

Н.В. Зайцева, Л.В. Зайцева, О.А. ШматкоИнститут металлофизики им.Г.В.Курдюмова НАН Украины,
Киев, б-р Вернадского, 36**ОКАЛИНОСТОЙКОСТЬ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ NI-CR- MO-W**

В работе исследовано влияние замены молибденом некоторого количества дефицитного вольфрама в шести жаропрочных и жаростойких сплавах на никель - хромовой основе, содержащих до 10% вольфрама, на их жаростойкость. В сплавах 1НВ и 2НВ хром и молибден отсутствуют, а в сплавы 3НВ - 6НВ введено практически постоянное количество хрома (18,1-19,2%) и железа (6,0-6,8%), Содержание молибдена и вольфрама изменяли в пределах 1,1-7,3% и 4,1-1,3%, соответственно. Кинетика окисления данных сплавов изучена в интервале 1223-1473 К в течение 3-6 ч.

Показано, что среди сплавов никель-хром-молибден-вольфрам (1НВ-6НВ) наиболее высокой окалиностойкостью обладает сплав 5НВ. Для окалиностойких сплавов никеля, содержащих около 20% хрома, оптимальным является содержание около 6% молибдена и 2.5% вольфрама.

У роботі досліджено вплив заміни молібденом деякої кількості дефіцитного вольфраму в шести жароміцних і жаростійких сплавах на нікель - хромовій основі, що містять до 10% вольфраму, на їх жаростійкість. У сплавах 1НВ і 2НВ хром і молібден відсутній, а в сплави 3НВ - 6НВ введено практично постійна кількість хрому (18,1-19,2%) і заліза (6,0-6,8%), Вміст молібдену і вольфраму змінювали в межах 1,1-7,3% і 4,1-1,3%, відповідно. Кінетика окислення даних сплавів вивчена у інтервалі 1223-1473 К впродовж 3-6 годин.

Показано, що серед сплавів нікель-хром-молібден-вольфрам (1НВ-6НВ) найбільш високою окалиностійкістю володіє сплав 5НВ. Для окалиностійких сплавів нікелю, що містять близько 20% хрому, оптимальним є вміст близько 6% молібдену і 2.5% вольфраму.

The paper presents the research on the heat-resistance of six heat-proof Ni-Cr-based alloys containing up to 10% tungsten. Some scarce tungsten in these alloys was replaced by molybdenum. In the 1НВ and 2НВ alloys there is no chrome and molybdenum, and practically constant amount of chrome (18,1-19,2%) and iron (6,0-6,8%), enter the 3НВ - 6НВ alloys. The molybdenum and tungsten content varied within 1,1-7,3% and 4,1-1,3%, respectively. Oxidation kinetics of the alloys was studied in the temperature interval of 1223-1473 K for 3-6 hours.

It was demonstrated that among nickel-chrome-molybdenum-tungsten alloys (1НВ-6НВ) the 5НВ one has the highest oxidation resistance. For nonscaling nickel alloys containing about 20% of chrome, the content of 6% molybdenum and 2.5% tungsten is optimal.

Ключевые слова: сплав, жаростойкость, окалиностойкость, легирование, кинетика окисления.

Ряд широко распространенных жаропрочных и жаростойких сплавов на никель - хромовой основе содержат до 10% вольфрама [1]. В настоящей работе исследовано влияние замены молибденом некоторого количества дефицитного

вольфрама в подобных сплавах на их жаростойкость. Составы исследованных сплавов 1НВ - 6НВ приведены в табл.1. В сплавах 1НВ и 2НВ хром и молибден отсутствуют, а в сплавы 3НВ - 6 НВ введено практически постоянное количество хрома (18,1-19,2%) и железа (6,0-6,8%), Содержание молибдена и вольфрама изменяли в пределах 1,1-7,3% и 4,1-1,3%, соответственно. Кинетика окисления данных сплавов изучена в интервале 1223-1473 К в течение 3-6 ч.

Таблица 1

Составы исследованных сплавов

№ сплава	Содержание элементов, % мас. (ат.)				
	Ni	Mo	Cr	W	Fe
1 НВ	основа	--	--	35 (14,67)	--
2 НВ	--	--	--	26,9 (10,48)	5,3 (6,8)
3 НВ	--	1,6 (1,0)	14,9(17,95)	11,3 (3,84)	5,0 (5,6)
4 НВ	--	4,0 (2,6)	15,1 (18,0)	8,6 (2,90)	5,1 (5,7)
5 НВ	--	7,7 (4,94)	15,4 (18,3)	5,7 (1,91)	5,1 (5,6)
6 НВ	--	10,5(6,72)	14,1 (16,7)	3,6 (1,20)	5,0 (5,5)

Кинетика окисления сплава 1НВ при 1223 К (изменение массы Δm образца с площадью поверхности S) описывается в течение всего времени окисления (t) линейно-параболическим законом Эванса:

$$K_n^{-1} \left(\frac{\Delta m}{s} \right) + K_l^{-1} = \frac{\tau s}{\Delta m} \quad (1)$$

Об этом свидетельствует линейный характер зависимости $\frac{\tau s}{\Delta m}$ от $\frac{\Delta m}{s}$ (рис 1, зависимость I), из которой могут быть определены значения констант параболической (K_n) и линейной (K_l) компонент кинетической кривой окисления.

При более высоких температурах на кинетических кривых окисления наблюдаются участки заметного возрастания скорости прироста массы образцов (рис. 2, кривые II и III) с последующим плавным ее понижением. Затем изменение массы образцов со временем становится близким к линейному. Приблизительно после $10,5 \cdot 10^3$ с окисления снова наблюдаются участки резкого ускорения прироста массы. На начальной стадии окисления сплава до момента появления этих участков кинетика процесса подчиняется закону Эванса (зависимости III и IV на рис.1). Из рис.2 (кривые II и III) также видно, что абсолютная величина изменения массы образца и длительность временного интервала до того момента, когда процесс окисления становится линейным, возрастают с повышением температуры.

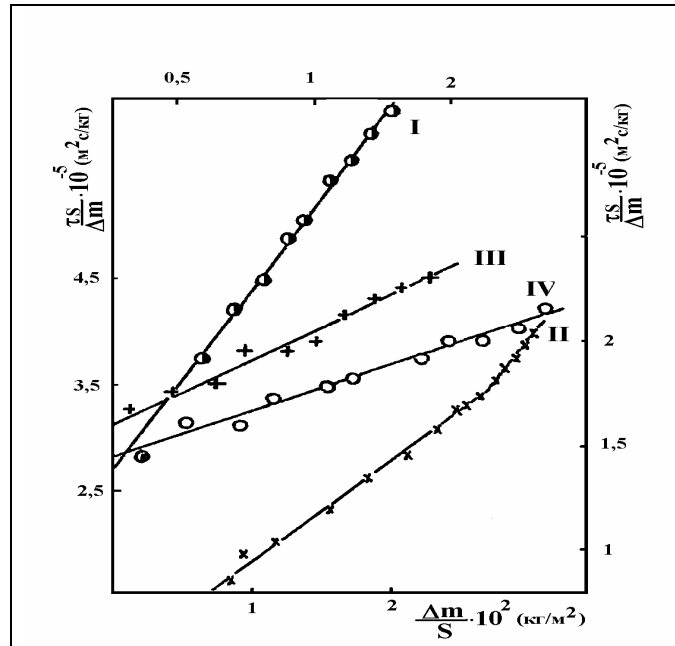


Рис1. Зависимость $\frac{\tau S}{\Delta m}$ от $\frac{\Delta m}{S}$ для сплава 1НВ при температурах 1223 К (I), 1273 К (II), 1323 К (III), 1373 К (IV).

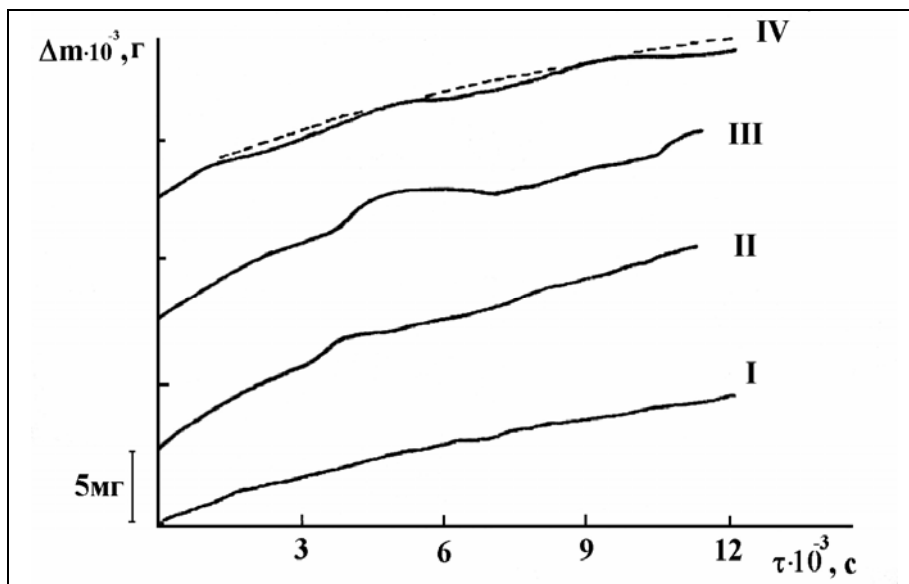


Рис 2. Кинетические кривые окисления сплава 1НВ при температурах: 1223 К (I), 1273 К (II), 1373 К (III), 1323 К (IV). Нуль для кривых II, III и IV смещен от начала координат.

При температуре 1323 К на кинетической кривой окисления наблюдаются периодические отклонения от начального хода кривой в сторону снижения массы (кривая IV на рис.2). Пренебрегая этими отклонениями, можно полагать, что кинетическая кривая до $\tau = 7,2 \cdot 10^3$ с описывается законом Эванса. Затем скорость окисления понижается. Значения констант K_n и K_p , определенных из зависимостей $\frac{\tau S}{\Delta m}$; $\frac{\Delta m}{S}$ (рис.1), даны в табл.2.

Отметим, однако, что кинетика окисления для сплава 2НВ в интервале температур 1223-1473 К подчиняется закону квадратичной параболы:

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^n = K_{II} \tau \quad (2)$$

Зависимости $\frac{\Delta m}{s}$ от $\tau^{0,5}$ для этого сплава при разных температурах представлены на рис.3. Из этих зависимостей получены значения констант окисления, приведенные в таблице 2. По ним построена температурная зависимость $\lg K_{II}$, представленная на рис.4. Линейный характер зависимости позволяет описать ее уравнением Аррениуса:

$$K_{II} = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

для которого $K_0 = 32,36 \cdot 10^4 \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$, а энергия активации $E = 311,7 \text{ кДж/моль}$. Отметим, что при температуре 1373 К после $10,8 \cdot 10^3 \text{ с}$ окисления на кинетической кривой регистрируется ускорение процесса окисления, что связано с разрушением окисной пленки.

Таблица 2

Значения констант окисления и время окисления, в течение которого соблюдается соответствующий им закон окисления.

№ сплава	T, К	$K_{II} \cdot 10^8, \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$	$K_{II} \cdot 10^8, \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$	$\tau \cdot 10^{-3}, \text{ с}$
1НВ	1223	5,68	0,38	12
	1273	16,7	0,69	до 3,6
	1323	11,72	0,47	до 7,2
	1373	23,36	0,76	до 4,2
2НВ	1223	1,46	--	12
	1273	4,2	--	--
	1323	14,1	--	--
	1373	41,2	--	--
3НВ	1373	--	0,163	после 1,2
	1423	--	0,249	6,9
	1473	--	0,467	3,9
4НВ	1373	5,16	--	12
	1423	39,1	--	до 4,8
	1473	14,1	4,83	до 3,6
5НВ	1373	14,4	0,88	до 8,4
	1423	16,8	1,06	--
	1473	93,6	--	до 10,8
6НВ	1373	11,8	1,97	12
	1423	49,7	1,57	до 8,4
	1473	130	--	12

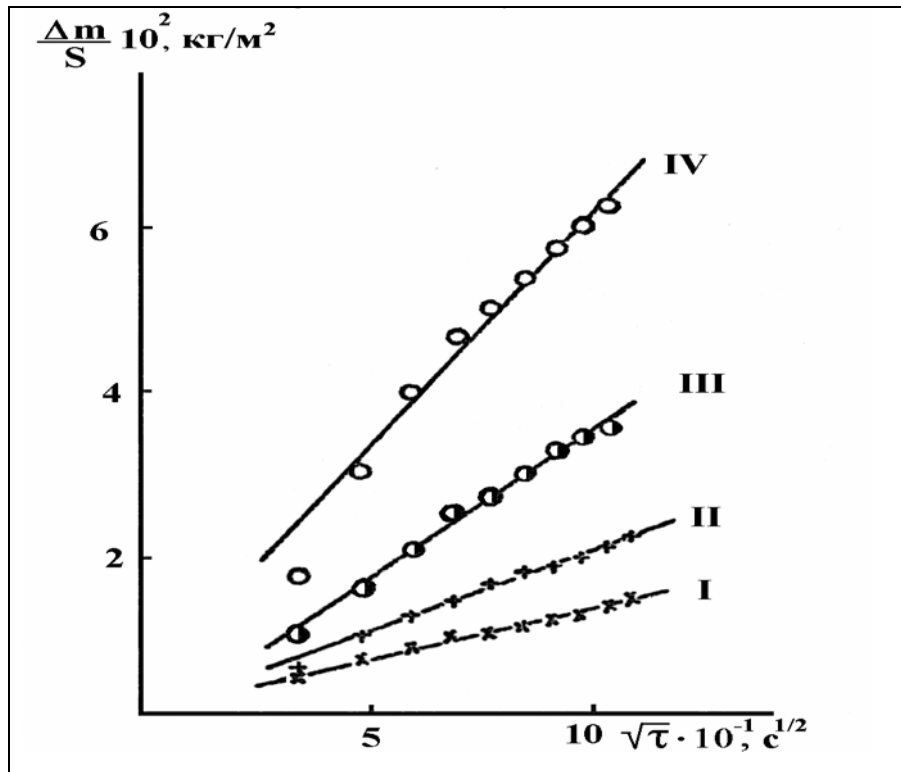


Рис.3. Зависимости $\frac{\Delta m}{S}$ от $\sqrt{\tau}$ для сплава 2НВ при температурах: 1223 К (I), 1273 К (II), 1323 К (III), 1373 К (IV).

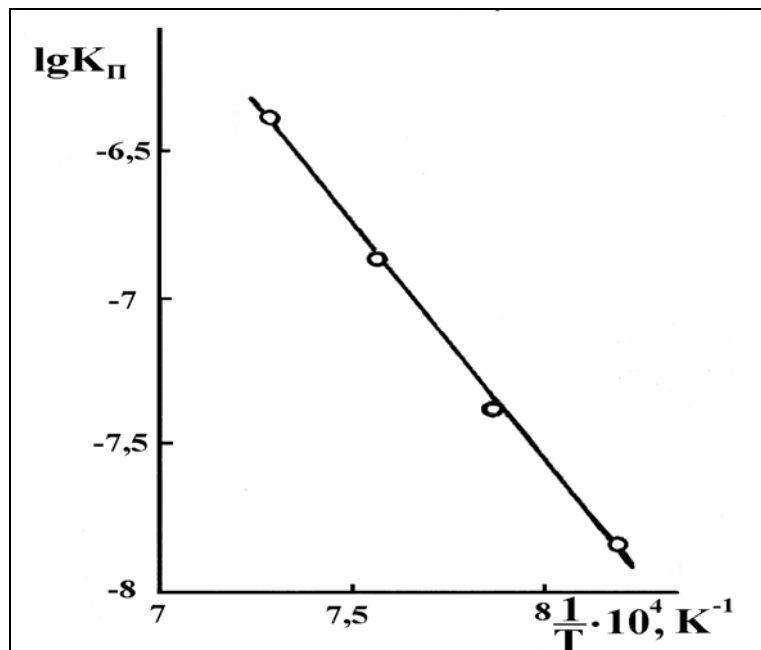


Рис.4. Зависимости lgKП от T^{-1} для сплава 2НВ.

Сплав 3НВ окисляли в интервале температур 1373-1473 К. На начальных стадиях окисление протекает довольно медленно. Из-за малых привесок установить закон окисления не представляется возможным. Затем процесс окисления резко ускоряется, и его кинетические кривые обретают ярко выраженный сигмаидальный вид (рис.5). По-видимому, на данной стадии

окисления в окисной пленке происходит фазовое превращение. Однако время, после которого процесс окисления начинает резко ускоряться, не имеет четко выраженной зависимости от температуры. Если при 1373 К ускорение окисления наблюдается в одном из экспериментов сразу через несколько минут окисления, то при 1423 К- это время составляет $3,9 \cdot 10^3$ с, а при 1473 К – $1,2 \cdot 10^3$ с. В дальнейшем кинетика окисления подчиняется линейному закону ($\frac{\Delta m}{s} = K_{\text{л}} \tau$). Соответствующие константы окисления даны в табл.2.

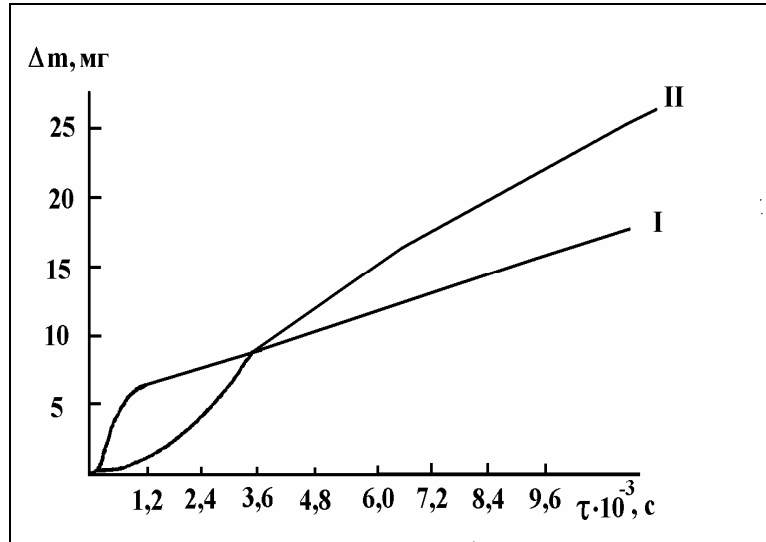


Рис.5. Кинетические кривые окисления сплава 3НВ при температурах: 1373 К (I), 1473 К (II).

Температурная зависимость $\lg K_{\text{л}}$ описывается уравнением (3), где $K_0 = 9,046 \text{ кг.м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $E = 177.6 \text{ кДж/моль}$. Окисление по линейному закону свидетельствует об отсутствии защитных свойств окисной пленки, т.е. сплав 3НВ не обладает окалиностойкостью.

Кинетика окисления сплава 4НВ при температуре 1373 К подчиняется закону квадратичной параболы (2) в течение всего времени окисления, о чем свидетельствует представленная линейная зависимость $\frac{\Delta m}{s}$ от $\tau^{0.5}$ (рис.6, прямая I). С повышением температуры окисления по истечении первого часа наблюдается замедление процесса окисления. При 1423 К в течение $4,8 \cdot 10^3$ с кинетика окисления описывается законом квадратичной параболы (зависимость II на рис.6). Подобный результат получен и при 1473 К. В этом случае, однако, на начальной стадии кинетика окисления подчиняется закону Эванса. В табл.2 даны значения констант $K_{\text{л}}$ и $K_{\text{л}}$ для этого сплава при разных температурах для указанных интервалов времени.

Полностью описать кинетические кривые окисления сплава 5НВ одним из известных законов в течение $1,2 \cdot 10^4$ с окисления не удастся. При температуре 1473 К на начальной стадии кинетика окисления описывается законом квадратичной параболы и выражается зависимостью $\frac{\Delta m}{s} - \tau^{0.5}$, представленной прямой IV, на рис. 6. Спустя $10,8 \cdot 10^3$ с наблюдается замедление окисления.

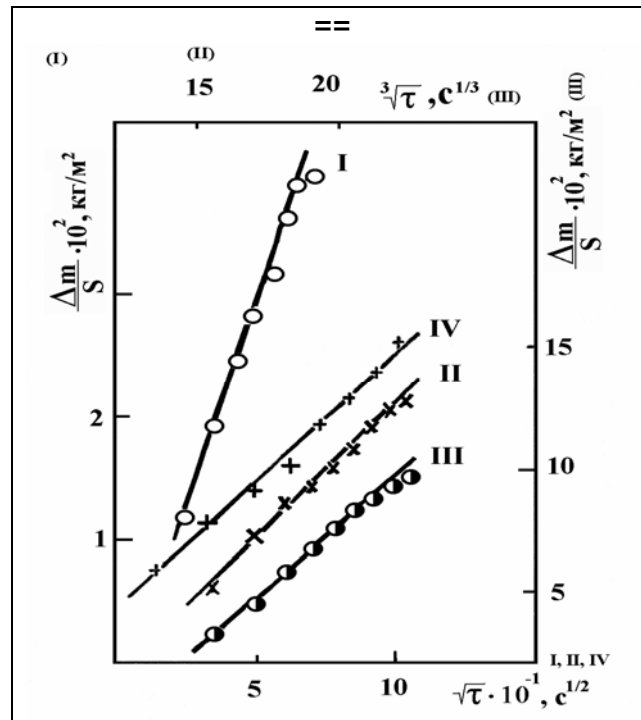


Рис.6. Зависимости $\frac{\Delta m}{S}$ от $\sqrt{\tau}$ сплава 4НВ для температур: 1373 К (I), 1423 К (II) и сплава 5НВ для окисления при 1473 К в течение 10,8.10³ с (II) и более 10,8.10³ с (IV).

Кинетика процесса может быть представлена зависимостью $(\frac{\Delta m}{s} - \frac{\Delta m_0}{s}) \div (\tau - \tau_0)^{1/3}$, где $\tau_0 = 10,8 \cdot 10^3$ с и $\frac{\Delta m_0}{s} = 9,65 \cdot 10^{-2}$ кг.м⁻² (прямая III на рис.6), описываемой кубическим законом $(\frac{\Delta m}{s})^3 = K\tau$, где $K = 1 \cdot 10^{-14}$ кг³.м⁻⁶.с⁻¹.

Значения констант K_n и K_p даны в табл.2.

Кинетика начальных стадий окисления сплава 5НВ при температурах 1373 и 1423 К до 8400 с (рис.7 и 8) описывается законом Эванса. Затем окисление замедляется, а спустя некоторое время снова ускоряется. Из рис.7, где приведены зависимости $\frac{\Delta m}{s} \div \tau$ и $\frac{\tau s}{\Delta m} \div \frac{\Delta m}{s}$ при 1423 К, видно, что отклонение от начального закона окисления наблюдается к моменту понижения скорости процесса. Последующее увеличение скорости окисления указывает на то, что в целом кинетика окисления подчиняется в разные отрезки времени различным кинетическим законам.

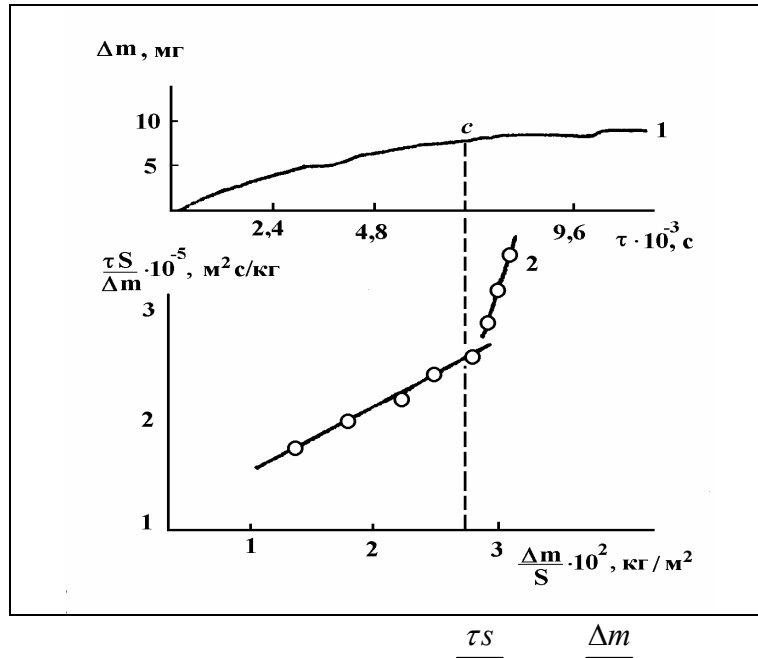


Рис.7. Кинетическая кривая (1) и зависимость $\frac{\tau S}{\Delta m}$ от $\frac{\Delta m}{S}$ (2) для сплава 5НВ при 1423 К.

Кинетика окисления сплава 6НВ при температуре 1373 К описывается законом Эванса в течение всего времени окисления (зависимость 2 на рис.8) Кинетика окисления при 1423 К напоминает кинетику окисления сплава 5НВ при этой температуре. В этом случае закон Эванса соблюдается только в течение $8,4 \cdot 10^3$ с, а затем, как и в сплаве 5НВ, скорость окисления понижается (зависимость 3 на рис.8). С повышением температуры кинетика окисления изменяется и при 1473 К описывается законом квадратичной параболы.

Рентгеновские исследования состава окалины на поверхности исследованных сплавов показали, что на дифрактограммах сплава 1НВ наблюдаются только рефлексы окислов NiO и NiWO₄. Окалина откалывается от поверхности образца лишь при охлаждении от 1373 К. Соотношение интенсивностей рефлексов окислов NiO и NiWO₄ изменяется в пользу последнего с переходом от поверхности в глубину сплава. Верхний слой имеет темно-зеленый, а подслой – светло-серый цвет.

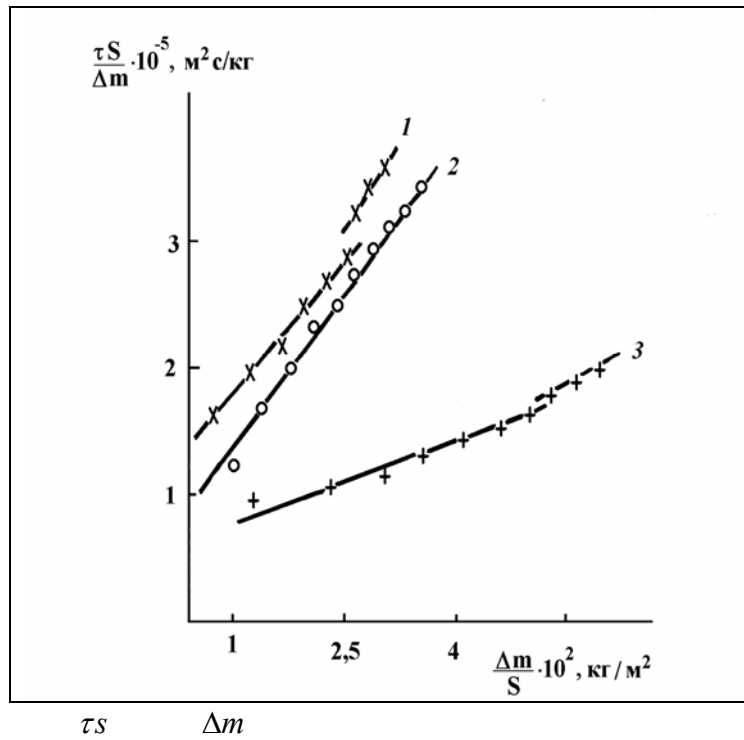


Рис.8. Зависимости $\frac{\tau S}{\Delta m}$ от $\frac{\Delta m}{S}$ для сплавов 5НВ при 1373 К (1) и 6НВ 1373 К (2) и 1423 К (3).

Для сплава 2НВ верхний слой окалины (отделившийся от поверхности образца) состоит в основном из NiO и небольшого количества NiWO₄, а подслои – из смеси NiO и NiWO₄. Верхний слой имеет блестящий темно-серый цвет, а подслои – темно-коричневый. Рефлексы соединений железа на рентгенограмме не наблюдаются.

Согласно данным рентгеновского анализа оксидные слои сплавов 1НВ и 2НВ состоят из NiO и NiWO₄. Однако верхний слой в сплаве 2НВ толще, чем в сплаве 1НВ и содержит больше NiO. Соотношение наиболее интенсивных линий оксида NiO, образовавшегося в верхних слоях сплавов 1НВ и 2НВ при 1223 К в течение $10,8 \cdot 10^3$ сек, составляет 1:3. Окалина сплава 2НВ ферромагнитна.

Конечный состав окалин сплавов 3НВ-6НВ после $10,8 \cdot 10^3$ с окисления почти одинаковый. В этих сплавах верхний слой окалины состоит в основном из NiO, а подслои из смеси NiO и NiWO₄. В сплавах 3НВ и 4НВ, содержащих более 3% W, при рентгеноструктурных исследованиях наблюдаются отдельные рефлексы таких соединений как WO₂ и Cr₂WO₆.

Отметим, что в двойном сплаве никель-вольфрам интенсивно протекает избирательное окисление вольфрама с образованием ряда устойчивых окислов WO₂, W₁₈O₄₉, W₂₀O₅₀, WO₃. Последний образуется, по-видимому, по реакции:



Выше 1273 К окисел WO₃ является летучим [2]. Однако скорость улетучивания этого оксида в сплаве 1НВ значительно понижена из-за протекания реакции типа (4) между NiO и WO₃, в результате которой образуется NiWO₄. Это соединение синтезировано в работе [3] путем нагрева смеси NiO и WO₃ при температуре 973 К. При температурах выше 1273 К образование WO₃ существенно интенсифицируется. С этим обстоятельством

связан характерный ход кинетических кривых окисления сплава 1НВ. Разрыв защитной окисной пленки NiO избытком WO_3 приводит к резкому возрастанию прироста массы образца, а последующее улетучивание WO_3 – к плавному падению зависимости Δm от времени окисления. С уменьшением содержания вольфрама в сплаве 2НВ и с добавкой 5% железа верхний слой NiO становится более толстым и менее пористым, что приводит к замедлению окисления, процесс которого описывается законом квадратичной параболы.

Хром в количествах более 15% оказывает благоприятное воздействие на окислительную стойкость сплавов на основе никеля [4]. При таких концентрациях вдоль основания окалина формируется сплошной слой окисла Cr_2O_3 , над которым располагается слой NiO с включениями $NiCrO_4$, что согласуется с данными [5]. Этим объясняется характерное для сплавов 4НВ-6НВ, содержащих хром, замедление процесса окисления после того, как сформировалась подобная структура окисного слоя. Наличие в сплаве молибдена улучшает адгезию и стабильность окалина при температурах выше 1273 К [2].

Таким образом, из исследованных сплавов, содержащих хром, лучшей окислительной стойкостью обладает сплав 5НВ. При 1473 К скорость окисления этого сплава ниже, чем у других. Кинетика его окисления описывается законом квадратичной параболы в течение 3 часов, а в дальнейшем – кубическим законом. При более низких температурах она подчиняется закону Эванса. Следовательно, в жаростойких сплавах никеля с концентрацией хрома около 15 ат.% оптимальным является содержание около 5 ат.% молибдена и 6 ат.% вольфрама, т.е. соответствующее составу сплава 5НВ.

Выводы. При исследовании окислительной стойкости сплавов на основе никеля решалась проблема частичной замены никеля железом в сплавах никель-молибден (НМ) и определения оптимального содержания молибдена и вольфрама в сплавах никель–хром - молибден-вольфрам (НВ). Было показано, что добавки железа в сплавы НМ приводят к смене закона, описывающего процесс их окисления. Так, закон квадратичной параболы, которым описывается окисление двойного сплава IНМ, сменяется для легированных железом сплавов 2НМ-4НМ степенным законом $\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^n = K\tau$ при $n=2.5$.

Оптимальной добавкой, обеспечивавшей максимальную для сплавов НН окислительную стойкость, является 5.9 ат.% железа.

Следует, однако, отметить, что скорости окисления сплавов, содержащих до 18 ат.% железа, остаются ниже скорости окисления двойного сплава. Благоприятное влияние железа на окислительную стойкость сплавов НМ связано с его участием в реакции



которая препятствует накоплению рыхлого подслоя $NiMoO_4$ и способствует формированию защитного оксидного слоя NiO. При содержании железа более 18 ат.% происходит значительное возрастание количества оксида Fe_2O_3 относительно оксида NiO. Это приводит к замедлению вышеприведенной реакции, второй продукт которой образуется в ходе реакции $Ni + MoO_3$. В результате окислительная стойкость сплавов НМ падает.

Среди сплавов никель–хром–молибден-вольфрам (IНВ-6НВ) наиболее высокой окислительной стойкостью обладает сплав 5НВ. Защитные свойства обеспечиваются двухслойной окалиной, вдоль основания которой формируется

слой оксида Cr_2O_3 , а над ним располагается слой NiO с включениями $NiCrO_4$. Восстановлению защитного оксида NiO, разрушающегося при взаимодействии с WO_3 , способствует железо, вступающее в реакцию типа (5) с $NiWO_4$. Молибден улучшает адгезию и стабильность окалины при температурах выше 1270 К. Кинетика окисления сплава 5НВ при 1470 К описывается кубическим законом, а при более низких температурах подчиняется закону Эванса. Таким образом, для окалиностойких сплавов никеля, содержащих около 20% хрома, оптимальным является содержание около 6% молибдена и 2.5% вольфрама.

То обстоятельство, что железо в соответствии с (5) способствует повышению окалиностойкости исследованных выше сплавов, использовано при разработке способа повышения окалиностойкости сплавов, содержащих элементы, образующие летучие оксиды. Таким образом, целесообразно насыщать поверхностный слой таких сплавов железом.

1. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы—М.:Металлургия,1969.—749 с.
2. El-Dahshan M.E., Whittle D.P., Stringer J. The oxidation of nickel-tungsten alloys// Corros.Sci.,- 1976, 16, №2.- P.83-90.
3. Лашко Н.Ф., Глезер Г.М. Особенности окисления никелевых жаропрочных сплавов, содержащих молибден// Защита металлов,1972,8, №6-С.654-659.
4. Гуц А.В., Панюшин Л.А., Тумарев А.С. Жаростойкость сплавов на основе никеля//Тр. Ленинград. политех-го института,1968,№295,С.90-97.
5. Окисление металлов/под ред. Ж. Бенара.—М.:Металлургия,1968,т.2,448 с.
6. Radavich J.E. High temperature materials. – N.J.: Willey.-P.1959.—520.

Одержано редакцією 4.11.2008
Прийнято до публікації 18.11.2008