

УДК 669.14.018.44/45

П.Василюк, канд.техн.наук

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

ВПЛИВ ЛЕГУЮЧИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ЖАРОТРИВКІСТЬ СПЛАВІВ СИСТЕМИ ЗАЛІЗО-ХРОМ

У роботі подані дані жаротривкості (за втратою і приростом маси) сплавів систем Fe-(35, 75, 85, 95)%Cr при 1623 і 1673К. Кінетичні криві окиснення описує степенева функція виду $q = kt^{1/n}$. Сумісні добавки лантану і алюмінію, лантану і вольфраму на 20-25% підвищують жаротривкість(ЖТ).

Позитивний вплив алюмінію з вмістом 2% виявлено для сплавів при 1623К, а при 1673К такий вплив обмежується 10-15 год. Захисна дія окалини забезпечується утворенням оксидів алюмінію - α -Al₂O₃, оксидів LaCrO₃ і шпинелі FeCr₂O₄.

Сплави системи залізо-хром використовують як електронагрівні елементи при виробництві силікатних матеріалів.

Метою роботи є дослідження впливу легувальних додатків на жаротривкість сплавів системи залізо-хром при 1273-1673 К та утворення на поверхні захисних оксидів.

Жаротривкість (ЖТ) сплавів на основі заліза і хрому визначена термогравіметричним методом в інтервалі 1273-1673 К. Втрати і приріст маси зразків $d10$ і $h20$ мм

через кожні 5 год. виміряні протягом 30 год., а температурні інтервали становили 10 град. Базовий склад сплавів з вмістом хрому 35%>Cr>75% обґрунтований у роботі [1]. Додатки легувальних елементів становили (мас.%): 0-5) Al, (0-1,5) Si, (0-3) ALBe, (0-5) Co, 2Mo, 4W,(0-1,5) Ti, (0-5) РЗМ.(рідкоземельні елементи). Технологія виплавки сплавів подана у роботі [2].

Таблиця 1

Жаротривкість сплавів на базі Fe-35%Cr при 1623 К

№	Додатки (мас. %)	ЖТ кг/м ² год.	Показник <i>n</i>
1	0,5La-2Al-2W	0,006	0,006
2	0,5 La-0,1Y-2W	0,0066	1,8
3	0,5La – 3 AL(0,5 La-0,5 AL)	0,007	1,75
4	0,3La – 0,5 AL- 2W	0,009	1,64
5	0,5 Al(0,5 Al- 2W)	0,0112	1,4
6	0,5 AL	0,012	1,37
7	0,5 La- 0,5Al-1 Ta	0,0127	1,34
8	0,5 La	0,013	1,1
9	Базовий	0,014	1,01

Кінетичні криві жаротривкості описують параболічні залежності виду: $q = kt^{1/n}$ (1). Показник степеня знайдено за тангенсом кута нахилу прямої залежності $lgq-lgt$. Показник параболі $n > 1$ (Табл.1) характеризує бар'єрну дію окалини з урахуванням швидкості зародження та росту оксидних центрів (рис.1). Як впливає з даних (табл.1), у обидвох випадках найвищі значення показника (за втратою маси) мають сплави із сумісними додатками лантану і алюмінію, що відповідає злиттю оксидних центрів.

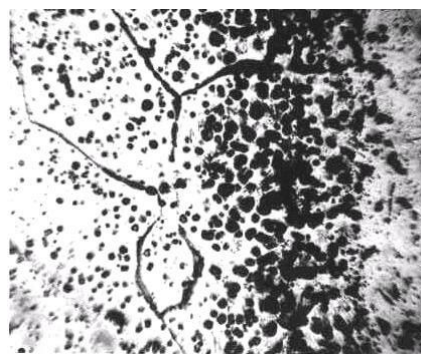
Значення показника параболі для переважної більшості сплавів за приростом маси незначно вище одиниці, оскільки у цьому випадку метал входить до складу оксиду.

Рентгеноструктурний, металографічний, мікрорентгеноспектральний методи [3] виявили багатопластову структуру окалини. Утворення такої структури пов'язане з різною валентністю, що можуть виявляти елементи в оксидах.

Оксиди лантану типу $LaCr_2O_4$ виявлені на межі зерен [3]. Межі зерен розглядаються як місця виходу дислокацій з високою реакційною здатністю для металів. Таким чином оксиди блокують у першу чергу межі зерен і сповільнюють межу дифузії елементів. У внутрішніх пластах переважають оксиди шпинельного типу – $FeCr_2O_4$, а у зовнішніх – оксиди типу $FeO(Cr,Al)_2O_3$ при вмісті алюмінію у сплаві до 0,5%, а понад ним - оксиди алюмінію $\alpha-Al_2O_3$. Оксиди алюмінію мають коміркову будову діаметром близько 1мкм і здатність до скручування (зморщування), а далі до здування і відпластування.



а)



б)

Рис.1 Мікроструктура зародження (а) та поширення (б) оксидних центрів

Лише декілька сплавів при їх дослідженні на жаротривкість при 1673К не руйнуються. До них належить сплав з вмістом (мас.%): 0,5La, 3Al ($q=0,014\text{кг/м}^2\text{год}$, а $n=1,2$), а для сплаву з (мас.%) 0,5La, 0,5Al і для 2Al, 0,5La, 2W ці значення знижуються мало. Більш суттєво знижується жаротривкість ($q=0,038\text{кг/м}^2\text{год}$, $n=0,95$) для сплаву з (мас.%):0,5Al, 0,7La, 2W.

Аналогічно виконані дослідження для сплавів на базі Fe-75%Cr. На рис.2 подані кінетичні криві жаротривкості сплавів з втрати маси при 1623К, а на рис. 3 – з приросту маси. В дужках подані сплави з таким же рівнем ЖТ.

У таблиці 2 подані дані жаротривкості (за втратою маси) сплавів при 1673К.

Дані за втратою маси, її показникові степеневі залежності та приріст маси виявляють значно нижчий ефект захисної дії окалини. Кінетичні криві за втратою маси описуються практично пропорційною залежністю. Дослідженнями фазового складу виявлено оксиди хрому Cr_2O_3 , хромиту FeCr_2O_3 у зовнішніх пластах окалини, оксиди LaCrO_3 на межі зерен і несуцільні оксиди алюмінію Al_2O_3 у внутрішніх пластах окалини. Таке розташування оксидів не забезпечує ефективної захисної дії. Як і при 1623 К зовнішній пласт окалини розпушений леткими оксидами хрому Cr_2O_3 , CrO_3 . Відпластування оксидів хрому відбувається суцільним кожухом. Оксиди алюмінію, хрому, заліза утворюють між собою тверді розчини з необмеженою розчинністю. За даними [2] для утворення суцільних оксидів алюмінію у зовнішніх пластах окалини необхідно довести його вміст у сплаві не менше 5%. Однак при вмісті алюмінію більше 1% спостерігається деформація зразків із-за локального оплавлення меж зерен. Крім того при 1523 К оксид хрому змінює [5] тип провідності чим погіршує його захисну дію.

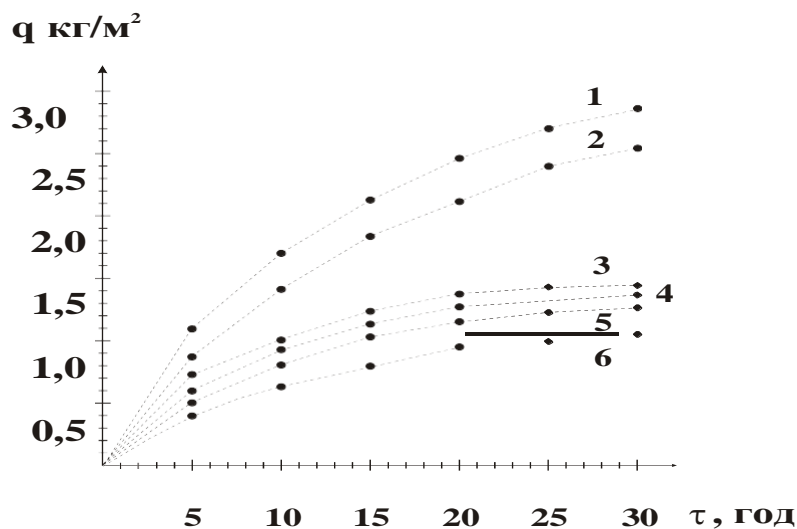


Рис.2. Жаротривкість сплаву (за втратою маси) Fe-75%Cr при 1623 К з додатками (мас.):

1- 1AlBe-0,5La; 2- 3AlBe-0,5La-2W; 3- 0,5La; 4-1La (0,5La-0,5Al); 5- 0,5Al-0,2Y; 6- 1Y(0,5La-2W).

Як впливає з поданих даних, високу ЖТ виявляють сплави з 1% лантану чи іттрію (рис.3, криві 7, 8 відповідно). Зменшення вмісту лантану до 0,5% (рис.3, крива 3), сумісні додатки лантану(іттрію) з вольфрамом (рис.3, крива 5) трохи знижує цю характеристику. Для сплавів (мас.%) 0,5La- 0,5Al, 1AlBe-0,5La, 1AlBe-0,5La-0,5Al-2W ЖТ суттєво не знижується. Дія вольфраму, за даними [4], полягає у сповільненні дифузійної рухливості компонентів сплаву. Зниження ЖТ властиве сплавам з додатками 3% алюмінійберилієвої лігатури. При температурах до 1523К такі сплави виявляють найвищі значення ЖТ через утворення оксидів алюмінію Al_2O_3 і оксидів берилію BeO . При температурі 1623К їх ЖТ суттєво не знижується впродовж 10 год, однак приріст маси суттєво зростає. Найвище його зростання характерне для сплаву з 3% AlBe-0,5La (рис.3, крива 1) і з додатками 2% W (рис.3, крива 2). Отже, і за приростом, і за втратою маси сплави з 1% іттрію виявляють найвищу ЖТ.

Така поведінка пов'язана з інтенсивним використанням алюмінію, берилію на утворення їх оксидів, що періодично відпластовуються. Внаслідок невисокої температури плавлення алюмінію має місце підплавлення меж зерен, що спричинює деформацію зразків і зміну його форми. За даними [5], зовнішній пласт окалини розпушений леткими оксидами хрому CrO₃ і характеризується великою кількістю пор і каналів. Поверхня пор покрита оксидами алюмінію, що виявляють захисну дію при його вмісті до 1% .

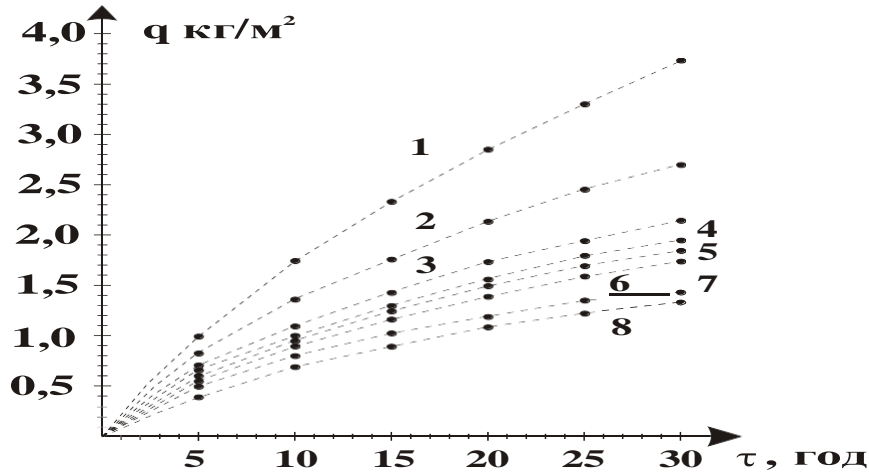


Рис.3. Жаротривкість сплаву (за приростом маси) Fe-75%Cr при 1623 К з додатками (мас.%): 1- 1AlBe-0,5La; 2-0,5La; 3- 0,5La(0,7La-2W); 3- 0,5La-0,2Y; 4- 0,5La-0,5Al; 6- 1AlBe-0,5La; 7- 1La; 8- 1Y.

Таблиця 2

Жаротривкість сплавів (за втратою маси) при 1673К

№ п/п	Додатки легуючих	Втрата маси кг/м ² год	Приріст маси кг/м ² год	Показник <i>n</i>
1	0,5La, 1Al, 2W	0,008	0,017	1,55
2	1 La	0,012	0,019	1,02
3	0,7La	0,018	0,024	1
4	0,5 La	0,026	0,033	0,97
5	0,5 La, 0,5Al	0,03	0,038	0,94
6	0,5La, 2W	0,033	0,04	0,92
7	базовий	0,04	0,047	

У таблиці 3 приведені дані ЖТ по приросту маси при 1673К сплавів з вмістом хрому 85 і 95%.

Таблиця 3

Жаротривкість сплавів з вмістом 85 і 95% хрому при 1673К.

№	С П Л А В (мас.%)	Ж Т кг/м ² год
1	85Cr-1La- 2W	0,026
2	85Cr- 0,5 La- 0,2 Y	0,028
3	85 Cr- 0,3 La- 0,2 Y- 2 W	0,029
4	85 Cr- 0,7 La - 2W	0,03
5	85Cr	0,045
6	95Cr- 0,7 La- 2W	0,018
7	95Cr -1 La	0,02
8	95 Cr- 1La - 2W	0,029
9	95Cr - 0,5 La -2W	0,03
10	базовий	0,05

Як впливає з даних таблиці 3, сумісне легування лантаном і вольфрамом підвищує високотемпературну стійкість сплавів до окиснення і, на відміну від сплавів з 75%Cr, позитивну дію виявляє лантан до 1%. Найнижчі показники виявляє базовий склад сплаву Fe-85%Cr. Як і для сплавів з 75%Cr, алюміній ефективною дією не виявляє.

В результаті досліджень встановлено, що а) підвищенню ЖТ сплавів всієї системи сприяють сумісні добавки лантану і алюмінію і вольфраму; б) із збільшенням вмісту хрому необхідним є збільшення вмісту лантану чи іттрію до 1% кожногою. в) алюміній забезпечує утворення на поверхні захисних оксидів, а лантан і іттрій покращують зчеплення окалини з матрицею та зменшують розміри зерен поверхневих оксидів.

The paper presents data on heat-resistance (by decrease and increase of mass) of the Fe-Cr system alloys at 1623 and 1673K. The kinetic curves of oxidation are described by power function. Simultaneous additions of La and Al, La and W increase heat-resistance by 20-25%. A positive action of Al with its content up to 2 % is discovered for the alloys at 1623K, and a short-term action – at 1673K. The protective action of calx is due to spinel oxides formation.

Література

1. Василюк П.М. Повышение окалинстойкости сплавов железо-хром //Металлы.-1989.- №1.-С.154-156.
2. Василюк П.М.Технологія виплавки залізохромних сплавів //Вісник ТДТУ імені Івана Пулюя.- 1998.-Т.3.-Ч.1.-С.64-67.
3. Василюк П.М., Бутенко Л.И. Жаростойкость сплавов системы железо-хром//Защита металлов.- Т.25.--С.845-847.
4. Криштал М.А. Механизм диффузии в железохромистых сплавах.-М.:Металлургия.-1972.-С.398.
5. O.Kubaschewski, В.Е.Hopkins. Oxidation of metals and alloys.-London.: BUTTER WORTHS, 1962.-р.428.

Одержано 20.07.2001 р.