

## КОНСТРУЮВАННЯ ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ЗАЛІЗОХРОМОВИХ СПЛАВІВ ДЛЯ РОБОТИ ПРИ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ В АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

*Подано теоретичні принципи конструювання приповерхневих шарів, що базуються на таких фізико-хімічних процесах: термо-, електродифузія, хімічні реакції та проаналізовано їх з точки зору функціональної придатності. Приповерхневі шари включають: поверхневі оксиди, внутрішнє окиснення, структурні перетворення, пов'язані з  $\sigma$  фазою і нітридами. Визначальними чинниками є зміна градієнту концентрації алюмінію і кремнію та дифузійна рухливість у системі: сплав-оксид-силікатний розплав.*

Для роботи при високих температурах визначальним з огляду функціональної придатності матеріалу є структурно-фазовий стан приповерхневих шарів сплавів. Його формування базується на фізико-хімічних процесах, де основними чинниками є термо-, електродифузія, хімічні реакції. Структурно-фазовий стан включає поверхневі оксидні шари, внутрішнє окиснення, структурні перетворення пов'язані з крихкою  $\sigma$  фазою і утворенням нітридів. Практично всі чинники суттєво залежать від систем легування, температури та термічної обробки сплавів.

Залізохромові сплави з вмістом хрому 20, 25, 28%, алюмінію - до 6% і кремнію - до 3% досліджені [1-3]. Їх використання обмежене температурою 1250-1300<sup>0</sup>С, недостатньою жаротривкістю(ЖТ) та роботоздатністю. Крім того, відсутні системні дослідження, пов'язаних з вибором легувальних елементів понад три.

У даній роботі подані принципи конструювання структурно-фазового стану приповерхневих шарів сплавів з вмістом хрому 35 і 75% та різних систем легування, що дозволяють задавати властивості поверхневих шарів. Хімічний склад базових сплавів обґрунтований системою PHASOMP [4].

Для утворення захисних оксидів використано алюміній -до 3%, кобальт -до 6%, кремній - до 1,5%, берилій - до 0,1%. Лантан - до 0,5%, іттрій - до 1%, і церій - до 0,3% надають оксидним шарам трубчатої структури, що призводить, за даними низки авторів [5] до зниження їх пористості. Молибден - до 2%, вольфрам - до 4% додавали для підвищення механічних властивостей.

У результаті досліджень встановлено, що для забезпечення високої ЖТ визначальним принципом формування структурно-фазового стану приповерхневих шарів є схема поступового спаду дифузійної рухливості (тепло-, електропровідності) шарів (фаз, компонентів) від внутрішніх до зовнішніх, або поступове зростання градієнта концентрації алюмінію, кремнію, хрому. Для оксидів це відповідає їх розташуванню відповідно до [1] ряду:  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$ . Утворення оксидів берилію обмежене умовами його внесення та експлуатації через його токсичність. Останні три оксиди мають невисокі захисні властивості. Виявлено, що використання бінарних сплавів залізо-хром як ЖТ обмежене сублимацією і летучістю оксидів хрому. Однак відомо, що наявність цих оксидів у склад шпінелі суттєво підвищує ЖТ. Зчеплення оксидів шпінельного типу з основою характеризуються коефіцієнтом Піллінга-Бедуорса. З підвищенням цього коефіцієнта сили зчеплення зростають відповідно до [6] ряду:  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

Таким чином, оксиди шпінельного типу можуть бути як проміжними між основою і зовнішніми оксидами, забезпечуючи і зчеплення, і поступовий спад дифузійної рухливості. Перші два оксиди з цього ряду утворюються при високих значеннях кобальту й алюмінію і низькому значенні хрому. Утворення оксидів алюмінію і кремнію можливе при їх вмісті понад 1% і температурі понад 1000<sup>0</sup>С.

Відомо [2], що хромит заліза утворюється при вмісті хрому у сплаві понад 20-25%, а кобальтова шпінель- при вмісті кобальту 4-6%.

Основним принципом при конструюванні структурно-фазового стану приповерхневих шарів в умовах контакту з силікатним розплавом служить плавна зміна градієнта концентрації алюмінію, кремнію системи: провідник-напівпровідник-аморфна речовина. Зокрема, при (65-70)% SiO<sub>2</sub> у розплаві сумарний вміст алюмінію і кремнію у поверхневих оксидах становить (10-12)% при їх вмісті у сплаві відповідно 2 і 1% в умовах газового нагрівання

В умовах електричного нагрівання оксиди алюмінію і кремнію утворюються при їх меншому вмісті порівняно з умовами газового нагрівання. Однак внаслідок низької магнітної проникності таких оксидів відбувається їх відшарування. Виявлено прискорення дифузійної рухливості алюмінію і кремнію й уповільнення заліза і кобальту, що пов'язано з їх магнітною природою.

Виявлено, що на поверхні сплавів в умовах електричного струму як промислової, так і високих частот утворюються оксиди Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO(Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Як шпінель, так і тетраедричні оксиди характеризуються високим значенням магнітної проникності і питомого електричного опору. Безпосереднє утворення шпінелі з металу пов'язане з геометричною поверхнею. Велика і спотворена питома поверхня надає більш відємний стаціонарний потенціал.

Зменшення параметра ґратки шпінелі може бути обумовлено збільшенням густини вакансій внаслідок чого є можливою дифузія йонів в сплав з шпінелі до поверхні. Результатом такого процесу є зменшення відношення Me/O і окиснення шпінелі. Магнетит утворюється у відповідності до реакції:  $Fe^{2+} + ne + 4Fe_2O_3 = Fe_3O_4$ , де n набирає значення 2 і 3 відповідно для йонів Fe<sup>2+</sup> і Fe<sup>3+</sup>. У сполуках Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> тривалентні йони, яких удвічі більше, розподілені порівну між порами тетра і окта.

За результатами типового характеру розподілу елементів у поверхневих шарах сплавів і використовуючи такі математичні моделі з, як: з нескінченно тонкого шару, з урахуванням хімічних реакцій, дифузію у напівобмежений зразок, вираховані значення коефіцієнтів дифузії (ЗКД) заліза, хрому, алюмінію, кремнію, кисню для різних систем легування. Встановлено [7], що ЗКД елементів у власних оксидах на декілька порядків вищі за дані для чистих оксидів, що можна пояснити утворенням оксидних твердих розчинів заміщення та наявністю у них домішок.

Металографічними дослідженнями виявлено утворення внутрішнього окиснення на глибині до 150-200 мкм. Доведено, що утворення стрічкових оксидів алюмінію при його вмісті понад 1,5% у сплаві, характеризує перехід від внутрішнього до зовнішнього окиснення. Оксиди на сплавах без алюмінію або з його вмістом до 0,5% легко осипаються і загальний вміст компонентів в них не перевищує 50%, а решту становить пористість. Для заліковування пористості, що утворюється під оксидами у результаті контакту з силікатним розплавом вміст кремнію необхідно довести до 1,5%.

З боку контакту з силікатним розплавом глибина внутрішнього окиснених шарів значно менша (до 150 мкм) за рахунок утворення шляхів короткої корозії, якими служать межі зерен.

Під ними виявлено нітриди хрому, особливо в інтервалі 800-900<sup>0</sup>С, де розчиняється крихка σ фаза. Мікротвердість змінюється від Нц 240 МПа для основи сплаву до 360 МПа для приповерхневих шарів, де утворюються нітриди і оксиди.

Мікрорентгеноспектральним аналізом (Сameбах) виявлено у цих шарах розшарування твердого розчину і утворення областей, збагачених хромом. Так, після 300 год роботи виявлені ділянки з вмістом хрому до 67% при 32% його у сплаві.

Таблиця 1

Хімічний склад світлої фази

Елементи	Z AF	Мас. %	Атом. %
----------	------	--------	---------

**МЕХАНІКА ТА МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО**

Cr	1,032	45,656	45,603
Mo	0,741	2,61	1,413
Mn	0,966	0,166	0,157
W	0,645	2,261	0,639
Zr	0,741	0,667	0,38
V	0,988	0	0
Fe	0,914	39,867	37,076

Автори [6] виявляють утворення  $\sigma$  фаз різної модифікації до температур 1000 С після 4000 год. витримки. При цьому класична  $\sigma$  фаза розчиняє третій елемент, яким є молібден або кремній. Таким чином, ці елементи розширюють температурний інтервал існування  $\sigma$  фази.

Мікротвердість змінюється від Н $\mu$  1600 для світлої фази до 2400 для сірої фази. Результатом високої спорідненості хрому з азотом є утворення спочатку нітридів нестехіометричного складу (Fe,Cr) $_{2-x}$  N, а кінцево чистих нітридів хрому Cr $_2$ N з нижчою магнітною проникністю. Нітриди служать центрами зародження оксидів з утворенням оксинітридів.

Виявлено, що утворення  $\sigma$  фази в інтервалі температур 700-800  $^{\circ}$ C призводить до утворення тріщин після 300 год. експлуатації деталей. Здатність до утворення тріщин позначається на механічних властивостях сплавів. У табл.2 подані дані механічних властивостей при кімнатних температурах і 700, 1000 $^{\circ}$ C.

Таблиця 2

Механічні властивості сплавів

	$\sigma_B$ , МПа			$\delta$ , %		$\psi$ , %	
	25 $^{\circ}$ C	700 $^{\circ}$ C	1000 $^{\circ}$ C	700 $^{\circ}$ C	1000 $^{\circ}$ C	700 $^{\circ}$ C	1000 $^{\circ}$ C
Базовий	320	200	55	5	7	22	32
2Mo,05Al	330	240	60	6	8	24	34
4W,2Al	340	225	65	4	8	20	33
2Mo,3Al	350	250	72	5	9	25	32
4W,3Al	370	280	95	8	12	28	42
2Mo,1Al	335	220	65	5	8	22	32

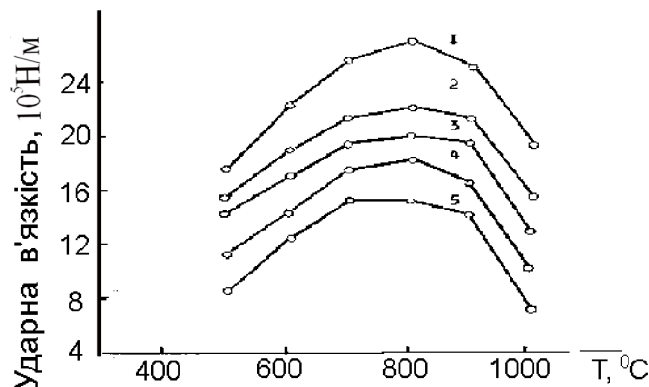


Рис.1. Залежність ударної вязкості від температури для сплаву Fe-35%Cr з додаваннями: 1- 0,5Al4W5Co0,3Ti0,3Ce; 2- 2Al3W0,3Ti0,3Ce; 3 – 3Al2W0,25Ti; 4 – 1Al2Mo0,2Ce; 5 – базовий.

Як випливає з рис.1, вольфрамвмісткі сплави дають вищі значення ударної вязкості порівняно з молібденвмісткими сплавами. Поряд з цим підвищення вмісту алюмінію від 0,5 до 3% знижує значення ударної вязкості. У всіх випадках найвище значення

фіксується при температурах 800-850 °С. Дальше підвищення температури призводить до зниження значення ударної вязкості, що можна пояснити збільшенням об'єму за рахунок збільшення числа пор.

Сплави системи залізо-хром використовують як матеріал pomp для перекачування сірчаної і ортофосфornoї кислот при температурах до 70 С При цьому необхідним є одночасно високий рівень корозійної тривкості (КТ) і зносотривкості (ЗТ). Такий ефект досягається способом виплавки і внесенням таких нітридотворних додатків, як титан, цирконій, ванадій.

Суть технології полягає у тому, що виплавка сплавів проводиться у пропорціях і послідовності відповідно до умов (1-3):

$$1 < (Ti + V + Zr)/N < 20 \quad (1)$$

$$20 < (Ti + V + Zr)/C < 60 \quad (2)$$

$$0,3 < Zr/V < 3 \quad (3)$$

Найвищі значення КТ і ЗТ виявляють сплави (6,7), для яких перше співвідношення набирає значення між 2,8-3, друге - 34-40 і третє 1,5-2. Такі співвідношення забезпечують утворення дрібнозернистої структури з утоненими межами зерен. Межі зерна вдається виявити електрохімічним травленням.

КТ сплавів оцінена також за катодно-анодними поляризаційними кривими у 1n розчині сірчаної кислоти. Для більшості сплавів високі граничні значення катодних струмів відповідають анодній самопасавації сплавів з густиною струму 0,1 А/см<sup>2</sup>.

Таблиця 3

№пп	Хімічний склад, мас. %											ЗТ	КТ
	Fe	C	W	Al	Ti	Y	La	Si	V	Zr	N	г/м <sup>2</sup> г	Мг/см <sup>2</sup> г
1	5	-	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	0,015	1
2	10	0,002	0,3	2	0,1	0,2	0,8	0,2	0,2	0,6	1,3	0,01	0,28
3	15	0,55	0,1	3	0,4	1,5	0,3	0,5	0,4	0,2	1,0	0,004	0,09
4	3	0,048	0,15	0,08	0,1	1,2	0,2	0,1	0,67	2,0	0,3	0,021	0,4
5	5	0,03	0,4	0,1	0,5	0,3	0,45	0,8	0,6	0,5	0,5	0,003	0,01
6	20	0,06	0,5	0,7	0,4	0,1	0,1	0,3	0,8	1,2	0,8	0,0015	0,0009
7	21	0,1	1,0	2,2	0,7	0,8	1,0	0,5	0,9	1,8	1,2	0,002	0,06
8	22	0,24	0,2	1,0	1,2	0,08	0,06	0,9	0,015	2,2	1,0	0,02	0,3
9	25	0,05	0,4	4,0	1,0	1,0	1,1	1,0	0,02	0,02	0,1	0,004	0,3

Для сплаву з 35%Cr виявлена подвійна пасивація пов'язана з фазовими переходами. Анодні поляризаційні криві зняті також після 20 год. окиснення сплавів. Виявлена кореляційна залежність між значеннями корозійної тривкості і потенціалами транспасавації.

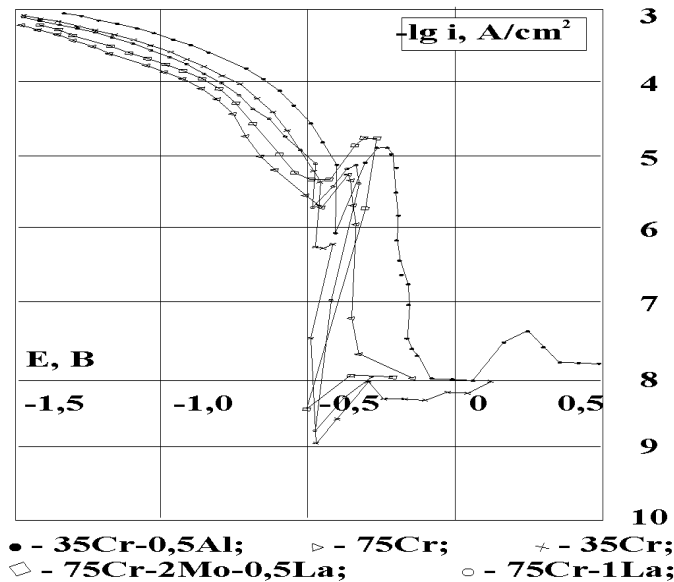


Рис. 2. Катодно-анодні поляризаційні криві у 1 н розчині сірчаної кислоти.

*The paper presents theoretical principles of the surface layers construction which are based on such physical-chemical processes as thermo- and electrodiffusion, chemical reactions and also an analysis of the layers at the angle of their functional ability is given. The surface layers include: surface oxides, internal oxidation, structural transformations, which are connected with nitrides and  $\sigma$ -phase. The determinative factors are the variation of Al and Si concentration gradient as well as the diffusion movability in the system: conductor (alloy) – semiconductor (oxides) – amorphous matter (silicate melt).*

### Література

1. Кубашевский О, Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов/Пер. с англ. М.:Металлургия,1965.- С.427.
2. Биркс Н., Майер Дж.. Введение в высокотемпературное окисление металлов//пер. с англ. М.:Металлургия,1987.-С.182.
3. Корнилов И.И. Железные сплавы. Т.1.-М.,1956,-С.432.
4. Симс Ч.,Хагель В. Жаропрочные сплавы /Пер. с англ.М.:Металлургия,1973.-с.566.
5. J.Jedlinski M.J.Graham, G.I.Sproule On the early oxidation stages of Fe23Cr5Al (+implanted Y). Microscopy of oxidation. Third international conference on the microscopy of oxidation.-p.74-84.
6. Гаврилюк В.П., Хаустова Л.В., Батуринская Н.Л., Сервецкая М.Г. Изменение химического состава, структуры, и фазового состава железохромистого сплава, работающего в контакте с жидким базальтом.// Физико-химические исследования литейных процессов. Киев: ИПЛ АН УССР,1986.- С.25-29..
7. Патент №40549. Сплав на основі хрому. Василюк П.М., Бутенко Л.Й.- 16.07.2001р
8. Шаблій О., Василюк П., Катеринюк І. Моделювання дифузійних процесів у сплавах системи залізо-хром при високих температурах //Вісник ТДТУ імені Івана Пулюя. 2000.-Т.5.-№2.-С.4-12.

Одержано 02.01.2002 р.