



Список литературы

1. Модифицирование металла нанопорошковыми инокуляторами в кристаллизаторе сортовой машины непрерывного литья заготовок / В. П. Кожушков, А. Н. Черепанов, Е. В. Протопопов и др. // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 2008. – № 8. – С. 10-11.
2. Крушенко Г. Г., Ямских И. С., Бочонков А. А., Мишин А. С. Повышение качества чугунных отливок с помощью нанопорошков // Металлургия машиностроения. – 2002. – №2 (9). – С. 26 – 27.
3. Модифицирование высокохромистого чугуна ИСЧ ультра дисперсным порошком / В. Ф. Пинкин, Г. Г. Крушенко, А. Г. Каренгин и др. // Литейн. пр-во. – 1994. – № 3. – С. 7.

Поступила 15.11.2011

УДК 669.296:620.193.22

**Н. П. Бродниковский, И. В. Орышич, Т. Л. Кузнецова,
Н. Е. Порядченко, Ю. Е. Зубец**

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ХРОМА, ЖЕЛЕЗА И НИОБИЯ НА ЖАРСТОЙКОСТЬ ЦИРКОНИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

Исследована жаростойкость литого сплава Zr-8Al без дополнительного легирования, а также легированного небольшими добавками хрома, железа и ниобия (~ 1 %) при температурах 500, 600, 700 °C и выдержке до 50 ч. Показано, что все сплавы в литом состоянии в процессе окисления при температурах 500-600 °C имели очень низкий уровень жаростойкости (100-150 мг/см²). Длительный высокотемпературный отжиг (750 °C, до 15 ч) обеспечивает высокий уровень жаростойкости всех сплавов, а легирование сплава Zr-8Al указанными малыми добавками практически не ухудшает их жаростойкость.

Ключевые слова: жаростойкость, хром, железо, ниобий, легирование.

Досліджено жаростійкість литого сплаву Zr-8Al без додаткового легування, а також легуваного невеликими добавками хрому, заліза та ніобію (~ 1 %) при температурах 500, 600, 700 °C та витримці до 50 ч. Показано, що всі сплави в литому стані у процесі окиснення при температурах 500-600 °C мали дуже низький рівень жаростійкості (100-150 мг/см²). Тривалий високотемпературний відпал (750 °C, до 15 ч) забезпечує високий рівень жаростійкості всіх сплавів, а легування сплаву Zr-8Al зазначеними малими добавками практично не погіршує їх жаростійкість.

Ключові слова: жаростійкість, хром, залізо, ніобій, легування.

Investigated the heat-resistance Zr-8Al cast alloy without additional alloying and alloyed with small additions of Cr, Fe, Nb (~ 1 %) at temperatures of 500, 600 and 700 °C, 50 h. It is shown that all the cast alloys had a very low level of heat resistance (100-150 mg/cm²) during the oxidation of 500-

600 °C. Continuous high-temperature annealing (750 °C, up to 15 h) ensures a high level of heat resistance of all alloys and the alloying of the alloy Zr-8Al by pointed small additions practically did not make worse their heat resistance.

Keywords: heat-resistance, chromium, iron, niobium, alloying.

Цирконий, обладая малым сечением поглощения тепловых нейтронов (0,18 барн) и достаточно высокой температурой плавления (1875 °C), является основным материалом для активных зон реакторов на тепловых нейтронах [1]. Однако, в конструкциях атомной энергетики он не нашел применения в чистом виде, так как имеет очень низкую жаропрочность [2], а используются только его сплавы с элементами, существенно повышающими его жаропрочность. Но при этом они не должны значительно повышать поглощение тепловых нейтронов и понижать жаро-коррозионную стойкость. Для реакторов, охлаждаемых перегретой водой под давлением, используются сплавы циркония с ниобием (Э110, Э125, Э635), содержащие 1,0-2,5 % Nb и обладающие высоким сопротивлением коррозии в воде под давлением до 500 °C. Возможность легирования циркония алюминием, который является одним из самых перспективных упрочнителей и имеет (как и цирконий) малое сечение поглощения тепловых нейтронов (0,23 барн) [1], долгое время не рассматривалась из-за резкого отрицательного влияния алюминия при относительно небольших концентрациях (до 5 %) на стойкость в воздушных средах, воде и паре. Благодаря усилиям ряда ученых (в основном канадских) в последнее время удалось создать сплав в системе Zr-Al на основе интерметаллида Zr_3Al (9 % Al) [3], который обладает достаточно высокими коррозионными свойствами при оптимальной концентрации алюминия 8,0 % (при содержании менее 7 % Al сплавы интенсивно окисляются, а при более 9 % Al имеют практически нулевую пластичность [3]).

Цель настоящего исследования – определить влияние малых содержаний хрома, железа и ниобия (до 1 %) на жаростойкость сплава Zr-8Al, которые даже при таких концентрациях положительно влияли на жаропрочность [4].

Для проведения исследований методом вакуумно-дуговой плавки в медном тигле выплавляли сплавы Zr-8Al, легированные по 1 % Cr, Fe, Nb, а также сплав Э110 в качестве материала для сравнения.

Предварительные испытания сплава Zr-8Al на жаростойкость при 500 °C в литом состоянии показали, что она была до двух порядков ниже жаростойкости промышленного сплава Э110. Было сделано предположение, что повысить жаростойкость этого сплава, возможно, удастся путем термической обработки. Одним из вариантов является высокотемпературный отжиг немного ниже температуры перитектоидного превращения. Поэтому методом дифференциально-термического анализа на приборе ВДТА-8МЗ были определены температуры перитектоидных превращений в сплавах Zr-8Al (940 °C), Zr-8Al-1Cr (850 °C), Zr-8Al-1Cr-1Fe (820 °C), Zr-8Al-1Cr-1Nb (800 °C). Исходя из полученных данных, температура отжига всех сплавов была выбрана 750 °C, 8 ч, а также при 900 °C, 2 ч. Отжиги проводили в вакуумной печи.

Испытаниям на жаростойкость подвергли образцы из сплавов как в литом, так и отожженном состояниях. С литых и термообработанных заготовок вырезали образцы размером 4x4x6 мм, поверхность которых шлифовали, промывали спиртом и просушивали, затем взвешивали на аналитических весах с точностью до $5 \cdot 10^{-4}$ г и помещали каждый образец в отдельный тигель, предварительно прокаленный при 1200 °C. Далее тигли загружали в муфельную электропечь, нагретую до заданной температуры, и через определенные интервалы времени выгружали из нее, охлаждали до комнатной температуры, после чего повторно взвешивали. Разница в массе до выдержки в печи и после нее является привесом образца за время окисления. Температура испытания составляла 500, 600 и 700 °C. Длительность испытания изменялась от 2 до 50 ч.

Новые литые материалы

Оценку жаростойкости сплавов проводили по удельному привесу массы q ($\text{мг}/\text{см}^2$). Микроструктуру поверхностного слоя окисленных образцов исследовали на оптическом микроскопе МИМ-7 и сканирующем микроскопе Superprobe-733. Микротвердость поверхностного слоя по глубине образца измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20 г. Фазовый состав окалины определяли в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ излучении на дифрактометре ДРОН-4, сравнивая результаты с табличными и эталонными данными. Минимальное содержание фазы, позволяющее ее обнаружить, составляет 5 %.

Температурно-временные зависимости жаростойкости исследуемых сплавов приведены на рис. 1, а температурная зависимость удельного прироста массы

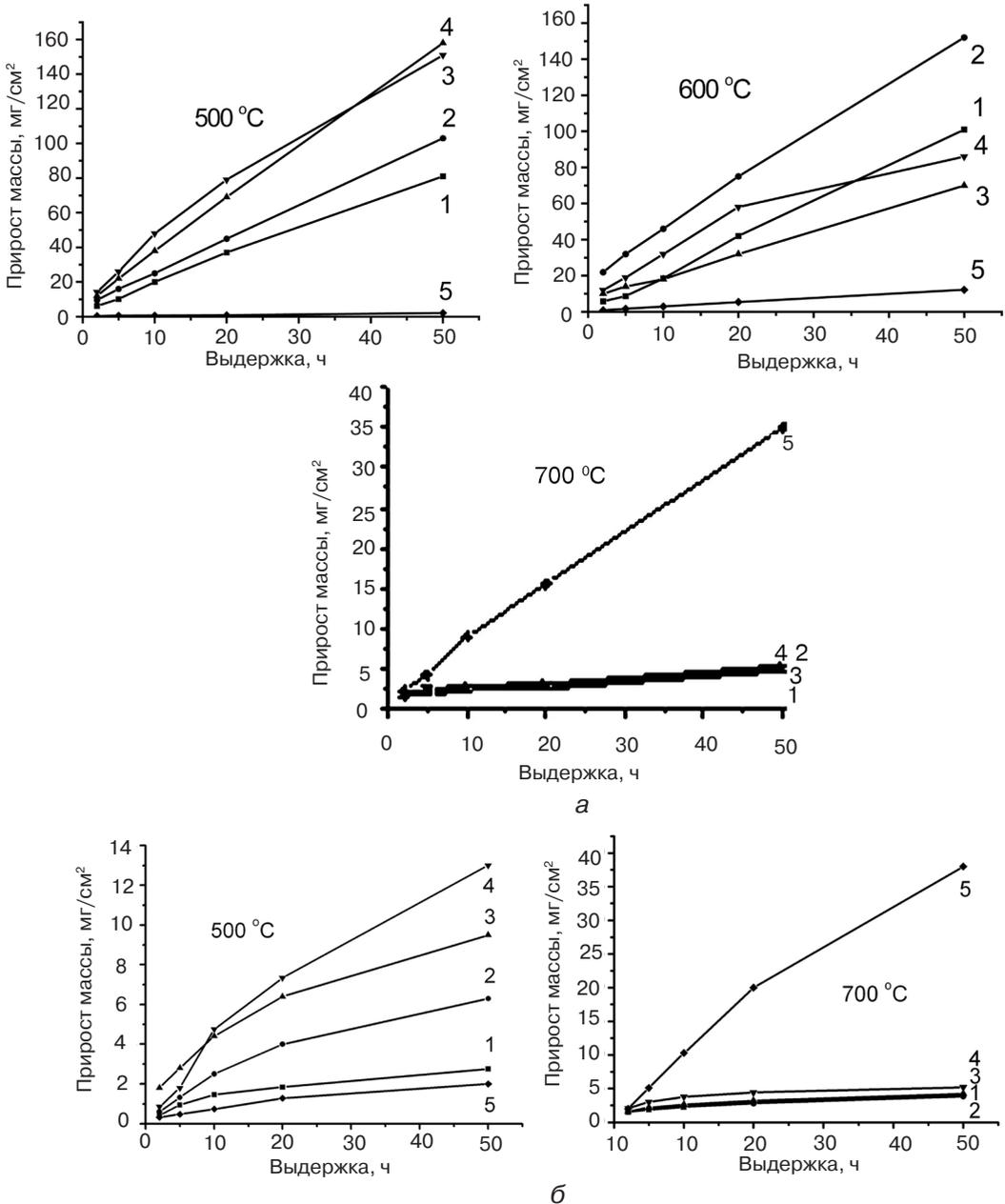


Рис. 1. Кинетические кривые окисления сплавов при разных температурах: 1 – Zr-8Al, 2 – Zr-8Al-1Cr, 3 – Zr-8Al-1Cr-1Fe, 4 – Zr-8Al-1Cr-1Nb, 5 – Zr-1,1Nb; а – литое состояние, б – литое состояние + отжиг 750 °С, 8 ч

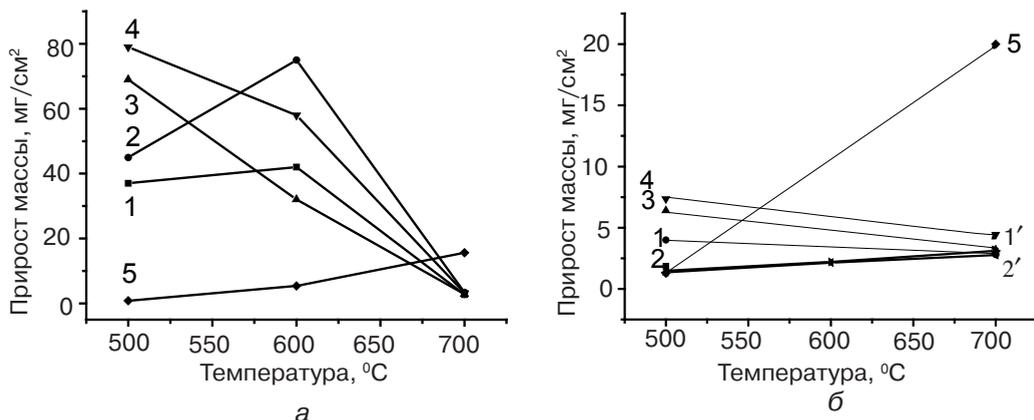


Рис. 2. Температурная зависимость прироста массы сплавов при выдержке 20 ч: а – литое состояние; б – литое состояние + отжиг 750 °C, 8 ч; 1 – Zr-8Al, 2 – Zr-8Al-1Cr, 3 – Zr-8Al-1Cr-1Fe, 4 – Zr-8Al-1Cr-1Nb, 5 – Zr-1,1Nb, 1' – Zr-8Al, 2' – Zr-8Al-1Cr, отжиг 750 °C, 15 ч

q – на рис. 2. При анализе полученных результатов обнаружили аномальное влияние температуры на процесс окисления цирконийалюминиевых сплавов (составы 1-4) в отличие от цирконий-ниобиевого сплава, для которого соблюдается экспоненциальная зависимость удельного прироста массы от температуры как в литом, так и отожженном состояниях (рис. 2). Временные зависимости изменения массы подчинены параболическому закону (рис. 1). В литых сплавах (1-4) параболический закон при относительно малом приросте массы наблюдается только при температуре 700 °C, а при более низких – линейный с очень большими приростами массы, достигающими при 500-600 °C величин порядка 100-150 мг/см² за 50 ч окисления. В литературе имеются сведения [4], что, как правило, во всех случаях окисления металлов обнаруживается экспоненциальная зависимость удельного привеса массы от температуры при всех видах изотермического окисления. Наблюдаемое резкое понижение скорости окисления литых сплавов с повышением температуры от 500 до 700 °C (более чем на порядок, рис. 1, 2), очевидно, связано с их структурным состоянием. Проведенный отжиг сплавов при 750 °C, 8 ч, приводящий к снятию литых напряжений и выравниванию структуры и фазового состава по всему объему, оказал благоприятное влияние на повышение жаростойкости: скорость окисления при температурах 500-600 °C понизилась более чем на порядок. Однако нормальную экспоненциальную зависимость привеса массы от температуры удалось достигнуть только для сплава 1 (Zr-8Al). Для остальных трех сплавов, несмотря на значительное увеличение жаростойкости, эта зависимость оказалась не достигнутой, так как при 500 °C скорость окисления все же в 1,5-2,0 раза выше, чем при 700 °C. Структура литого сплава представляет собой неравновесную смесь выделений Zr₂Al, составляющую примерно 62 % по объему в матрице из β-фазы Zr (38 %).

Отжиг материала при 750 °C приводит к образованию до 90 % фазы Zr₃Al, обладающей высокой жаростойкостью, и до 10 % фазы α-Zr (Al), которые находятся в равновесии с фазой Zr₃Al, распределенном в виде изолированных частиц внутри ее. В этом случае скорость окисления определяется медленно корродирующей фазой Zr₃Al. Самым слабым звеном в коррозионном отношении являются фазы β-Zr (Al) и α-Zr (Al), а также твердые растворы. Непосредственно после литья при быстром охлаждении тонких образцов фиксируется неравновесная структура с большим количеством β-Zr (Al) (90 %), так как реакция перитектоидного превращения β-Zr (Al) + Zr₂Al → α-Zr (Al) + Zr₃Al не протекает до конца. Поскольку при 500-600 °C эта реакция протекает очень медленно, а диффузионные процессы, связанные с окислением, быстрее, то вследствие наличия в литом материале большого количества β-Zr (Al) фазы сплавы окисляются интенсивно. При температуре 700 °C образование фазы

Zr₃Al значительно опережает скорость образования оксидов, ее количество резко увеличивается при одновременном уменьшении β-Zr (Al) фазы и превращении ее в α-Zr (Al), количество которой, согласно расчетам, не превосходит 10 % по объему. Это приводит к резкому уменьшению скорости окисления. Очевидно, после 8-часового отжига литых сплавов при 750 °С отмеченная выше реакция перитектоидного превращения протекла до конца только в сплаве Zr-8Al, в остальных же трех, имеющих более сложные составы, не полностью, о чем свидетельствует отклонение их температурных зависимостей прироста массы от экспоненциального закона.

Следует отметить, что на Zr-Al сплавах, подверженных интенсивному окислению при 500-600 °С, за 50 ч образуются рыхлые слои окалин, которые плохо сцеплены с металлической основой и имеют толщину от 0,12 до 0,17 мм. Окалина представлена в основном оксидом циркония и фрагментом металла (фаза Zr₂Al), оксидов алюминия выявлено мало. На образцах, окисленных при 700 °С и отожженных при всех температурах окисления, появляются относительно тонкие слои окалин с высокой адгезией к поверхности образцов. Толщина окалин может колебаться от 2-3 до 6-8 мкм в зависимости от уровня жаростойкости. Рентгеноструктурным анализом выявлены фазы ZrO₂ и Al₂O₃, фрагменты металла не обнаружены.

На серийном сплаве Э110 (Zr-1Nb) самые плотные слои окалин образовывались только при 500 °С, менее плотные еще не осыпались с поверхности при 600 °С, а при 700 °С образовывались уже рыхлые слои окалин, толщина которых примерно в 2,0-2,5 раза меньше. Окалина представлена оксидом ZrO₂. Рост оксидной пленки происходит вверх от исходной поверхности образца. Поскольку в цирконии может растворяться значительное количество кислорода [5], то под оксидной пленкой образуется металлический слой с большим содержанием кислорода и высокой микротвердостью (рис. 3), так называемый альфированный слой (α-слой). Микротвердость этого слоя для сплава Zr-8Al составляет 5,8 ГПа, 500 °С; 7,5-8,3 ГПа, 700 °С; для сплавов, легированных Cr, Fe Nb, – 7,5 ГПа, 500 °С; 12,4 ГПа, 700 °С при толщинах слоя 0,05 и 0,07 мм; для сплавов Zr-8Al и Zr-8Al-1Cr – 0,05 и 0,10 мм соответственно при 500 и 700 °С. Результаты также показали, что при дополнительном легировании двойного сплава хромом увеличиваются насыщение поверхности кислородом и толщина окалин. Согласно кинетическим кривым (см. рис. 1), двойной сплав более стойкий и имеет удельное изменение массы при 500 °С 37,5 мг/см², а при 700 °С – 2,7 мг/см², в то время как сплав Zr-8Al-1Cr – 47 и 3,9 мг/см² соответственно.

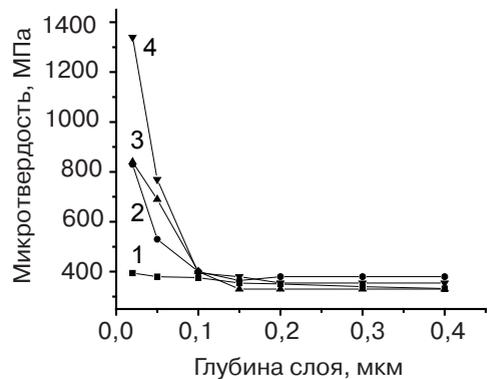


Рис. 3. Изменение микротвердости сплавов по глубине металла после окисления при 500 (1, 3) и 700 (2, 4) °С, 20 ч: 1 – Zr-8Al; 2 – Zr-8Al-1Cr

Сравнили поведение сплавов при окислении (таблица) в литом состоянии и после термообработки при 900 °С, 2 ч. Из таблицы видно, что предварительная обработка литых сплавов способствует повышению их стойкости, особенно при температуре 500 °С. Исследование химического состава окисленной поверхности сплавов с помощью микрорентгеноспектрального анализа (рис. 4) показало, что термообработка приводит к увеличению алюминия в окалине. Это корректирует с повышением стойкости к окислению как при 500 °С, так и 700.

Несмотря на то, что после термообработки при 900 °С жаростойкость данных сплавов значительно улучшилась, ее общий уровень остается недостаточно вы-

Сравнение стойкости к окислению и морфологии окалины окисленных сплавов в литом состоянии и после термообработки

Сплав	Литой	Термообработка 900 °С/2ч
Сплав Zr-1Cr-7,9Al	окисление	окисление
Интенсивность излучения (имп/с)	500 °С/20 ч; $q = 81,3 \text{ мг/см}^2$ Cr – 112; Al – 852	500 °С/20 ч; $q = 9,2 \text{ мг/см}^2$ Cr – 136; Al – 739
Сплав Zr-1Cr-1Fe-7,8Al	окисление	окисление
Интенсивность излучения (имп/с)	700 °С/20 ч; $q = 2,55 \text{ мг/см}^2$ Cr – 14; Al – 178; Fe – 6	700 °С/20 ч; $q = 2,8 \text{ мг/см}^2$ Cr – 130; Al – 786; Fe – 20

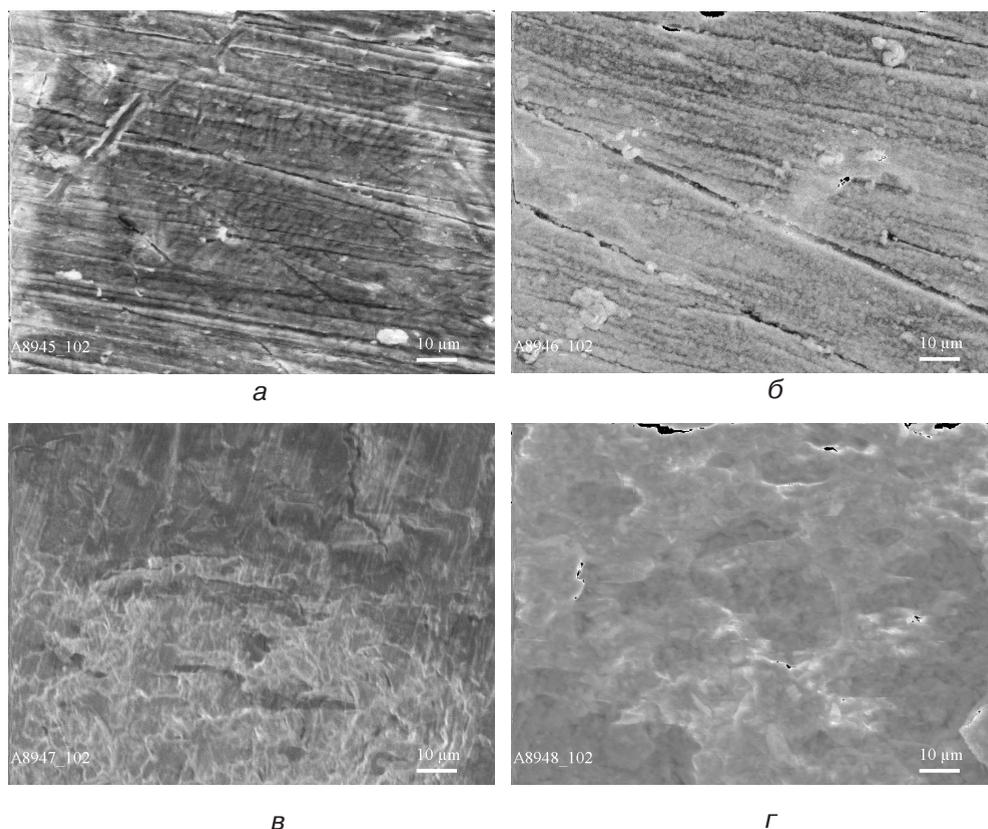


Рис. 4. Морфология поверхности окалины на сплавах Zr-1Cr-1Fe-7,8Al (а, в) и Zr-1Cr-7,9Al (б, г) после окисления: а, б – в литом состоянии; в, г – после термообработки 900 °С, 2 ч

соким: в литом сплаве наблюдается аномальная зависимость жаростойкости от температуры, то есть повышение жаростойкости с ростом температуры нагрева. При проведенной термической обработке при 750 °С, 8 ч только один сплав (Zr-8Al) имеет высокую жаростойкость и нормальную общеизвестную экспоненциальную зависимость от температуры, а от времени выдержки – параболическую зависимость прироста массы, при отжиге 750 °С, 15 ч все исследуемые сплавы имеют такие же зависимости (рис. 2, кривые 1', 2').

Полученные экспериментальные результаты, очевидно, связаны со сложными физико-химическими и фазовыми превращениями в данных сплавах при термообработке и показывают возможность влиять на жаростойкость сплавов системы

Zr-8Al соответствующими режимами термической обработки, а перспективными легирующими элементами являются хром, железо и ниобий.

Выводы

- Непосредственно в литом состоянии цирконийалюминиевые сплавы, приближающиеся по составу к интерметаллиду Zr_3Al (Zr-8Al), имеют очень низкий уровень жаростойкости при температурах окисления 500-600 °С.
- Легирование этих сплавов малыми добавками хрома, железа и ниобия (~ 1 %) дает большие разбросы по жаростойкости и повышает длительность инкубационного периода для получения стабильных результатов, что связано с кинетикой перитектоидного превращения фазы Zr_2Al в Zr_3Al .
- Длительный высокотемпературный отжиг (750 °С, 15 ч) литых заготовок обеспечивает высокий уровень жаростойкости всех сплавов, а легирование сплава Zr-8Al малыми добавками хрома, железа и ниобия (1 %) незначительно ее понижает.



Список литературы

1. Парфенов Б. Г., Герасимов В. В., Венедиктова Г. И. Коррозия циркония и его сплавов. – М: Атомиздат, 1967. – 257 с.
2. Корнилов И. И. Физико-химические основы жаропрочности сплавов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 561 с.
3. Schulson E. M. The Tensile and Corrosion Behaviour of Ordered Zr_3Al – Based Alloys // Journal of Nuclear Materials. – 1974. – № 50. – P. 127-138.
4. Никитин В. И. Расчет жаростойкости металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 208 с.
5. Войтович Р. Ф. Окисление циркония и его сплавов. – Киев: Наук. думка, 1989. – 288 с.

Поступила 02.08.2011

УДК 669.35:54-14:621.785.78

Л. Н. Трубаченко, В. В. Христенко, Б. А. Кириевский

Физико-технологический институт металлов сплавов НАН Украины, Киев

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C)

Исследовано распределение элементов в литых и термообработанных сплавах системы Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C), упрочненных двумя видами включений: образовавшимися непосредственно в расплаве и в ходе дисперсионного твердения. Установлено, что термическая устойчивость дисперсных включений существенно превышает устойчивость включений силицидов никеля, способствуя сохранению эффекта упрочнения сплава до более высоких температур.

Ключевые слова: расплав, дисперсионное твердение, распределение элементов, статистический анализ.

Досліджено розподіл елементів в литих і термооброблених сплавах системи Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C), які зміцнені двома видами вкраплень: які утворились безпосередньо в розплаві і в
ISSN 0235-5884. Процессы литья. 2012 № 1 (91)