Чиркін Антон Дмитрович, тимчасово не працює: &laquo;Процеси термічної деградації високотемпературних металевих матеріалів&raquo; (02.00.04 - фізична хімія). Спецрада Д 26.001.03 у Київському національному уні&shy;верситеті імені Тараса Шевченка МОН України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти та науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти та науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

ЧИРКІН АНТОН ДМИТРОВИЧ

УДК 544.032.034; 536.33; 53.044; 624.452.3

ДИСЕРТАЦІЯ

ПРОЦЕСИ ТЕРМІЧНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ

МЕТАЛЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

02.00.04 – Фізична хімія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,

результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Чиркін А.Д.

Науковий консультант доктор хімічних наук, професор

Казіміров Володимир Петрович

Київ — 2019 рік

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ...........................................................................................................2

CПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ................7

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ..................................17

ВСТУП ................................................................................................................19

РОЗДІЛ 1 ТЕРМІЧНА ДЕГРАДАЦІЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ

МАТЕРІАЛІВ: ВІД ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ СПОСТЕРЕЖЕНЬ ДО

ПРОГНОЗУВАННЯ ...........................................................................................31

1.1 Високотемпературне окиснення металів і сплавів ..................................32

1.1.1 Термодинаміка окиснення металів ........................................................32

1.1.2 Кінетика росту оксидних плівок............................................................35

1.1.3 Окиснення металевих сплавів: класичні теорії внутрішнього і

селективного окиснення..................................................................................39

1.1.4 Високотемпературне окиснення сплавів систем Ni–Al, Fe–Al, Ni–Cr,

Fe–Cr, Ni–Cr–Al, Fe–Cr–Al .............................................................................43

1.2 Процеси термічної деградації високотемпературних матеріалів............50

1.2.1 Хімічна деградація і ресурс тонкостінних деталей...............................50

1.2.2 Мікроструктурні зміни в високотемпературних сплавах під впливом

окиснення.........................................................................................................55

1.2.3 Термічна деградація високотемпературних покриттів.........................64

1.3 Математичні методи опису процесів термічної деградації

високотемпературних матеріалів....................................................................69

1.3.1 Метод скінчених елементів у застосуванні до опису

високотемпературної корозії ..........................................................................69

1.3.2 Метод CALPHAD у застосуванні до опису термодинамічних

властивостей високотемпературних матеріалів.............................................72

1.3.3 Моделювання процесів збіднення й взаємної дифузії у

високотемпературних матеріалах за допомогою методу CALPHAD та

комерційних програмних пакетів ...................................................................76

Висновки до розділу........................................................................................81

РОЗДІЛ 2 ДЕГРАДАЦІЯ НІКЕЛЕВИХ ЖАРОТРИВКИХ СПЛАВІВ ПРИ

ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ..........................................................................85

2.1 Критичне збіднення алюмінію і поступова хімічна деградація

нікелевого сплаву HR-214 при 1100÷1200°С.................................................86

15

2.2 Вплив термічного циклювання на захисні властивості окалини Al2O3 на

поверхні тонкого зразку сплаву HR-214 ......................................................101

2.3 Внутрішнє окиснення алюмінію та термічна деградація нікелевого

сплаву 602 СА у температурному інтервалі 1100÷1200°С..........................111

2.4 Підвищення корозійної стійкості нікелевого сплаву 602 СА при

1100÷1200°С шляхом попереднього окиснення при нижчих температурах

........................................................................................................................129

Висновки до розділу......................................................................................150

РОЗДІЛ 3 ХІМІЧНИЙ РЕСУРС ТОНКОСТІННИХ КОМПОНЕНТІВ В

УМОВАХ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ ...........................152

3.1 Моделювання хімічного ресурсу тонкостінних деталей з матеріалів на

основі ГЦК-ґратки .........................................................................................153

3.2 Хімічних ресурс металевої піни на основі сплаву 625 ..........................162

3.3 Прогнозування хімічного ресурсу тонкостінних деталей на основі

сплаву 230 системи Ni–Cr–W .......................................................................170

Висновки до розділу......................................................................................184

РОЗДІЛ 4 ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ЖАРОТРИВКИХ МЕТАЛЕВИХ

МАТЕРІАЛАХ У ПРОЦЕСІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ

...........................................................................................................................187

4.1 Фазові перетворення у сплаві 625 на основі системи Ni–Cr–Nb під

впливом високотемпературного окиснення.................................................188

4.2 Фазові перетворення у кобальтовому сплаві Haynes 25 під впливом

високотемпературного окиснення при 650÷800ºС ......................................211

4.3 Приповерхнева сегрегація фази Лавеса у феритній сталі Crofer 22 H під

час високотемпературного окиснення..........................................................219

4.4 Процеси розчинення карбідів хрому під час окиснення нікелевого

жароміцного сплаву ......................................................................................224

4.5 Розчинення карбідів типу η-M6C в процесі окиснення нікелевих

жароміцних сплавів .......................................................................................246

Висновки до розділу......................................................................................258

РОЗДІЛ 5 МІКРОСТРУКТУРНА ДЕГРАДАЦІЯ

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ СИСТЕМ «ПОКРИТТЯ–СУБСТРАТ».........261

5.1 Карбіди в мікроструктурі дифузійних алюмінідних покриттів на

нікелевих жароміцних сплавах: джерело вуглецю......................................262

5.2 Моделювання процесів взаємної дифузії в системах «MCrAlY–

субстрат» та прогнозування хімічного ресурсу покриттів..........................274

16

5.3 Моделювання процесів взаємної дифузії у дифузійній парі CMSX-10-Ni

........................................................................................................................286

5.4 Процеси взаємної дифузії між нікелем та феритними сталями у

контактах паливної комірки..........................................................................299

Висновки до розділу:.....................................................................................311

ВИСНОВКИ......................................................................................................314

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .........................................................319

ДОДАТКИ.........................................................................................................365

Додаток А Хімічний склад досліджуваних матеріалів................................365

Додаток Б Методика експерименту і моделювання ....................................368

Додаток В Список опублікованих праць здобувача ....................................380

ВИСНОВКИ

Розробленокількіснімоделіописудинамічнихфазовихперетвореньна

тлідифузійнихпроцесівубагатофазнихбагатокомпонентнихсистемах

високотемпературнихметалевихматеріалівпідчастермічноїдеградації

Розробленопрограмнезабезпеченнявякеінтегрованіінструменти

розрахункуфазовихрівновагнаосновіметодуйрозрахункові

алгоритмиобчисленнядвохбазовихдифузійнихмоделейдисперсійноїмоделі

імоделігомогенізаціїНаприкладірізноманітнихфазовихперетвореньу

високотемпературнихсплавахіпокриттяхпоказаноширокіможливості

застосуваннякомерційнихінструментів

дляописудинамікимікроструктурнихзмінвцихматеріалахвумовах

близькихдоексплуатаціїірозробкинапідставітакихрозрахунків

прогностичнихмоделейобчисленняресурсудеталей

Експериментальнодослідженомікроструктуруіхімічнийсклад

оксиднихокалиннадеякихкомерційнихсплавахсистеми––Показано

щоувипадкуЖМСхімічнадеградаціязахисноїокалиниіматеріалу

відбуваєтьсяпоступовоПовичерпаннюутонкомуммзразку

розпочинаєтьсянаступнавідносноповільнастадіяокиснення

безпосередньопідокалиноюнавідмінувідсплавівнаосновісистеми––

дляякихвичерпаннявідповідаєвичерпаннюхімічногоресурсуЗ

іншогобокупервиннаокалинастаєприроднімбар’єромщостримує

реактивневипаровуванняхромузповерхніокалиниякаутворюється

підокалиноюпіслянастанняПротезахиснівластивості

окалининаповерхнітонкихзразківзначнопогіршуютьсяврежимі

термічногоциклюваннявпроцесіякогонекомпенсованінапруженняна

розтягрозриваютьокалинуутворюючивертикальнітріщиникрізьякі

відбуваєтьсятранспортоксидівіназовні

Експериментальноірозрахунковопоказанощовнутрішнєокиснення

вЖМССАсприяєвисхіднійдифузіїхромуубікповерхіітакимчином



підтримуєселективнеутвореннязовнішньоїзахисноїокалиниякає

характерноюдляцьогоматеріалуутемпературномуінтервалі÷ºС

РозробленометодтермічноїобробкисплавуСАякастимулюєутворення

зовнішньоїокалинищонадаєсплавунабагатовисокішийзахиствід

окисненняйкорозіїЕкспериментальнопоказанощосплавСАутворює

зовнішнюокалинуприºСяказалишаєтьсятермічностабільноюпри

÷ºСзаумовидостатньої÷нмтовщинишаруоксиду

отриманогонастадіїпопередньогоокисненняпринизькійтемпературі

Показанощотермічнастабільністьотриманоїокалиниєдовготривалою

Розробленоматематичнумодельрозрахункухімічногоресурсу

тонкостінноїдеталідляматеріалівнаосновінікелевихсплавівГЦКрешітка

шляхомпоєднаннядифузійноїмоделізбідненняУіттлазмоделлю

матеріальногобалансудляферитнихсталейПоказанощоувипадку

характерноїдляферитівшвидкоїдифузіїабоотриманийвираз

спрощуєтьсядоформулиматеріальногобалансуОтриманамодельзвисокою

точністюпрогнозуєхімічнийресурстонкостіннихдеталейжерстьдріт

сферичнічастиниметалевоїпіниіверифікуєтьсянапідставіяквласних

експериментальнихтакілітературнихданихМодельуспішнозастосовано

дляоцінкихімічногоресурсуметалевоїпінинаосновісплаву

Прогнозованазалежністьхімічногоресурсупінивідтемпературиі

гранулярностіматеріалудобреузгоджуєтьсяякзекспериментальними

данимитакізрезультатамичисельнихрозрахунківв

Систематичнодослідженопроцесхімічноїдеградаціїтонкостінних

деталейнаосновіЖМСвумовахтермічногоциклюванняі

експериментальновстановленозалежністьхімічногоресурсувідтовщини

зразкавтемпературномуінтервалі÷ºСНаосновімоделісколювання

окалинрозробленомоделькінетикиокисненнясплавувумовах

циклюванняякадобревідтворюєекспериментальнікінетичнікривіШляхом

інтегруваннярозробленоїкінетичноїмоделівмодельматеріальногобалансу

отриманоновийінструментдляпрогнозуванняхімічногоресурсу



високотемпературнихсплавівіпобудовиуніверсальнихдеградаційнихмап—

залежностівтратитовщиниробочоїстінкиматеріалувідчасу

Експериментальноописаноявищезбагаченняпідокалиною

третьогоелементувсистемі––відповідноу

сплавахпідчасокисненняякесупроводжується

утвореннямшарувідповіднихінтерметалідівбезпосередньопідокалиноюувідповідностідосплавуШляхомтермодинамічних

ідифузійнихрозрахунківпоказанощоосновноюрушійноюсилоюцього

фазовогоперетворенняєвисхіднадифузіяабовконцентраційному

градієнтіубікповерхнісплавуВисхіднудифузіюспричиняєспецифічна

термодинамічнавзаємодіяміжкомпонентамисплавівтвердихрозчиніві

якахарактеризуєтьсясильниминегативнимивідхиленнямивід

ідеальностівнаслідокутвореннясполукінтерметалідівзелементівматриці

ітретьогоелементуЗменшенняконцентраціїпід

окалиноювпроцесіокисненняпризводитьдозниженняхімічногопотенціалу

івисхідноїдифузіїтретьогоелементущоспричиняєзрештоюфазове

перетворення

Встановленощовирішальнурольвпроцесахрозчиненнякарбідівусіх

типівМСМСМСувисокотемпературнихсплавахпідчасокиснення

відіграєдифузіявуглецювнаслідоклокальноїзмінихімічногоскладуу

приповерхневійзонібезпосередньопідоксидноюокалиноюЗадопомогою

термодинамічнихрозрахунківпоказанощозонарозчиненнякарбідівЗРК

маєутворюватисянавітьпризменшенніконцентраціїнамаснаграниці

окалина–сплавТакогонезначногозбідненняхромузазвичайзамалодля

виведеннясплавуздвофазноїобластікарбідматрицяТакимчиномЗРК

утворюєтьсявнаслідокзворотноїдифузіївуглецювглибсплавуівідповідного

збідненнявуглецюуприповерхневомушаріматеріалуЛокальнезбіднення

єпроміжноюстадієюпроцесіврозчиненнякарбідівпідчасокиснення

Задопомогоютермодинамічнихідифузійнихрозрахунківвстановлено

звязокміжкінетикоюзбідненняусплавідинамікоюутворенняЗРКі



впливомлегуючихелементів——натермодинамічну

стабільністьПоказанощоусплавіСАякийутворюєзовнішнюокалину

ЗРКкарбідуутворюєтьсянезважаючинавідсутністьзбіднення

Аналогічнимчиномусплавахімаємісцерозчиненнякарбіду

Схочацейкарбідмайженеміститьхромуінеповиненбути

чутливимдолокальногозменшенняконцентраціїТермодинамічні

розрахункипоказуютьщолегуючіелементи—усплавіСАусплаві

усплаві—маютьвеликийвпливнахімічнийпотенціалусплаві

Такимчиномлокальніконцентраційнізмінилегуючихелементіввнаслідок

наприкладвисхідноїдифузіїабовнутрішньогоокисненнязбільшують

рушійнусилузворотноїдифузіївуглецюірозчиненнякарбідіввтаких

системах

Експериментальновстановленощовалюмініднихпокриттяхна

монокристалічномуЖМСвпроцесіалітуваннязонівзаємної

дифузіїнакопичуєтьсявуглецьіутворюютьсякарбідищозагаломвважається

нетиповимдляматеріалівцьогокласучерезнизькийвміствуглецюу

монокристалахЗадопомогоюівстановленощовуглець

взонівзаємноїдифузіїпоходитьзсамогоматеріалуієзв’язанимуформі

карбідівтипуМСМСТермодинамічнірозрахункипоказалищовпроцесі

збільшенняконцентраціїуприповерхневомушарівнаслідокалітування

стрімкознижуєтьсяхімічнийпотенціалвуглецющопризводитьдойого

міграціїзсерединизразкаіутвореннякарбідівупокриттіДругоюдисперсною

фазоювзонівзаємноїдифузіїідентифікованофазутипуАВ

Призастосованідифузійноїмоделігомогенізаціїдоописупроцесів

взаємноїдифузіївнизцісистемсубстратпокриттяатакождифузійноїпари

нікель–ЖМСотриманодобрувідповідністьрозрахунків

експериментальнимрезультатамВсистемахпокриття–ЖМС

моделькоректнопередбачаєположенняіширинузонрозчиненняфази

утвореннявторинноїувипадкупокриттівнаосновііглибину

проникненнявсубстратвториннихфазтипуувипадкувисоколегованих



тугоплавкимиелементамимонокристалічнихЖМСОкрімформи

концентраційнихпрофіліввзонівзаємноїдифузіїмодельтакожкількісно

описуєтакепрактичноважливеявищеякутворенняпорКіркендалавзоні

взаємноїдифузіїРозробленамодельєуніверсальноюіможезастосовуватися

дляописуфазовихперетвореньурізноманітнихсистемахсталіЖМС

кобальтовісплавийпокриттяінтерметалідизаумовинаявностівідповідних

термодинамічнихікінетичнихданих