

МЕТАЛЛОВЕДЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕТАЛЛУРГИИ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ ХРОМА. ЧАСТЬ I. ПРИМЕСИ В ХРОМЕ. ОСНОВЫ ДИСПЕРСНОГО УПРОЧНЕНИЯ ХРОМОВЫХ СПЛАВОВ

Белянчиков Л.Н., д.т.н., профессор

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Дан обзор данных о влиянии различных легирующих компонентов и примесей на свойства хрома и его сплавов, а также способов производства этих сплавов. Подробно рассмотрены металлургические и физико-химические основы получения дисперсноупрочненных сплавов. Рассмотрено упрочнение дисперсных частиц в процессе нагрева и выдержки металла («оствальдское созревание»). Показано, что эти процессы связаны с уменьшением избыточной свободной энергии Гиббса. Сделан вывод о необходимости термодинамической оценки указанных процессов.

Ключевые слова: хром, сплавы хрома, примеси в хроме, упрочняющие фазы.

Хром является не только легирующим элементом в сталях и сплавах на основе никеля и кобальта, не только ведущим элементом в ряде ферросплавов и лигатур, но и основой ряда жаропрочных и прецизионных сплавов и различных покрытий – жаропрочных (NiCoCrAlY, NiCrAlY, CoCrAlY) и декоративных.

Вопросам металлургии производства хрома и его сплавов, главным образом передельных сплавов – ферросплавов и лигатур, посвящены многочисленные работы как российских (советских), так и зарубежных ученых. Особо следует отметить работу [1], в которой в комплексе рассмотрены данные о свойствах хрома, строении и свойствах его сплавов, методы плавки и литья чистого хрома, способы получения чистого хрома и его передельных сплавов. В отечественной литературе заметное место занимают работы О.С. Бобковой в области силикотермии хромовых сплавов и Н.П. Лякишева с соавторами в области алюмотермии этих сплавов.

Для функциональных (жаропрочных и прецизионных) сплавов на базе хрома существенной проблемой является их хрупкость при комнатной температуре. На температурный порог хрупкости влияет легирование сплавов и наличие в них таких примесей как азот, кислород и сера.

При легировании хрома влияние легирующего компонента на порог хрупкости носит сложный характер в зависимости от степени легирования [1]. При введении в хром нескольких десятых % (ат.) таких металлов, как Pd, Pt, Ir, Ru, W, Pb, Co, Fe, порог хрупкости в монокристаллическом металле понижается и переходит в область отрицательных температур (–80) – (–130) [2]. Затем он начинает резко повышаться. При введении таких элементов, как Si, C, B, Zr, Ti, Nb, Ta, Al, порог

хрупкости повышается сразу, не проходя через минимум. У некоторых элементов (Ni, Rh, Pt, Re, Mn, Co, Fe, Pd, Ru, Ir), пройдя через максимум при 700 ÷ 1200 °С, порог снова начинает понижаться. У Pd при 17 % (ат.) он снижается до –50 °С. На стадии подъема степень его крутизны $[dT/dC, K/\% \text{ (ат.)}]$ сильно зависит от строения валентных электронных d - и s -оболочек [3]. Наименьшая крутизна характерна для металлов с 6 – 8 d -электронами при сумме $d + s$ -электронов, равном 8 – 9 (Fe, Ru, Co, Rh, Ir). Теоретически идеальным был бы гипотетический, несуществующий в природе элемент с 8 d -электронами без s -электронов.

Как отмечалось, на пластичность хрома сильно влияют вредные примеси, к которым относятся также азот, кислород и сера. При увеличении содержания азота с 0,0003 до 0,0008 % порог хрупкости повышается с 170 до 524 °С. Рост содержания кислорода с 0,0024 до 0,018 % повышает порог хрупкости на 200 °С. В рафинированном электролитическом хроме ЭХР $[O] < 0,005 \%$ и $[N] < 0,002 \%$.

Растворимость азота в твердом хроме в % (масс.) по данным работы [4] описывается уравнением $\lg[\%N] = -7250/T + 3,86$. При 650 °С растворимость азота в хроме составляет всего $1 \cdot 10^{-4} \%$. При превышении порога растворимости из раствора выпадают частицы нитрида Cr_2N , охрупчивающие металл. Поскольку реально в хроме азот превышает порог своей растворимости, его рекомендуется связывать в стойкие нитриды типа TiN и ZrN.

Растворенный кислород сам по себе не оказывает отрицательного влияния на свойства хрома, но его растворимость в хроме крайне мала. По данным работы [4] для растворимости кислорода в % (масс.) имеем $\lg[\%O] = -7900/T + 2,58$, т.е. при 1200 °С $[\%O]_{\text{раств.}} =$

$= 1 \cdot 10^{-4} \%$, а при 650°C $[\%O]_{\text{раств.}} = 2,67 \cdot 10^{-10} \%$. При повышении этого порога (аналогично поведению кислорода в железе) при наличии моноэвтектики (1800°C) и эвтектики в системе $\text{Cr}-\text{Cr}_3\text{O}_4$ (1660°C) из раствора выпадает монооксид CrO , располагающийся в виде пленки по границам зерен. Поэтому хром, как и железо, нуждается в раскислении.

Сера растворима в твердом хроме еще меньше, чем кислород. При 1200°C в хроме растворяется всего $1,2 \cdot 10^{-5} \%$ (масс.) серы [5]. Диаграмма состояния системы $\text{Cr}-\text{S}$ полностью аналогична диаграмме системы $\text{Cr}-\text{O}$, при затвердевании металла из раствора в виде пленки по границам зерен выпадает сульфид Cr_{1-x}S [(50,5 – 58,5 % (ат.) серы)], охрупчивая металл. Уже при 0,02 % S хром не поддается тепловой обработке [1]. Реально получить серу в хроме ниже предела ее растворимости невозможно. В связи с этим возникает необходимость в связывании серы в еще жидком металле в термодинамически стойкие сульфиды. В электролитическом и алюминотермическом хроме марок ЭХР и Х99 обычно $S \leq 0,02 \%$.

Углерод также может охрупчивать хром при выпадении из твердого раствора карбидов, располагающихся по границам зерен. Карбиды (Cr_{23}C_6) выпадают из твердого раствора там, где концентрация углерода превышает предел его растворимости в твердом металле при данной температуре – в межосных промежутках и по границам зерен, т.е. в зонах окончания затвердевания металла. Если обозначить предел растворимости при данной температуре через $[C]_{\text{пр}}$, а фактическую среднюю концентрацию углерода в сплаве, равную его концентрации в жидком металле через $[C]_{\text{ф}}$, то для предотвращения выпадения карбидов необходимо соблюдать условие $[C]_{\text{ф}} < [C]_{\text{пр}} \cdot K_{\text{эф}}$. Здесь $K_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент распределения примеси (углерода) в основе сплава. Значение $K_{\text{эф}}$ зависит от скорости кристаллизации и меняется от K_0 (равновесный коэффициент) при очень медленном охлаждении до 1 при быстром охлаждении. Максимальная предельная растворимость углерода в твердом хроме имеет место при 1579°C (температура эвтектики) и равна 0,438 % (масс.). При понижении температуры предельная растворимость уменьшается. Для углерода в хроме $K_0 = 0,131$, так что даже при 1579°C для предотвращения карбидного охрупчивания в металле при медленной кристаллизации (обычный слиток) следует иметь $[C]_{\text{ф}} < 0,057 \%$. При меньших температурах это значение еще более уменьшается. Реально в высокохромистых жаропрочных сплавах допускается $[C] \leq 0,02 \%$. Более высокое содержание углерода возможно в двух случаях: при быстром охлаждении (методы высокоскоростной кристаллизации, включая методы гранульной металлургии) и при введении в металл сильных карбидообразующих элементов, формирующих еще в жидком металле тугоплавкие термодинамически устойчивые в хроме карбиды типа TiC , ZrC , HfC , TaC . Этот второй способ исполь-

зуют, например, в малопластичных сплавах М-140, 142, 160, в которых $[C] = 0,30 - 0,55 \%$.

Вообще способ связывания таких вредных и нежелательных примесей как азот, кислород, сера и углерод в стойкие практически нерастворимые в хроме соединения является общепринятым эффективным способом получения пластичного металла. С этой целью в хром вводят Ti , Zr , Hf , Nb , Ta , а из РЗМ – иттрий. Выбор Y будет рассмотрен ниже.

Водород опасности для хрома и его сплавов не представляет, так как легко удаляется из металла при нагреве в вакууме. Растворимость, % (ат.) водорода в твердом хроме, описывается уравнениями [6]:

$$\lg[H] = 0,5 \lg P_{\text{H}_2} - 3,39 - 1330/T \quad (770 - 900 \text{ K});$$

$$\lg[H] = 0,5 \lg P_{\text{H}_2} - 1,19 - 300/T \quad (900 - 1400 \text{ K}).$$

В жидком хроме при $T = 2175 \text{ K}$ и $P_{\text{H}_2} = 0,1 \text{ МПа}$ $[H] = 0,33 \%$ (ат.), а для реакции $1/2\text{H}_2 = [H]_{\text{Cr}}$ при 2175 K $\Delta G_{2175}^0 = 103,2 \text{ кДж/моль}$ [6].

В рафинированном электролитическом хроме ЭХР обычно $[H] < 0,002 \%$.

Из других примесей в хроме марки ЭХР присутствует, % (масс.) не более [7]: 0,002 As; 0,0001 Bi; 0,003 Cu; 0,001 P; 0,0001 Pb; 0,0001 Sb; 0,0001 Sn; 0,0002 Zn. В алюминотермическом хроме Х99: 0,01 As; 0,0005 Bi; 0,02 Cu; 0,02 P; 0,0008 Pb; 0,008 Sb; 0,004 Sn; 0,006 Zn.

Анализ опасности присутствия этих примесей, а также Cd, можно сделать на основании рассмотрения их бинарных диаграмм состояния в сплавах с хромом [8]. Критерием опасности является вероятность появления или отсутствия в твердом металле легкоплавких фаз (эвтектик, соединений и т.п.), особенно по границам зерен. В случае из наличия и абсолютной невозможности предотвратить их появление примесь следует считать абсолютно вредной. В случае возможности предотвращения их выпадения (рафинирование, быстрая кристаллизация) примесь можно считать относительно (условно) вредной. В случае отсутствия такой опасности примесь можно считать безвредной.

Судить о возможной вредности или безвредности можно по следующим признакам:

- растворимость примеси в твердом хроме в сравнении с ее фактической концентрацией в металле;
- температура образования (плавления) эвтектики;
- температура плавления самой примеси.

В случае с хромом к абсолютно вредным примесям следует отнести Bi, Cd, Pb и Sn. К условно вредным – фосфор. К безвредным – As, Cu, Sb, Zn.

Висмут. У Bi $t_{\text{пл}} = 271^\circ\text{C}$. По данным работы [8] Bi не смешивается с хромом ни в жидком, ни в твердом состоянии, но дает с хромом легкоплавкую (270°C) эвтектику. Это говорит о том, что какая-то, очень малая растворимость в твердом хроме все же есть. Bi абсолютно вреден даже при $[Bi] \leq 1 \cdot 10^{-4} \%$.

Кадмий. Диаграмма Cr–Cd не построена, и данных о K_0 для Cd нет. Растворимость Cd в твердом хrome (%) описывается уравнением $\lg[\text{Cd}] = -1,2712 - 2605/T$. При 600 °C $[\text{Cd}] = 5,56 \cdot 10^{-5} \%$. При такой малой растворимости и $t_{\text{пл}} = 321$ °C Cd следует считать абсолютно вредным.

Свинец. Для Pb $t_{\text{пл}} = 327,5$ °C, $K_0 = 0,31$. С хромом свинец дает легкоплавкую (327 °C) эвтектику. Предельная растворимость в твердом хrome (%) описывается уравнением $\lg[\text{Pb}] = 4,9004 - 6720/T$. При температуре эвтектики $[\text{Pb}]_{\text{пр}} = 1,26 \cdot 10^{-7} \%$, а $K_0[\text{Pb}]_{\text{пр}} = 3,9 \cdot 10^{-3} \%$, т.е. при особых условиях затвердевания эти значения на 3–4 порядка меньше фактического содержания свинца как в алюминотермическом, так и в электролитическом хrome, и выпадение легкоплавкой эвтектики по границам зерен хрома неизбежно. Свинец вреден абсолютно.

Олово. Олово легкоплавко ($t_{\text{пл}} = 231,9$ °C) и дает с хромом легкоплавкую эвтектику. $K_0 = 0,135$. Количественных данных о растворимости Sn в твердом хrome нет, но судя по диаграмме Cr–Sn она крайне мала, особенно при температуре эвтектики. Можно предположить, что она близка к растворимости свинца и считать Sn абсолютно вредной примесью.

Фосфор. Фосфор образует с хромом тугоплавкий ($t_{\text{пл}} = 1510$ °C) фосфид Cr_3P , который при 1370 °C дает с хромом эвтектику, а выпадая из твердого раствора в горячей пластической матрице, дает, в отличие от фосфида железа, в железе не острые иглы, а частицы правильной формы. Кроме того, в принципе можно, обрабатывая хром парами кальция, перевести хром в еще более тугоплавкий (1600 °C) фосфид Ca_3P_2 . Растворимость P в Cr крайне мала и количественно не определяется. Но относительно высокая температура плавления эвтектики, превышающая возможную служебную температуру хромовых сплавов, позволяет считать фосфор условно вредным и даже условно безвредным при его фактическом содержании в металле, особенно в ЭХР.

Мышьяк. Диаграмма состояния не построена, но есть данные о наличии соединения Cr_2As . Растворимость As в Cr при 800 °C составляет 3 % (ат.), т.е. 4,27 % (масс.), а при 1100 °C 6 % (ат.), т.е. 8,54 % (масс.). При такой высокой растворимости As и его фактическом содержании в сплавах он относительно безвреден.

Медь. Для меди $t_{\text{пл}} = 1085$ °C. В системе Cr–Cu при 1076,6 °C формируется эвтектика, если в металле $[\text{Cu}] > 0,0789 \%$. Для Cu в Cr $K_0 = 0,124$, т.е. при медленном охлаждении в межосных участках дендритов и по границам зерен эвтектика будет выпадать при $[\text{Cu}]_{\text{ср}} > K_0[\text{Cu}]_{\text{пр}} = 0,0098 \%$. Это абсолютно безопасно при использовании электролитического хрома с $[\text{Cu}] = 0,003 \%$. Алюминотермический хром (0,02 % Cu) можно использовать только при быстрой кристаллизации сплавов.

Сурьма. Сурьма легкоплавка (631 °C) и в системе Cr–Sb дает с хромом две эвтектики с $t_{\text{пл}} 1102$ и 620 °C.

В данном случае важна первая. Для Sb в Cr $K_0 = 0,119$. По данным [8] растворимость Sb в твердом Cr при 1050 °C равна 5 % (ат.) = 11,7 % (масс.). При такой высокой растворимости даже при крайне медленном охлаждении ($K_0[\text{Sb}]_{\text{пр}} = 1,4 \%$) сурьму можно считать безвредной при использовании как электролитического, так и алюминотермического хрома.

Цинк ($t_{\text{пл}} = 420$ °C). Диаграмма состояния Cr–Zn исследована только до 7 % (ат.) Cr. Но имеются данные [8], что при 250 °C растворимость Zn в твердом хrome равна 25,5 % (ат.), т.е. 32 % (масс.). При такой огромной растворимости Zn следует признать абсолютно безвредным для хрома.

Кроме естественных примесей аналогичным образом, но уже с точки зрения возможности использования для легирования, микролегирования, модификации и т.п. следует рассмотреть поведение в хrome РЗМ и Sc. Как известно, в РЗМ различают две подгруппы: подгруппа иттрия (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) и подгруппа церия (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu). Из рассмотрения сразу следует исключить Yb и Eu, как полностью несмешивающиеся с хромом и в жидком, и в твердом состоянии, а также Pm, для которого не исследована диаграмма состояния Cr–Pm.

Все остальные РЗМ и Sc образуют с хромом эвтектики. При этом для подгруппы иттрия эвтектики существенно более тугоплавки ($t_{\text{пл}} = 1165 - 1330$ °C), чем для подгруппы церия ($t_{\text{пл}} = 695 - 1035$ °C).

Из всех РЗМ наиболее пригоден для введения в хром иттрий, имеющий наиболее тугоплавкую (1330 °C) эвтектику и наибольшую растворимость в Cr при температуре эвтектики – 0,182 % (масс.). При $K_0 = 0,2$ эвтектика при медленной кристаллизации не выпадает при $[\text{Y}] < 0,036 \%$.

Другие РЗМ иттриевой подгруппы уступают Y по всем этим показателям. РЗМ цериевой подгруппы, включая La и Ce, вообще нельзя рекомендовать для введения в хром из-за их низкотемпературных эвтектик и малой растворимости при эвтектической температуре. Скандий дает с хромом эвтектику с $t_{\text{пл}} = 1090$ °C и очень высокой растворимостью при этой температуре – 2 % (масс.). Однако для него крайне мало значение $K_0 = 0,03$, что дает значение $K_0[\text{Sc}]_{\text{пр}} = 0,06 \%$. И все же Sc предпочтительнее Y как при быстрой, так и при медленной кристаллизации.

Хром и высокохромистые функциональные, в том числе жаропрочные сплавы считались перспективными материалами еще в середине XX в., когда были разработаны различные типы и марки высокохромистых сплавов для лопаток газовых турбин – малолегированные пластичные сплавы и высоколегированные (малопластичные и пластичные). Н.Т. Гудцов предложил сплавы систем 60Cr25Fe15Mo и 60Cr15Fe25Mo (твердый раствор α -Cr). Однако развития эта идея тогда не получила. В связи с совершенствованием технологий производства лопаток из никелевых суперсплавов и появлением

керамических направленных эвтектик хромовые жаропрочные сплавы пока еще играют роль стратегического резерва, хотя и используются в некоторых областях техники. Например, для вставных стаканов казенных частей артиллерийских орудий.

Плавят хром и его сплавы, используя различные методы спецэлектрометаллургии с учетом его тугоплавкости, летучести и повышенному сродству к кислороду и азоту. Возможна, в частности, индукционная плавка в вакууме и инертной атмосфере с неперенной разливкой под аргоном для избегания пористости отливок. Для сплавов с температурой плавления ниже, чем у чистого хрома, годятся тигли из рекристаллизованного оксида алюминия. Для более тугоплавких сплавов рекомендуются тигли из BeO и ThO_2 , так как эти оксиды не смачиваются жидким хромом в отличие от стабилизированного оксида ZrO_2 . При плавке в ВИП пары хрома активно поглощают кислород из газовой фазы, т.е. хром является хорошим геттером.

Для плавки газораспыляемых порошковых сплавов для газоплазменного напыления с $83 \div 92\%$ Cr и пониженной температурой плавления (ПРХЖНЮ, ПРХЖСе, ПРХЖМСе и т.д.) можно использовать индукционные печи с холодным водоохлаждаемым гарнисажным тиглем [9].

Используют для плавки хрома и его сплавов и процесс ВДП как с постоянным, так и с расходуемым электродом. В обоих случаях из-за интенсивного испарения хрома процесс следует вести в инертной атмосфере при $p = 4 \div 8$ кПа. Возможны различные варианты капельного оплавления расходуемой заготовки с формированием слитка в изложнице – как стационарной, так и вращаемой. Это, во-первых, индукционно-капельная плавка (переплав) в вакууме или нейтральном газе, а, во-вторых, вакуум-плазменный переплав (ВПП) в токе Ar при $p = 100$ Па.

Перспективным и высокотехнологичным направлением в производстве наиболее ответственных сплавов хрома является гранульная металлургия с газовым и центробежным распылением металла и получением порошков либо сферической, либо пластинчато-чешуйчатой формы (“flakes”). Обеспечивая скорость охлаждения металла $10^4 \div 10^5$ К/с, распыление металла позволяет подавлять ликвацию примесей и предотвращать их выпадение из раствора в виде эвтектик и легкоплавких соединений. Для получения из порошков хромовых сплавов плотных беспористых изделий рекомендуются методы горячего компактирования с заметной сдвиговой деформацией, разрушающей прочные оксидные пленки на поверхности гранул (осадка на прессе в контейнере с глухой матрицей и т.п.) [10].

В области разработки новых типов жаропрочных сплавов перспективным направлением следует признать дисперсное дислокационное упрочнение хромовых сплавов частицами тугоплавких и термостабильных в хrome соединений. К таким соединениям

и их частицам предъявляются два основных требования:

- размер порядка 100 нм и менее, так как более крупные частицы плохо препятствуют движению дислокаций;
- стабильность размера при выдержке при высоких температурах, т.е. малая склонность к «остальскому созреванию» – росту крупных частиц за счет растворения мелких.

В порошковой металлургии при получении дисперсноупрочненных композитов порошки металла и керамических фаз смешиваются между собой, а потом эту смесь компактируют. Особенно эффективен в этом случае способ высокоэнергетичного смешения и помола в высокоэнергетичных шаровых мельницах (аттриторах и симолойерах). При таком смешении и помоле достигается существенное измельчение всех частиц и их очень равномерное распределение в матрице. Данных об использовании этого метода применительно к хромовым сплавам пока в литературе не обнаружено.

Другим вариантом дисперсионного упрочнения является выпадение частиц соединений (керамика, интерметаллиды) из пересыщенного твердого раствора.

В общих случаях для сплавов, работающих при высокой температуре, крайне важным обстоятельством является остальдское созревание частиц, которое понижает прочность материала и повышает скорость высокотемпературной ползучести (крипа).

По теории Орована [11] при дислокационном упрочнении значение σ_t возрастает на величину $\Delta\sigma_t \sim G \frac{b}{L_p}$,

где G – модуль сдвига, b – модуль вектора Бюргерса, L_p – расстояние между частицами. Если обозначить среднее расстояние между центрами частиц через L^* , а средний диаметр частиц через d^* , то $L_p = L^* - d^*$.

Значение L^* оценивают по разным моделям, дающим близкие результаты. По модели Уилкокса и Клауэ-

ра [12] $L^* = \left[\frac{2}{3 \sum_i \frac{f_i}{d_i^2}} \right]^{1/2}$, где f_i – объемная доля частиц с диаметром d_i в матрице.

При усреднении по d_i , считая, что $\sum_i f_i = f_i$, имеем

$$L^* = \frac{2d^*}{3f} \text{ и } \Delta\sigma_t \sim \frac{G_b}{d^* \left[\frac{2}{3f} - 1 \right]}, \text{ т.е. дисперсное упрочне-}$$

ние уменьшается с ростом d^* . Одновременно с этим растет скорость крипа при высоких нагрузках $\left(\varepsilon' \sim \frac{L^{*2}}{d^*} \sim \frac{d^{*3}}{f} \right)$ [13] и увеличивается средний размер

зерна: $D_3^* = \frac{2d^*}{3f}$. Видно, что средний размер зерна ра-

вен среднему расстоянию между частицами, которым выгодно располагаться по границам зерен, т.е. при ост-

вальдском созревании при неизменной общей доле частиц f ухудшаются служебные свойства жаропрочных сплавов и идет процесс рекристаллизации металла.

Суть и смысл оствальдского созревания в том, что при нагреве и выдержке при повышенной температуре система «металл–включения» приходит в состояние термодинамического равновесия, при котором изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G = 0$. Свободная энергия Гиббса $G = U + pV - TS$, где U – внутренняя энергия системы; S – энтропия; p – общее равномерно распределенное давление всех внешних сил; V – объем системы.

За стандартное состояние (G_T^0) принимают состояние, при котором для всех реагентов $p = 1$ атм, часто подменяя понятие общего давления на давление газовой фазы над реагентами (что справедливо только если сами реагенты – газы). В то же время для процессов зарождения и формирования включений в металлической матрице (жидкой или твердой) необходимо учитывать воздействие всех внешних равномерно распределенных сил на зародыш и само включение – давление газовой фазы, жидкого металла, упругой твердой матрицы, капиллярных сил, механической нагрузки и т.п. При этом все внешние силы, создающие на включение давление, избыточное по отношению к 1 атм, вносят в вещество включения избыточную свободную энергию Гиббса ($\Delta G_{\text{изб}}$). В расчете на мольный объем вещества включения V_μ^B ($\text{м}^3/\text{моль}$) имеем $\Delta G_{\text{изб}} = \Delta p V_\mu^B$, где Δp – избыточное давление ($\text{Па} = \text{Дж}/\text{м}^3$).

Таким образом, при образовании и существовании включения из компонентов A и B в матрице по реакции $[A] + [B] = \langle AB \rangle$ в отличие от реакции в стандартном состоянии $[A] + [B] = AB$ изменение свободной энергии Гиббса имеет вид: $\Delta G = \Delta G^0 + \Delta G_{\text{изб}}$. При каждой температуре, когда в условиях выдержки система «включение–матрица» приходит в равновесие, выполняется условие $\Delta G = 0$, т.е. $\Delta G_{\text{изб}} = \Delta p V_\mu^B = -\Delta G^0$. Поскольку каждой температуре соответствует свое значение $\Delta G^0 = \Delta H^0 + T\Delta S^0$, то каждой температуре должно соответствовать и свое равновесное значение Δp .

Если применительно к дисперсноупрочненным материалам учесть в $\Delta G_{\text{изб}}$ дополнительное влияние только сил межфазного натяжения (капиллярных сил), то для цилиндрической частицы $\Delta p = 2\sigma_{\text{мф}}/d_i$, для полусферической $\Delta p = 4\sigma_{\text{мф}}/d_i$, для сферической $\Delta p = 8\sigma_{\text{мф}}/d_i$. Здесь $\sigma_{\text{мф}}$ – межфазное натяжение на границе «матрица–включение», d_i – диаметр частицы.

Если в мольном объеме вещества частицы V_μ^B содержится n частиц с равновесным диаметром $d_{\text{равн}}$, то в условиях равновесия, когда $\Delta G^0 = 0$, $d_{\text{равн}} = -8\sigma_{\text{мф}} \frac{V_\mu^B}{n} \Delta G^0$.

Если это же количество частиц присутствует в мольном объеме матрицы V_μ , то их объемная доля в матрице $f = n \frac{V_\mu^B}{V_\mu}$, средний диаметр $d^* = -8\sigma_{\text{мф}} V_\mu \frac{\chi}{\Delta G^0} =$

$= 8\sigma_{\text{мф}} \frac{V_\mu^B}{n} \Delta G^0 = d_{\text{равн}}$, т.е. в условиях равновесия равновесный диаметр равен среднеарифметическому, так как $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, где $\Delta H^0 < 0$ и $\Delta S^0 < 0$, а поскольку в условиях существования включений $\Delta G^0 < 0$, то с ростом температуры средний размер включений должен возрасти. При этом рост включений осуществляется за счет полного растворения особо мелких включений и частичного растворения особо крупных. Общая же объемная доля включений f , характерная для данной температуры, остается неизменной, а перераспределение материала между включениями осуществляется путем диффузии.

Для дисперсноупрочненных материалов, особенно жаропрочных, оствальдское созревание – явление отрицательное, и поэтому для этих материалов крайне важным является длительность этого созревания – время выдержки, за которое система приходит в равновесие. Такое время для дисперсноупрочненных материалов должно быть максимальным для максимально долгого сохранения должного уровня служебных свойств. Крайним случаем резкого ухудшения служебных свойств при длительной выдержке за счет оствальдского созревания является разрушение металла, что определяет его долговечность $\tau_{\text{дл}} = \tau_\sigma$ – время в часах до разрушения при температуре τ ($^\circ\text{C}$) и нагрузке σ (МПа). Хотя долговечность связана с очень многими факторами, коагуляция упрочняющих частиц играет не последнюю роль. Об этом говорит зависимость $\tau_{\text{дл}}$ от температуры (T):

$\frac{1}{\tau_{\text{дл}}} = A \exp\left(-\frac{Q}{R}T\right)$ [14], где Q – энергия активации процесса.

По данным работы [15], где подробно рассмотрен процесс оствальдского созревания, рост частиц определяется параметром $\frac{1}{\tau} = \frac{8}{9} D_i \sigma_{\text{мф}} \frac{C_e^M}{C_e^B} \kappa T$, где D_i – коэф-

фициент диффузии лимитирующего элемента в матрице, а C_e^M и C_e^B – его равновесные концентрации соответственно в матрице и включении. Поскольку

$D_i = D_i^0 \exp\left(-\frac{E}{R}T\right)$, то зависимость $\tau_{\text{дл}}$ и τ от T имеет один и тот же вид, т.е. одну и ту же природу.

Таким образом, для долгого сохранения служебных свойств дисперсноупрочненных материалов требуется максимально тормозить процессы диффузии в матрице этих компонентов включений. Во включение не должны одновременно входить элемент, являющийся основой матрицы и элемент с высоким коэффициентом диффузии. Так, например, в хrome в качестве дисперсионных упрочнителей не могут быть использованы карбиды и бориды самого хрома, но могут быть использованы карбиды и бориды тяжелых элементов (Hf , Ta , Zr , Nb), имеющих пониженный коэффициент диффузии.

Вообще матрицу полезно легировать тяжелыми элементами (Hf, Ta, W, Re), так как они тормозят процессы диффузии в матрице, даже если сами не образуют в ней упрочняющих фаз.

Как было сказано выше, дисперсное упрочнение во многом определяется фактором f/d^* . В равновесном состоянии

$$\frac{f}{d^*} = \frac{G^0}{8\sigma_{\text{мф}}V_{\mu}} = \frac{-\Delta H^0 + T\Delta S^0}{8\sigma_{\text{мф}}V_{\mu}}, \text{ т.е. прочность}$$

дисперсноупрочненного материала и его сопротивление крипу тем выше, чем термодинамически прочнее вещество упрочняющей фазы в контакте с матрицей и меньше межфазное натяжение между ними. Склонность упрочняющих частиц к укрупнению с ростом температуры при этом тем меньше, чем меньше изменение энтропии ΔS^0 при образовании этих частиц из твердого раствора матрицы. Минимальным значением ΔS^0 обладают интерметаллиды, для которых значение S^0 равно сумме энтропий твердых компонентов. Для них же и $\sigma_{\text{мф}}$ минимально, если один из компонентов – основа матрицы. Примером служат жаропрочные сплавы на базе никеля, упрочненные частицами γ' -фазы (Ni_3Al). По аналогии с системой $\text{Ni}-\gamma'$ в хроме могут рассматриваться системы, % (масс.): $\text{Cr}-\text{Cr}_3\text{Ga}$ (12 – 20 % Ga); $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{Nb}$ (3 – 9 % Nb); $\text{Cr}-\text{Cr}_3\text{Pt}$ (3 – 20 % Pt), $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{Ru}$ (35 – 45 % Ru); $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{Ta}$ (3 – 8 % Ta); $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{Ti}$ (10 – 30 % Ti), в которых сплавы могут работать до 1300 °C ($\text{Cr}-\text{Ti}$), до 1500 °C ($\text{Cr}-\text{Ru}$, $\text{Cr}-\text{Pt}$), до 1600 °C ($\text{Cr}-\text{Ga}$, $\text{Cr}-\text{Nb}$) и до 1700 °C ($\text{Cr}-\text{Ta}$).

Другими типами соединений, которые могут играть роль упрочняющих фаз в хромовых сплавах, могут быть, как сказано выше, бориды и карбиды. Для получения изначально мелкодисперсных частиц этих соединений целесообразно использовать методы быстрой кристаллизации. При этом следует учитывать, что при компактировании гранул и «чешуек» к ним прикладывается высокое давление (150 – 200 МПа в газостатах и до 1000 МПа в стеклостатах), что повышает $\Delta G_{\text{изб}}$ и при длительной выдержке может привести к «созреванию» включений. С этой точки зрения быстрые способы компактирования (стеклостатирование, экструзия и т.п.) наиболее

предпочтительны, а технологическая схема, выбранная в работе [10], наиболее рациональна.

Выводы. Для оценки процессов поведения примесей в хромовых расплавах, а также процессов образования и поведения упрочняющих фаз и других соединений в хроме необходим ряд термодинамических расчетов, проведение которых невозможно без знания важнейших фундаментальных термодинамических величин, экспериментальные данные для которых в хроме отсутствуют. Отсюда возникает необходимость в расчетной оценке этих величин.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Салли А., Брэндз Э. Хром / Пер. с англ. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1971. – 360 с.
2. Sherwood L.L., Schmidt F.A., Carlson O.N. // Trans. ASM, 1965, Vol. 57. P. 403.
3. Abrahamson E.P., Grant N.I. // Trans. ASM. 1958. Vol. 50. P. 705.
4. Ductile Chromium ASM. 1957. P. 247.
5. Hager I.P., Elliot I.F. // Trans. ASM. 1967. Vol. 239. P. 513.
6. Константы взаимодействия металлов с газом: Справочник / Я.Д. Коган и др. – М.: Металлургия, 1987. – 386 с.
7. Ферросплавы: Справ. изд. / В.Г. Мизин, Н.А. Чирков, В.С. Игнатьев и др. – М.: Металлургия, 1992. – 415 с.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3-х томах / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, Т. 1. 1996. – 992 с., Т. 2. 1997. – 1024 с.
9. Ципунов А.Г., Черня Ю.М., Ракицкий А.Н. и др. Порошки сплавов хрома для газоплазменного напыления. – В кн.: Металлургия гранул. – М.: ВИЛС, 1993. Вып. 6. С. 358 – 364.
10. Кирсанов Г.В., Ходкин В.И., Фридман А.Г. и др. Получение малолегированных хромовых сплавов методом металлургии гранул. – В кн. Металлургия гранул. – М.: ВИЛС, 1983. Вып. 1. С. 142 – 148.
11. Orowan E. Discussion Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys. Monograph and Rept. Series No. 5. Institute of Metals, London. 1943. P. 451.
12. Wilcox B.A., Clauer A.H. // Trans. AIME. 1966. Vol. 236. No. 4. P. 570 – 580.
13. Ansell G.S., Weertmann I. // Trans. AIME. 1959. Vol. 215. No. 5. P. 838 – 843.
14. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1969. – 752 с.
15. Металловедение. Сталь: Справ. изд. В 2-х томах. Т. 1. – М.: Металлургия, 1995. – 448 с.

© 2014 г. Белянчиков Л.Н.

Поступила 21 марта 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 9. Vol. 57, pp. 18–24.

METALO-PHYSICAL AND PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF THE METALLURGY OF THE CHROMIUM SUPERALLOYS.

PART I. IMPURITIES IN CHROMIUM. THE PRINCIPLES OF THE DISPERSION STRENGTHENING OF CHROMIUM-BASE ALLOYS

Belyanchikov L.N., Dr. Sci. (Eng.), Professor

National Research Technological University MISIS (Leninskiy pr., 4, Moscow, 119049, Russia)

Abstract. The article gives the review of the influence of various alloying components and impurities on chromium and chromium-base alloys attributes and also the review of the production methods of these alloys. The metalo-physical and physico-chemical principles of the production

of dispersion-strengthened alloys are examined. The coagulation of dispersed particulates during heating of metal and hot metal endurance "Ostwald Maturity" is examined. It was found that those processes are linked with the excessive free energy (Gibbs energy) reduction. The conclusion about the necessity of thermodynamical estimation of pointed out processes was done and the results are described.

Keywords: chromium, chromium-base alloys, alloying components, impurities in chromium, strengthening phases.

REFERENCES

1. Sully A.H., Brandes E.A. *Chromium*. London: Butterworths, 1967. 373 p. (Russ. ed.: Salli A., Brendz E. *Khrom*. Moscow: Metallurgiya, 1971. 360 p.).
2. Sherwood L.L., Schmidt F.A., Carlson O.N. *Trans. ASM*, 1965, Vol. 57, pp. 403.
3. Abrahamson E.P., Grant N.I. *Trans. ASM*, 1958, Vol. 50, B. 705.
4. *Ductile Chromium ASM*, 1957, pp. 247.
5. Hager I.P., Elliot I.F. *Trans. ASM*, 1967, Vol. 239, p. 513.
6. Kogan Ya.D. etc. *Konstanty vzaimodeistviya metallov s gazom* [Coupling constants of metals with gas]. Moscow: Metallurgiya, 1987. 386 p. (In Russ.).
7. Mizin V.G., Chirkov N.A., Ignat'ev V.S. etc. *Ferrosplavy* [Ferroalloys]. Moscow: Metallurgiya, 1992. 415 p. (In Russ.).
8. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem* [Diagrams of binary metallic systems]. Lyakishev N.P. ed. Vols. 1–3. Moscow: Mashinostroyeniye, Vol. 1. 1996. 992 p., Vol 2. 1997. 1024 p. (In Russ.).
9. Tsipunov A.G., Chernya Yu.M., Rakitskii A.N. etc. Powders and other chromium alloys for gas-plasma spraying. In: *Metallurgiya granul* [Metallurgy of granules]. Moscow: VILS, 1993. Issue 6, pp. 358–364. (In Russ.).
10. Kirsanov G.V., Khodkin V.I., Fridman A.G. etc. Preparation of low-alloy chromium alloys by steel pellets. In: *Metallurgiya granul* [Metallurgy of granules]. Moscow: VILS, 1983. Issue 1, pp. 142–148. (In Russ.).
11. Orowan E. *Discussion Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*. Monograph and Rept. Series No. 5, Institute of Metals, London, 1943. P. 451.
12. Wilcox B.A., Clauer A.H. *Trans. AIME*, 1966. Vol. 236, No. 4. Pp. 570–580.
13. Ansell G.S., Weertmann I. *Trans. AIME*, 1959. Vol. 215, No. 5. Pp. 838–843.
14. Khimushin F.F. *Zharoprochnye stali i splavy* [Heat-resistant steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya. 1969. 752 p. (In Russ.).
15. *Metallovedenie. Stal'* [Metal Science. Steel]. Vol.1. Moscow: Metallurgiya, 1995. 448 p. (In Russ.).

Received March 21, 2014

УДК 622.788.38. 669.168

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ХРОМИТОВЫХ ОКАТЫШЕЙ

Акбердин А.А.¹, д.т.н., профессор, зав. лаборатории «Бор» (akberdin.38@mail.ru)

Ким А.С.¹, д.т.н., гл. научн. сотрудник лаборатории «Бор»

Зинякова О.Н.², начальник лаборатории исследования процессов окомкования и обжига

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

(100009, Казахстан, г. Караганда, ул. Ермекова, 63)

²АО «Соколовско-Сарбайское горно-обогатительное производственное объединение»

(111500, Казахстан, Костанайская обл., г. Рудный, пр. Ленина, 26)

Аннотация. Приведены результаты исследований по использованию базальта в производстве хромитовых окатышей. Изучено его влияние на качество влажных, сухих и обожженных окатышей. Показано, что применение базальта позволяет полностью вывести из шихты бентонит и коксик, снизить температуру обжига с применяемой на практике температуры 1400 °С до 1250 – 1300 °С, а также производить обожженные окатыши, отвечающие требованиям технических условий.

Ключевые слова: хромовая руда, окатыши, базальт.

При добыче и переработке хромитовых руд образуется до 75 – 80 % мелочи размером менее 10 мм, около 30 % руды находится в порошковом и даже в пылеватом виде [1]. Необходимость окускования образующейся мелочи очевидна. Применительно к казахстанским рудам проведены обширные исследования по окускованию, сводка которых дана в работе [2]. Были предложены методы агломерации, окатыwania, брикетирования с применением флюсов, жидкого стекла, лингосульфата кальция и других добавок. Но в промышленных масштабах они не были реализованы.

Окускование хромитовых руд довольно широко развито в зарубежных странах. Но этот опыт не может быть перенесен на казахстанское сырье, поскольку руды

большинства этих стран являются относительно легкоплавкими [3]. Казахская же руда обладает высокой температурой плавления, обусловленной тугоплавкостью как рудной фазы, так и вмещающей породы [4, 5]. По этой причине на действующей фабрике производства окатышей (г. Хромтау, Казахстан) приняты специальные меры. Таковыми являются присадка к шихте из концентрата и бентонита дополнительно еще коксика и поддержание температуры обжига на ленте на уровне 1673 К. В ходе отработки технологии выявились некоторые ее недостатки, связанные, в том числе, и с негативным воздействием высокой температуры на эксплуатационные характеристики оборудования. В поисках решения этой проблемы, авторами была предпринята