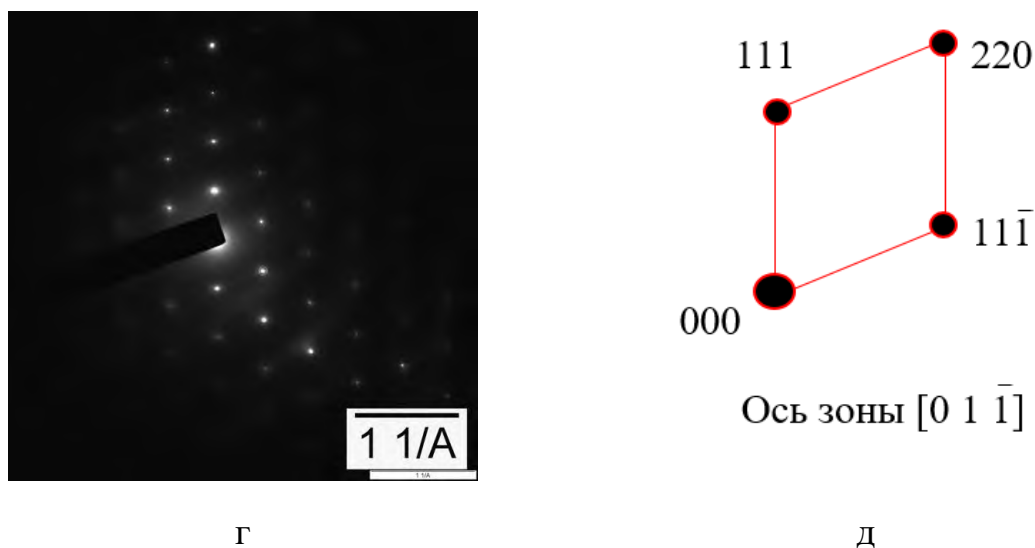


Рисунок 5.7 – Продолжение

Таким образом, аномалия ТКЛР, наблюдаемая в интервале 585...650 °С, связана, вероятнее всего, с формированием и разрушением ближнего порядка.

Процессы упорядочения часто сопровождаются объемным эффектом, который обусловлен изменением межатомных расстояний в кристаллической решетке сплава. Обычно переход в упорядоченное состояние сопровождается уменьшением параметра решетки сплава.

На рисунках 5.8 и 5.9 показаны результаты рентгеноструктурного фазового анализа при нагревании в термокамере. По линии 311 твердого раствора был рассчитан период кристаллической решетки для разных температур (рисунок 5.10). Начиная с температуры 550 °С происходит изменение угла наклона кривой зависимости периода кристаллической решетки от температуры, что и видно на термодифрактограммах. Кроме того, выше температуры 550 °С на дифрактограммах появляются пики соответствующие твердому раствору с другим периодом кристаллической решетки, т.е. происходит расслоение твердого раствора, что также подтверждено исследованием тонкой структуры методом ПЭМ.

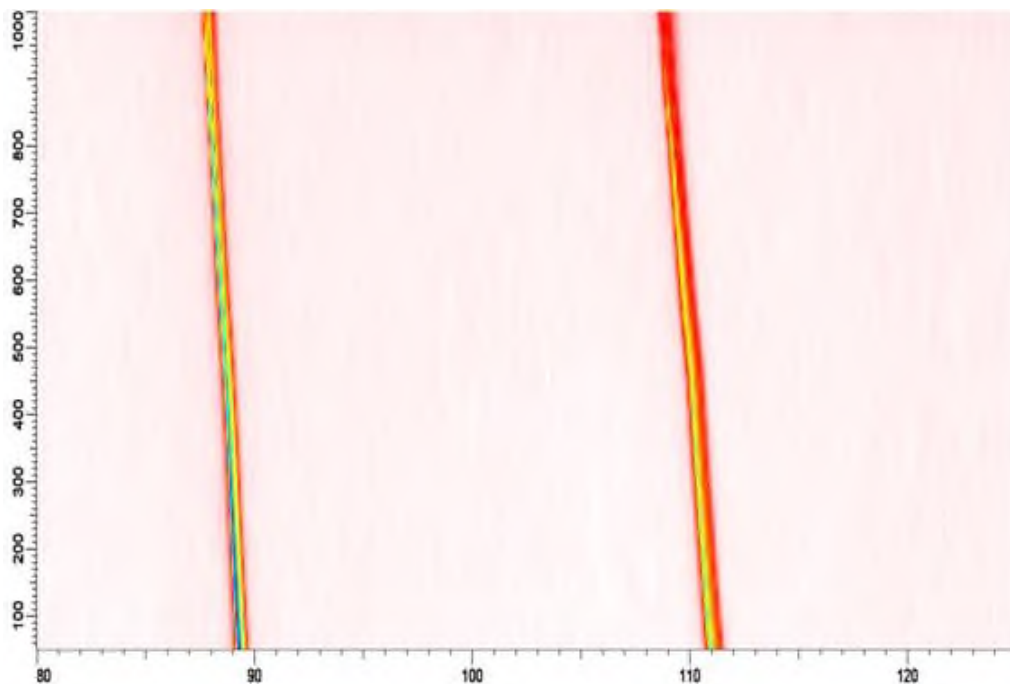


Рисунок 5.8 – Терморентгенограмма сплава XH62M при нагреве

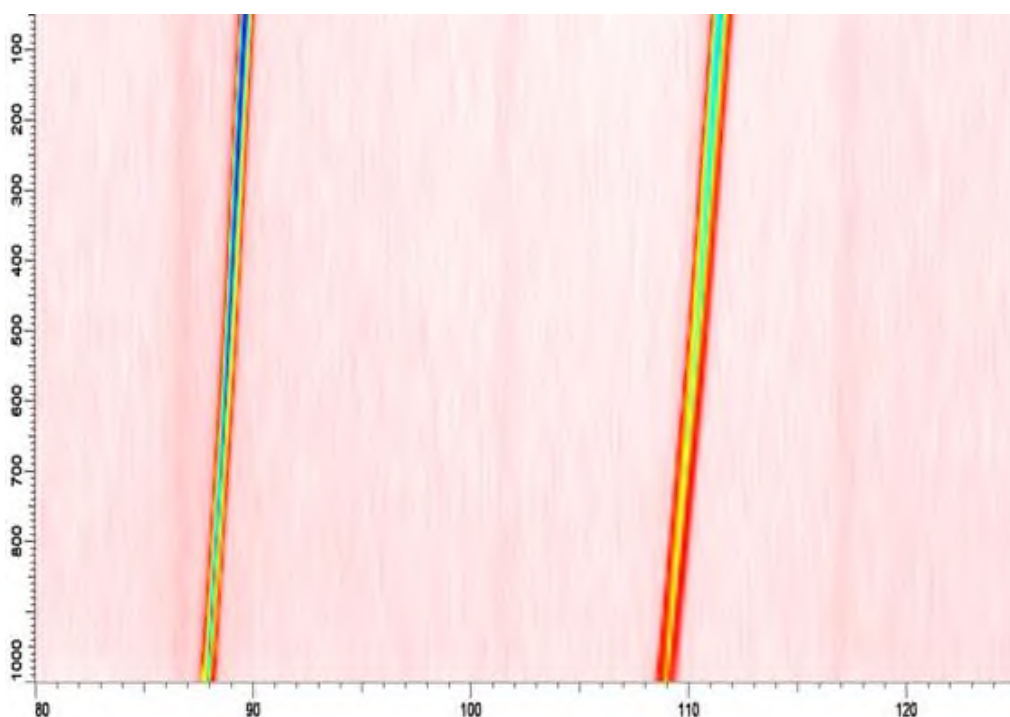


Рисунок 5.9 – Терморентгенограмма сплава XH62M при охлаждении

На кривой изменение периода кристаллической решетки при нагревании и охлаждении (рисунок 5.10) хорошо заметно отклонение от прямолинейного хода зависимости при температуре 550 °С. Такой излом говорит о возрастании скорости

увеличения объема образца при нагреве выше температур 550 °С. Такое поведение можно объяснить уменьшением сил межатомного взаимодействия, вызванного разрушением ближнего порядка, который согласно литературным данным существует в сплавах Ni-Cr-Mo в интервале температур от комнатной до 600 °С.

При охлаждении такой перегиб также наблюдается, но менее ярко выражен, что говорит о восстановлении ближнего порядка в области температур 550 °С.

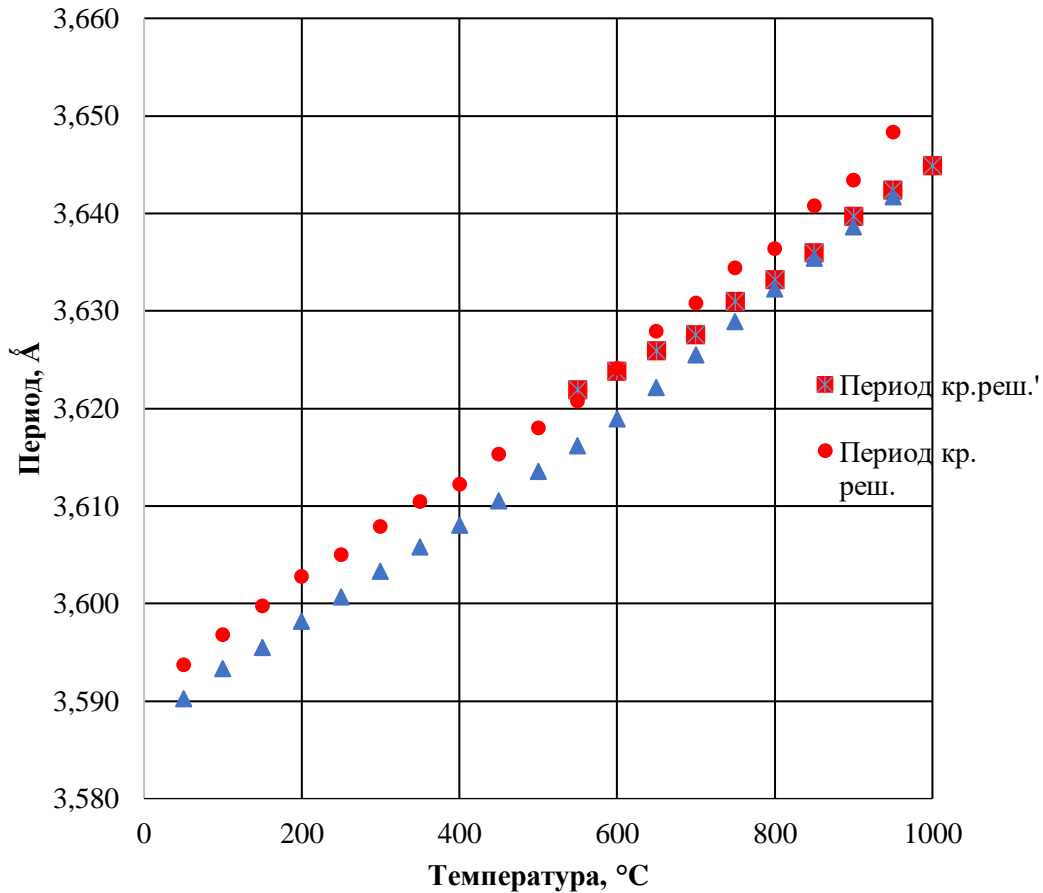


Рисунок 5.10 – Изменение периода кристаллической решетки при нагревании и охлаждении: красные – нагрев; синие – охлаждение

Зависимость удельной теплоемкости от температуры представлена на рисунке 5.11. Поведение кривых в сплаве Hastelloy C4 и в сплаве ХН62М при температурах ниже 200 °С обусловлено переходными процессами при запуске измерений. В интервале температур 200...450 °С для сплава Hastelloy C4 и в интервале температур 200...475 °С для сплава ХН62М наблюдается монотонное

увеличение удельной теплоемкости. В интервале температур 450...650 °С в сплаве Hastelloy C4 теплоемкость уменьшается, что можно интерпретировать как влияние экзотермического процесса разрушения ближнего порядка, затем резко возрастает при 630...720 °С. В сплаве ХН62М аналогичный эффект наблюдается в интервале температур 475...585 °С, с резким ростом в интервале 585...640 °С.

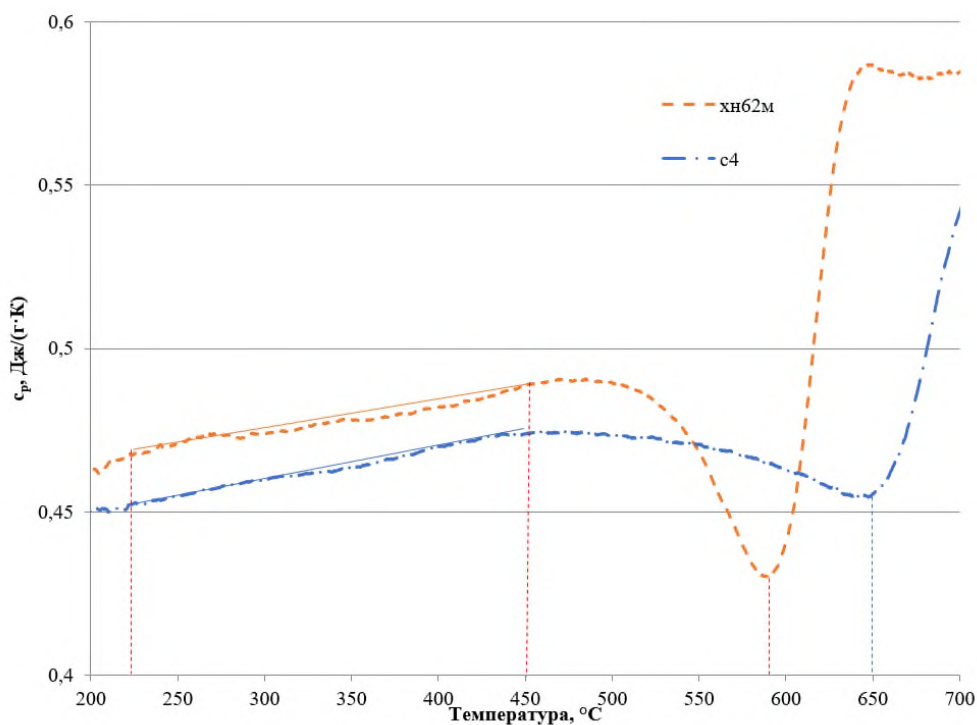


Рисунок 5.11 – Теплоемкость сплава Hastelloy C4 и ХН62М в зависимости от температуры, скорость нагрева – 0,33°/сек

Особенности изменения теплоемкости от температуры хорошо согласуются с поведением электрического сопротивления и, вероятно, обусловлены разрушением ближнего порядка вследствие возрастания диффузионной подвижности атомов кристаллической решетки.

Установлено, что зависимость удельного электрического сопротивления исследуемых сплавов от температуры имеет экстремальный характер. При нагреве закаленного сплава Hastelloy C4 до температур 100...400 °С, а сплава ХН62М – до 100...575 °С, удельное электросопротивление меняется линейно. Затем в интервале температур 450...600 °С для сплава Hastelloy C4 скорость роста

электросопротивления возрастает. Выше температуры 600 °С в сплаве Hastelloy C4 и выше температуры 550 °С в сплаве ХН62М происходит плавное снижение удельного электрического сопротивления (рисунок 5.12). Также увеличение электронной проводимости способствует расслоению твердого раствора выше температур 550 °С.

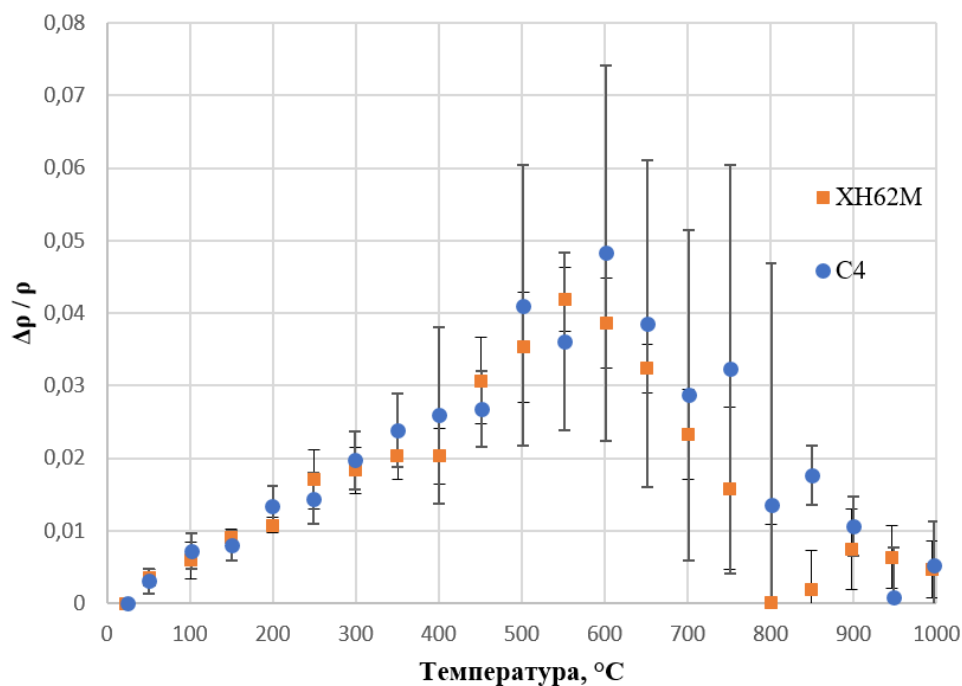


Рисунок 5.12 – Электросопротивление сплавов ХН62М и Hastelloy C4 при непрерывном нагреве, скорость нагрева –  $0,05^{\circ}\times\text{сек.}^{-1}$

Подобные зависимости наблюдались для жаростойких хромоникельмолибденовых сплавов аустенитного класса. Считается, что в интервале температур 350...500 °С в них формируется ближний порядок, заключающийся в локальном упорядочении с образованием устойчивых комплексов хрома вокруг атомов никеля. При более высоких температурах нагрева ближний порядок разрушается.

Разрушение ближнего порядка приводит к увеличению количества носителей зарядов (концентрации электронов). Это приводит к снижению электросопротивления. В работах [144, 145] отмечается уменьшение удельного

электросопротивления при образовании фазы  $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ , в то время как, формирование ближнего порядка приводит к его заметному росту.

Температурные значения аномалий на дилатометрических кривых, температурных зависимостях электросопротивления и удельной теплоемкости практически совпадают между собой. Наблюдаемые скачки и перегибы вероятнее всего, связаны с началом установлением ближнего порядка и его разрушением по мере повышения температуры.

Разрушение ближнего порядка приводит к резкому увеличению теплоемкости и ТКЛР. При этом формирование структуры ближнего порядка не сопровождается столь сильным изменением указанных свойств. Тепловой эффект, вызванный возникновением ближний порядок «размазан» по температуре, поскольку этот процесс протекает, по сути, в две стадии, одна из которых связана с взаимодействием атомов хрома и молибдена с неравновесными вакансиями, а вторая, при более высоких температурах, – с их самодиффузией. Возможно, что в последнем случае происходит не только формирование новых областей ближнего порядка, но и их рост. ТКЛР не является чувствительным к процессу, именно, формирования ближнего порядка, поскольку он имеет накопительный эффект, и ангармонизм колебаний кристаллической решетки в общем «маскирует» усиление межатомного взаимодействия за счет ближнего упорядочения. Разупорядочение же приводит к увеличению ТКЛР на 15 %, что свидетельствует о значительном ослаблении межатомного взаимодействия [142].

### 5.3 Выводы по главе

1. Установление дальнего порядка приводит к повышению прочностных свойств с закономерным снижением пластических свойств. При повышении температуры отжига (в интервале существования упорядоченной  $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$  фазы) с 550 до 600 °С, при одинаковом времени выдержки, увеличивается доля

упорядоченной фазы и, соответственно,  $\sigma_{0,2}$  с 495 до 640 МПа, а  $\sigma_b$  с 865 до 1060 МПа при сохранении пластичности –  $\delta = 35\%$ ,  $\psi = 33-37\%$ .

Отжиг при 650 °С (выше существования упорядоченной  $Ni_2(Cr, Mo)$  фазы) в течение 512 ч приводит к снижению предела пропорциональности от 480 до 410 МПа по сравнению с закаленным состоянием, при неизменном уровне пластичности  $\delta=53\%$ .

2. Температурные зависимости относительного удлинения, истинный коэффициент линейного расширения, теплоемкости и удельного электрического сопротивления Cr-Ni-Mo сплавов имеют аномалии в интервале 580...620 °С, вероятно, связанные с разрушением ближнего порядка

3. По данным РСФА при температуре 550 °С происходит изменение интенсивности роста периода кристаллической решетки аустенита с температурой при сохранении однофазной структуры, что свидетельствует об уменьшении силы связи в решетке аустенита и, может быть, вызвано разрушением ближнего порядка.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены особенности влияния технологических параметров СЛС и ЭЛС на кинетику и морфологию выделения интерметаллидных фаз и формирование текстуры аддитивных изделий. Предложены режимы, позволяющие получить минимальное количество равномерно распределенной  $\chi$ -фазы в сплаве 316L и текстуру типа  $\{100\} \langle 001 \rangle$  в сплаве ИНК 718.

Показано, что благоприятная микроструктура аддитивных изделий из сплава 316L – равномерно распределенные по границам и в теле аустенитных зерен частицы интерметаллидов - в 1,5 раза повышает их коррозионную стойкость в эквимольной смеси KCl-NaCl при температуре 750 °C по сравнению с металлом, полученным по традиционной технологии, в котором интерметаллиды выделяются преимущественно по границам зерен аустенита.

Выявленные зависимости могут быть использованы для улучшения эксплуатационных характеристик сплавов путем создания псевдо монокристаллической структуры аустенита, минимизации объемной доли и обеспечения однородного распределения частиц интерметаллидных фаз.

2. Экспериментальным и расчетным методами показано, что новый отечественный сплав ХН62М обладает повышенной устойчивостью аустенита к выделению интерметаллидных ТПУ-фаз. Сплав склонен к выделению упорядоченной  $Ni_2(Cr,Mo)$  фазы в интервале температур 500...600 °C. На основании полученных в работе данных о кинетике выделения интерметаллидных фаз в широком температурном интервале построены с-образные диаграммы. Таким образом, новый отечественный сплав ХН62М может быть рекомендован в качестве конструкционного материала для работы в среде расплавленных солей типа NaCl-KCl при температурах до 600...650 °C.

Установлено, что предварительная холодная пластическая деформация  $\epsilon=0,4...1$  приводит к уменьшению инкубационного периода образования  $\sigma$ -фазы в 2 – 8 раз и изменяет места ее преимущественного зарождения с границ и тройных

стыков аустенитных зерен на скопления дислокаций, границы субзерен и двойниковые границы.

Установлено, что эффективным инструментом замедления кинетики выделения упорядоченной фазы  $\text{Ni}_2(\text{Cr},\text{Mo})$  является высокотемпературная обработка расплава – перегрев расплава на  $\sim 340^\circ\text{C}$  выше температуры ликвидус позволяет на порядок увеличить устойчивость аустенита литого сплава ХН62М так, время достижения 50% доли превращения при температуре отжига  $550^\circ\text{C}$  увеличивается с  $10^4$  с до  $10^5$  с. Предварительный отжиг по режимам:  $600^\circ\text{C}$  выдержка 300 часов (для создания структуры  $\gamma + \text{Ni}_2(\text{Cr},\text{Mo})$ ) и  $850^\circ\text{C}$  выдержка 11 часов (для создания структуры  $\gamma + \sigma$ ) с последующей высокотемпературной обработкой расплава перегревом на  $\sim 340^\circ\text{C}$  выше температуры ликвидус позволяет еще в 5 раз замедлить достижение 50% доли превращения: с  $1 \cdot 10^5$  с до  $5 \cdot 10^5$  с.

**3.** В широком температурно-временном интервале установлены особенности формирования комплекса физических и механических свойств, обусловленные выделением интерметаллидных фаз.

Показано, что повышение температуры старения в интервале выделения упорядоченной фазы  $\text{Ni}_2(\text{Cr},\text{Mo})$  ( $550$  до  $600^\circ\text{C}$ , выдержка 512 часов) позволяет повысить прочность сплава ХН62М на 38 % при сохранении пластичности на удовлетворительном уровне 33...35 %.

В интервале температур  $580 \dots 600^\circ\text{C}$  обнаружены аномалии хода температурных зависимостей линейного расширения, теплоемкости и электросопротивления при непрерывном нагреве со скоростями  $0,05$  и  $0,33^\circ\text{C}/\text{с}$ . Методом термо-РСФА установлено, что при нагреве выше  $550^\circ\text{C}$  при сохранении однофазной структуры угол наклона температурной зависимости параметра решетки аустенита скачкообразно увеличивается на 12...20 %. На основании результатов микроструктурных исследований методом ПЭМ высказано предположение что наблюдаемые особенности связаны с формированием и разрушением ближнего порядка при нагреве.

Результаты исследования могут быть **рекомендованы** в качестве исходных данных для разработки научно-обоснованных режимов термической или термодеформационной обработки изделий из сплавов системы Ni-Cr-Mo, предназначенных для работы в среде расплавов солей.

В качестве **перспективы дальнейшей разработки темы исследования** предлагается использовать разработанные подходы к созданию благоприятной структуры, в том числе методами аддитивного производства, для повышения комплекса эксплуатационных свойств новых перспективных коррозионностойких сплавов, типа ХН62М.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Новая технология получения циркония позволит нарастить экспорт ядерного топлива / Страна Росатом [Электронный ресурс] – 8.10.2021 г. – Режим доступа: <https://strana-rosatom.ru/2021/10/08/novaya-tehnologiya-polucheniya-cirkoniya/>
2. Химмушин, Ф.Ф. Нержавеющие стали: учебник / Ф.Ф. Химмушин. М.: Металлургия, 1967, 798 с.
3. Розенфельд, И.Л. Коррозия и защита металлов / И.Л. Розенфельд. - М.: Металлургия, 1969, 448 с.
4. Взаимодействие металлического хрома с расплавленными хлоридами натрия, калия и их эквимольной смесью / Н.А. Красильникова, М.В. Смирнов, И.Н. Озеряная // Труды Ин-та электрохимии Урал. Фил. АН СССР: Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. Вып. 18. Свердловск, 1972. С. 119-121.
5. Особенности коррозии металлов в расплавленных галогенидах и карбонатах / И.Н. Озеряная и др. // Высокотемпературная коррозия и методы защиты от нее: сборник статей. М.: Наука, 1973. С. 76-83.
6. Кочергин, В.П. Высокотемпературная коррозия переходных металлов в ионных расплавах / В.П. Кочергин // Соровский образовательный журнал, 1997, № 8. С.60-65.
7. Томашов, Н.Д. Коррозия металлов в расплавленных солях / Н.Д. Томашов, Н.И. Тугаринов // Защита и коррозия сталей: сборник статей / под ред. Н.Д. Томашова. М.: МАШГИЗ, 1959. - С. 89-109.
8. Sulejmanovic D. Validating modern methods for impurity analysis in fluoride salts, Journal of Nuclear Materials / Dino Sulejmanovic, J. Matthew Kurley, Kevin Robb, Stephen Raiman // Volume 553, 2021, 152972, ISSN 0022-3115, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152972>.
9. J. Hou, G. Yu, C. Zeng, H. Ai, R. Xie, Y. Chen, X. Zhou, L. Xie, J. Wang / Effects of exposing duration on corrosion performance in weld joint of Ni-Mo-Cr alloy in FLiNaK molten salt // J. Fluorine Chem., 191 (2016), pp. 110-119
10. D.F. Williams, L. Toth, K. Clarno / ORNL/TM-2006/12 (2006), pp. 1-69
11. L.C. Olson, J.W. Ambrosek, K. Sridharan, M.H. Anderson, T.R. Allen Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt J. Fluorine Chem., 130 (2009), pp. 67-73
12. A.F. Rowcliffe, L.K. Mansur, D.T. Hoelzer / Perspectives on radiation effects in nickel-base alloys for applications in advanced reactors // J. Nucl. Mater., 392 (2009), pp. 341-352
13. L. Murty, I. Charit / Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: challenges and opportunities // J. Nucl. Mater., 383 (2008), pp. 189-195
14. A.C. Lloyd, D.W. Shoesmith, N.S. McIntyre, J.J. Noël / Effects of temperature and potential on the passive corrosion properties of alloys C22 and C276 // J. Electrochem. Soc., 150 (2003), pp. B120-B130, 10.1149/1.1554914
15. A.K. Misra, J.D. Whittenberger, Fluoride salts and container materials for

thermal energy storage applications in the temperature range 973 to 1400 K, Proceedings of the 22nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference Cosponsored by the AIAA ANS ASME SAE IEEE ACS and AIChE (1987).

16. K. Sridharan, T.R. Allen, 12 - corrosion in molten salts, in: F. Lantelme, H. Groult (Eds.), *Molten Salts Chemistry*, Elsevier, Oxford, 2013, pp. 241–267.

17. Y. Zhu, J. Qiu, J. Hou, W. Liu, H. Chen, H. Ai, G. Yu, J. Wang, X. Zhou, Effects of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions on the corrosion of GH3535 weld joint in FLiNaK molten salt, *J. Nucl. Mater.* 492 (2017) 122–127.

18. J. Hou, G. Yu, C. Zeng, H. Ai, R. Xie, Y. Chen, X. Zhou, L. Xie, J. Wang, Effects of exposing duration on corrosion performance in weld joint of Ni-Mo-Cr alloy in FLiNaK molten salt, *J. Fluor. Chem.* 191 (2016) 110–119.

19. M. Alkhamis, *Stability of Metals in Molten Chloride Salt at 800°C*. Master Thesis, University of Arizona, Arizona, 2016.

20. R. Bender, M. Schutze, The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chloridizing atmosphere Part I: Literature evaluation and thermodynamic calculations on phase stabilities, *Mater. Corros.* 54 (2003) 567–586.

21. M.C. Galetz, B. Rammer, M. Schutze, Refractory metals and nickel in high temperature chlorine-containing environments-thermodynamic prediction of volatile corrosion products and surface reaction mechanisms: a review, *Mater. Corros.* 66 (2015) 1206–1214.

22. Hua Sun, Peng Zhang, Jianqiang Wang / Effects of alloying elements on the corrosion behavior of Ni-based alloys in molten NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> salt at different temperatures // *Corrosion Science*, Volume 143, 2018, Pages 187-199, ISSN 0010-938X, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.021>.

23. Q. Wu, S.S. Li, Y. Ma, S.K. Gong, First principles calculations of alloying element diffusion coefficients in Ni using the five-frequency model, *Chin. Phys. B* 21 (2012) 109102.

24. J. Veverkova, A. Strang, G.R. Marchant, G.M. McColvin, H.V. Atkinson, *High Temperature Microstructural Degradation of Haynes Alloy 230*, TMS (The minerals, metals & Materials Society), 2008, pp. 479–488.

25. Sun H., Zhang P., Wang J. Effects of alloying elements on the corrosion behavior of Ni-based alloys in molten NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> salt at different temperatures // *Corros Sci.* Elsevier Ltd, 2018. Vol. 143. P. 187–199.

26. ASM Handbook, Volume 13B, *Corrosion: Materials*.

27. Кочергин, В.П. Высокотемпературная коррозия переходных металлов в ионных расплавах / В.П. Кочергин // *Соровский образовательный журнал*, 1997, № 8. С.60-65.

28. S.-H. Cho, S.-B. Park, J.-H. Lee, J.-M. Hur, H.-S. Lee. Cyclic Corrosion Behavior of Ni-Based Superalloys in Hot Lithium Molten Salt. *Oxid Met.* 2012. № 78, pp. 153-165.

29. M. Liu, J. Zheng, Y. Lu, Z. Li, Y. Zou, X. Yu, X. Zhou. Investigation on Corrosion Behavior of Ni-based Alloys in Molten Fluoride Salt Using Synchrotron Radiation Techniques. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, № 440, pp. 124-128.

30. Суренков А.И., Игнатъев В.В., Абалин С.С., Конаков С.А., Углов В.С. Коррозионная и механическая стойкость никелевых сплавов в жидкосолевых ядерных реакторах. Атомная энергия. Т. 124, вып. 1, январь 2018, с. 34-39
31. Лучкин Р.С. Коррозия и защита металлических материалов (структурные и химические факторы): учеб. пос. / Р.С. Лучкин. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2017. 269 с.
32. Основы электрохимической коррозии металлов и сплавов: учеб. пос. / Л.Г. Петрова [и др.]. М.: МАДИ, 2016. 148 с.
33. Tawancy, H.M. Long-term Ageing Characteristics of some Commercial Nickel-Chromium-Molybdenum alloys / H.M. Tawancy // Journal of Materials Science. 1981. №16, pp. 2883-2889.
34. A. Kriaa, N. Hamdi, H. Sidhom. Assessment of Intergranular Corrosion of Heat Treated Austenitic Stainless Steel (AISI 316L Grade) by Electron Microscopy and Electrochemical Tests. Protection of Metals. 2008. Vol. 44, № 5, pp. 506-513.
35. Jang, A.Y. Influence of Sigma Phase on Pitting Resistance Depending on Solidification Mode in AISI 316L Weld Metal / A.Y. Jang and H.W. LEE // Metallurgical and Materials Transactions A. 2012. Vol. 43A, pp. 1736-1741.
36. M. Prohaska, G. Mori, R. Grill, G. Tischler and S. Mitsche. Investigations on susceptibility to intergranular corrosion of thermo-mechanically rolled corrosion-resistant materials 316L and Alloy 825 Materials and Corrosion 2013, 64, No. 4 290–299.
37. Lua X.-C., Li S., Jiang X. Effects of  $\sigma$ -phase in stainless steels on corrosive wear behavior in sulfuric acid // Wear 2001. V.251. P.1234-1238
38. Беликов С. В., Абрамов А. В., Половов И. Б. и др. Резервы повышения прочности и коррозионной стойкости промышленных Ni - Cr - Mo-сплавов в высокотемпературных ионных жидкостях за счет создания аустенитно-интерметаллидной структуры // Металловедение и термическая обработка металлов, 2019 №12 (774), с. 53...59
39. Коррозия строительных материалов: Монография / В.Н. Верни-горова [и др.]. М.: Издательство «Палеотип», 2007. 176 с.
40. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов: учебник / И.И. Новиков. М.: Металлургия, 1986. 392 с.
41. L. Olson, K. Sridharan, M. Anderson, T. Allen, Intergranular corrosion of high temperature alloys in molten fluoride salts, Mater. High Temp. 27 (2) (2010) 145–149.
42. H. Zhu, R. Holmes, T. Hanley, J. Davis, K. Short, L. Edwards, Z. Li, Effects of bubbles on high-temperature corrosion of helium ion-irradiated Ni-based alloy in fluoride molten salt, Corros. Sci. 125 (2017) 184–193.
43. M. Maric, O. Muránsky, I. Karatchevtseva, T. Ungár, J. Hester, A. Studer, N. Scales, G. Ribárik, S. Primig, M.R. Hill, The effect of cold-rolling on the microstructure and corrosion behaviour of 316L alloy in FLiNaK molten salt, Corros. Sci. (2018).
44. Li S.-X., He Y.-N., Yu S.-R., Zhang P.-Y. Evaluation of the Effect of Grain Size on Chromium Carbide Precipitation and Intergranular Corrosion of 316L Stainless Steel. Corrosion Science. 2013. № 66, pp. 211-216.

45. Чувильдеев В.Н., Мелехин Н.В., Нохрин А.В., Лопатин Ю.Г., Козлова Н.А., Пискунов А.В., Степанов С.П., Чегуров М.К., Болдин М.С. О возможности одновременного повышения прочности и коррозионной стойкости в нано - и микрокристаллических титановых сплавах. *Современные проблемы науки и образования*. - 2012. - № 6; URL: [www.science-education.ru/106-7930](http://www.science-education.ru/106-7930).
46. Tekin K.C., Malayoglu U. Assessing the Tribocorrosion Performance of Three Different Nickel-Based Superalloys. *Tribol Lett.* 2010. № 37. pp. 563-572.
47. Pradhan S.K., Bhuyan P., Mandal S. Influence of the individual microstructural features on pitting corrosion in type 304 austenitic stainless steel *Corrosion Science* 158 (2019) 108091
48. Marrow T.J., Babout L., Jivkov A.P., Wood P., Engelberg D., Stevens N., Withers P.J., Newman R.C. Three dimensional observations and modelling of intergranular stress corrosion cracking in austenitic stainless steel. *Journal of Nuclear Materials* 352 (2006) 62-74
49. Tan L., Sridharan K., Allen T.R., Nanstad R.K., McClintock D.A. Microstructure tailoring for property improvements by grain boundary engineering *Journal of Nuclear Materials* 374 (2008) 270-280
50. Wang C. Y., Han H., Wickramaratne D., Zhang W., Wang H., Ye X. X., Guo Y. L., Shao K. and Huai P. Diffusion of tellurium at nickel grain boundaries: a first-principles study. *RSC Adv.*, 2017, 7, 8421-8428
51. Bhuyan P., Reddy K.V., Pradhan S.K., Snehanshu Pal, Mitra R., Mandal S. A potential insight into the serration behaviour of Z3n ( $n \leq 3$ ) boundaries in Alloy 617 *Materials Chemistry and Physics* 248 (2020) 122919
52. Kim H.P., Choi M.J., Kim S.W., Kim D.J., Lim Y.S., Hwang S.S. Effects of grain boundary morphologies on stress corrosion cracking of alloy 600. *Arch. Metall. Mater.* 62 (2017), 2B, 1415-1419
53. O. Muránsky, C. Yang, H. Zhu, I. Karatchevtseva, P. Sláma, Z. Nový, L. Edwards / Molten salt corrosion of Ni-Mo-Cr candidate structural materials for Molten Salt Reactor (MSR) systems // *Corrosion Science*, Volume 159, 2019, 108087, ISSN 0010-938X, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.07.011>.
54. Гарбер К.Э. Влияние напряжений на развитие коррозионных процессов в трубопроводах металлургического предприятия. // *Сталь*, 2006. - №3. – С. 65-67.
55. Peguet L., Malki B., Varoux B.. Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels *Corrosion Science* 49 (2007) 1933-1948.
56. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов: учеб. пос. / Н.П. Жук. М.: Металлургия, 1976. 472 с.
57. Коррозия и защита металлических конструкций и оборудования: учеб. пос. / М.И. Жарский [и др.]. Минск: Выш. шк., 2012. 303 с.
58. Медведева М.Л. Коррозия и защита магистральных трубопроводов и резервуаров: учеб. пос. / М.Л. Медведева, А.В. Мурадов, А.К. Прыгаев. М.: Издательский центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2013. 250 с.

59. Arafin M.A., Szpunar J.A. A new understanding of intergranular stress corrosion cracking resistance of pipeline steel through grain boundary character and crystallographic texture studies. *Corrosion Science* 51 (2009) 119-128
60. Shahryari A., Szpunar J.A., Omanovic S. The influence of crystallographic orientation distribution on 316LVM stainless steel pitting behavior. *Corrosion Science* 51 (2009) 677-682
61. Zhang L., Szpunar J.A., Basu R., Dong J., Zhang M. Influence of cold deformation on the corrosion behavior of Ni-Fe-Cr alloy 028. *Journal of Alloys and Compounds* 616 (2014) 235-242
62. Verma A. Lattice parameter variation and its effect on precipitation behaviour of ordered Ni<sub>2</sub>(Cr,Mo) phase in Ni-Cr-Mo alloys / A. Verma, J.B. Singh, S.D. Kaushik, V. Siruguri // *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 813, 2020, 152195, ISSN 0925-8388 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152195>.
63. Ternary Steel Systems Phase Diagrams and Phase Transition Data Part 2 Ternary Systems from Cr-Mn-N to Ni-Si-Ti by A Watson // ISSN 1615-1844. 2015
64. Hirabayashi M. et al. An Experimental Study on the Ordered Alloy Ni<sub>2</sub>Cr // *Transactions of the Japan Institute of Metals*. Japan Institute of Metals, 1969. Vol. 10, № 5. P. 365–371.
65. Turchi P.E.A., Kaufman L., Liu Z.K. Modeling of Ni-Cr-Mo based alloys: Part I-phase stability // *CALPHAD*. 2006. Vol. 30, № 1. P. 70–87.
66. Жильков А.Ю., Попов А.А., Беликов С.В. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СТАРЕНИЕ НИКЕЛЬ-ХРОМ-МОЛИБДЕНОВОГО СПЛАВА G35 // *Современные проблемы науки и образования*. – 2014. – № 4. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=14429> (дата обращения: 07.11.2021).
67. Попов, А. А. Выделение сигма-фазы в высоколегированных аустенитных хромоникельмолибденовых сплавах / А. А. Попов, А. С. Банникова, С. В. Беликов // *Физика металлов и металловедение*. – 2009. – Т. 108, № 6. – С. 619-625.
68. Попов А.А. Влияние отношения концентраций Ni к (Cr+Mo) на выделение  $\sigma$ -фазы и формирование комплекса механических свойств Cr-Ni-Mo аустенитных коррозионностойких сталей / А.А. Попов, С.В. Беликов, И.Ю. Пышминцев и др. // *Вестник УГТУ-УПИ*. 2004. №15. С. 251259.
69. Kumar M. Ordering reactions in an Ni-25Mo-8Cr alloy / M. Kumar, V.K. Vasudevan // *Acta Mater.*, 44 (1996), pp. 1591-1600 [https://doi.org/10.1016/1359-6454\(95\)00258-8](https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00258-8)
70. Yuan L. Precipitation behavior of Pt<sub>2</sub>Mo-type superlattices in Hastelloy C-2000 superalloy with low Mo/Cr ratio/ L. Yuan, R. Hu, T. Zhang, Y. Han, X. Xue, J. Li // *J. Mater. Eng. Perform.*, 23 (2014), pp. 3314-3320 <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1126-1>
71. Rae C.M.F., Reed R.C., The Precipitation of Topologically Close-Packed Phases in Rhenium-Containing Superalloys // *Acta Materialia*. – 2001. – V. 49. – No. 10. – p. 4113–4125.



72. D.S. Dunn, Y.-M. Pan, L. Yang, G.A. Cragolino Localized corrosion susceptibility of alloy 22 in chloride solutions: Part 2—Effect of fabrication processes // *Corrosion*, 62 (2006), pp. 3-12, 10.5006/1.3278250
73. J.S. Kasper. The Ordering of Atoms in the Chi-phase of the Iron-Chromium-Molybdenum System // *Acta Metallurgica*. 1954. Vol. Vol. 2, №3. P. 456–461.
74. C.-C. Hsieh W.Wu. Overview of Intermetallic Sigma ( $\sigma$ ) Phase Precipitation in Stainless Steels // *ISRN Metallurgy*. 2012. Vol. Vol. 2012, № Article ID 732471.
75. F.C. Frank, J.S. Kasper, *Acta Cryst.* 11 (1958) 184–190.
76. F.C. Frank, J.S. Kasper, *Acta Cryst.* 12 (1959) 483–499.
77. D.P. Shoemaker, C.B. Shoemaker, in: Marko V. Jaric (Ed.), *Introduction to Quasicrystals, in: Aperiodicity and Order*, vol. 1, Academic Press Inc., London, 1988, pp. 1–57 (Chapter 1).
78. Lu Y.L. Strengthening domains in a Ni–21Cr–17Mo alloy / Y.L. Lu, L.M. Pike, C.R. Brooks, P.K. Liaw, D.L. Klarstrom // *Scripta Materialia*, Volume 56, Issue 2, 2007, Pages 121-124, ISSN 1359-6462, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.09.011>.
79. Жилияков А.Ю. Формирование структуры сплавов систем Ni-Cr-Mo и Fe-Ni-Cr-Mo при деформационном и термическом воздействии с целью повышения их коррозионной стойкости в ионных жидкостях // Дис. ... канд. тех. наук: 05.16.01 / А.Ю. Жилияков. Екатеринбург: УРФУ, 2014. 157 с.
80. Кривоглав М.А. Теория упорядочивающихся сплавов: монография / М.А. Кривоглав, А.А. Смирнов // М.: Физматлит, 1958. – 381 с.
81. Муто Т. Теория явления упорядочения / Т. Муто, Ю. Такаги // М.: изд.иностр.лит., 1959. – 123 с.
82. Liew H. Experimental studies of the phase separation mechanism in Ti-15at % Al / H. Liew, G. D. W. Smith, A. Cerezo, D. J. Larson // *Materials Science and Engineering: A*. – 1999. – V. 270. – P. 9-13.
83. Barrett C. *Structure of Metals* / C. Barrett, T.B. Massalski. – UK: Pergamon Press. – 1980. – 155 p.
84. Allen S.M. Mechanisms of phase transformations within the miscibility gap of Fe-rich Fe-Al alloys / S.M. Allen, J.W. Cahn. // *Acta Metallurgica*. – 1976. – V. 24. – P. 425-437.
85. Soffa W.A. Decomposition and ordering processes involving thermodynamically first-order order  $\rightarrow$  disorder transformations / W.A. Soffa, D.E. Laughlin // *Acta Metallurgica*. – 1989. – V. 37. – I. 11. – P. 3019-3028.
86. Bai J.W. Early precipitation of Ni<sub>2</sub>(Cr,Mo) phase / J.W. Bai, R. Yu, Y.M. Zhu, P.P. Liu, Y.B. Wang, X.S. Xie, Z.B. He, Q. Zhan // *Materials Science and Engineering: A*, Volume 615, 2014, Pages 1-6, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.07.055>.
87. Gwalani B. Experimental investigation of the ordering pathway in a Ni-33 at.%Cr alloy / B. Gwalani, T. Alam, C. Miller, T. Rojhirunsakool, Y.S. Kim, S.S. Kim, M.J. Kaufman, Yang Ren, R. Banerjee // *Acta Materialia*, Volume 115, 2016, Pages 372-384, ISSN 1359-6454, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.014>.

88. Verma A. et al. Delineating the roles of Cr and Mo during ordering transformations in stoichiometric Ni<sub>2</sub>(Cr<sub>1-x</sub>,Mo<sub>x</sub>) alloys // *Acta Mater.* Elsevier Ltd, 2015. Vol. 96. P. 366–377.
89. Verma A. et al. On the evolution of long-range order from short-range order in a Ni<sub>2</sub>(Cr<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>) alloy // *J Alloys Compd.* 2014. Vol. 586. P. 561–566.
90. Кривоглав М.А. Теория упорядочивающихся сплавов: монография / М.А. Кривоглав, А.А. Смирнов // М.: Физматлит, 1958. – 381 с.
91. Муто Т. Теория явления упорядочения / Т. Муто, Ю. Такаги // М.: изд.иностр.лит., 1959. – 123 с.
92. Bai J.W. et al. Enhanced stability of the strengthening phase Ni<sub>2</sub>(Cr,Mo) in Ni-Cr-Mo alloys by adjacent instability // *Comput Mater Sci.* Elsevier B.V., 2015. Vol. 109. P. 111–114.
93. Lang E. Effect of Thermomechanical Treatments on Short-range Ordering and Secondary-phase Precipitation in Ni-Cr-based Alloys // *Materials Science and Engineering.* 1989. Vol. 4. 147–157 p.
94. Уманский Я.С. Физическое металловедение: учебник / Я.С. Уманский, Б.П. Финкельштейн, М.Е. Блантер и др. // М.: Metallurgizdat, 1955. – 821 с.
95. Turchi P.E.A. Modeling of Ni–Cr–Mo based alloys: Part II — Kinetics / P.E.A. Turchi, L. Kaufman, Zi-Kui Liu // *Calphad*, Volume 31, Issue 2, 2007, Pages 237-248, ISSN 0364-5916, <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2006.12.006>.
96. L. Karmazin, *Mater. Sci. Eng.* 54 (1982) 247–256.
97. The Kinetics of Long Range Ordering in Ni-Cr Alloys / Young, George & Tucker, Julie & Eno, Daniel // *Conference Paper* (2013).
98. Рудской А. И. et al. Цифровые производственные системы: технологии, моделирование, оптимизация. СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС. Санкт-Петербург: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2020. 828 с.
99. Шишковский И.В. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий. ФИЗМАТЛИТ. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 424 p.
100. Антонова В.С. Аддитивные технологии: учебное пособие. ВШТЭ СПбГУПТД. Санкт-Петербург, 2017. 30 p.
101. Галиновский А.Л. Аддитивные технологии в производстве изделий аэрокосмической техники: учебное пособие для вузов. Издательство Юрайт. Москва: Издательство Юрайт, 2020. 115 p.
102. Keshavarzkermani A. Direct metal laser melting of Inconel 718: Process impact on grain formation and orientation / Ali Keshavarzkermani, Magda Sadowski, Leila Ladani // *Journal of Alloys and Compounds* 736 (2018) 297-305
103. X. Wang, K. Chou, Electron backscatter diffraction analysis of Inconel 718 parts fabricated by selective laser melting additive manufacturing, *Jom* 69 (no. 2) (2017) 402-408
104. V.A. Popovich, E.V Borisov, A .A . Popovich, V.S. Sufiiarov, D.V Masaylo, L. Alzina, Functionally graded Inconel 718 processed by additive manufacturing: Crystallographic texture, anisotropy of microstructure and mechanical properties, *Mater. Des.* 114 (2017) 4 41–4 49, doi: 10.1016/j.matdes.2016.10.075 .

105. M. Garibaldi, I. Ashcroft, M. Simonelli, R. Hague, Metallurgy of high-silicon steel parts produced using Selective Laser Melting, *Acta Mater* 110 (2016) 207–216, doi: 10.1016/j.actamat.2016.03.037 .

106. Gokcekaya O. Unique crystallographic texture formation in Inconel 718 by laser powder bed fusion and its effect on mechanical anisotropy / Ozkan Gokcekaya, Takuya Ishimoto, Shinya Hibino, Jumpei Yasutomi, Takayuki Narushima, Takayoshi Nakano // *Acta Materialia* 212 (2021) 116876. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116876>

107. Cazic I. New insights into the origin of fine equiaxed microstructures in additively manufactured Inconel 718 / I. Cazic, J. Zollinger, S. Mathieu, M. El Kandaoui, P. Plapper, B. Appolaire // *Scripta Materialia* 195 (2021) 113740 <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.113740>

108. Körner C. Tailoring the grain structure of IN718 during selective electron beam melting / C. Körner, H. Helmer, A. Bauerei, R.F. Singer // *MATEC Web of Conferences*, 14, EDP Sciences, 2014, p. 08001.

109. Y. Zhao, Q. Guo, Z. Ma, L. Yu, Comparative study on the microstructure evolution of selective laser melted and wrought IN718 superalloy during subsequent heat treatment process and its effect on mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A* 791 (2020) 139735, doi:10.1016/j.msea.2020.139735.

110. E.M. Fayed, M. Saadati, D. Shahriari, V. Brailovski, M. Jahazi, M. Medraj, Effect of homogenization and solution treatments time on the elevated-temperature mechanical behavior of Inconel 718 fabricated by laser powder bed fusion, *Sci. Rep.* 11 (2021) 2020, doi:10.1038/s41598-021-81618-5.

111. Raghavan N. Numerical modeling of heat-transfer and the influence of process parameters on tailoring the grain morphology of IN718 in electron beam additive manufacturing / Narendran Raghavan, Ryan Dehoff, Sreekanth Pannala, Srdjan Simunovic, Michael Kirka, John Turner, Neil Carlson, Sudarsanam S. Babu // *Acta Materialia*, Volume 112, 2016, Pages 303-314, ISSN 1359-6454, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.063>

112. T.D. McLouth, D.B. Witkin, G.E. Bean, S.D. Sitzman, P.M. Adams, J.R. Lohser, J.-M. Yang, R.J. Zaldivar, Variations in ambient and elevated temperature mechanical behavior of IN718 manufactured by selective laser melting via process parameter control, *Mater. Sci. Eng. A* 780 (2020) 139184, doi: 10.1016/j.msea.2020.139184

113. Z. Sun, X. Tan, S.B. Tor, C.K. Chua, Simultaneously enhanced strength and ductility for 3D-printed stainless steel 316L by selective laser melting, *NPG Asia Mater* 10 (2018) 127–136, doi: 10.1038/s41427-018-0018-5 .

114. S.-H. Sun, T. Ishimoto, K. Hagihara, Y. Tsutsumi, T. Hanawa, T. Nakano, Excellent mechanical and corrosion properties of austenitic stainless steel with a unique crystallographic lamellar microstructure via selective laser melting, *Scr. Mater.* 159 (2019) 89–93, doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.09.017

115. T. Ishimoto, S. Wu, Y. Ito, S.-H. Sun, H. Amano, T. Nakano, Crystallographic orientation control of 316L austenitic stainless steel via selective laser

- melting, ISIJ Int 60 (2020) 1758–1764, doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT- 2019- 744
116. Исследование нового никелевого сплава ХН2М на стойкость к межкристаллитной коррозии А. С. Гамбург, А. О. Гусев, А. Ф. Гибадуллина, А. Ю. Жилияков, И. Б. Половов УДК 669245 2018 г.
117. Williams D. B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science / D. B. Williams, C. Barry Carter. – Springer US. – 2009. – 804 p.
118. Утевский, Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении / Л.М. Утевский. – М.: Металлургия. – 1973. – 584 с.
119. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан; под общ. ред. Л.М. Утевского. – М.: Мир. – 1968. – 573 с.
120. Гудхью П. Дж. Практические методы в электронной микроскопии / П. Дж. Гудхью, Б. Е. П. Бистон, Р. В. Хорн [и др.]. – Л.: Машиностроение. – 1980. – 375 с.
121. Donald C. Zipperian, Ph.D METALLOGRAPHIC HANDBOOK PACE Technologies Tucson, Arizona USA 2011 by PACE Technologies, USA
122. Г.А. Кузнецова Качественный рентгенофазовый анализ Методические указания, Иркутский государственный университет, Иркутск 2005 г
123. URL: <http://www.oxinst.ru/html/EBSDbasics.html>
124. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. – М.: Изд-во стандартов, 1997. – 35 с.
125. Золоторевский, В. С. Механические свойства металлов: учебник для вузов / В. С. Золоторевский. – 2-е изд. – М. : Металлургия, 1983. – 352 с.
126. Шишковский И.В. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий / И.В. Шишковский. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 424 с.
127. Rapid manufacturing of metal components by laser forming / E. C. San-tos // International Journal of Machine Tools & Manufacture. 2006. № 46. P. 1459...1468.
128. Modelling of the thermal processes that occur during laser sintering of reacting powder compositions / S. Zakiev // Appl. Phys. A. 2006. № 84. P. 123...129.
129. S.M. Yusuf Microstructure Evolution and Corrosion Behavior of Deformed Austenitic Stainless Steel Manufactured by Selective Laser Melting // S.M. Yusuf, M.Y. Nie, Y. Chen, S.F. Yang, N. Gao J. Alloys Compd. 763, p 360–375 (2018)
130. S.M. Yusuf Microstructure Evolution and Corrosion Behavior of Deformed Austenitic Stainless Steel Manufactured by Selective Laser Melting // S.M. Yusuf, M.Y. Nie, Y. Chen, S.F. Yang, N. Gao J. Alloys Compd. 763, p 360–375 (2018)
131. T. Voisin Pitting Corrosion in 316L Stainless Steel Fabricated by Laser Powder Bed Fusion Additive Manufacturing: A Review and Perspective / T. Voisin , 1,4 R. Shi, 1 Y. Zhu, 1 Z. Qi, 1 M. Wu, 1 S. Sen-britain, 1 Y. Zhang, 1 S.R. Qiu, Y.M. Wang, S. Thomas, and B.C. Wood // JOM, Vol. 74, No. 4, 2022
132. Gokcekaya O. Unique crystallographic texture formation in Inconel 718 by laser powder bed fusion and its effect on mechanical anisotropy / Ozkan Gokcekaya, Takuya Ishimoto, Shinya Hibino, Jumpei Yasutomi, Takayuki Narushima, Takayoshi

Nakano // Acta Materialia 212 (2021) 116876.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116876>

133. Influence of the Short-Range and Long-Range Order on the Kinetics of the Separation of Intermetallic in the VDM® Alloy C-4 D. S. Popkova, M. A. Zhilyakova, E. D. Putinceva, E. V. Timoshina, A. Y. Zhilyakov, and S. V. Belikov

134. Морозова, Г.И. Компенсация дисбаланса легирования жаропрочных никелевых сплавов / Г.И. Морозова // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2012. – № 12. – с. 52-56.

135. Максимкин О.П. Дефекты упаковки, их энергия и влияние на свойства облученных металлов и сплавов 2010.

136. Попов Л.Е. Деформационное упрочнение упорядоченных сплавов / Л.Е. Попов, Н.А. Конева. И.В. Терешко // М.: *Металлургия.* 1979. 256 с.

137. Shang Sh. Effects of alloying element and temperature on the stacking fault energies of dilute Ni-base superalloys / Sh. Shang, C.Hargather, H. Fang, Y. Wang, Y. Du, Z. Liu // *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 2012/11/21 DOI:10.1088/0953-8984/24/50/505403

138. Пля В. Polovov, Alexander V. Abramov, Alfiya F. Gibadullina, Ruslan R. Alimgulov, Vyacheslav V. Karpov, Arkadiy Yu Zhilyakov, Vladislav A. Khotinov, Sergey V. Belikov \ The effect of microstructure on the corrosion resistance of VDM® alloy C-4 in molten salts \ *Journal of Alloys and Compounds* 810 (2019) 151758

139. Беликов С. В. Особенности образования избыточных фаз в процессе старения коррозионностойких высоколегированных аустенитных сплавов на основе Fe и Ni / С. В. Беликов, А. Ю. Жилияков, А.А. Попов, М.С. Карабаналов, И.Б. Половов // *Металловедение и термическая обработка металлов*, (12(714)), 2014, 3-11

140. Liang Yuan, Rui Hu, Jinshan Li, Xiangyu Gao, Xiaoqing Zhang, Yan'an Yang, New insights into serrated flow in Pt2Mo-type superlattice strengthened Ni–Cr–Mo alloy at room temperature, *Materials Letters*, Volume 163, 2016, Pages 94-97, ISSN 0167-577X, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.075>

141. Liang Yuan, Rui Hu, Jinshan Li, Xiaoqing Zhang, Yan'an Yang, Portevin-Le Chatelier effect in a Ni–Cr–Mo alloy containing ordered phase with Pt2Mo-type structure at room temperature, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 650, 2016, Pages 317-322, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.070>

142. Жилияков А.Ю. Взаимосвязь ближнего и дальнего порядка с физическими свойствами коррозионностойких сплавов системы Ni-Cr-Mo / А.Ю. Жилияков, С.В. Беликов, А.Ф. Гибадуллина, И.Б. Половов, И.В. Иликбаев // *МИТОМ* № 12 (2019) DOI: <https://doi.org/10.30906/mitom.2019.12.47-52>

143. Gwalani B. Experimental investigation of the ordering pathway in a Ni – 33 at. % Cr alloy / B. Gwalani T. Alam C. Miller // *Acta Materialia.* 2016. № 116 P. 372-384

144. Lang E., Lupinc V., Marucco A. Effect of Thermomechanical Treatments on Short-Range Ordering and Secondary-Phase Precipitation in Ni-Cr-Based Alloys // *Materials Science and Engineering A* 1989. V.114. P.147–157.

145. Verma A., Singh J.B., Sundararaman M. et al. Resistivity and Transmission Electron Microscopy Investigations of Ordering Transformation in Stoichiometric Ni<sub>2</sub>(Cr<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>) Alloy // Metallurgical and Materials Transactions A 2012. V.43. P3078–3085.