

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

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена на кафедре термообработки и физики металлов Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент,

БЕЛИКОВ Сергей Владимирович

Официальные оппоненты:

БАРЫШЕВ Евгений Евгеньевич, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности;

ЯКОВЛЕВА Ирина Леонидовна, доктор технических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, главный научный сотрудник лаборатории физического металловедения;

ПАНОВ Дмитрий Олегович, кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», старший научный сотрудник лаборатории объемных наноструктурных материалов;

Защита состоится «20» декабря 2024 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.01.04 по адресу: 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=6493>

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Селиванова Ольга Владимировна

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Химические установки, использующие при работе расплавы ионных жидкостей, функционируют в широком диапазоне температур от 300 до 650 °С. Примером может служить созданная на Чепецком механическом заводе (АО «ЧМЗ», г. Глазов, республика Удмуртия), входящем в структуру Топливного дивизиона «ТВЭЛ» Госкорпорации «Росатом», установка ректификационного разделения хлоридов гафния и циркония. Низкотемпературная часть изготовлена из стали 316L, а высокотемпературная из никелевых сплавов Hastelloy G35, Hastelloy C4. Для замещения импортных сплавов разработан отечественный коррозионностойкий сплав ХН62М.

Перспективными конструкционными материалами, стойкими к коррозии в расплавах солей, при этом, обладающими хорошей технологичностью и благоприятным комплексом физико-механических являются сплавы системы Ni-Cr-Mo. Для обеспечения коррозионной стойкости наиболее благоприятной является однофазная аустенитная структура, но для изучаемой группы сплавов — в рабочем диапазоне температур такое состояние является термодинамически не стабильным. Формирование микрогальванопар при образовании вторых фаз в процессе эксплуатации, является фактором локализации коррозии и снижения коррозионной стойкости. Межкристаллитная коррозия (МКК), вызывающая избирательное разрушение границ зерен, является наиболее опасным видом коррозии, в результате ее развития наблюдается потеря прочности, пластичности сплава, и, как следствие, преждевременное разрушение ответственных конструкций. Одной из основных причин МКК в сплавах изучаемой группы являются структурные изменения в процессе эксплуатации при высоких температурах – выделение вторых фаз по границам зерен аустенита. Снизить вероятность развития МКК можно путем предварительной обработки сплава для создания благоприятной структуры, состоящей из зерен аустенита и равномерно распределенных дисперсных частиц интерметаллидных фаз. Такая структура на макроуровне обеспечивает сохранение сплошного характера коррозии и кроме того, по данным некоторых исследователей, позволяет минимизировать негативное воздействие микрогальванопар. Другим способом снизить склонность материала к МКК в расплавах солей является снижение избыточной зернограничной энергии, это может быть достигнуто за счет преимущественного формирования специальных границ или создания псевдо-монокристаллической структуры с малоугловыми границами. Кроме того, различная плотность упаковки плоскостей, находящихся в контакте с коррозионной средой, в отсутствие пассивации, приводит к различающейся скорости их коррозионного растворения.

В современной научно-технической литературе доступны данные о значительном потенциале повышения коррозионной стойкости сталей и сплавов за счет управления их структурно-фазовым состоянием. Однако, не в полной мере проанализировано влияние 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.

В соответствии с вышеизложенным, актуальной является задача разработки технологических приемов изготовления конструкционных материалов, обеспечивающих формирование благоприятного комплекса свойств для работы в расплавах ионных жидкостей.

Степень разработанности темы исследования

В работах Томашова Н.Д., Озеряной И.Н., Кочергина В.П., Суренкова А.И., Игнатъева 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 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. Показана принципиальная возможность управления типом и совершенством текстуры матрицы, кинетикой зарождения и морфологией выделяющихся интерметаллидных фаз посредством вариации технологических параметров аддитивного производства (АП) материалов. В работах Тягунова Г.В., Барышева Е.Е., Тягунова А.Г., Бурмасова С.П. и Гудова А.Г. продемонстрирован значительный потенциал совершенствования структуры и свойств твердого металла за счет высокотемпературной обработки расплава (ВТОР).

В тоже время, в литературе отсутствуют данные о морфологии и кинетике образования интерметаллидных фаз в сплаве ХН62М и о влиянии ВТОР на эти процессы. Недостаточно информации о возможности оптимизирования текстуры матрицы и морфологии частиц вторых фаз сплавов системы Ni-Cr-Mo посредством выбора технологических параметров процессов СЛС и ЭЛС.

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 режимов деформационной и термической обработок сплавов аустенитного класса системы Ni-Cr-Mo 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

Установлено, что изменение энергозатрат в процессе СЛС позволяет варьировать объемную долю χ -фазы, выделяющейся в результате высокотемпературной выдержки аддитивных заготовок из стали 316L, за счет изменения кинетики зарождения частиц интерметаллидов.

Впервые получены данные по структурно- и фазообразованию упорядоченных и ТПУ-фаз в широком диапазоне температур в коррозионностойком сплаве аустенитного класса ХН62М.

Уточнены данные о фазовом составе сплава Hastelloy C4, склонном к образованию интерметаллидных ТПУ-фаз, после длительной выдержки в интервале температур 600...800 °С; доказано, что основной ТПУ-фазой является σ -фаза, а не как считалось ранее, Р-фаза.

Показано, что предварительная высокотемпературная обработка расплава, позволяет на порядок замедлить кинетику образования упорядоченной Ni₂(Cr,Mo)-фазы при выдержке в интервале температур 600...800 °С.

Теоретическая и практическая значимость обусловлена возможностями применения данных результатов при оптимизации

технологических режимов термической обработки и аддитивного производства продукции из коррозионностойких сплавов.

- 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/мм³, позволяющего получить в стали 316L минимальное содержание равномерно распределенных частиц χ -фазы – 2,5%, которое обеспечивает повышение коррозионной стойкости. Изготовление стали 316L методом СЛС позволяет на 45% повысить стойкость к коррозии в расплаве эквимолярной 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} <001> 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.

- Установлено, что эксплуатация сплава Hastelloy C4 при температуре 600 °С в течение 512 ч, приводит к увеличению прочностных характеристик на 30% ($\sigma_{0,2}$ с 495 до 640 МПа, а σ_b с 865 до 1060 МПа) при сохранении пластичности ($\delta = 35\%$, $\psi = 33-37\%$), что связано с увеличением объемной доли упорядоченной Ni₂(Cr, Mo) фазы.

- Установлены взаимосвязи физических и теплофизических свойств с фазовым составом сплавов Hastelloy C4 и ХН62М, которые могут быть использованы в дальнейшем, как справочная информация для проектирования деталей и узлов агрегатов химического машиностроения.

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:

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

2. Особенности процесса выделения интерметаллидных фаз сплавов Hastelloy C4 и ХН62М;

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

Апробация результатов работы реализована посредством докладов итогов исследований на международных конференциях и публикаций в рецензируемых изданиях, в том числе, зарубежных Scopus, а также 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 металловедов — 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 металловедов - молодых ученых (Екатеринбург, 2023).

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.

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.

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 13 печатных трудах, из них 5 статей опубликованы в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 4 статьи в международной базе цитирования Scopus.

Структура и объём диссертации. Диссертация включает в себя введение, 5 глав, заключение и список использованных источников, состоящий из 145 наименований, содержит 93 рисунка 14 таблиц. Общий объём диссертационной работы – 150 страниц.

Основное содержание работы

Во введении сформулирована актуальность выполненной работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, определены основные цели и задачи, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе проанализированы литературные источники по исследуемой теме. Рассмотрены основы коррозионного поведения сталей и сплавов аустенитного класса в расплавах хлоридов и фторидов. Проанализировано влияние различных факторов на коррозионную стойкость сплавов на основе никеля в среде расплавленных солей. Приведена характеристика сплавов системы Ni-Cr-Mo, их структурно-фазовый состав, кинетика упорядочения в таких сплавах, и ее влияние на свойства. Рассмотрены возможности управления структурными факторами посредством термической и деформационной обработок, высокотемпературной обработки расплавов, применения АП.

Во второй главе представлены исследуемые материалы, виды термической обработки и методики исследования.

В работе исследованы три сплава на основе никеля и одна сталь аустенитного класса. Содержание легирующих элементов приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых аустенитных сплавов

Сплав	Химический состав исследованных сплавов, масс. %					
	Cr	Mo	Fe	Ni	Nb	Mn
316L	17,5	2	67,5	11	-	2
Inconel 718	18,5	3,5	18,5	54,5	5	-
XH62M	24	12	1	63	-	-
Hastelloy C4	16,5	14,5	1,5	67,5	-	-

Образцы из стали 316L были изготовлены при различных режимах работы установки СЛП, приведенных в таблице 2. 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/мм³; шаг в контуре - 70 мкм; толщина слоя – 50 мкм.

Таблица 2 – Режимы изготовления образцов стали 316L методом СЛС

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

Плотность энергии рассчитывается по формуле (1):

$$E = \frac{U \cdot I}{V} \quad (1),$$

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

Образцы сплава Inconel 718 изготовлены 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 3.

Таблица 3 – Режимы изготовления образцов сплава Inconel 718 методом ЭЛС

Номер режима	Ток пучка, мА	Скорость сканирования, мм/с	Плотность энергии, Дж/мм
1	10	2400	0,25
2	10	1500	0,4
3	10	600	1,0
4	18	2400	0,45

Напряжение – 60 кВ, Толщина слоя – 50 мкм.

Термическую обработку исследуемых сплавов проводили в лабораторных печах СНОЛ 7.2/13 по режимам:

для сплава ХН62М:

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

2) после холодной пластической деформации, со степенью $\epsilon = 0,2 \dots 1,0$;

отжиг 700 °С до 1000 °С с шагом 100 °С, временной интервал: от 7,5 мин до 30 мин;

для сплава Hastelloy C4:

1) короткие отжиги при температурах 500, 650 и 850 °С в течение 30 минут; 2) длительные отжиги при температурах 550, 600 и 650 °С в течение 500 часов;

для аддитивных образцов стали 316L: - отжиг при температуре 700 °С с выдержкой в течение 100 часов и последующим охлаждением в воде;

для аддитивных 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), выдержка 8 часов, с последующим охлаждением на воздухе,

При высокотемпературной обработке расплава ХН62М перед кристаллизацией расплав был обработан по следующему режиму: температура нагрева 1700 °С, время изотермической выдержки 15 мин. Фактические температуры фазовых переходов установлены методом крутильных колебаний тигля с металлом. Переплаву подвергался сплав после трех различных обработок: закалки; отжига при температуре 600 °С в течение 300 ч; отжига при температуре 850 °С в течение 11 ч.

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

Исследование тонкой структуры (включая фазовый анализ посредством расчета межплоскостных расстояний по электронограммам и анализ темнопольных изображений в сверхструктурных рефлексах для характеристики морфологии и распределения вторых фаз) исследуемых сплавов проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Jeol «JEM-2100» при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Качественный фазовый анализ с применением рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance при комнатной и повышенной температурах осуществлен в программном пакете DiffracPlus® EVA методом подбора эталонов из базы данных рентгенодифракционных спектров ICDD PDF2.

Измерение удельного электросопротивления проводилось на приборе «Linseis LSR-3». Измерение зависимости удлинения исследуемого сплава от температуры проводилось на dilatометре «Linseis L78VD1600C». Дифференциальный термический анализ проводился на приборе «Netzsch STA 449 C Jupiter». Испытания на растяжение со скоростью 5 мм/мин проводили на разрывной машине Instron 3382.

Коррозионную стойкость сплава 316L испытана в эквимольной смеси KCl-NaCl при температуре 750 °С в течение 100 часов; гравиметрическим методом рассчитана скорость коррозии.

В третьей главе установлены закономерности влияния параметров аддитивного производства на текстуру аустенита, объемную долю, кинетику и морфологию выделения интерметаллидных фаз. Выбраны

режимы, позволяющие сформировать структуру, благоприятную для обеспечения коррозионной стойкости в расплавах солей.

На первом этапе, на примере сплавов 316L и Inconel 718, изучено влияние параметров аддитивного производства на особенности выделения интерметаллидных фаз. Структура аддитивных заготовок, полученных методом СЛС из стали 316L, однофазная аустенитная. После отжига при 700 °С появляются частицы χ -фазы, расположенные по границам и в теле аустенитных зерен, что, вероятно, связано с особенностями ликвации при послойном сплавлении.

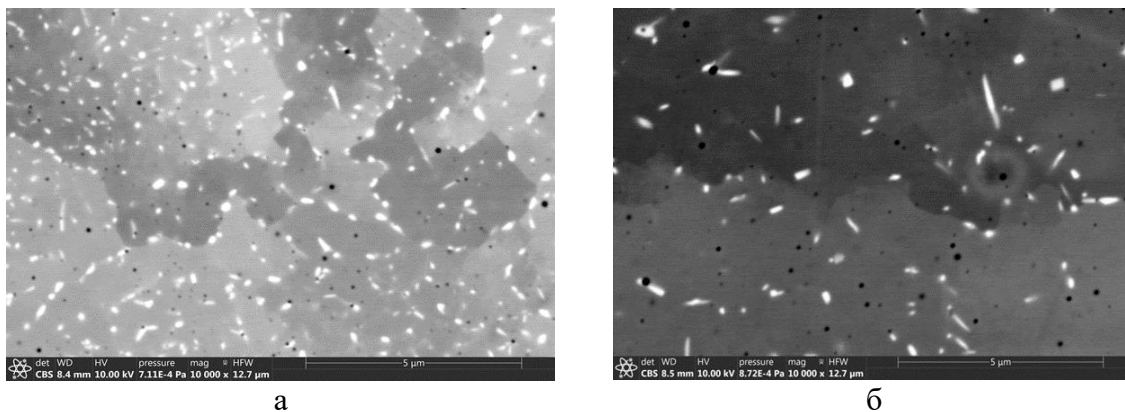


Рисунок 1 – Распределение частиц χ -фазы в аддитивном сплаве 316L: а – режим 1; б – режим 2

Технологические параметры СЛС определяют степень и характер неоднородности распределения легирующих элементов и примесей, в результате чего, в частности, возникает корреляция доли χ -фазы в отожженной (при температуре 700 °С в течение 100 часов) стали 316L и плотности энергии СЛС. С увеличением плотности энергии СЛС объемная доля χ -фазы растет. Установлены параметры режима, позволяющего получить минимальное содержание χ -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/мм³.

На рисунке 2 представлена микроструктура стали 316L, после ускоренных коррозионных испытаний, проведенных при температуре 750 °С. Предварительный отжиг, при температуре 1200 °С продолжительностью 1 час, способствовал протеканию равномерной коррозии металла вне зависимости от способа его изготовления. Во всех случаях поверхность стали после взаимодействия с расплавом KCl-NaCl обеднена по хрому: ~10 мас. % - на поверхности, при среднем содержании – 17,5 мас. %. Кроме того, образовалось большое количество частиц χ -фазы, характер распределения которых более равномерный в металле, изготовленном методом СЛС.

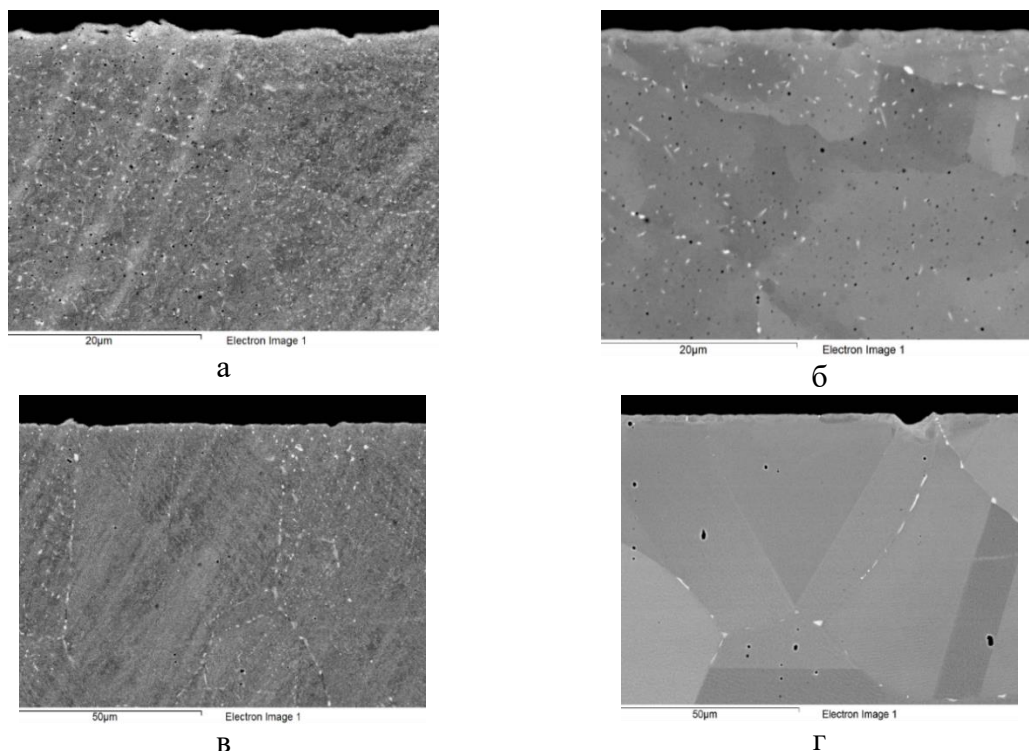


Рисунок 2 – Микроструктура стали 316L после коррозионных испытаний: а, б – сталь изготовлена методом СЛС; в, г– сталь изготовлена по традиционной металлургической технологии; а, в - без предварительной термообработки; б, г – после отжига (температура отжига 1200 °С, продолжительность 1 ч)

Характер коррозионного разрушения стали 316L в ходе выдержки в эквимолярной смеси KCl-NaCl при температуре 750 °С – во всех случаях сплошной не избирательный, причем коррозионная стойкость сплава, изготовленного методом СЛС, оказалась выше вне зависимости от предварительной термической обработки (таблица 4).

Таблица 4 – Скорость коррозии стали 316L

Параметр	Технология изготовления	
	традиционная	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

Еще один подход к повышению коррозионной стойкости – создание псевдо-монокристаллической структуры, удалось реализовать с применением ЭЛС. В качестве модельного был использован широко доступный никелевый сплав Inconel 718. Методом РСФА установлен фазовый состав сплава Inconel 718, изготовленного ЭЛС: γ (матрица), δ и γ'' . Интерметаллиды выделились в виде трехмерной сетки, параметры которой

определяются шагом штриховки и толщиной слоя наплавляемого металла (рисунок 3). Места зарождения интерметаллидных фаз не связаны с границами аустенитных зерен.

Повышение энерговложения от 0,4 до 1,0 Дж/мм (рисунок 3) приводит к формированию практически непрерывных цепочек δ -фазы протяженностью 100 мкм и более в направлении построения.

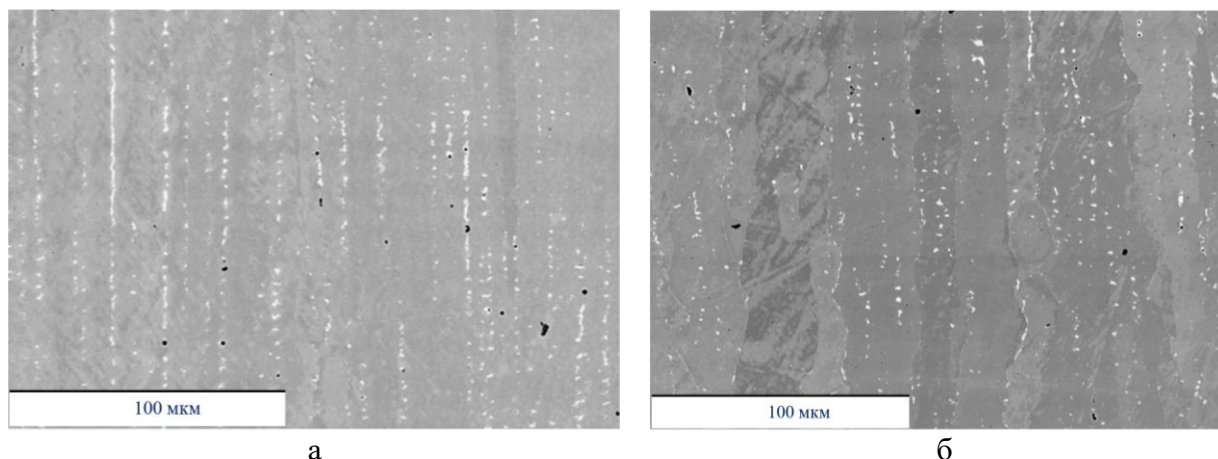


Рисунок 3 – Микроструктура сплава Inconel 718 вдоль направления построения; режимы ЭЛС (см. таблицу 3): а - 2 (энерговложение 0,4 Дж/мм); б - 3 (энерговложение 1,0 Дж/мм)

В процессе ЭЛС в сплаве Inconel 718 формируется текстура кристаллизации с преимущественной ориентировкой типа $\{100\} \langle 001 \rangle$. Установлено, что повысить остроту текстуры можно, увеличивая энерговложение: 1) при одинаковом токе пучка уменьшая скорость сканирования; 2) при одинаковом энерговложении повышая ток пучка и скорость сканирования. Самая совершенная текстура получена в металле, изготовленном 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 аустенитных сплавов системы Ni-Cr-Mo за счет создания псевдо-монокристаллической структуры.

Четвертая глава посвящена расчетному моделированию равновесного фазового состава перспективных коррозионностойких сплавов системы Ni-Cr-Mo, прогнозированию стабильности аустенита сплава ХН62М по сравнению с импортными аналогами, исследованию особенностей фазовых превращений в сплавах ХН62М и Hastelloy С4.

Исследован отечественный коррозионностойкий хромоникельмолибденовый сплав ХН62М, разработанный для замены сплавов Hastelloy С4, Hastelloy G35, и предназначенный для работы в области высоких температур 600-650°C. При разработке химического состава сплава применен подход, учитывающий свободную энергию Гиббса

образования хлоридов металла основы и легирующих элементов. Прогнозирование фазового состава с использованием нескольких широко применяемых вычислительных методики, в том числе расчета фазовых равновесий по методу CALPHAD с использованием программного продукта Thermo-Calc, демонстрирует перспективность сплава ХН62М для замены Hastelloy C4, Hastelloy G35 при длительной работе в расплавах солей при высоких температурах 600-650°C. Однако, неоднозначность такого прогноза, связанная с необходимостью заранее определить набор фазовых составляющих, для которых производится расчет, делает необходимым проведение подробных структурных исследований моделируемых сплавов.

Методом РСФА установлено, что в результате отжига при температуре 850 °С в течение 32 часов в сплаве Hastelloy C4 образуется σ -фаза. В то же время Р-фаза, которая в более ранних работах считалась основной интерметаллидной фазой, методом РСФА не обнаружена.

Методом ПЭМ установлено, что выделившийся в сплаве Hastelloy C4 после отжига при температуре 850 °С в течение 30 минут, интерметаллид представляет собой σ -фазу (рисунок 4).

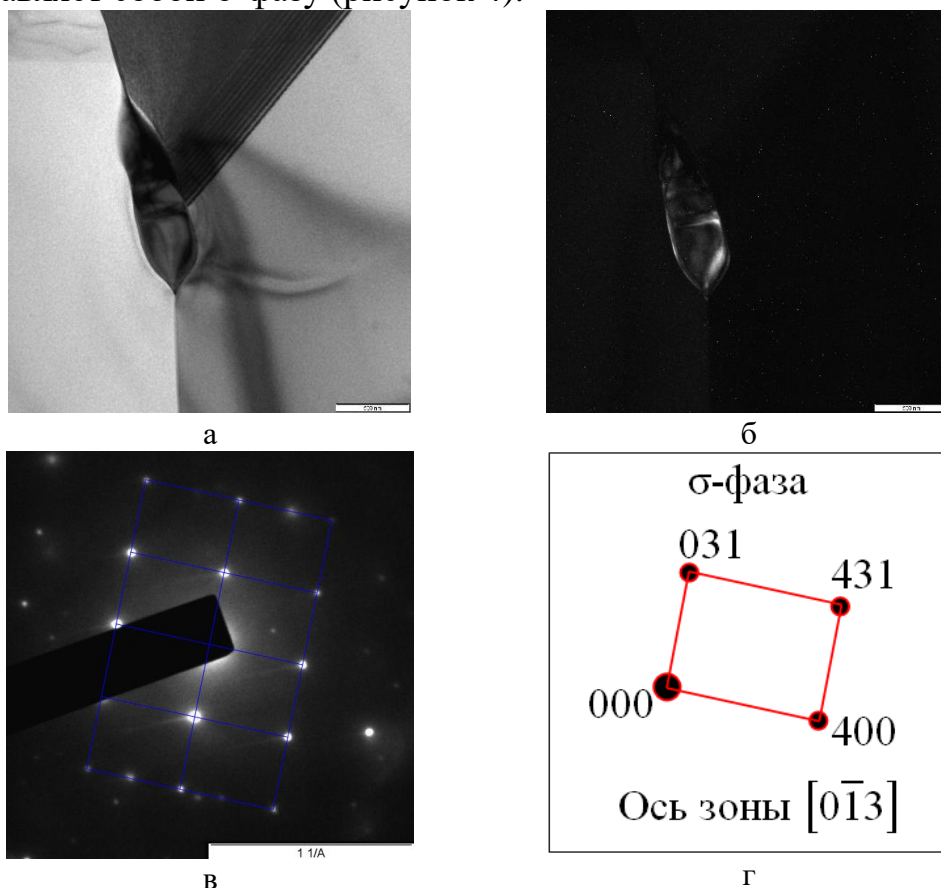


Рисунок 4 – Частицы σ -фазы в сплаве Hastelloy C4 (Температура отжига 850 °С, продолжительность 30 мин): а – светлое поле; б – темное поле; в – электронограмма; г – расшифровка

Наиболее интенсивно процессы выделения вторых фаз в предварительно закаленном сплаве ХН62М протекают при температурах

отжига в интервале 650...900°C. Понижение температуры отжига тормозит диффузионные процессы, и, следовательно, замедляется выделение избыточных интерметаллидов. Так, например, при температуре отжига 650 °С первые частицы интерметаллидов наблюдаются в структуре сплава ХН62М только после 100 часовой выдержки. А при отжиге 750-800 °С одиночные дисперсные выделения в тройных стыках по границам зерен появляются уже после двухчасовой выдержки. Увеличение времени выдержки, равно как и повышение температуры при одинаковой продолжительности отжига, приводит к увеличению объемной доли интерметаллидной фазы за счет образования новых и роста существующих зернограничных частиц, при длительной выдержке этот процесс приводит к формированию незамкнутых цепочек по границам аустенитных зерен (рисунок 5).

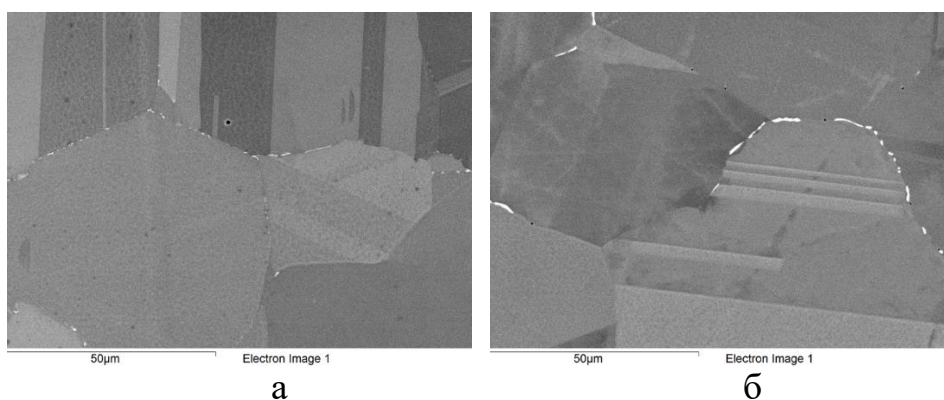


Рисунок 5 – Микроструктура сплава ХН62М: а – Температура отжига – 750 °С, продолжительность – 48 ч; б – Температура отжига – 850 °С, продолжительность – 64 ч

Структурным методом построены с-образные диаграммы выделения интерметаллидных ТПУ-фаз для сплавов ХН62М и Hastelloy С4. Минимальная устойчивость сплава Hastelloy С4 составляет 15 минут при температуре 900 °С, а нового отечественного сплава ХН62М – 120 мин при температуре 750 °С (рисунок 6).

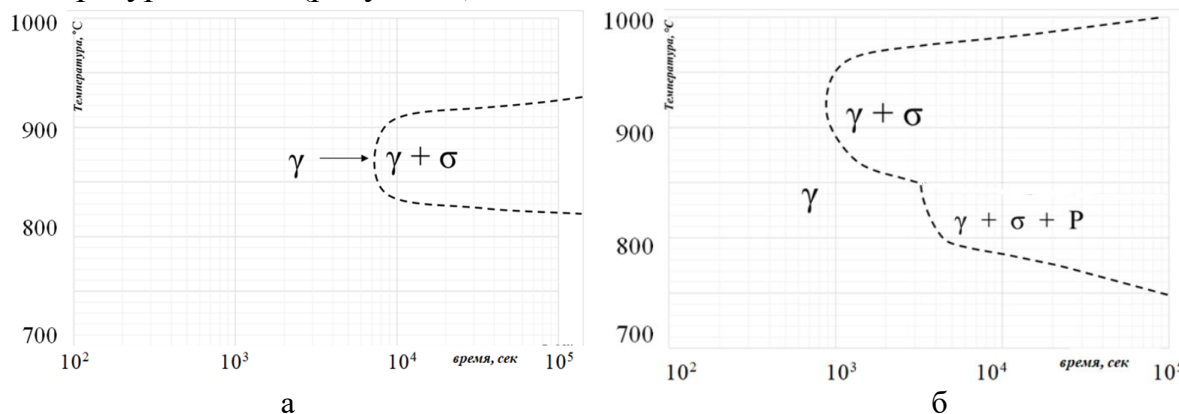


Рисунок 6 – Изотермическая диаграмма выделения ТПУ-фаз в сплавах: а – ХН62М; б – Hastelloy С4

Установлено влияние предварительной холодной пластической деформации (ХПД) на морфологию и кинетику выделения σ -фазы в сплаве ХН62М. Предварительная ХПД с малой степенью (до $\epsilon = 0,4$) при отжиге 800-850 °С не оказывает существенного влияния на морфологию выделения σ -фазы, зарождение происходит исключительно по границам зерен. Увеличение степени предварительной ХПД ($\epsilon=0,4 - 1,0$) приводит к увеличению плотности мест зарождения σ -фазы, что в свою очередь уменьшает инкубационный период и расширяет температурный диапазон на изотермической диаграмме (рисунок 7). Минимальный инкубационный период при температуре 850 °С сокращается в 8 раз: со 120 до 15 минут. Увеличение степени предварительной ХПД приводит к сильному измельчению рекристаллизованных зерен аустенита после отжига что связано с ускоренным выделением в деформированном сплаве интерметаллидных частиц, обладающих барьерным эффектом в отношении движущихся высокоугловых границ. Большая степень ХПД изменяет морфологию интерметаллидов - частицы округлой и пластинчатой формы выделяются не только по границам, но и в теле аустенитного зерна.

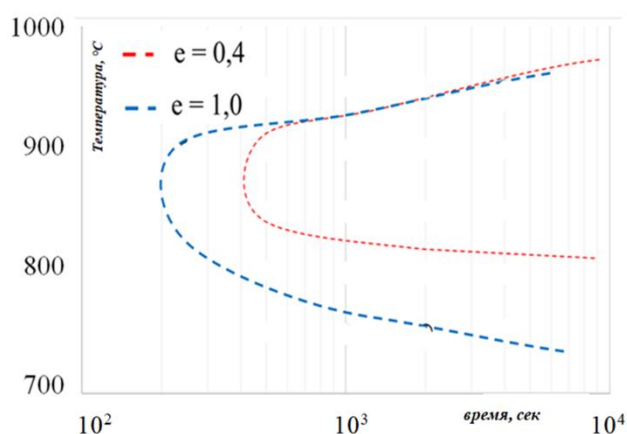


Рисунок 7 – С-образная диаграмма выделения σ - фазы в холоднодеформированном сплаве ХН62М

На основании установленных закономерностей становится возможным реализовать подход к повышению коррозионной стойкости сплава ХН62М в расплавах солей при температурах 600-650 °С за счет формирования структуры аустенита с равномерно распределенными частицами интерметаллидной фазы в результате ХПД и последующего отжига.

Системы Ni-Cr-Mo наряду с выделением ТПУ фаз склонны к упорядочению. Методом ПЭМ в структуре сплава ХН62М после длительного отжига при 550 °С в течение 100 ч обнаружена упорядоченная фаза Ni₂(Cr, Mo), имеющая структуру типа Pt₂Mo (рисунок 8). И аналогичная фаза выделяется в сплаве Hastelloy С4 в результате отжига при температуре 550°С в течение 100 ч и более.

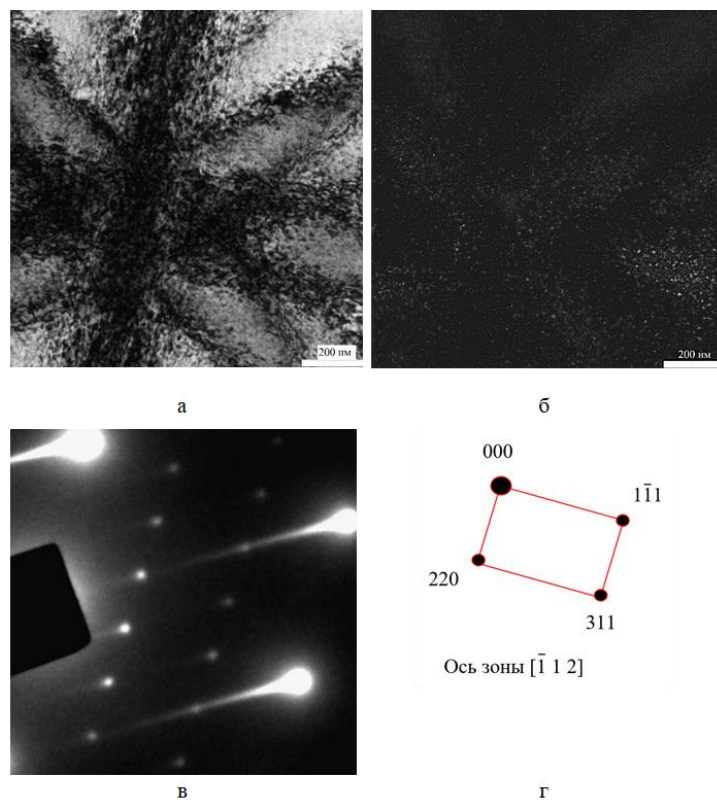


Рисунок 8 – Частицы упорядоченной фазы $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ в сплаве ХН62М (температура отжига – $550\text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность – 100 ч ($3,6 \cdot 10^5$ сек)): а – светлое поле; б – темное поле в сверхструктурном рефлексе; в – электронограмма; г – расшифровка

Кинетика выделения упорядоченной $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ фазы изучена дилатометрическим методом: упорядоченная фаза обладает решеткой с меньшим удельным объемом, поэтому выделение этой фазы приводит к уменьшению объема образца. Установлено, что при нагреве с выбранными скоростями упорядоченная фаза $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ не выделяется до температур изотермической выдержки. Процесс выделения упорядоченной фазы в изотермических условиях описывается сигмоидальной кривой. С понижением температуры изотермической выдержки возрастает термодинамический стимул к выделению упорядоченной фазы $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$, но снижается диффузионная подвижность легирующих элементов, что приводит к немонотонному изменению инкубационного периода и скорости роста новой фазы.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и дилатометрии установлено, что минимальный инкубационный период выделения упорядоченной фазы $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ в сплаве ХН62М при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$ составляет 5 часов (рисунок 9).

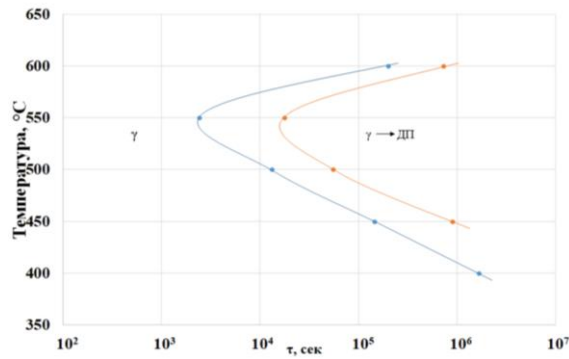


Рисунок 9 – Температурно-временные области формирования ближнего и дальнего порядка сплава ХН62М (по дилатометрическим данным)

Установлено, что предварительный отжиг, приводящий к образованию двухфазной структуры $\gamma + \sigma$, не влияет на устойчивость аустенита сплава ХН62М к выделению упорядоченной фазы $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$. Это можно объяснить отсутствием существенного изменения химического состава аустенита за счет образования некоторого количества обогащенной по хром и молибдену σ -фазы. Не происходит и исчерпания мест зарождения, т.к. частицы σ -фазы выделяются на тройных стыках и границах, а $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ зарождается равномерно в теле аустенитного зерна (рисунок 8).

Одним из возможных способов повышения устойчивости аустенита сплава ХН62М к выделению упорядоченной фазы $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ является использование предложенной П.В. Гельдом, Б.А. Баумом и развитой в работах Г.Д. Тягунова и Е.Е. Барышева концепции высокотемпературной обработки расплавов (ВТОР). Выполнен анализ влияния перегрева расплава на 350 градусов выше $T_{\text{пл}}$ на устойчивость аустенита к выделению упорядоченной фазы. Переплаву подвергался сплав с тремя различными структурами: в однофазном аустенитном состоянии, и после предварительного отжига с целью получения двухфазных структур - ($\gamma + \sigma$), ($\gamma + \text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$). Во всех случаях наблюдается раскрытие политерма и температурные аномалии вязкости расплава.

Устойчивость аустенита литого сплава ХН62М, подвергнутого ВТОР, изучена дилатометрическим методом. Установлено, что высокотемпературная обработка расплава (перегрев металла до 1700 °С) увеличивает устойчивость аустенита к выделению фазы $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ на порядок: с 10⁴ с до 10⁵ с. А дополнительное старение (при температуре выделения $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ 600 °С, или выделения σ -фазы 850 °С) перед ВТОР позволяет еще в 5 раз замедлить достижение 50% доли превращения: с 1*10⁵ с до 5*10⁵ с (рисунок 10).

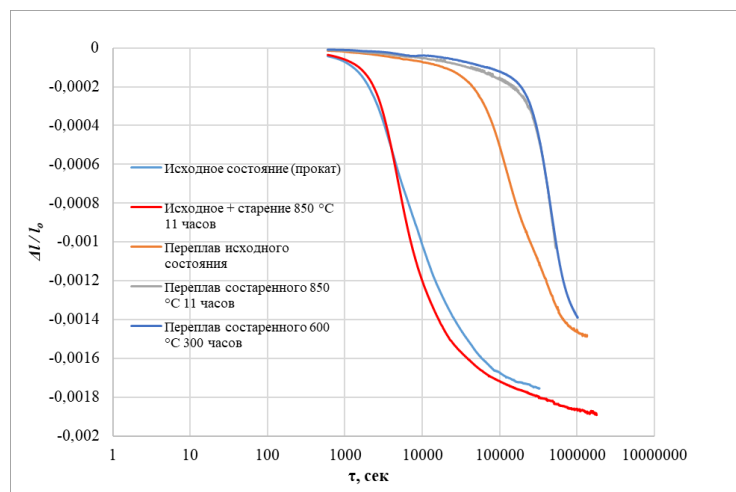


Рисунок 10 – Изотермические кривые относительного удлинения сплава ХН62М

Таким образом, впервые получены данные о влиянии ВТОР на кинетику выделения упорядоченной фазы в сплавах системы Cr-Ni-Mo. Доказано, что ВТОР является эффективным инструментом стабилизации аустенита сплава ХН62М по отношению к выделению фазы $Ni_2(Cr, Mo)$.

В пятой главе изучено влияние выделения интерметаллидных фаз на изменение механических и теплофизических свойств сплавов Hastelloy C4 и ХН62М.

Проведены испытания на одноосное растяжение при комнатной температуре сплава Hastelloy C4 в закаленном состоянии и после длительного отжига (512 ч) при температурах 550, 600 и 650 °C. В закаленном состоянии Hastelloy C4 демонстрирует комплекс свойств, характерный для сплавов рассматриваемого класса: $\sigma_{0,2}$ 480 МПа, σ_b 770 МПа, δ 54%, ψ 59 %. Выделение частиц упорядоченной фазы $Ni_2(Cr, Mo)$ приводит к повышению прочностных свойств с закономерным снижением пластичности. При повышении температуры отжига в интервале существования упорядоченной $Ni_2(Cr, Mo)$ фазы с 550 до 600 °C увеличивается доля упорядоченной фазы и, соответственно, растут прочностные свойства $\sigma_{0,2}$ с 495 до 640 МПа, а σ_b с 865 до 1060 МПа при сохранении пластичности – $\delta = 35\%$, $\psi = 33-37\%$. Отжиг при 650 °C (выше существования упорядоченной $Ni_2(Cr, Mo)$ фазы) в течение 512 ч приводит к снижению предела пропорциональности $\sigma_{0,2}$ от 480 до 410 МПа по сравнению с закаленным состоянием, при неизменном уровне пластичности $\delta=53\%$.

Физические свойства сплава ХН62М изучены в условиях непрерывного нагрева со скоростями, предотвращающими выделение упорядоченной фазы: после нагрева до температуры 500 °C и резкого охлаждения не зафиксировано сверхструктурных рефлексов.

По данным РСФА при температуре 550°C 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. При охлаждении такой перегиб также наблюдается, но менее ярко выражен, что говорит о восстановлении ближнего порядка в области температур 550°C.

Температурные зависимости относительного удлинения, истинного коэффициента линейного расширения, теплоемкости и удельного электрического сопротивления Cr-Ni-Mo сплавов имеют особенности в интервале температур 580...620°C, вероятно, связанные с разрушением ближнего порядка. Так формирование БП в интервале температур 350...500°C вызывает рост электросопротивления. При перегреве выше 500°C ближний порядок начинает разрушаться, что приводит к увеличению количества носителей зарядов и снижению электросопротивления. Выявленные особенности изменения теплоемкости от температуры вероятно связаны с выделением тепла при разрушении БП.

Экспериментально полученные данные и установленные закономерности позволяют: рекомендовать отечественный сплав ХН62М в качестве конструкционного материала для работы в расплавах солей при температурах 600-650°C; разработать режимы высокотемпературной обработки расплава для стабилизации аустенита при температурах выделения упорядоченной интерметаллидной фазы; предложить методы повышения коррозионной стойкости аустенитных сплавов системы Ni-Cr-Mo, изготовленных с применением АП и деформационно-термической обработки, за счет формирования псевдо-монокристаллической структуры аустенита и дисперсных частиц интерметаллидных фаз, однородно распределенных по границам и в теле аустенитного зерна.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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 χ -фазы в сплаве 316L и текстуру типа $\{100\} \langle 001 \rangle$ в сплаве Inconel 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 °С. 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 °С.

Установлено, что предварительная холодная пластическая деформация $\epsilon=0,4...1$ приводит к уменьшению инкубационного периода образования σ -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 $Ni_2(Cr,Mo)$ 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°C увеличивается с 10^4 с до 10^5 с. Предварительный отжиг по режимам: 600°C выдержка 300 часов (для создания структуры $\gamma + Ni_2(Cr,Mo)$) и 850°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 $Ni_2(Cr,Mo)$ (550 до 600 °С, выдержка 512 часов) позволяет повысить прочность сплава ХН62М на 38 % при сохранении пластичности на удовлетворительном уровне 33...35 %.

В интервале температур 580...600 °С обнаружены аномалии хода температурных зависимостей линейного расширения, теплоемкости и электросопротивления при непрерывном нагреве со скоростями 0,05 и 0,33 °С/с. Методом термо-РСФА установлено, что при нагреве выше 550°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.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ

1. Popkova D.S. The effect of the selective laser melting mode on second phases precipitation in 316L steel during subsequent heat treatment // **D.S. Popkova**, I.M. Ruslanov, A.Y. Zhilyakov, S.V. Belikov // Dynamics of Technical Systems (DTS 2020) IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, Vol. 1029, 2021, 012053, 0,45 п.л. / 0,40 п.л. (Scopus).

2. Popkova D.S. Identification of the second phases formed in VDM® alloy C-4 // D.V. Pyrin, **D.S. Popkova**, A.Y. Zhilyakov, S.V. Belikov // Dynamics of Technical Systems (DTS 2020) IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, Vol. 1029 №1, 2021, 012055, 0,4 п.л. / 0,2 п.л. (Scopus).

3. Popkova D.S. Manufacturing of corrosion-resistant steel 316L using additive technologies as a way to increase its corrosion resistance // **D.S. Popkova**, A.Y. Zhilyakov, S.V. Belikov, A.V. Abramov, O.V. Bazhenov // E3S Web of Conferences Vol. 279, 2021, 01012, EEESTS-2021, 0,5 п.л. / 0,3 п.л. (Scopus).

4. Popkova D.S. 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, S.V. Belikov // Cite as: AIP Conference Proceedings, Vol. 2466, 2022, 060042, 0,5 п.л. / 0,4 п.л. (Scopus).

5. Пырин Д.В. Особенности структуры и разрушения сплава Inconel 718, изготовленного методом электронно-лучевого сплавления / А.Ю. Жилияков, Д.В. Пырин, **Д.С. Попкова**, М.А. Жилиякова, С.В. Беликов, Е.Н. Попова // Металловедение и термическая обработка металлов. 2024. № 5 (827). С. 49-56. 0,5 п.л. / 0,35 п.л.

Другие публикации:

6. Пырин Д.В. Влияние режима электронно-лучевого сплавления на структуру сплава INCONEL 718 / Д.В. Пырин, **Д.С. Попкова**, А.Ю. Жилияков, // Актуальные проблемы развития технических наук: сборник статей участников XXIV Областного конкурса научно-исследовательских работ «Научный Олимп» по направлению «Технические науки». – Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2021. – С. 105-110. (0,4 п.л. / 0,2 п.л.)

7. Попкова Д.С. Влияние режима электронно-лучевого сплавления на фазовый состав сплава INCONEL 718 / Д.В. Пырин, **Д.С. Попкова**, А.Ю. Жилияков, С.В. Беликов // Материалы XXI Международной научно-технической Уральской школы-семинара металлургов — молодых ученых (Екатеринбург, 7–11 февраля 2022 г.) (0,12 п.л. / 0,1 п.л.)

8. Попкова Д.С. Структурные особенности сплава ХН62М и их влияние на свойства / **Д.С. Попкова**, Е.А. Бельтюков, А.Ю. Жилияков, С.В. Беликов // Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов. Сборник тезисов. Научно-технический семинар. Москва, 2022 Издательство: Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (0,12 п.л. / 0,12 п.л.)

9. Попкова Д.С. Особенности текстуры сплава Inconel 718, полученного методом электронно-лучевом спекания / **Д.С. Попкова**, Д. В. Пырин, А. Ю. Жилияков, С. В. Беликов. // Материалы XXI Международной научно-технической Уральской школы-семинара металлургов — молодых ученых (Екатеринбург, 7–11 февраля 2022 г.) (0,25 п.л. / 0,25 п.л.)

10. Попкова Д.С. Влияние холодной пластической деформации на устойчивость сплава ХН62М к выделению избыточных фаз / **Д.С. Попкова**, А.Ю. Жилияков, С.В. Беликов // Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2023. Сборник трудов XI Евразийской научно-практической конференции. Москва, 2023. С. 25. (0,1 п.л. / 0,06 п.л.)

11. Пырин Д.В. Изучение явления упорядочения сплава ХН62М методом терморентгенофазового анализа / Д.В. Пырин, **Д.С. Попкова**, И.Б. Половов, А.Ю. Жилияков, С.В. Беликов // ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ XI МЕЖДУНАРОДНОЙ ШКОЛЫ. Тольятти, 2023. С. 153. (0,12 п.л. / 0,03 п.л.)

12. Бельтюков Е.А Влияние ориентации границ зерен на коррозионную стойкость сплава ХН62М / Е.А. Бельтюков, А.Ю. Жилияков, **Д.С. Попкова**, Р.Р. Алимгулов // Материалы XV международной школы-конференции молодых учёных «КоМУ-2023». МАТЕРИАЛЫ XV МЕЖДУНАРОДНОЙ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ. Ижевск, 2023. С. 32-33. (0,12 п.л. / 0,04 п.л.)

13. Бельтюков Е.А. Влияние типа границ зерен на коррозионную стойкость сплава на основе никеля ХН62М / Е.А Бельтюков., А.Ю. Жилияков, **Д.С. Попкова**, Р.Р. Алимгулов // Уральская школа молодых металлургов = Ural School for Young Metal Scientists. Сборник статей XXII Международной научно-технической Уральской школы-семинара металлургов - молодых ученых. Екатеринбург, 2023. С. 8-12. (0,5 п.л. / 0,15 п.л.)

