

УДК 536.424.1+669.018.44

СРАВНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ Х30Н60М9 И Х23Н65М13 В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ 500—625 °С ПО ДАННЫМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

©2024 г. Д.Л. Михайлов, В.А. Ермишкин, Н.А. Минина

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail:vermishkin@imet.ac.ru**Поступила в редакцию 11 июля 2023 г.**После доработки 22 декабря 2023 г. принята к публикации 12 января 2024 г.*

Предлагается способ качественной оценки термической устойчивости структурного состояния однофазных никелевых сплавов Х30Н60М9 и Х23Н65М13 с использованием расчетной формулы изменения энтропии. Экспериментальные данные для расчета определены по термограмме дифференциального термического анализа (ДТА). Итоговые результаты оценки привели к заключению, что в температурном интервале 500—625 °С термическая устойчивость структуры сплава Х30Н60М9 лучше, чем у сплава Х23Н65М13. Результат подтвержден экспериментальными данными: установлено, что при идентичности теплового воздействия на сплавы их отклик на приложенную температуру различен, что подтверждается сведениями о тепловых эффектах для образцов сплавов в температурном интервале 500—625 °С.

Ключевые слова: никелевые сплавы Х30Н60М9 и Х23Н65М13; однофазное структурное состояние; энтальпия; энтропия; термическая стабильность структуры.

При повышенных температурах и постоянном давлении при анализе закономерностей изменения свойств металлических материалов, в том числе и жаропрочных сплавов, в качестве движущей силы термоактивируемых процессов рассматривается термодинамический потенциал Гиббса, или свободная энергия. При этом в качестве критерия термической стабильности структуры используется энтропия процесса структурной эволюции при термическом воздействии на исследуемый материал.

В нашей работе исследования термической устойчивости структур сплавов Х30Н60М9, Х23Н65М13 выполнены по данным для их основных термодинамических характеристик.

Для получения исходных данных по кинетике структурной эволюции материала использован дериватограф TGA/SDTA851e — прибор фирмы Mettler Toledo со следующими характеристиками: рабочий диапазон температур термоанализатора от 20 до 1600 °С; скорость нагрева от 0,01 до 100 °С/мин; встроенные ультрамикровесы имеют предел

взвешивания 1 г с дискретностью 1 или 0,1 мкг; разрешение сигнала дифференциального термического анализа (ДТА) составляет 0,005 °С; точность в оценке высокой температуры $\pm 0,25$ °С; сходимость $\pm 0,15$ °С; среднеквадратическое отклонение (RMS) 0,01 °С.

Для анализа полученных данных выведена формула, с помощью которой проведена расчетная оценка энтропии по данным ДТА в температурном интервале 500—625 °С. Предлагаемый расчетный способ оценки стабильности формирующихся структур на поверхности исследуемых образцов по значениям изменения энтропии процессов структурной эволюции подтвержден опытными результатами термического анализа: различие полученных тепловых эффектов, отнесенных к единице массы образцов в рассматриваемом температурном интервале.

Материалы и экспериментальные методы. Исследовались образцы жаропрочных коррозионно-стойких никелевых композиций: сплавов Х30Н60М9 [1], Х23Н65М13 [2]. Структуры этих сплавов зафиксированы в однофазном состоянии закалкой. Закалоч-

Элементный состав, мас. %, сплавов 1 — Х30Н60М9 (ВИАМ) и 2 — Х23Н65М13 (Электросталь)

Сплав	Ni	Cr	Mo	Al	Fe	Mn	C	La	Nb	Si	S	P
1	Осн.	29,6	8,75	0,21	0,01	0,003	0,006	0,002	0,00	0,018	0,0025	0,0074
2	Осн.	23,21	12,78	0,11	0,47	0,03	0,005	0,00	0,03	0,06	0,003	0,004

ные мероприятия проведены с температуры нагрева соответственно 1107 и 1135 °С охлаждением в воду ($t_{\text{воды}} = 23$ °С). Данные о химическом составе образцов указанных сплавов приведены в табл. 1 (изготовители ФГУП ВИАМ, г. Москва и АО МЗ Электросталь, г. Электросталь, марка ХН62М).

Образцы нагревали по следующему режиму: скорость нагрева 1,0 °С/мин в среде инертного газа (аргон высокой чистоты), температуру изменяли в интервале 400—850 °С. В процессе испытания образцов исследуемых сплавов записаны: интегральная кривая изменения их масс и дифференциальная кривая тепловых эффектов [3]. Анализ кривых позволил получить сравнительные оценки термической устойчивости указанных сплавов, выявить температурные интервалы структурных превращений, их скорости и в итоге провести сравнительный анализ тепловых эффектов, отражающих структурную эволюцию образцов.

Энтропию данного процесса, проводимого в изобарических условиях, рассчитывали по формуле из работ [4, 5]. Согласно первому началу термодинамики теплота δQ , сообщенная образцам, расходуется на изменение внутренней энергии ΔU сплава и работу против внешних сил $\Delta(pV)$. В нашем случае давление в системе постоянное и выполняется только работа расширения, соответственно $\delta Q = \Delta U + p\Delta V$. Данная тепловая энергия при $p = \text{const}$ определяет величину изменения энтальпии ΔH как теплового эффекта изобарно-изотермического процесса, одной частью которого является свободная энергия Гиббса ΔG , а другой — энтропийный член $T\Delta S$. Полный дифференциал подводимой к системе тепловой энергии имеет вид:

$$dQ = dU + pdV, \quad (1)$$

где dU — дифференциал внутренней энергии сплава; dV — дифференциал объема; p — давление окружающей среды, в изобарическом процессе $dp = 0$.

Математическая форма изменения энтропии для процесса нагрева материала, не испытывающего фазовое превращение, имеет вид:

$$\Delta S = C(\Delta m + m_{\text{обр}})\ln(T_2/T_1), \quad (2)$$

где C — теплоемкость материала образца ($C = C_v = C_t$), принята для твердого тела постоянной в температурном интервале перехода из состояния 1 в состояние 2 с температурой перехода T_1 ; T_2 — температура образца с учетом его теплового эффекта; Δm — увеличение массы образца (привес). Формула (2) получена интегрированием дифференциала энтропии при нагреве.

Учитывая малую величину произведения $C\Delta m$, формулу (2) можно привести к виду:

$$\Delta S = Cm_{\text{обр}}\ln(T_2/T_1). \quad (3)$$

Экспериментальные и расчетные данные. Из анализа экспериментальных кривых ДТА образцов получены необходимые данные для расчетов изменения энтропии процесса структурной эволюции при нагреве сплавов с использованием формулы (3). Эти данные приведены в табл. 2 и 3. Расчетные значения изменения энтропии сплавов приведены в табл. 4, 5 наряду с данными для расчета коэффициентов корреляции показателей $\Delta S_i - q_i$.

Отметим, что энергетический эффект для микросостояний структур указанных сплавов в предложенных условиях нагрева в общем случае можно качественно оценивать через тепловой эффект $-q$. В результате нагрева для рассматриваемых сплавов (см. табл. 2, 3) для энтальпий справедливо неравенство $\Delta H > 0$, а для тепловых эффектов — $q < 0$, т.е. теплота поглощается образцами. Так как рассматривается одно и то же количество тепловой энергии, будет справедливо равенство:

$$\Delta H = -q. \quad (4)$$

Таблица 2

Экспериментальные данные для образца 1 (сплав Х30Н60М9) массой $m_1 = 156,431$ мг

Показатель	Температурный интервал перехода, °C						
	450,15— 499,93	450,15— 550,09	450,15— 575,01	450,15— 595,03	450,15— 615,03	450,15— 620,19	450,15— 624,92
Тепловое состояние Δ_1 , °C	–0,03	–0,18	–0,27	–0,36	–0,51	–0,55	–0,61
Энтальпия ΔH_1 , с _с	11,64	57,37	65,34	128,01	360,53	402,09	507,17
q_1 , с _с /мг	–0,07	–0,37	–0,42	–0,82	–2,31	–2,58	–3,24

Примечание: Δ_1 — тепловое состояние как разность температур образца 1 и печи; ΔH_1 — энтальпия образца, определенная как площадь под графиком ДТА, с_с; q_1 — тепловой эффект для образца 1, $q_1 = -\Delta H_1/m_1$.

Таблица 3

Экспериментальные данные для образца 2 (сплав Х23Н65М13) массой $m_2 = 111,180$ мг

Показатель	Температурный интервал перехода, °C						
	450,07— 500,13	450,07— 550,19	450,07— 575,10	450,07— 595,07	450,07— 615,43	450,07— 620,09	450,07— 624,96
Тепловое состояние Δ_2 , °C	–0,15	–0,39	–0,49	–0,63	–0,8	–0,84	–0,87
Энтальпия ΔH_2 , с _с	1,37	52,94	–0,78	119,86	363,41	391,82	376
q_2 , с _с /мг	–0,01	–0,48	0,01	–1,08	–3,24	–3,52	–3,38

Примечание. Δ_2 , ΔH_2 , q_2 — то же, что в примечании к табл. 2, для образца 2.

Таблица 4

Данные для расчета коэффициента корреляции показателей q_1 — ΔS_1 структуры сплава Х30Н60М9

Показатель	Температурный интервал перехода, °C						
	450,15— 499,93	450,15— 550,09	450,15— 575,01	450,15— 595,03	450,15— 615,03	450,15— 620,19	450,15— 624,92
$\Delta S_{1i} \cdot 10^{-3}$, Дж/°C	–0,05	–0,15	–0,18	–0,21	–0,26	–0,27	–0,29
q_{1i} , с _с /мг	–0,07	–0,37	–0,42	–0,82	–2,30	–2,57	–3,24

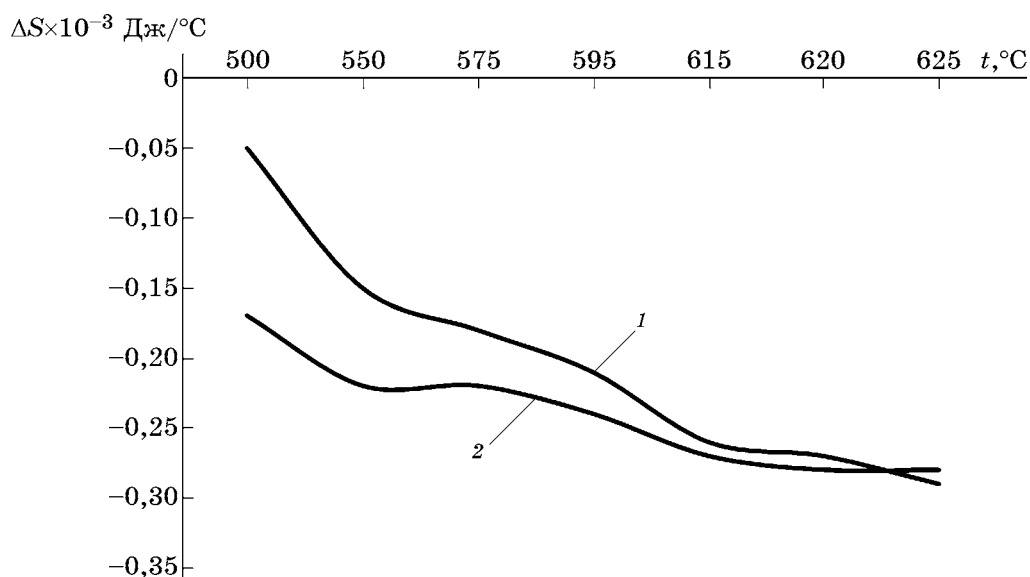
Примечание. Коэффициент корреляции, рассчитанный в программе Excel, установил высокую связь между изменениями энтропии и тепловыми эффектами для структуры сплава 1 (Х30Н60М9) в температурном интервале 450—625 °C: $r_1(q_1, \Delta S_1) = 0,87$. Принятая в расчетах теплоемкость для сплава Х30Н60М9 $C_1 = 530$ Дж/(кг·°C).

Таблица 5

Данные для расчета коэффициента корреляции показателей q_2 — ΔS_2 структуры сплава Х23Н65М13

Показатель	Температурный интервал перехода, °C						
	450,07— 500,13	450,07— 550,19	450,07— 575,10	450,07— 595,07	450,07— 615,43	450,07— 620,09	450,07— 624,96
$\Delta S_{2i} \cdot 10^{-3}$, Дж/°C	–0,17	–0,22	–0,22	–0,24	–0,27	–0,28	–0,28
q_{2i} , с _с /мг	–0,01	–0,48	0,01	–1,08	–3,27	–3,52	–3,38

Примечание. Коэффициент корреляции для структуры сплава Х23Н65М13 в температурном интервале 500—625 °C составил $r_2(q_2, \Delta S_2) = 0,91$. Принятая в расчетах теплоемкость для сплава Х23Н65М13 $C_2 = 500$ Дж/(кг·°C).



Фиг. 1. Изменение энтропии в температурном интервале 500—625 °С (расчет по формуле (3)): 1 — сплав Х30Н60М9; 2 — сплав Х23Н65М13

По данным табл. 2 и 3 с использованием формулы (3) определены значения изменения энтропии образцов в температурном интервале 500—625 °С (см. табл. 4, 5). Графически зависимости представлены на фиг. 1.

Обсуждение результатов. Проведенные термические испытания и выполненные расчеты показали следующее. Термическая устойчивость образцов сплавов Х30Н60М9 и Х23Н65М13 различна, это подтверждается экспериментальными результатами ДТА. Установлено различие в количествах поглощенной теплоты, отнесенной к единице массы, при идентичности теплового воздействия. Кроме того, расчетным способом с использованием формулы (3) для структуры образца сплава Х30Н60М9 в температурном интервале 500—625 °С выявлены пониженные значения изменения энтропии.

Согласно уравнению Гиббса ($\Delta H = \Delta G + T\Delta S$) для установившегося процесса $\Delta G = 0$ и $\Delta H = T\Delta S$. Тогда с учетом формулы (4) $-q = T\Delta S$. Допуская полиморфное превращение структуры сплава и исключая в уравнении (1) член $p\Delta V$, получим, что изменение объема системы невелико по сравнению с тепловыми изменениями [6, 7]. Для рассматриваемого случая можно отметить, что меньший тепловой эффект для сплава Х30Н60М9 подтверждает меньшее изменение его энтропии, что позволяет судить об оптимальном структурном состоянии данного сплава в обозначенном температурном интервале. Наглядно этот факт подтверждается различием

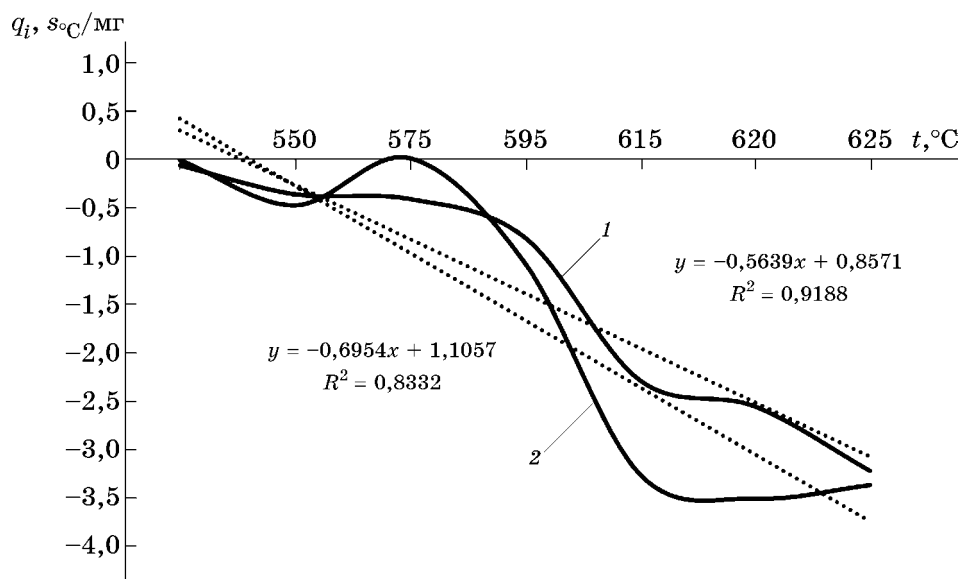
полученных площадей на графиках фиг. 1 для сплавов 1 и 2. Для сплава 1 (Х30Н60М9) площадь меньше.

Расчетные результаты подтверждены также экспериментальными данными. С помощью дериватографа определены тепловые эффекты, отнесенные к единице массы (фиг. 2). Для сплава 1 (Х30Н60М9) площадь и в данном случае меньше.

Таким образом, на основе данных, полученных для одинаковых условий испытаний образцов, можно заключить, что чем больше величина поглощенной их структурой энергии, тем существенней изменение энтропии.

Изменения энтропии в данной работе оцениваются через использование количества теплоты, переданной системе. Энтропия для термодинамических процессов — это интегральная мера (случайного) перераспределения тепловой энергии внутри структуры материальной системы по уровню абсолютной температуры. В работе [8] для вычисления этой меры теплового «беспорядка» системы используется формула: $dS = dQ_{\text{системы}}/T = mC_{\text{системы}}dT/T$, Дж/К. В нашем случае данная мера меньше для структуры сплава Х30Н60М9. Авторы статьи использовали расчетную формулу (2) и подтвердили формулу из работы [8]. Формула (2) как более универсальная дает возможность учитывать и структурные превращения.

Структура того сплава, которому передано большее количество теплоты, при идентичности теплового воздействия является



Фиг. 2. Изменение теплового эффекта q_i в температурном интервале 500—625 °С по экспериментальным данным (см. табл. 2, 3): 1 — сплав X30H60M9; 2 — сплав X23H65M13

более энтропийной. Для расчета показателя ΔS были использованы данные ДТА.

Экспериментально полученные данные подтверждают расчетные: меньшее количество поглощенной теплоты (см. фиг. 2) свидетельствует о меньшем изменении энтропии (см. фиг. 1). В соответствии с уравнением Гиббса ($\Delta H = \Delta G + T\Delta S$) установлена меньшая свободная энергия ΔG для структурных превращений в сплаве X30H60M9 в температурном интервале 500—625 °С.

По поводу формулы (3) необходимо отметить, что она является рабочей и соответственно может быть использована для оценки структурного состояния однофазных никелевых жаропрочных коррозионно-стойких сплавов, не являющихся многокомпонентными. При термическом анализе металлических материалов на термограммах зачастую отсутствует пик теплового эффекта, характеризующий наличие структурного превращения, поэтому довольно затруднительно определить превращение, пользуясь стандартным подходом к оценке. Поэтому в настоящей работе для оценки термической устойчивости сплавов предложено использовать формулу, описывающую тепловое состояние образца (разность температур печи и образца). Установлено и подтверждено, что данный наглядный способ значительно упрощает процедуру сравнительной оценки материалов на термическую устойчивость.

Отметим, что в случае многокомпонентных сплавов их термическая устойчивость может характеризоваться высокой энтропией структурного состояния.

Выводы. 1. В результате выполнения работы установлена корреляция таких показателей, как тепловой эффект образца и изменение энтропии его материала ($q - \Delta S$), с коэффициентом не менее 0,85, что подтверждает высокую связь этих показателей состояния.

2. Получено, что материал сплава X30H60M9 обладает более оптимальным структурным состоянием, чем материал сплава X23H65M13 в температурном интервале 500—625 °С (это подтверждается меньшим значением изменения энтропии, меньшим показателем свободной энергии). Соответственно сделан вывод, что структура сплава X30H60M9 термически более устойчива в рассматриваемом температурном диапазоне.

3. Для оценки изменения структурного состояния металлического материала предложена формула: $\Delta S = Cm_{\text{обр}} \ln(T_2/T_1)$. Результаты для сплавов X30H60M9 X23H65M13 получены для условий идентичности теплового воздействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. РФ №2613805. МПК С22С 30/00. 19/05. Коррозионно-стойкий сплав на основе никеля / Михайлов Д.Л. Заявлено 17.02.2016 ; опубл. 21.03.2017.

2. Харин, П.А. Эксплуатационные и технологические свойства сплава ХН62М / П.А. Харин, Н.Г. Зинченко [и др.] // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2019. №34. С.48—58.
3. Альмяшев, В.И. Комплексный термический анализ : учеб. пособ. / В.И. Альмяшев [и др.] ; под ред. В.В. Гусарова. — СПб. : Изд-во “Лема”, 2017. 193 с.
4. Апанович, З.В. Энергетика химических процессов : лекция по курсу «Общая химия» для студентов инженерно-технологического факультета / З.В. Апанович. — Гродно : ГГАУ, 2016. 25 с.
5. Степановских, Е.И. Расчет изменений энтропии в системах без химического превращения : учеб. пособ. / Е.И. Степановских, Л.А. Брусницына. — Екатеринбург : Изд. УГТУ—УПИ, 2008. 43 с.
6. Пимнева, Л.А. Кинетика химических реакций. Химическое равновесие : методич. указания к лаб. занятиям по дисциплине «Химия» / Л.А. Пимнева, К.А. Ботвиньева. — Тюмень : Изд. ТИУ, 2019. 38 с.
7. Попов, А.А. Фазовые и структурные превращения в металлических сплавах : учеб. пособ. / А.А. Попов, М.А. Жилякова, М.А. Зорина. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. 316 с.
8. Milivoje M. Kostic. The elusive nature of entropy and its physical meaning / Milivoje M. Kostic // J. Entropy. 2014. V.16. P.953—967. DOI : 10.3390/e16020953.