

На правах рукописи



Жилин Александр Сергеевич

**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ УГЛЕРОДОМ  
НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ  
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СУПЕРИНВАРНЫХ СПЛАВОВ С ПОВЫШЕННЫМИ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Специальность 05.16.09

Материаловедение (Машиностроение)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена на кафедрах металловедения  
и термообработки и физики металлов  
ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина”

**Научный руководитель**

**ГРАЧЕВ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ**

заслуженный деятель науки и техники РФ,  
доктор технических наук, профессор

**Научный консультант**

**ФИЛИППОВ МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

доктор технических наук, профессор

**Официальные оппоненты**

**БАРЫШЕВ ЕВГЕНИЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ**

доктор технических наук, старший научный со-  
трудник, ФГАОУ ВПО “Уральский федераль-  
ный университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина”,  
зав. кафедрой безопасности жизнедеятельности

**АНУФРИЕВА ЕЛЕНА ИЛЬИНИЧНА**

кандидат физико-математических наук,  
ФГБУН Институт физики металлов Уральского  
отделения Российской академии наук, старший  
научный сотрудник лаборатории физического  
металловедения

**Ведущая организация**

ОАО “Уральский институт металлов”

Защита состоится 17 мая 2013 г. в 15 ч 00 мин на заседании диссертационного совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.285.04 на базе ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина” по адресу: 620002, г Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19, в ауд. Мт-329 Института материаловедения и металлургии.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина”.

Автореферат разослан “\_\_\_” апреля 2013 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.285.04

профессор, доктор технических наук



Л.А. Мальцева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Развитие новейших отраслей техники, таких как ракетно-космический комплекс, требует разработки деталей и изделий, работающих в экстремальных условиях. В связи с этим возникает потребность создания принципиально новых материалов и технологий, обеспечивающих надежную работу ответственных изделий при разных температурно-силовых воздействиях. Одним из таких направлений является создание материалов с заданными и минимальными температурными коэффициентами линейного расширения (ТКЛР). К подобным материалам относятся инварные сплавы (на основе системы Fe-Ni) и суперинварные сплавы (на основе системы Fe-Ni-Co). Данные сплавы могут иметь значения ТКЛР близкие к нулю или даже отрицательные. Получение изделий из инварных и суперинварных сплавов основано на технологиях обработки металлов давлением, что является весьма удобным при получении изделий относительно небольших размеров вследствие высокой пластичности и малого упрочнения при деформационном воздействии.

Однако создание современных изделий новой техники различного назначения в ряде случаев основано на использовании крупногабаритных сложно-профильных деталей. Применение для таких деталей технологий обработки металлов давлением в ряде случаев затруднительно, а в некоторых случаях невозможно. В связи с этим дальнейшее развитие металлургических исследований материалов с заданными и минимальными ТКЛР предназначено для изделий сложной формы и большого веса, получаемых по литейным технологиям.

Разработанные в настоящее время методы литья разнообразны и могут давать качественные отливки. Однако применение литейных технологий для получения деталей из инварных и суперинварных сплавов оказалось весьма сложным вследствие низких литейных свойств этих сплавов, что проявляется в наличии дефектов литейного происхождения в конечных изделиях. В связи с этим является актуальной задача разработки литейных технологий инварных и су-

перинварных сплавов для получения качественных отливок, исследование фазовых превращений и структурообразования, лежащих в основе формирования тепловых свойств углеродистых литейных инварных сплавов.

Вместе с тем, переход на литейные технологии получения сплавов с заданным и минимальным ТКЛР требует проведения ряда исследований, направленных на изучение структурообразования углеродсодержащих инварных и суперинварных сплавов, кинетики и механизмов фазовых превращений, роли углерода в формировании необходимых тепловых свойств сплавов, процессов графитизации в сплавах, влияния размера и морфологии графитных включений на свойства сплава, разработку оптимальных составов и технологических процессов литейных углеродсодержащих сплавов.

### **Цель работы**

Целью настоящей работы является решение вопросов рационального легирования суперинварных литейных сплавов углеродом для существенного улучшения литейных свойств, получения качественных отливок для крупных деталей сложного профиля с высокими служебными свойствами.

В соответствии с указанной целью были поставлены и решены следующие задачи:

1. Изучить влияние углерода на процессы формирования структуры при кристаллизации и тепловые свойства сплавов в связи со сложным и различным поведением углерода, находящегося в  $\gamma$ -твердом растворе или в свободной форме в виде графита.

2. Разработать и внедрить новые технологии для получения и термообработки суперинварных сплавов, содержащих углерод, при которых сначала углерод вводится в расплав для улучшения его литейных свойств, а затем удаляется из твердого раствора с переводом в графитную форму. Предложено данный вид обработки назвать “временным легированием”  $\gamma$ -твёрдого раствора.

3. Исследовать процессы графитизации в углеродсодержащих суперинварных сплавах, оценить морфологию и распределение углерода, выделяющегося как при кристаллизации, так и после термообработки.

4. Уточнить модель формирования структуры и тепловых свойств углеродсодержащих суперинварных сплавов, обеспечивающую получение рационального базового состава углеродистых суперинварных сплавов и оптимального режима термообработки, основываясь на данных о тепловых, механических и магнитных свойствах.

### **Научная новизна**

1. В работе развита уточненная модель формирования структуры и тепловых свойств углеродсодержащих суперинварных сплавов с повышенными литейными свойствами и впервые показано образование аустенитно-графитной эвтектики в процессе кристаллизации суперинварных сплавов, дополнительно легированных углеродом в диапазоне 0,6%-1,7%.

2. Выполнена оценка влияния углерода на ТКЛР литейных углеродсодержащих суперинварных сплавов и впервые определены температурные интервалы инвариности (20-100°C, 20-200°C), а также значения ТКЛР в различных температурных диапазонах. Исследован вклад углерода в формирование тепловых свойств литейных суперинварных сплавов и показано, что при его повышенном содержании в  $\gamma$ -твердом растворе сплавы проявляют увеличенные значения ТКЛР.

3. Показано, что в процессе графитизирующего отжига выделения графита более дисперсны и имеют в основном шаровидную и вермикулярную форму с тенденцией выделения по границам зерен  $\gamma$ -твердого раствора, что отличается от графитизации из жидкого расплава, при которой выделения первичного графита оказываются более крупными и имеют преимущественно шаровидную форму, а выделения эвтектического графита сосредотачиваются в межосных дендритных участках.

4. Обосновано рациональное легирование углеродом в количествах 0,6%С и 0,8%С и показана возможность получения качественных изделий, обладающих необходимыми технологическими и функциональными свойствами. Предложено повышать температуру отжига углеродсодержащих суперинварных сплавов до 800°С с целью получения наиболее стабильного термического расширения в конечных изделиях.

5. Впервые обращено внимание на наличие эвтектического превращения при формировании структуры крупных отливок и тепловых свойств новых углеродсодержащих суперинварных сплавов и показано влияние углерода на формирование температурного интервала инварности при различной базе легирования по углероду.

### **Практическая значимость**

1. Разработаны рекомендации по оптимизации режима термообработки литейных углеродсодержащих суперинварных сплавов, обеспечивающего необходимый уровень тепловых свойств (ТКЛР) и состоящий в повышении температуры отжига до 800°С (3ч).

2. Проведена оценка влияния углерода на величину ТКЛР в различных температурных интервалах и найдены рациональные составы литейных суперинварных сплавов.

3. Изучено влияние химического состава и термообработки на тепловые свойства суперинварных литейных сплавов, содержащих углерод. Показана принципиальная необходимость использования суперинварных сплавов с содержанием углерода 0,6% (0,8 %) для формирования литейных свойств и минимальных значений ТКЛР в крупных прецизионных отливках сложного профиля.

## **На защиту выносятся следующие основные положения и результаты**

1. Уточненная модель формирования структуры при кристаллизации и термической обработке по различным режимам, включающим отжиги, закалку, закалку с низкотемпературным отпуском.

2. Результаты изучения влияния содержания углерода на характер тепловых эффектов в анализируемых сплавах при различных способах обработки образцов, в том числе при термоциклировании.

3. Результаты дилатометрических исследований, позволивших рассчитать параметры теплового расширения и сделать вывод о рациональном легировании по углероду литейных суперинварных сплавов.

4. Доказательство наличия эвтектического превращения при формировании литейных и тепловых свойств углеродсодержащих суперинварных сплавов.

## **Апробация работы**

Материалы диссертации были доложены и обсуждены на XXI Уральской школе металловедов-термистов, Екатеринбург, 2012; XII и XIII Международных научно-технических уральских школах-семинарах металловедов-молодых учёных, Екатеринбург, 2011, 2012; I и II Международных научно-практических конференциях “Инновации в материаловедении и металлургии”, Екатеринбург, 2011, 2012; Всероссийской научно-практической конференции “Новые технологии – нефтегазовому региону”, Тюмень, 2011; Региональных конференциях “Молодёжь и наука”, Нижний Тагил, 2011, 2012.

## **Публикации**

По материалам исследования опубликовано 12 печатных работ, из них 4 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Список 12 работ, отражающих основное содержание диссертации, представлен в конце автореферата.

## **Структура и объём работы**

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы; изложена на 115 страницах, включает 53 рисунка, 16 таблиц, список литературы содержит 74 наименования.

Работа выполнена при методическом консультировании доцента, к.т.н. С.Б. Михайлова.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** дано представление о проблемах получения и необходимости изучения взаимосвязи структуры и функциональных свойств углеродсодержащих суперинварных сплавов, дано обоснование актуальности настоящей работы.

В **первой главе** приведен аналитический обзор литературы по проблемам получения и изучения прецизионных сплавов на основе систем Fe-Ni и Fe-Ni-Co. Приведены различные типы классификации сплавов с особыми тепловыми свойствами, разработанные научными группами России, Японии, США. Затронуты основные положения классической теории формирования кристаллических структур и теории графитизирующего отжига – наиболее важной технологической операции, которой подвергают изделия из литейных суперинварных сплавов. Сопоставлены физико-химические свойства известных инварных сплавов и суперинварных сплавов, дополнительно легированных углеродом. В завершение главы обоснованы и сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во **второй главе** описаны материалы и методы исследования анализируемых сплавов. В качестве базового состава был выбран сплав Fe-32%Ni-3,9%Co-0,6%C. Данный состав обеспечивает низкие значения ТКЛР сплава (после кристаллизации  $\alpha_{20-100}=2,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , после высокотемпературного отжига [800°C, 3ч]  $\alpha_{20-100}=1,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ). Дополнительно были выплавлены два сплава составов: Fe-32%Ni-6,4%Co-0,8%C и Fe-34%Ni-2,9%Co-1,7%C, также обеспечивающих низкие параметры теплового расширения (сплав с 0,8%C: после кристаллизации  $\alpha_{20-100}=2,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , после высокотемпературного отжига [800°C, 3ч]  $\alpha_{20-100}=1,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ; сплав с 1,7%C после кристаллизации  $\alpha_{20-100}=2,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , после

высокотемпературного отжига [ $800^{\circ}\text{C}$ , 3ч]  $\alpha_{20-100}=1,5 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ). Выбор данных составов обусловлен необходимостью изучения, во-первых, сплава с относительно небольшим повышением содержания углерода по сравнению с базовым составом и, во-вторых, сплава увеличенным в значительной степени содержанием углерода. Главное требование для обоих сплавов заключалось в обеспечении низких значений ТКЛР как в состоянии после кристаллизации, так и после термической обработки по различным режимам. Сплавы выплавлены в научно-производственном центре “Линвар”.

Металлографический анализ исследуемых сплавов проводили на растровом электронном микроскопе «Jeol JSM-6490LV», оснащённом энергодисперсионным микроанализатором Oxford Inca Energy 350. Изготовление шлифов осуществляли по стандартным методикам.

Термическую обработку сплавов проводили в муфельных электропечах типа “СНОЛ” по следующим режимам: отжиги при  $680^{\circ}\text{C}$  и  $800^{\circ}\text{C}$  в течение 3 часов, закалка в воду с температуры  $860^{\circ}\text{C}$  с выдержкой образцов в 1 час, закалка в воду от  $860^{\circ}\text{C}$  (выдержка образцов 1 ч) с последующим низкотемпературным отпуском при  $315^{\circ}\text{C}$  в течение 1,5 часов.

Термический анализ методом ДСК для определения характера тепловых эффектов в исследуемых сплавах проводили на приборе синхронного термического анализа “Netzsch STA 449 C”. Дифференциально-термический анализ осуществляли при помощи высокотемпературного дифференциального термоанализатора ВДТА8М с гелиевой атмосферой и предварительной откачкой до вакуума не выше  $4,0 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст. Для количественного измерения тепловых эффектов использовали дифференциальную термопару ВР 5/20. Материал эталона – зонно очищенный вольфрам. Система сбора данных построена на основе прибора ZET 220.

Измерения температурных зависимостей удлинения и параметров линейного расширения исследуемых сплавов проводили на вертикальном высокотемпературном dilatометре «Linseis L75VD1600C» и dilatометре «Linseis L78» прямого измерения. Для измерений на dilatометре «Linseis L75VD1600C» использовали образцы стандартных размеров ( $l = 50 \pm 0,3$  мм;  $d = 5$  мм), для измерений

на dilatометре «Linseis L78» образцы с размерами ( $l = 10 \pm 0,3$  мм;  $d = 3$  мм). Температура при проведении опытов фиксировали с помощью термопары типа К, которую при измерениях на dilatометре «Linseis L78» приваривали к боковой поверхности образцов, а при измерениях на dilatометре «Linseis L75VD1600C» фиксировали по расширению эталонного сплава. Термические циклы нагрева и охлаждения проводили со скоростью  $1,0$  °/сек в вакууме ( $10^{-2}$  Па). Значения ТКЛР для различных диапазонов температур рассчитывали из полученных кривых  $\Delta L/L(T)$ .

Измерения магнитных свойств образцов проводили при максимальном приложенном поле, напряженность которого достигала  $60$  кА/м, в замкнутой магнитной цепи по схеме пермеаметра на магнитоизмерительном комплексе RemagraphC-500, включающим в себя компьютеризированный гистерезисграф.

Испытания на твердость проводили по Бринеллю вдавливанием в образец стального шарика под действием нагрузки, и из полученных характеристик отпечатков рассчитывали значения твердости.

**Третья глава** посвящена изучению процессов формирования структуры анализируемых сплавов после кристаллизации и термических обработок по различным режимам.

Процесс кристаллизации сплава можно представить следующим образом. В высоконикелевом расплаве первыми образуются кристаллы графита, которые вырастают из кластеров углерода при температурах, близких к температуре ликвидуса. Одновременно или несколько ниже реализуются в растущие зародыши кластеры с составом аустенита, образующие оси дендритов первого порядка. Растущие кристаллы аустенита обеднены по углероду по сравнению со средним составом расплава, а остающиеся между осями дендритов порции расплава обогащаются атомами углерода и их концентрация может превышать пределы растворимости углерода в аустените. Поэтому кристаллизация сплава завершается в межосных промежутках дендритов эвтектическим превращением (образованием аустенитно-графитной эвтектики с дисперсными кристаллами графита) в обогащённых углеродом порциях расплава. Литературные данные дают основания полагать, что

фаза  $Fe_3C$  является неустойчивой при высоких температурах. Таким образом, в жидком состоянии углерод и  $Fe_3C$  существуют одновременно, но углерод - в стабильной форме (для жидкого состояния) кластерах, а  $Fe_3C$  - только в виде возникающих и непрерывно разрывающихся связей между кластерами графита и аустенита. Кристаллы цементитного типа рентгеновским методом в  $\gamma$ -твёрдом состоянии не фиксируются. При дальнейшем снижении температуры ниже линии ликвидуса аустенит становится пересыщенным по углероду в соответствии с линией сольвуса аустенита, что вызывает выделение вторичного графита до тех пор, пока диффузионная подвижность атомов углерода останется достаточной для процесса вторичной графитизации.

Типичной структурой литого суперинварного сплава является дендритно-ячеистая структура. Углерод в сплаве 32%Ni-3,9%Co-0,6%С, находящийся в свободном состоянии, сильно измельчен и имеет, как правило, шаровидную форму диаметром до 2 мкм. (рис.1-3). С увеличением содержания углерода в сплаве включения графита становятся более крупными (рис. 2-3).

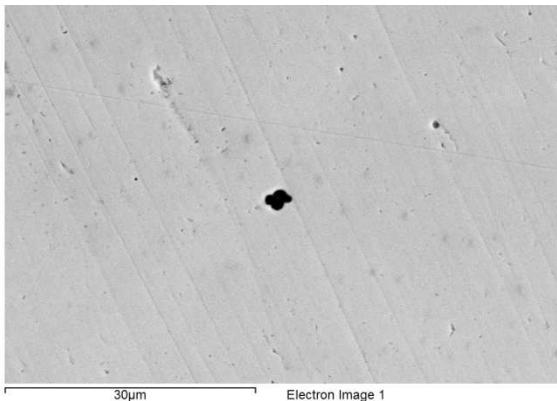


Рис. 1. Микроструктура сплава Fe-32%Ni-3,9%Co-0,6%С после кристаллизации.

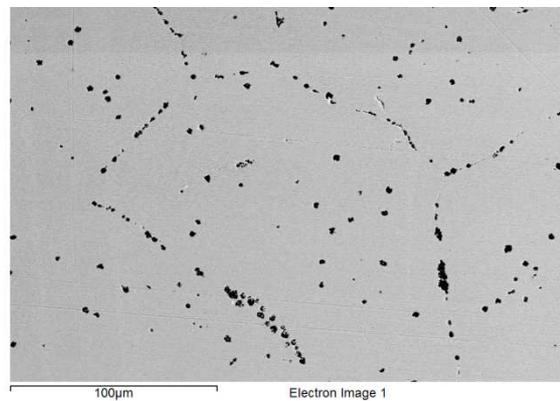


Рис. 4. Микроструктура сплава Fe-32%Ni-3,9%Co-0,6%С после отжига (680°C, 3ч).

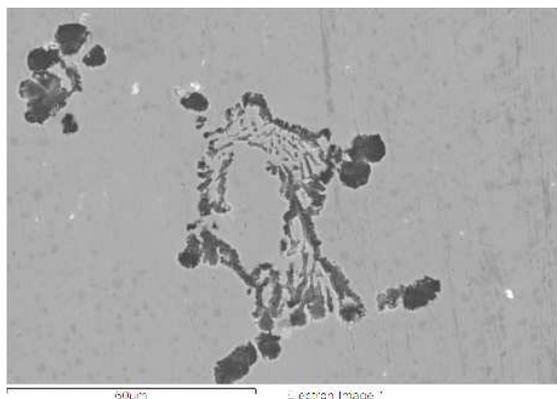


Рис. 2. Микроструктура сплава Fe-32%Ni-6,4%Co-0,8%С после кристаллизации.

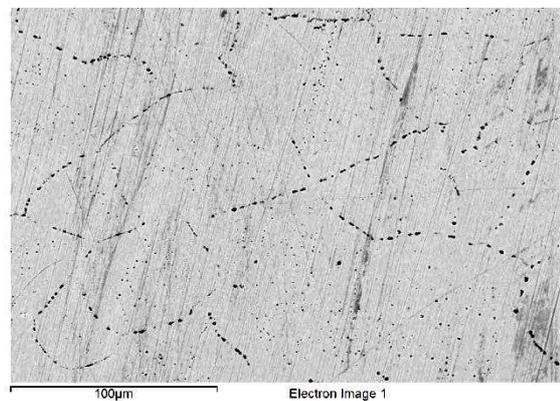


Рис. 5. Микроструктура сплава Fe-32%Ni-6,4%Co-0,8%С после отжига (680°C, 3ч).

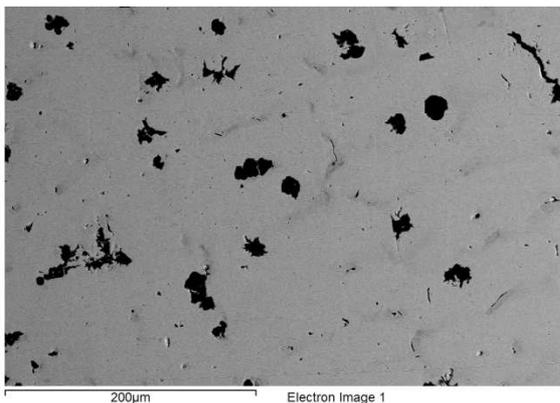


Рис. 3. Микроструктура сплава Fe-34%Ni-2,9%Co-1,7%С после кристаллизации.

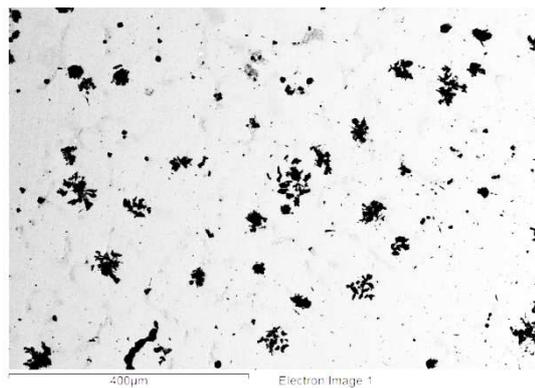


Рис. 6. Микроструктура сплава Fe-34%Ni-2,9%Co-1,7%С после отжига(680°С, 3ч).

В результате термической обработки как по режиму отжига (680°С, 3ч), так и после закалки в воду (860°С), изменяется характер распределения графитных включений и, как следствие, изменяется их морфология. Выделения углерода часто становятся более мелкими (до 0,5 мкм) и располагаются по всей площади шлифа (рис. 4-6), а в некоторых случаях выделяются по границам зерен  $\gamma$ -твердого раствора (рис. 4-5).

Отмечена интересная особенность влияния режимов термической обработки, активно используемых для обработки безуглеродистых инварных сплавов, на стабильность структурных составляющих анализируемых сплавов. Операции термической обработки, включающие закалку в воду (860°С) и закалку в воду (860°С) с последующим низкотемпературным отпуском (315°С, 1,5ч), приводят к проявлению дополнительных процессов, изменяющих характер распределения углерода при повторных нагревах. Данный факт является нежелательным для формирования стабильных значений температурного коэффициента линейного расширения, поскольку только стабильные структурные составляющие (обеднённая по углероду  $\gamma$ -фаза и графит) способны обеспечить необходимые параметры теплового расширения. Важно отметить, что наиболее стабильные составляющие наблюдались в микроструктурах после отжигов (680°С, 3ч; 800°С, 3ч).

Объяснение проявления дополнительного изменения характера распределения углерода следующее: закалка фиксирует высокотемпературное состояние,

а при температурах, близких к  $900^{\circ}\text{C}$ , углерод более активно растворяется в твёрдом растворе ( $\gamma$ -фазе) и поэтому при последующих нагревах происходит графитизация насыщенного углеродом железо-никелевого твердого раствора, и углерод выделяется, либо наслаивая существующие графитные центры, либо по границам зерен в междендритном пространстве, имеющим повышенную концентрацию дефектов кристаллического строения – вакансий и дислокаций.

**Четвертая глава** содержит обсуждение результатов экспериментов (термического и дифференциально-термического анализов) по изучению влияния углерода на характер тепловых эффектов в суперинварных сплавах при нагревании до плавления с последующим охлаждением.

На рис. 7 приведены температурные зависимости сигналов ДТА для анализируемых сплавов в состоянии после кристаллизации.

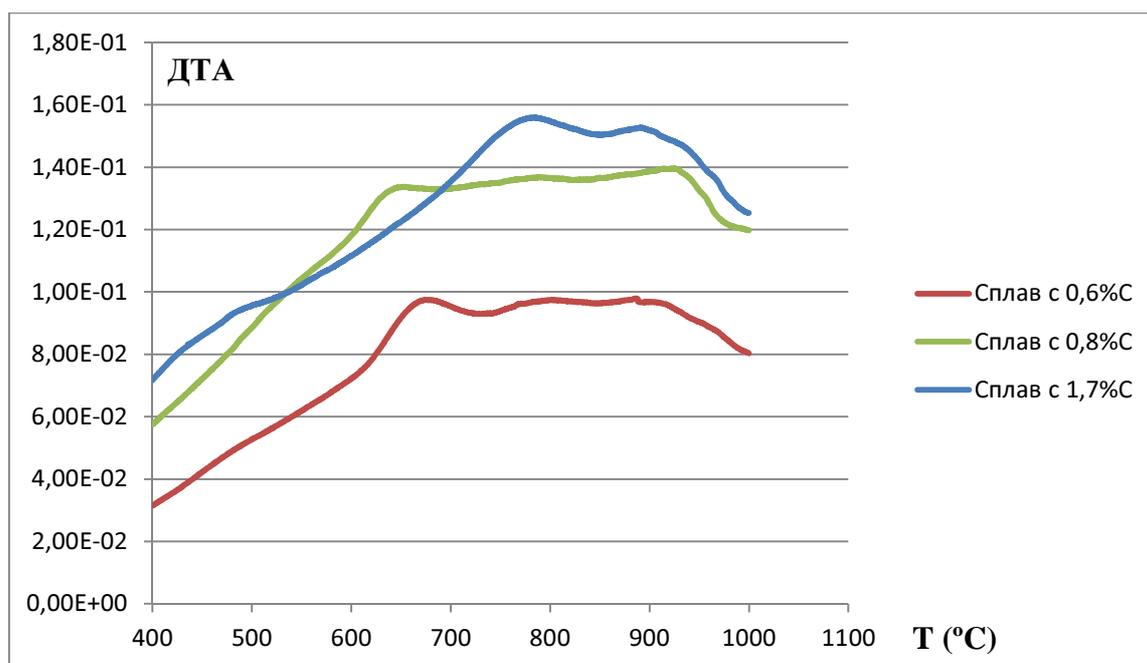


Рис. 7. Температурные зависимости сигналов ДТА суперинварных сплавов с различным содержанием углерода.

По данным температурной зависимости сигналов ДТА видно, что ход кривых для сплавов с содержанием углерода 0,6 % С (масс.) и 0,8 % С (масс.) имеет одинаковый характер, что говорит о подобии фазовых превращений в данных сплавах. Однако в области  $650^{\circ}\text{C}$  на кривых фиксируется пик, который следует интерпретировать как эффект выделения тепла вследствие процесса графитизации. Важно заметить, что подобный эффект у сплава с 1,7 % С (масс.) смещён на

100 °С в высокотемпературную область. Сам характер кривой сплава с повышенным содержанием углерода (1,7%С) существенно отличается от кривых сплавов с пониженным содержанием углерода (0,6%С и 0,8%С), что указывает на возможное существование различных механизмов превращения и изменения характера распределения углерода в анализируемых сплавах.

Также обращает на себя внимание поведение кривых в высокотемпературной области: уменьшение сигналов ДТА говорит о наличии эффектов поглощения тепла в  $\gamma$ -твёрдом растворе, что можно связать с началом процесса растворения углерода в  $\gamma$ -фазе.

Проведены исследования термически обработанных (отжиг 680°С, 3ч; закалка от 860°С в воду; закалка от 860°С в воду + отпуск при 315°С, 1,5ч) образцов (рис. 8-11). Испытания образцов осуществлялись с двумя последовательными нагревами до 1000°С со скоростью 3°/сек.

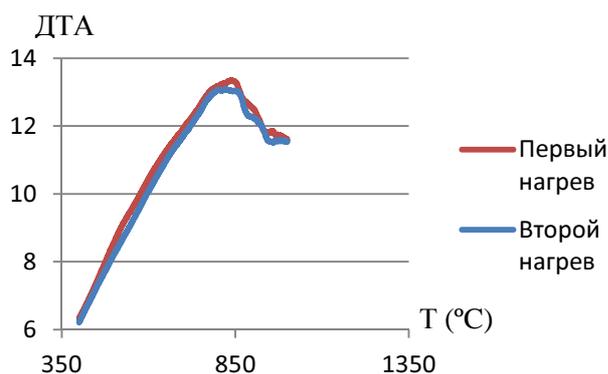


Рис. 8. Температурная зависимость сигнала ДТА сплава с 0,8%С после отжига (680°С, 3ч)

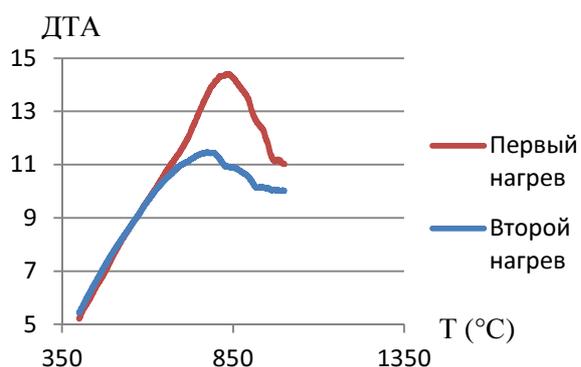


Рис. 9. Температурная зависимость сигнала ДТА сплава с 1,7%С после отжига (680°С, 3ч)

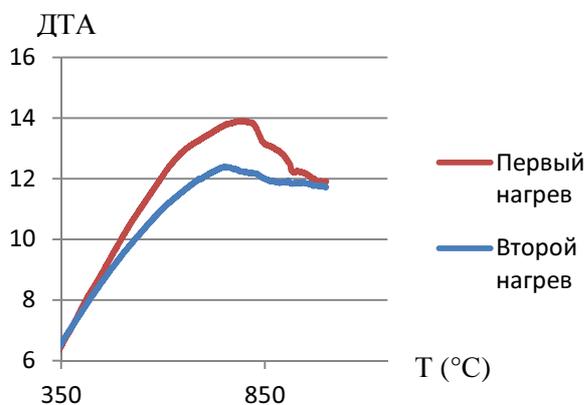


Рис. 10. Температурная зависимость сигнала ДТА сплава с 0,8%С после закалки (860°С) с отпуском (315°С, 1,5ч)

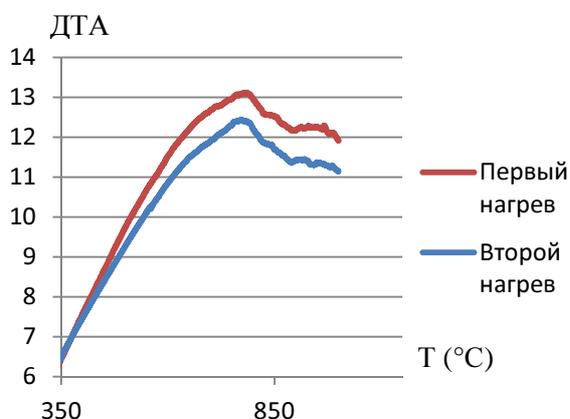


Рис. 11. Температурная зависимость сигнала ДТА сплава с 1,7%С после закалки (860°С) с отпуском (315°С, 1,5ч)

Сплав с содержанием углерода 0,8% (рис. 8) не проявляет различий при нагревах с одинаковой скоростью в высокотемпературную область. Подобным образом выглядит температурная зависимость сигнала ДТА для сплава с 0,6%С. Следует обратить внимание на сплав с 1,7%С (рис. 9). При повторном нагреве значение сигнала ДТА выше, чем при первичном; это может свидетельствовать о наличии структурных превращений в сплаве. Данный факт можно объяснить следующим образом: быстрая скорость охлаждения сплава приводит к фиксации высокотемпературного состояния с повышенным содержанием углерода в  $\gamma$ -твердом растворе, поэтому при повторном нагреве идет графитизация с последующим изменением характера графитных включений. Таким образом, при первичном нагреве инициируется состояние, впоследствии не позволяющее при данной скорости нагрева и охлаждения достичь завершения изменения характера распределения графитных включений. Именно поэтому при повторном нагреве развиваются процессы, приводящие к усилению сигнала ДТА. Данный факт не допустим при эксплуатации изделий ввиду нестабильности проявляемых тепловых эффектов.

Проведен дифференциально-термический анализ тепловых эффектов вплоть до состояния плавления со сплавами 1,7%С и 0,6%С. Данный вид анализ осуществлялся для определения температур начала и конца плавления сплавов, а также для определения характера процесса кристаллизации. В работе реализованы различные скорости нагрева и охлаждения: 40 и 80 °С/мин. Температуры фазовых переходов при нагреве закономерно уменьшаются с уменьшением скорости нагрева. Окончательные результаты по температурам начала и конца плавления образца получены путем линейной экстраполяции температур экстремумов кривых ДТА, полученных при этих скоростях на 0 °С/мин., с учетом температурной поправки, полученной с помощью предварительной градуировки по фазовым превращениям чистого железа. Характер кривых ДТА для анализируемых сплавов с 0,6%С и 1,7%С оказался схожим (рис. 12).

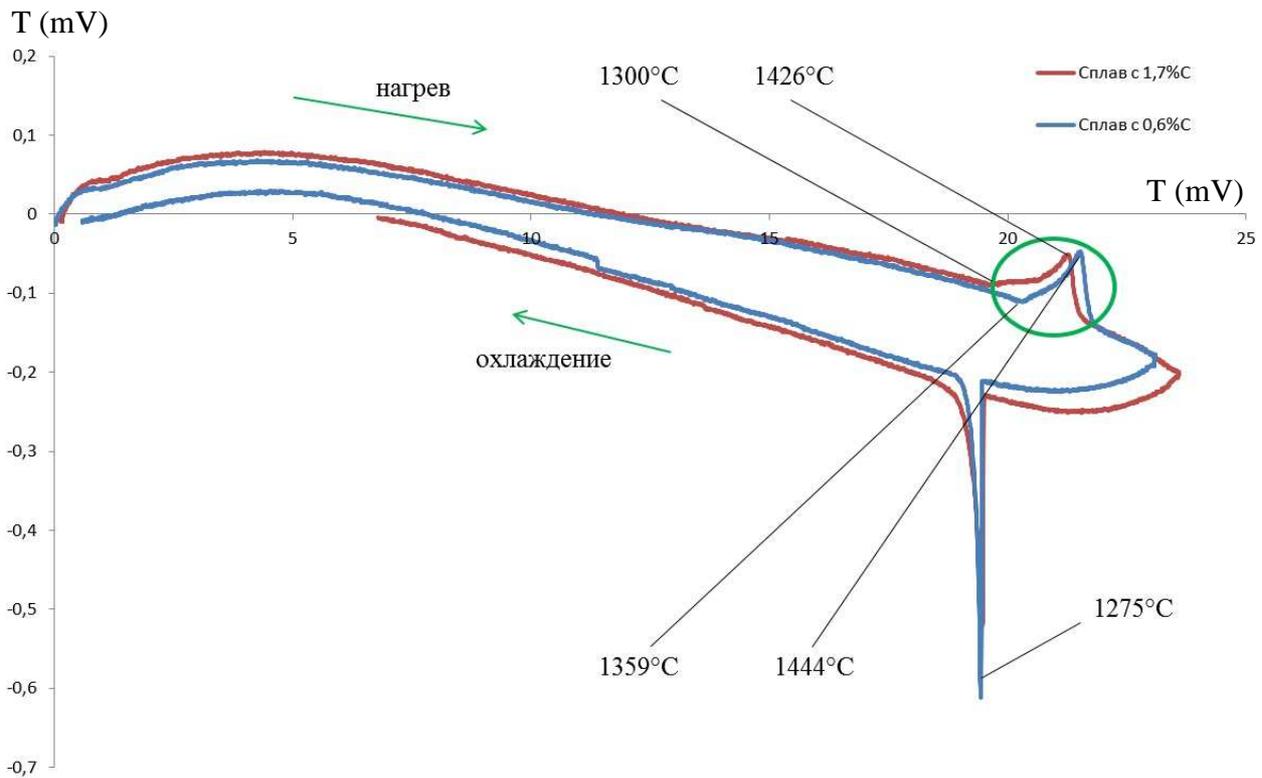


Рис. 12. Температурная зависимость сигналов ДТА сплавов с 1,7%С и 0,6%С при нагревании до плавления и охлаждении.

Температура начала плавления образца из сплава с 1,7%С составила 1300 °С, температура конца плавления 1426 °С. Интервал плавления составил 126 °С. На протяжении интервала плавления разность температур образца и эталона изменялась немонотонно (т.е. поглощение тепла образцом происходило неравномерно во времени), что косвенно свидетельствовало о сложности процесса плавления. Эвтектическая кристаллизация образца происходила в интервале не более 2-3°С.

Температура начала плавления образца из сплава с 0,6%С составила 1359 °С, температура конца плавления 1444 °С. Интервал плавления составил 85°, что существенно ниже, чем у предыдущего образца. Кроме того, на протяжении интервала плавления, разность температур образца и эталона изменялась более монотонно, чем у образца из сплава с 1,7%С. Эвтектическая кристаллизация образца также происходила в интервале не более 2-3°С.

Представляет интерес температурная область между ликвидусом и солидусом. На обеих кривых (рис. 12) наблюдается фазовое превращение в процессе

охлаждения расплава. На кривых нагрева обоих сплавов в твердом состоянии перед плавлением наблюдается не сильно выраженный ступенчатый переход, что, несомненно, свидетельствует о начале плавления эвтектики. Кристаллизация начинается с постепенного образования графита и выделения дендритов аустенита в обеднённых углеродом микрообъёмах расплава, однако это не отражается на кривой охлаждения, возможно, из-за небольшой степени перегрева расплава. Важно, что острый пик кривой охлаждения в узком интервале (2-3°С) указывает на кристаллизацию основного объёма по эвтектической реакции. В случае сплава с 1,7%С данный эффект выражен более ярко, чем в случае с 0,6%С. Более того, по данным Института металлических жидкостей УрФУ интервал кристаллизации порядка 2-3°С соответствует эвтектической кристаллизации.

**Пятая глава** включает результаты измерения основных магнитных характеристик сплава 32%Ni-3,9%Co-0,6%С. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Магнитные характеристики сплава Fe-32%Ni-4%Co-0,6%С.

Вид операции термообработки	$H_c$ , А/м	$B_r$ , Тл	$\mu_{\max}$	$\mu_0 M_s$ , Тл
Литой	43	0,197	2175	1,29
Закалка (860°С)	85	0,202	982	1,15
Отжиг (680°С, 3ч)	112	0,258	1067	1,07

Примечание:  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м – магнитная постоянная.

Из табл. 1 видно, что оба режима термической обработки приводят к уменьшению намагниченности насыщения сплава по сравнению с таковой у сплава в литом состоянии, что свидетельствует об уменьшении доли ферромагнитной фазы. Эти данные согласуются с результатами изучения влияния термообработки (отжиг 680°С, 3ч; закалка от 860°С в воду) на структурообразование данного сплава. В процессе термообработки, за счет активизации диффузии происходит обеднение твёрдого раствора углеродом и, соответственно, увеличение содержания свободного углерода. Важно отметить, что ввиду более длительной

выдержки при отжиге и сравнительно медленном охлаждении (на воздухе), содержание свободного углерода в сплаве, подвергнутом обработке по режиму отжига ( $680^{\circ}\text{C}$ , 3ч), выше, чем в сплаве в состоянии после кристаллизации и после закалки ( $860^{\circ}\text{C}$ ). Об этом свидетельствуют данные намагниченности насыщения: сплав после отжига имеет минимальную величину  $M_s$ , что говорит о максимальном содержании неферромагнитной фазы (графита). Сплав после кристаллизации имеет максимальную величину  $M_s$ , а закаленный сплав демонстрирует промежуточное значение этой характеристики (табл. 1).

По данным табл. 1, низкое значение  $H_c$  литого сплава может косвенно служить дополнительным свидетельством малых размеров выделений свободного углерода в данном состоянии исследуемого материала. Согласно “теории включений”, неферромагнитные выделения, размер которых значительно меньше толщин доменных границ, не оказывают влияния на движение доменных границ и, соответственно, на величину коэрцитивной силы ферромагнетика.

Термическая обработка по режиму отжига ( $680^{\circ}\text{C}$ , 3ч) сплава приводит не только к увеличению содержания свободного углерода, но и к укрупнению выделений графита. При этом коэрцитивная сила возрастает, достигая максимума, когда размер немагнитных выделений становится сравним с толщиной доменных границ. Это подтверждают данные таблицы 1. Полученные результаты указывают, что путем термической обработки (отжиг  $680^{\circ}\text{C}$ , 3ч; закалка от  $860^{\circ}\text{C}$  в воду) возможно варьирование содержания ферромагнитной фазы в сплаве Fe-32%Ni-4%Co-0,6%C, и, соответственно, комплекса его магнитных характеристик.

В **главе шесть** представлены результаты изучения механизмов, определяющих изменение температурного коэффициента линейного расширения в различных температурных интервалах после циклических нагревов. Показаны верхние границы интервала инвариности в суперинварных сплавах с различной базой легирования по углероду. Определено поведение температурного коэффициента линейного расширения, как в низкотемпературной (до  $300^{\circ}\text{C}$ ), так и высокотемпературной областях (до  $1000^{\circ}\text{C}$ ).

Исследованы образцы сплавов с различным содержанием углерода при повторных нагревах (3 цикла) со скоростью  $1^\circ/\text{сек}$  до температуры  $1000^\circ\text{C}$ . Изначально был взят сплав в литом состоянии. Ход температурной кривой коэффициента линейного расширения (рис. 13) для сплава с  $0,6\% \text{C}$  указывает на повышенные значения ТКЛР в литом состоянии. Известно, что процесс графитизации начинает развиваться приблизительно с  $400^\circ\text{C}$ , однако на дилатограммах данного состава ввиду сравнительно пониженного содержания углерода в сплаве не представляется возможным количественно оценить данный эффект. В низкотемпературной области до  $300^\circ\text{C}$  ход кривых удлинения после нагревов (в том числе повторных до  $1000^\circ\text{C}$ ) одинаков и существенно отличается от хода кривых для литых сплавов. Расчеты температурного коэффициента линейного расширения в различных диапазонах температур показывают, что состояние после кристаллизации характеризуется относительно высоким коэффициентом теплового расширения (рис. 13) в сравнении с состоянием после термической обработки. Это объясняется большим вкладом углерода, находящегося в  $\gamma$ -твердом растворе. После термической обработки в высокотемпературной области процессы графитизации завершаются, в результате чего углерод переходит в свободную форму – графит, что не приводит к существенному увеличению коэффициента теплового расширения.

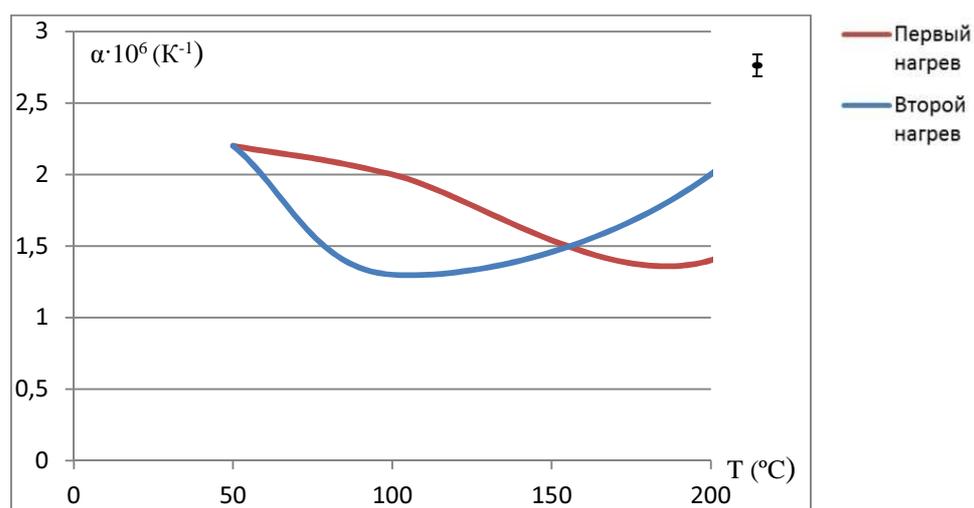


Рис. 13. Температурная зависимость ТКЛР для сплава с  $0,6\% \text{C}$ .

Повторные нагревы до  $1000^\circ\text{C}$  не приводят к изменению температурного коэффициента линейного расширения, что является доказательством возможности использования сплава в условиях изменения теплового воздействия.

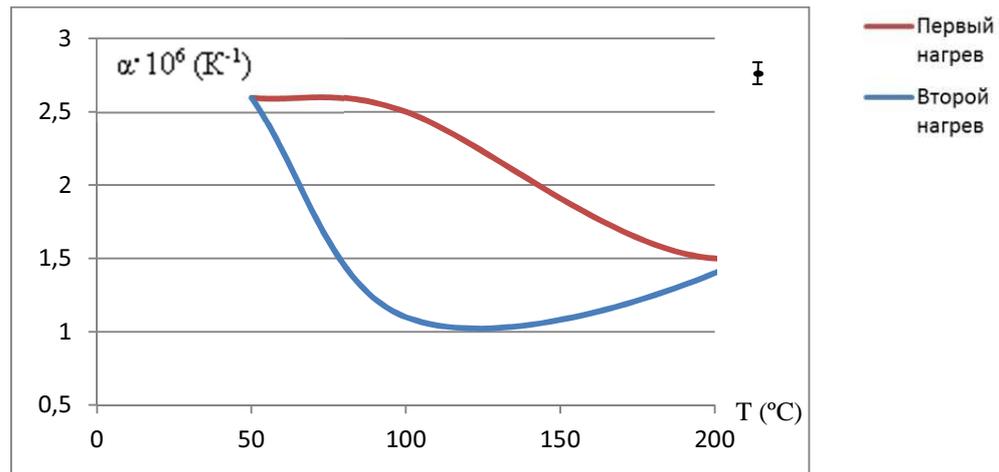


Рис. 14. Температурная зависимость ТКЛР для сплава с 0,8% С.

Обращает на себя внимание почти нулевое удлинение образцов сплава с 0,8%С при повторном нагреве в процессе повышения температуры в низкотемпературной области (до 250°C, рис. 14). Само по себе явление почти нулевого расширения, безусловно, представляет как практический, так и научный интерес. По-видимому, такое поведение сплава связано с сильным влиянием магнитострикции на тепловое расширение. Высокая магнитострикция до определенной температуры нагрева подавляет увеличивающуюся энергию тепловых колебаний атомов в структуре кристаллической решетки. Однако в области температур выше 300°C наблюдается резкий рост удлинения, что свидетельствует о завершении магнитных превращений в сплаве. По данным изменения температурного коэффициента линейного расширения в различных температурных интервалах показано, что возможно обеспечить выход на постоянные значения термического расширения, которые не изменяются в процессе тепловых воздействий. Данный факт сохранения постоянства значений термического расширения в определенных диапазонах температур является необходимым условием эксплуатации деталей из исследуемых сплавов. Характер кривых температурной зависимости удлинения образцов и температурной зависимости коэффициента линейного расширения для сплава с 1,7%С аналогичен характерам хода кривых для сплава с 0,8%С.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Уточнена модель формирования структуры и тепловых свойств углеродсодержащих суперинварных сплавов как при кристаллизации, так и при термической обработке, и впервые показано образование аустенитно-графитной эвтектики в процессе кристаллизации суперинварных сплавов, дополнительно легированных углеродом в диапазоне 0,6%-1,7%. Определены морфология и распределение графитных включений литейных суперинварных сплавов состава Fe-32%Ni-4%Co-0,6%C, Fe-32%Ni-6,4%Co-0,8%C и Fe-34%Ni-3%Co-1,7%C. Показано, что отжиги (680°C, 3ч; 800°C, 3ч) сплавов с пониженным содержанием углерода 0,6 % и 0,8%C приводят к укрупнению существующих после кристаллизации включений с тенденцией к выделению по границам зёрен  $\gamma$ -твёрдого раствора. В сплаве с высоким содержанием углерода (1,7%C) изменение характера существующих графитных центров не происходит, а наблюдается более интенсивное укрупнение существующих включений.

2. Определены значения ТКЛР суперинварных сплавов состава Fe-32%Ni-4%Co-0,6%C, Fe-32%Ni-6,4%Co-0,8%C и Fe-34%Ni-3%Co-1,7%C в интервале температур 20-1000°C. После нагрева до температуры 1000°C значения ТКЛР в интервале температур 20-100 °C снижаются более чем в два раза по сравнению с ТКЛР, зафиксированными в литом состоянии. Повторные нагревы не приводят к дальнейшему изменению ТКЛР в интервале 20-1000 °C.

3. Исследовано влияние углерода на графитизацию и показано, что в процессе нагрева инварного сплава состава Fe-32%Ni-6,4%Co-0,8%C в литом состоянии в интервале температур 600-900°C на дилатометрической кривой зафиксировано отклонение от монотонного характера расширения, что можно связать с процессами графитизации и, как следствие, изменением морфологии графита и образованных им включений.

4. Предложено проведение термической обработки сплавов состава Fe-32%Ni-4%Co-0,6%C, Fe-32%Ni-6,4%Co-0,8%C и Fe-34%Ni-3%Co-1,7%C в литом состоянии с нагревом до температуры не менее 800°C, когда заканчивается

графитизация с выделением основного количества углерода. Показано, что в результате отжигов (680°C, 3ч; 800°C, 3ч) сплавы становятся более стабильными с точки зрения структурного состояния и физических свойств, т. е. требуемых низких значений ТКЛР.

5. Рекомендовано использовать сплавы с содержанием углерода 0,6% и 0,8%С, так как морфология графитных включений в данных сплавах не претерпевает существенных изменений в процессе повторных нагревов, в отличие от сплава с 1,7%, не обеспечивающего отсутствия тепловых эффектов при циклических нагрузках, в том числе при высоких температурах.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:**

1. С.В. Грачев, В.И. Черменский, М.Д. Харчук, И.В. Кончаковский, А.С. Жилин, В.В. Токарев, С.М. Никифорова, И.А. Венедиктова. Влияние состава на температурную зависимость тепловых свойств литейных инварных и суперинварных сплавов / Известия вузов. Нефть и газ. № 3. 2012. С. 86-90.

2. А.С. Жилин, С.В. Грачев, Ю.В. Субачев, С.М. Задворкин, М.А. Филиппов, С.Б. Михайлов, В.В. Токарев. Влияние термической обработки на магнитные свойства суперинварного сплава / Известия вузов. Нефть и газ. № 5. 2012. С. 109-111.

3. С.В. Грачев, М.А. Филиппов, В.И. Черменский, М.Д. Харчук, И.В. Кончаковский, А.С. Жилин, В.В. Токарев, С.М. Никифорова. Тепловые свойства и структура литейных углеродсодержащих инварных и суперинварных сплавов после двухступенчатого отжига / Металловедение и термическая обработка металлов. № 3. 2013. С. 10-13.

4. А.С. Жилин, С.В. Грачев, М.А. Рыжков, Н.А. Попов, М.А. Филиппов, С.Б. Михайлов, В.В. Токарев, С.М. Никифорова. Влияние термоциклирования на инварные свойства сплава Fe-32%Ni-6,4%Co-0,8%С / Технология металлов. № 4. 2013. С. 15-18.

### Другие публикации:

1. С.В. Грачев, А.С. Жилин. Особенности формирования структуры литейных инваров. XXI Уральская школа металлургов-термистов “Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов”, Магнитогорск, 2012. С. 97.
2. С.В. Грачев, А.С. Жилин, В.Л. Токарев, И.В. Кончаковский, С.М. Никифорова, Г.М. Черепанов. Исследование процесса графитизации в инварных и суперинварных сплавах. XXI Уральская школа металлургов-термистов “Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов”, Магнитогорск, 2012. С. 27.
3. С.М. Никифорова, А.Ф. Стариков, А.С. Жилин, В.В. Токарев, С.В. Грачев. Влияние легирования углеродом на физические свойства инварных и суперинварных сплавов. Региональная научно-практическая конференции “Молодежь и наука”, Нижний Тагил, 2012. С. 116-117.
4. А.С. Жилин, С.В. Грачев. Деформируемые литейные инварные и суперинварные сплавы. I Международная интерактивная научно-практическая конференция “Инновации в материаловедении и металлургии”, Екатеринбург, 2012. Т.1. С. 267-268.
5. А.С. Жилин, В.В. Токарев, С.В. Грачев. Влияние углерода на тепловые и механические свойства литейных суперинваров. XVII Международная конференция “Физика прочности и пластичности материалов”, Самара, 2012. С. 92.
6. А.С. Жилин, В.В. Токарев, И.В. Кончаковский, С.М. Никифорова, С.В. Грачев. Влияние термообработки на тепловые свойства углеродистых литейных суперинварных сплавов. Седьмая Международная конференция “Фазовые превращения и прочность кристаллов”, Черноголовка, 2012. С. 47.
7. А.С. Жилин, С.М. Никифорова, С.В. Грачев. Влияние углерода на структурообразование и физические свойства суперинварных сплавов. XIII Международная научно-техническая уральская школа-семинар молодых ученых-металлургов, Екатеринбург, 2012, С. 5.
8. А.С. Жилин, А.Ф. Стариков, С.В. Грачев. Влияние термической обработки на магнитные свойства суперинварного сплава Fe-32%Ni-4%Co-0,6%C. XIII Международная научно-техническая уральская школа-семинар молодых ученых-металлургов, Екатеринбург, 2012, С. 12.

Подписано в печать 25.03.2013. Бумага для цифровой печати ColorCopy.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 0,98

Заказ № 185. Тираж 150 экз.

ООО «Принт-Сервис»

625001, Россия, Тюменская область, г.Тюмень

ул.Ямская 96/164. Тел. (3452) 419-388