

УДК 620.138:620.193

ВЛИЯНИЕ СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СПЛАВОВ¹

© 2000 г. Н. В. Вязовикина

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

Поступила в редакцию 12.11.98 г.

Изучено влияние микроструктурной неоднородности на механические и коррозионно-электрохимические свойства высокохромистых сплавов системы хром–железо в растворах электролитов. Установлено, что распад сплавов на микрозоны химической неоднородности по хрому повышает их твердость и износостойкость. Присутствие микрозон с повышенным (α' -фаза) и пониженным (α -фаза) содержанием хрома, образующихся при спиновальном распаде, затрудняет пассивацию при анодной поляризации сплавов, содержащих 70–92 ат.% Cr, в потенциодинамическом режиме. Присутствие богатой хромом α' -фазы на поверхности промышленно выплавленных отожженных сплавов, содержащих 27–60 мас. % Cr, 2–5% Al, облегчает их пассивацию в потенциостатическом режиме в сравнении с неотожженными твердыми растворами.

Твердые растворы системы хром–железо при отжиге вблизи температуры 750 К могут распадаться на микрозоны химической неоднородности по хрому [1–3]. На потенциальную склонность к фазовой неустойчивости данной системы указывает термодинамический расчет свободной энергии Гиббса, выполненный в [1], согласно которому наиболее устойчивыми в этой системе являются твердые растворы, содержащие 20 и 80 ат.% Cr в низко- и высокохромистой концентрационных областях соответственно. На кривых $\Delta G-C_{Cr}$ им соответствуют минимумы (рис. 1) [1]. Распад твердых растворов системы хром–железо при длительном отжиге вблизи 750 К экспериментально подтвержден Хисаши Кувано [2, 3] методом мёссбауэровской спектроскопии. Он показал, что в области концентраций 10.0–36.3% Cr расщепление протекает по механизму зародышеобразования, а в концентрационной области 60–86% Cr наблюдается спиновальный распад твердых растворов [4] на микрозоны с повышенным (α' -фаза) и пониженным (α -фаза) содержанием хрома. α' -фаза содержит 80% Cr, α -фаза – 20% Cr [2–3].

В [5] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) обнаружен перенос заряда между атомами хрома и железа после длительного отжига твердого раствора Cr80.3–Fe19.7 при $T = 850$ К (рис. 2, кривая 5), а в [6] на основе данных о свободной энергии Гиббса, квантово-механических расчетов энергии Ферми и перераспределения электронной плотности, установленной методом РФЭС, высказано предположение о

том, что в ряду разупорядоченных твердых растворов системы хром–железо при соотношении атомов Cr : Fe = 8 : 2 реализуется термодинамически устойчивое состояние типа комплекса с переносом заряда (КПЗ) с преобладающей донорно-акцепторной связью (доноры – атомы хрома). КПЗ диспергирован в матрице твердого раствора. Прочность межатомной связи в нем, очевидно, должна быть более высокой, чем в типичном твердом растворе. Поэтому растворение хрома из КПЗ происходит при более положительных потенциалах, чем из твердого раствора того же состава (матрицы), о чем свидетельствует быстрая вольтамперометрическая анодная поляризация

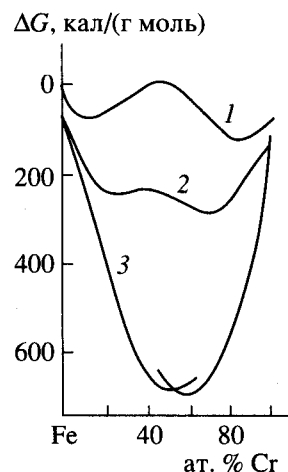


Рис. 1. Изменение свободной энергии Гиббса сплавов системы хром–железо при температурах (К): 733 (1), 873 (2) и 1088 (3) [1].

¹ Доклад, сделанный на III Международном конгрессе “Защита-98”.

ная кривая с тремя пиками анодного тока в активной области, полученная в [6] на отожженном сплаве Cr80.3Fe19.7.

Вольтамперометрические кривые типичных неотожженных однородных твердых растворов имеют две анодные волны в активной области, связанные с селективным растворением хрома из сплава и растворением обогащенного железом поверхностного слоя [7]. Дополнительный анодный пик на $E-i$ -кривой отожженного сплава появляется между этими пиками и связывается с растворением хрома из КПЗ [6]. Подтверждением образования комплекса при отжиге сплава является, по мнению авторов этой работы, также неравномерное травление поверхности длительно отожженного при 850 К образца Cr80.3 Fe19.7 в смеси соляной и азотной кислот (1 : 3). Рельеф сетчатой структуры, наблюдаемый на поверхности отожженного сплава после его травления смесью кислот, образован, по мнению авторов, дислокациями, для которых КПЗ являются стопорами (рис. 3). Авторы показали влияние КПЗ на механические и физические свойства сплава. Небольшие дополнительные анодные пики в активной области обнаружены в [6] также на вольтамперометрических кривых длительно отожженных при 850 К сплавов, содержащих 82.3; 83.2 и 92.3% Cr. Однако объяснение появления этих пиков на $E-i$ -кривых в [6] не приводится. Позже в [7] высказано предположение, что в высокохромистой области системы хром-железо при определенной термообработке образуются комплексы переменного состава, содержащие атомы примесей внедрения. Растворение хрома из этих комплексов дает дополнительный анодный пик на $E-i$ -кривых.

В настоящей работе предполагается, что образование комплексов с переносом заряда, включающих атомы примесей внедрения, является начальной стадией распада твердых растворов при отжиге. При длительном отжиге вблизи 750 К происходит перераспределение электронной плотности между атомами хрома и железа с образованием, по-видимому, КПЗ, которые становятся центрами формирования α' - и α -фаз более крупных размеров, образующихся в процессе спинодального распада сплавов [1–4]. При взаимодействии сплавов с растворами электролитов α' - и α -фазы могут выполнять роль активных центров на растворяющейся поверхности, на которых прежде всего адсорбируются компоненты раствора (молекулы воды, анионы), участвующие в процессах растворения и пассивации сплавов. При этом, возможно, образуются поверхностные КПЗ с различной степенью частичного переноса заряда между атомами хрома и кислородом воды [8–10], которые могут существенно влиять на кинетику электрохимических процессов, протекающих на границе раздела сплав/раствор электролита. В связи с этим в работе поставлена задача исследовать влияние спино-

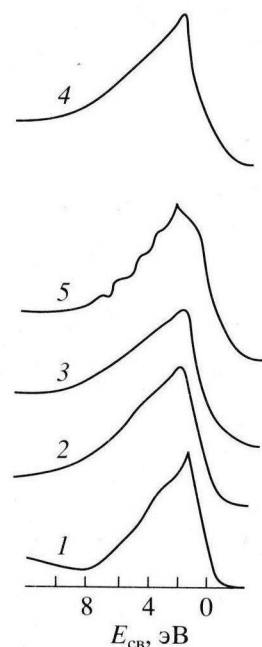


Рис. 2. РФЭ-спектры валентных полос железа (1), хрома (2), твердых растворов Cr70–Fe30 (3), Cr84.5–Fe15.5 (4) и длительно отожженного сплава Cr80.3–Fe19.7 (5) [5].

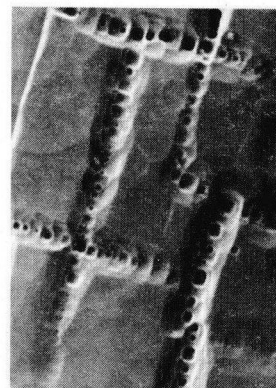


Рис. 3. Микроструктура поверхности отожженного модельного сплава Cr80.3–Fe19.7, протравленного в растворе $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1 : 3) [6]. $\times 400$.

дального распада на коррозионно-электрохимическое поведение высокохромистых сплавов в сернокислом растворе.

Исследования выполнены на литых модельных сплавах, содержащих 17–95 ат. % Cr, и сплавах, содержащих 16–60 мас. % Cr, 2–5 % Al, выплавленных в промышленных условиях. Модельные сплавы содержали менее 0.02% примесей [6, 7], химический состав сплавов, выплавленных в промышленных условиях, представлен в табл. 1. Фазовый состав сплавов изучали электронно-микроскопическим методом в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом [6, 11–13]. В исходном состоянии

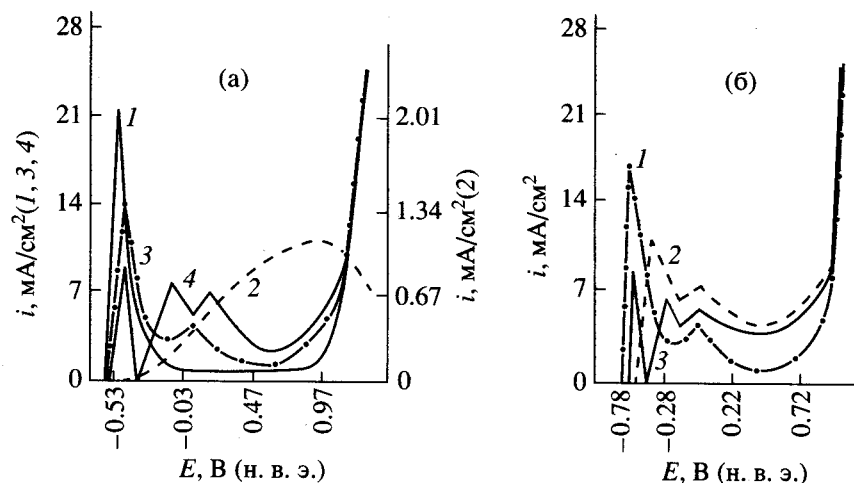


Рис. 4. а – Вольтамперные кривые: 1 – хрома, 2 – железа, твердого раствора Cr86Fe14 (3) и длительно отожженного сплава Cr82.3–Fe17.7 (4) в деаэрированном растворе 0.5 М H₂SO₄ (298 К; $\partial E/\partial t = 0.5$ В/с). б – Вольтамперные кривые твердых растворов: Cr80Fe20 (1), Cr20Fe80 (2) и длительно отожженного при 773 К сплава Cr83.2–Fe16.8 (3). Раствор 0.5 М H₂SO₄ (Ar; $\partial E/\partial t = 0.5$ В/с; 298 К).

модельные сплавы представляли собой однородные твердые растворы [6, 7]. В сплавах промышленной выплавки обнаружены в небольшом количестве вторичные фазы карбидного, нитридного или карбонитридного типов [11–14].

Исследуемые литые сплавы подвергали двухступенчатому отжигу. На первой ступени проводили отжиг при температуре 1350 К в течение 1 ч для снятия напряжений, на второй – 100-часовой отжиг при 773 К. Повышение твердости после отжига при 773 К являлось признаком распада сплавов (табл. 1). Кроме того, распад сплавов подтверждался электронно-микроскопическим методом. Методика подготовки поверхности образцов для проведения исследований электрохимическими и физическими методами описана в [6, 7, 12, 13]. Электрохимические исследования выполнены потенциостатистическим и вольтамперметрическим методами в растворе 0.5 М H₂SO₄ при $T = 298$ К при скорости изменения потенциала 0.5 В/с. Использовали потенциостат ПИ-50-1.1, осцилло-

граф С8-13, ультратермостат У-2. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорид-серебряный электрод. Потенциалы приведены к нормальному водородному электроду (н. в. э.).

На рис. 4 а представлены два типа вольтамперных кривых, полученных на неотожженных и отожженных по двухступенчатому режиму модельных бинарных сплавах системы хром–железо: с двумя (кривая 3) и с тремя (кривая 4) пиками анодного тока в активной области соответственно. Кривые типа 4 с тремя анодными пиками получены на отожженных сплавах, содержащих 80.3; 82.3; 83.2 и 92.3% Cr (табл. 2). Кривые с двумя анодными пиками, полученные на неотожженных однородных твердых растворах, содержащих 17, 26, 48, 55, 71, 77.6; 81, 86.4; 95 ат. % Cr [6, 7], как уже обсуждалось, соответствуют растворению типичного твердого раствора: первый пик связан с селективным растворением из сплавов хрома,

Таблица 1. Химический состав, мас. %*, и твердость, HRC, литых и отожженных высокохромистых сплавов, выплавленных в промышленных условиях

Сплав	Cr	Al	Ti	Mo	N	Fe	HRC	
							исходная	после термообработки
X27Ю5**	27.11	5.38	0.30	–	0.04	Ост.	–	–
X40Ю2	40.00	2.00	0.10	0.10	0.06	»	26	36.5
X45Ю4	42.55	4.20	0.10	0.10	0.05	»	35	45.0
X60Ю2	59.90	2.00	0.30	1.00	0.02	»	43	49.5

* Суммарное содержание примесей внедрения (O, C, S и P) не превышало 0.09%.

** Первые цифры указывают содержание хрома, вторые – алюминия.

Таблица 2. Анодные характеристики модельных длительно отожженных при 773 К бинарных сплавов системы хром–железо (0.5 М Н₂SO₄; Аг; 298 К; $dE/dt = 0.5$ В/с)

C_{Cr} , ат.%	Максимальный ток анодных пиков, i_{max} , МА/см ²			Потенциалы для i_{max} , $-E_{max}$, В		
	i_{max_1}	i_{max_2}	i_{max_3}	E_1	E_2	$-E_3$
100.0	24.0	–	–	0.53	–	–
92.3	8.2	7.5	6.0	0.51	0.18	0.16
83.2	10.9	3.1	3.1	0.46	0.12	0.14
82.3	9.3	2.7	3.2	0.44	0.12	0.14
80.3	6.3	15.8	6.5	0.44	0.13	0.16
71.0	13.0	–	3.0	0.42	–	0.14
Fe (100%)	–	–	1050	–	–	0.80

второй – с растворением обогащенного железом поверхностного слоя.

Первый анодный пик вольтамперных кривых длительно отожженных сплавов расположен в области активного растворения хрома и практически совпадает с первым анодным пиком вольтамперной кривой однородного твердого раствора Cr80–Fe20 (рис. 4б, кривые 1, 3). Можно полагать, что появление первого анодного пика на кривых отожженных сплавов связано с селективным растворением хрома из α' -фазы, содержащей 80% Cr, образовавшейся при распаде сплавов в процессе длительного отжига при 773 К. Второй (дополнительный) анодный пик появляется в области потенциалов -0.35 В < E < -0.05 В. Его расположение совпадает с расположением первого анодного пика вольтамперной кривой однородного твердого раствора Cr20Fe80 (рис. 4б, кривые 2, 3). Этот пик соответствует селективному растворению хрома из однородного твердого раствора Cr20Fe80 и, очевидно, из α -фазы того же состава, образующейся при спинодальном распаде твердых растворов, содержащих более 60% Cr. Третий пик анодного тока на E - i -кривых длительно отожженных бинарных сплавов совпадает со вторым пиком E - i -кривых однородных твердых растворов, соответствующим растворению обогащенного железом поверхностного слоя. Об этом свидетельствует совпадение расположения пиков с потенциалом, соответствующим максимальным анодным токам (рис. 4б, табл. 2).

Следовательно, быстрые вольтамперные кривые, полученные на отожженных и неотожженных сплавах, косвенно подтверждают спинодальный распад твердых растворов системы хром–железо, содержащих более 70% Cr, при длительном отжиге вблизи 773 К, который ведет к образованию богатой хромом α' -фазы, содержащей 80% Cr, и богатой железом α -фазы, содержащей 20% Cr. При анодной поляризации распавшихся сплавов α' - и α -твердые растворы растворяются селективно с преимущественной ионизацией хрома и

индивидуальными скоростями в области потенциалов -0.52 В < E < -0.35 В и -0.35 В < E < -0.05 В соответственно. Так как α -фаза, представляющая собой твердый раствор Cr20Fe80, растворяется и пассивируется при более высоких потенциалах, чем однородные твердые растворы, содержащие >70% Cr, ее присутствие на поверхности богатых хромом длительно отожженных сплавов затрудняет их пассивацию в потенциодинамическом режиме в сравнении с неотожженным твердым раствором. Об этом свидетельствуют дополнительный анодный пик вольтамперных кривых в активной области и более высокие анодные токи в пассивной.

Кинетика спинодального распада сплавов системы хром–железо, как известно, зависит от их чистоты и длительности отжига при 773 К [4, 14]. Примеси внедрения, в частности азот, повышают степень распада сплавов. Вследствие высокого сродства к азоту хром образует с ним комплексы в соотношениях 4 : 1 или 6 : 1, которые, как центры формирования микрозон, обогащенных хромом, усиливают спинодальный распад. Чем выше содержание азота (до 0.03%) и длительнее отжиг при 773 К, тем полнее распад [14]. Это объясняет растущее затруднение пассивации отожженных сплавов с увеличением содержания в них азота и длительности их отжига (рис. 5). Об этом свидетельствуют более высокие максимальный ток дополнительной анодной волны в отрицательной области (кривые 2, 3) и анодный ток в пассивной области вольтамперных кривых сплава с повышенным содержанием азота в сравнении с монокристаллическим сплавом того же состава (кривая 1).

Распад твердых растворов, содержащих менее 60% Cr, согласно [2, 3], протекает по механизму зародышеобразования. При этом образующиеся микрозоны, обогащенные (α' -фаза) и обедненные (α -фаза) хромом, значительно крупнее, чем при спинодальном распаде, и заметно влияют на механические свойства сплавов. Действительно,

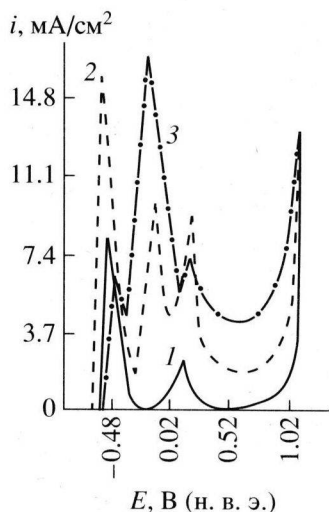


Рис. 5. Вольтамперные кривые монокристаллического сплава Cr80–Fe20 (1) и поликристаллического сплава Cr80.3–Fe19.7 (2, 3). Содержание азота в сплаве, %: 1, 2 – 0.008 и 3 – 0.03. Отжиг 10 ч (2) и 100 ч (3) при 773 К (0.5 М Н₂SO₄; Аг; 298 К; $\partial E/\partial t = 5 \times 10^{-1}$ В/с).

твердость промышленно выплавленных сплавов, содержащих 27–60 мас. %, Cr и 2–5% Al, после отжига по двухступенчатому режиму заметно повышается (табл. 1). Образование микроструктуры химической неоднородности по хрому при отжиге сплавов с указанным содержанием хрома и алюминия, подтверждено также электронно-микроскопически (рис. 6). Распад промышленно выплавленных сплавов, содержащих менее 60% Cr, повышает не только их твердость, но и износостойкость. Испытания отожженных сплавов на изнашивание в контакте с композиционным полимером СФД СВ при повышенных температурах (333–373 К), выполненные ранее в [13], подтверждают это. Согласно полученным данным, отожженные сплавы, содержащие более 40% Cr, не уступают в износостойкости известным износостойким наплавочным материалам ХН80С4Р4 и ПС-12НВК-0.1, использованным в качестве эталонов сравнения. Износостойкость сплавов (г/ч) в паре трения с

композиционным полимером СФД СВ следующая: ХН80С4Р4 – 0.0109; ПС-12НВК-0.1 – 0.0083; Х27Ю5 – 0.0110; Х40Ю2 – 0.0094; Х45Ю4 – 0.0079; Х60Ю2 – 0.0037.

Как следует из этих данных, износостойкость повышается с увеличением содержания хрома в сплавах. Отожженный сплав с максимальным содержанием хрома (Х60Ю2) по износостойкости в условиях проведения испытаний значительно превосходит широко известные износостойкие наплавочные материалы указанных типов.

Двухступенчатый режим термообработки, приводящий к расслоению твердых растворов, положительно влияет на коррозионно-электрохимические свойства промышленно выплавленных сплавов, содержащих 27–60 мас. % Cr и 2–5% Al. Присутствие богатой хромом α' -фазы в этом случае повышает склонность сплавов к пассивации. Действительно, длительно отожженные при 773 К сплавы указанных составов при анодной поляризации в аэрированном растворе 0.5 М Н₂SO₄ в потенциостатическом режиме (когда процесс пассивации протекает наиболее полно) пассивируются значительно легче, чем неотожженные сплавы аналогичного состава [13] (табл. 3). Так как твердый раствор Cr80Fe20 (α' -фаза) пассивируется легче, чем сплавы, содержащие менее 60% Cr [7], микроучастки поверхности, содержащие богатую хромом α' -фазу, выполняют в данном случае роль центров, на которых прежде всего хемосорбируются молекулы воды и образуется пассивирующий оксигидроксидный слой, проявляющий высокие защитные свойства [15]. Действуя как микрокатоды и зародыши пассивирующей пленки, такие микроструктуры на поверхности распавшихся сплавов облегчают дальнейшую анодную пассивацию всей поверхности и повышают их коррозионную стойкость в сравнении с неотожженными сплавами.

Изнашивающее воздействие полимерной массы при повышенных температурах (333–373 К) и давлении также способствует облегчению пассивации отожженных сплавов (табл. 3). Потенциал коррозии сплавов после испытаний на изнашива-

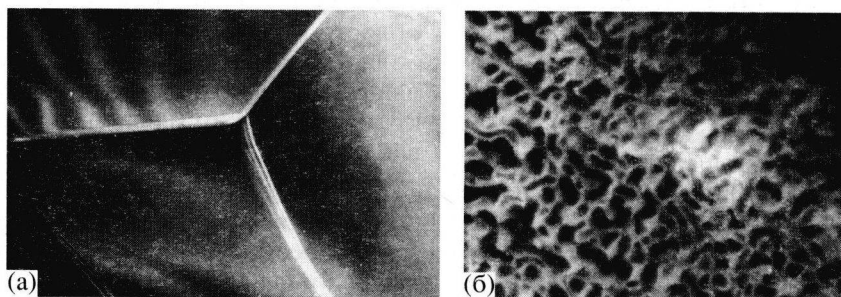


Рис. 6. Микроструктура промышленного сплава Х60Ю2 в литом (а) и длительно отожженном (б) состояниях; а – $\times 10\,000$; б – $\times 32\,000$.

Таблица 3. Коррозионно-электрохимические характеристики литых и длительно отожженных при 773 К промышленно выплавленных сплавов до и после их испытаний на изнашивание (0.5 М H₂SO₄; $\partial E/\partial t = 2 \times 10^{-3}$ В/с; 298 К)

Сплав	Состояние сплава	До или после испытания	$-E_{кор}$, В	$-E_{пас}$, В	$i_{кр}$, А/м ²	$i_{п}$, А/м ²
Х27Ю5	Литой	–	0.30	0.25	140.0	12.5
	Рафинированный и отожженный	До	0.28	0.26	31.6	0.60
После		0.27	0.24	15.5	0.40	
Х40Ю2	Литой	–	0.32	0.26	120.0	10.00
	Рафинированный и отожженный	До	0.29	0.25	25.12	0.45
После		0.28	0.26	12.59	0.32	
Х40Ю4	Литой	–	0.34	0.26	100.0	0.80
	Рафинированный и отожженный	До	0.30	0.26	7.90	0.36
После		0.29	0.27	3.98	0.31	
Х60Ю2	Литой	–	0.37	0.32	10.00	5.85
	Рафинированный и отожженный	До	0.32	0.29	6.00	2.00
После		0.10	Самопассивируется	–	1.50	

ние облагораживается, а $E_{пас}$, напротив, снижается, а $i_{кр}$ и $i_{п}$ значительно понижаются. Особенно заметно это воздействие полимера на сплав Х60Ю2. После испытаний на износ в контакте с полимерной массой при повышенной температуре этот сплав самопассивируется в растворе 0.5 М H₂SO₄. Такой эффект возможен по ряду причин. Среди них внедрение кислорода в процессе трения в деформированный поверхностный слой и предварительная пассивация им этого слоя; преимущественное удаление с поверхности менее износостойких фаз и соответствующее обнажение новых легко пассивирующихся износостойких микроразностей; наконец, вероятность химического взаимодействия полимерной массы с хромовой составляющей, которое продуцирует при повышенной температуре соединения металлоорганического типа, могущие иметь повышенные защитные свойства в жидких агрессивных средах.

ВЫВОДЫ

1. Анодное поведение сплавов системы хром-железо в водных растворах электролитов зависит от их структурного состояния.

2. На поверхности высокохромистых отожженных модельных сплавов, содержащих более 70% Cr, отжиг при 773 К создает микроразности химической неоднородности по хрому, расширяющие область активного растворения и затрудняющие пассивацию сплава в потенциодинамическом режиме.

3. При аналогичном отжиге промышленных сплавов, содержащих 27–60 мас. % Cr и 2–5% Al, происходит распад твердого раствора на α' - и α -фазы, повышающий их твердость, износостой-

кость и коррозионную стойкость в жидких агрессивных средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kubashewsky M., Chart T. // J. Inst. Met. 1965. V. 93. № 10. P. 329.
2. Hisashi Kuwano // Trans. Jap. Inst. Metals. 1985. V. 26. № 7. P. 473; 482.
3. Hisashi Kuwano // Trans. Jap. Inst. Metals. 1985. V. 26. № 10. P. 721; 730.
4. Кан Р.У. Физическое металловедение. Т. 2. М.: Металлургия, 1987. 624 с.
5. Добровольский В.Д., Грицишина Л.Н., Синельниченко А.К. // Металлофизика. 1989. Т. 11. № 6. С. 97.
6. Грицишина Л.Н., Вязовикина Н.В., Минаков В.Н. и др. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 1. С. 96.
7. Вязовикина Н.В. // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 4. С. 484; 1992. Т. 28. № 6. С. 917.
8. Колотыркин Я.М., Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Плотников В.С. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 7. С. 885.
9. Лазоренко-Маневич Р.М., Флорианович Г.М. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1990. Т. 16. С. 3.
10. Florianovich G.M., Lasorenko-Manevich R.M. // Electrochim. Acta. 1996. V. 42. № 5. P. 879.
11. Курапов Ю.А., Рудык Н.Д., Данько С.В. и др. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 3. С. 608.
12. Вязовикина Н.В., Жаленко Н.А., Курапов Ю.А. и др. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 911.
13. Вязовикина Н.В., Данько С.В., Коржова Н.П. и др. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 1. С. 31.
14. Данько С.В. // Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Киев: ИПМ АН Украины, 1991. 22 с.
15. Вязовикина Н.В. // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 4. С. 372.