

РОБОТОЗДАТНІСТЬ ВИСОКОХРОМИСТИХ СПЛАВІВ ЗА ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР В АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

В роботі наведені дані з кінетики процесу окиснення легованих сплавів систем Fe-35%Cr та Fe-75%Cr в середовищі повітря та силікатного розплаву протягом 30 хв. Встановлено, що в залежності від хімічного складу сплавів та їх систем легування низька інтенсивність окиснення описується степеневу залежністю. Експериментально встановлено час (5...15) хв. переходу від лінійних до степеневих залежностей окиснення сплавів різних систем легування. Переходи процесу окиснення від лінійних до степеневих залежностей і навпаки з різними показниками степенів пояснюються хімічною неоднорідністю основних та легувальних компонентів сплавів у їх поверхневих шарах, протяжністю дифузійних зон, зміною в температурно-часових режимах структурно-фазового складу захисних багатошарових оксидів.

Вибір сплавів та їх систем легування для роботи за температур 1200-1400°C визначається їх жаро-, корозійною стійкістю в температурно-часовому інтервалі, де проявляється захисна дія оксидів і окиснення протікає за степеневу залежністю.

При цьому важливим є визначення часу, при якому здійснюється перехід від лінійної до степеневу залежності процесу окиснення на повітрі, та процесів, що протікають в зоні контакту метал-силікатний розплав. Важливою характеристикою такої взаємодії є змочуваність сплавів силікатним розплавом. Як впливає з роботи [3], найвищим кутом змочування розплавом базальта характеризується базовий сплав Fe-65%Cr і зменшується відповідно для сплаву Fe-75%Cr та Fe-25%Cr в інтервалі температур 1200-1320°C. Найбільш суттєве підвищення кута змочування дають добавки алюмінію в кількості від 1 до 6%. Зменшення вмісту вольфраму від 4 до 2% та молібдену від 3 до 0,5% приводить до підвищення кута змочування, що має означати зниження хімічної взаємодії сплавів з силікатним розплавом. Однак з підвищенням температури від 1200 до 1320°C кут змочування знижується від 60-90 до (10-20)⁰ і в значно меншій мірі залежить від систем легування. Характер зміни кута змочування від хімічного складу сплавів та температури відображає процес формування захисних оксидів. Витримка сплавів понад 25-30 хв. при заданій температурі не приводить до відчутної зміни кута змочування. Таким чином, доцільним є дослідження початкової (30 хв.) стадії процесу окиснення сплавів у вказаному інтервалі температур.

Експериментальна частина. В якості базових були вибрані сплави Fe-35 і Fe-75%Cr, леговані (мас%): Al (0-5), Si (0-1,5), La (0-0,7), W (0-6), Mo (0-2), Ti (0-1), Co (0-6) [2]. Технологія виплавлення сплавів описані в роботі [1,2].

Жаростійкість (ЖС) легованих сплавів за втратою та за приростом маси на початковій стадії (30 хв.) їх окиснення в температурному інтервалі 1300-1350°C проводили за методикою [1, 2].

Дослідження жаростійкості сплавів. Кінетичні криві окиснення легованих залізохромових сплавів за температури 1300-1350°C та часу ізотермічного відпалу 30 хв. складаються з двох ділянок; перша з яких задається лінійною залежністю, а друга- степеневу залежністю виду $q=kt^{1/n}$, де n -показник степеня. Підвищення значення показника степеня "n" означає підвищення жаростійкості сплавів. Найвищий рівень жаростійкості досягається за одночасним легуванням сплавів алюмінієм та кремнієм (рис.1, кр.5-7). Час переходу з лінійної в степеневу залежність за кінетикою окиснення базового сплаву складає 15-17 хв. З добавками алюмінію до 1% і лантану до 0,5% такий перехід складає 15 хв, а зі збільшенням вмісту алюмінію понад 2% час переходу знижується до 5 хв. (рис.2). Високий рівень ЖС досягається певним співвідношенням хрому і лантану.

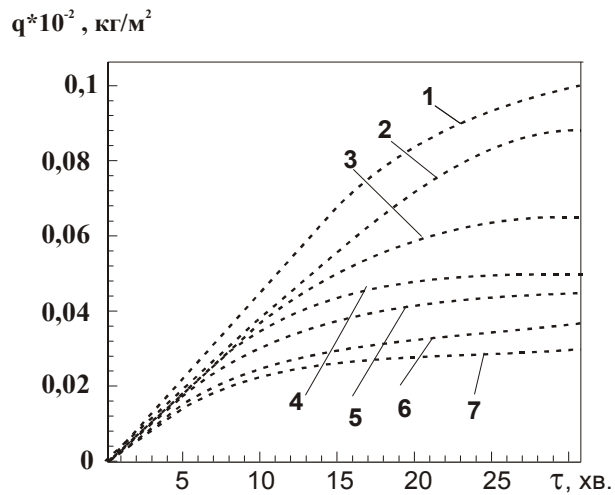


Рис.1. ЖС (1350°C) сплавів системи Fe-35%Cr легованих (мас%): 1- 1Al 2Mo 0,12Ce; 2-0,5Al 2Mo 0,3Ce; 3-0,5Al 0,15Ce; 4-3Al 4W; 5- 3Al 2W 0,5Y; 6-3Al 2W 0,3Ce; 7- 37Cr 0,5Al 0,5La

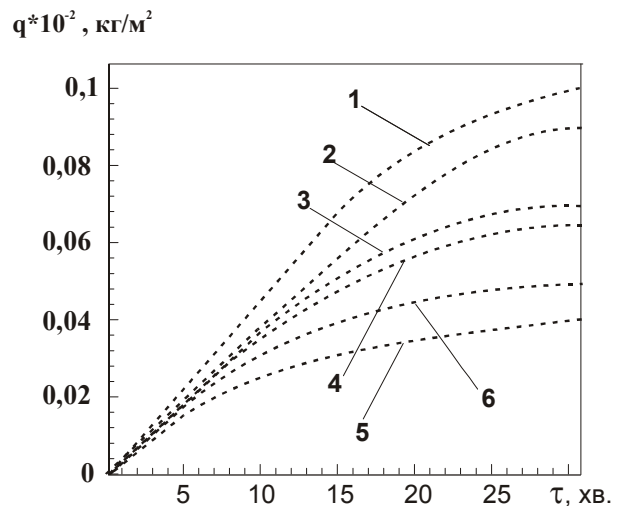


Рис.2. Вплив легувальних елементів (мас.%) на ЖС сплавів на основі хрому за температури 1300°C: 1- 85Cr; 2-75Cr 2W 0,5La; 3- 95Cr 2W 0,5La; 4- 85Cr 2W 1La; 5-95Cr; 6-95Cr 0,7La

Жаростійкість сплавів системи Fe-75%Cr (рис.3) на початковій стадії їх окиснення за температури 1350°C як за приростом, так і за втратою маси практично співпадають і майже вдвічі знижується порівняно з температурою 1300°C. Такий факт можна пояснити тим, що в перші 30 хв. окиснення формуються захисні оксиди і не відбувається їх відшаровування за температури 1300°C.

ЖС сплавів на основі хрому є вищою порівняно зі сплавами на основі заліза протягом перших 30 хв окиснення. Перехід з лінійної в степеневу залежність процесу окиснення сплаву Fe-75%Cr відбувається після 15-17 хв ізотермічного відпалу. З добавками лантану чи ітрію понад 0,5% такий час переходу знижується до 5-7 хв. На відміну від сплавів на основі заліза добавки алюмінію (рис.2-3) в меншій мірі підвищують ЖС сплавів ніж добавки лантану та ітрію. Найвище значення ЖС досягається при 1%Y (n=4,6) чи (0,5...1)%La (n=4).

Однак дослідження [4], проведені протягом 30 год., показують вищий рівень ЖС сплавів на основі заліза порівняно зі сплавами на основі хрому в інтервалі температур 1250-1350°C. Таким чином, для сплавів на основі хрому прогнозувати їх робоздатність за результатами перших 30 хв. окиснення є проблематичним.

Рівень ЖС сплавів системи Fe-Cr за 1400°C знижується до десяти разів. Для однакових систем легування- (0,5%Al 0,5%La). ЖС сплаву Fe-75%Cr є значно вищою порівняно із сплавом Fe-35%Cr. Слід відзначити, що за такої температури добавки алюмінія від 1 до 3% істотно не впливають на ЖС сплавів системи Fe-Cr.

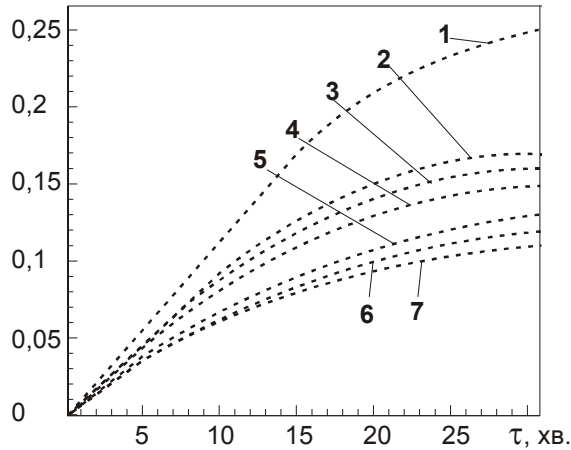
$q \cdot 10^{-2}$, кг/м²

Рис. 3. ЖС (1350°C) сплавів на основі хрому, легованих (мас. %): 1-1AlBe; 2- 3AlBe 2W 0,5La; 3-0,5La; 4-1La; 5- 0,5La 0,2Y; 6-1Y

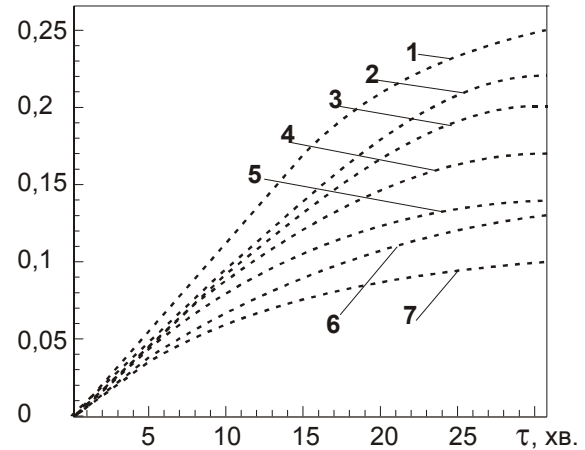
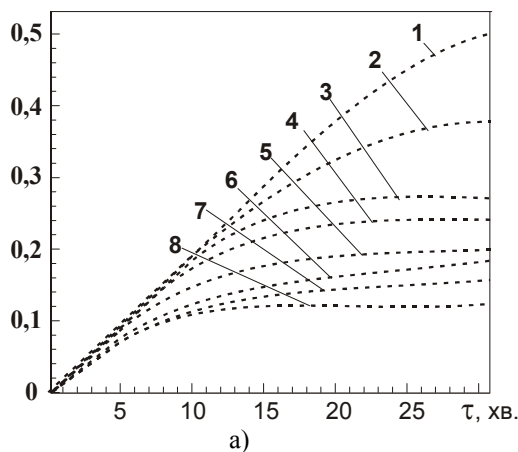
 $q \cdot 10^{-1}$, кг/м²

Рис. 4. КС (1350°C) сплавів системи Fe-35%Cr, легованих (мас. %): 1-1Al 4W 0,3Si; 2- 2Al 4W 0,3Si; 3-3Al 2W 0,1Si; 4-3Al 2W 0,6Si; 5-3Al 2W 0,3Si; 6-5Al 0,3Si; 7- 37Cr 3Al 0,3Si

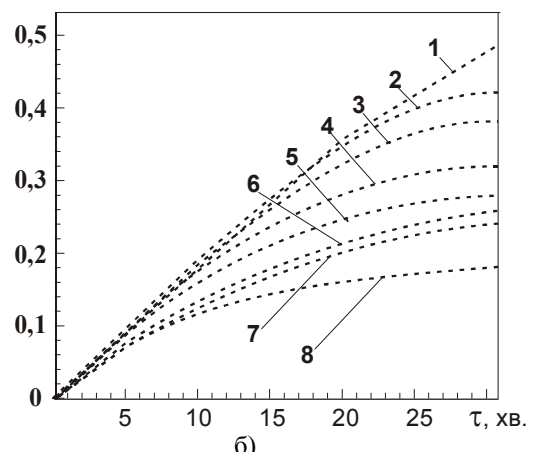
Другою важливою характеристикою сплавів є їх корозійна стійкість.

Корозійна стійкість сплавів. Експериментально встановлено (рис.4), що високий рівень КС досягається за вмісту алюмінію 3%, а кремнію 0,3% при 37%Cr. Подальше збільшення вмісту алюмінію до 5% суттєвим чином в меншій мірі підвищує КС сплаву ніж добавки 0,5% La (рис.4, кр. 5-6).

Порівняльна характеристика КС безвольфрамових сплавів з вмістом алюмінію 3% та 0,5% лантану при 37%Cr показує найвищий її рівень вже в перші 30 хв. взаємодії з силікатним розплавом в інтервалі температур 1300-1350°C (рис.5). Кінетика хімічної взаємодії сплаву з вмістом 1%Al 2%Mo 0,12%Ce з силікатним розплавом описується лінійною залежністю протягом перших 15 хв. Відсутність молібдену, або його заміна вольфрамом підвищує КС сплаву. Дослідження показують, що зменшення вмісту вольфраму від 4 до 1,5% підвищує КС сплаву. Добавки лантану в кількості 0,5% дають кращі результати, ніж добавки іттрію чи церію. Процес окиснення сплавів з 3%Al і з 3%Al і 0,5%La після 5 хв взаємодії описується степенною залежністю (відповідно $n=2,5$ і $n=3,06$).

 $q \cdot 10^{-1}$, кг/м²

а)

 $q \cdot 10^{-1}$, кг/м²

б)

Рис. 5. КС сплавів системи Fe-35%Cr легованих (мас. %): 1- 1Al 2Mo 0,12Ce; 2-0,5Al 2Mo 0,3Ce; 3-0,5Al 0,15Ce; 4-3Al 4W; 5- 3Al 2W 0,5Y; 6-3Al 2W 0,3Ce; 7- 0,5Al 0,5La 4W; 8- 37Cr 3Al 0,5La за температури 1300°C - а і 1350°C - б

За температури 1300⁰С (рис.кр.3-7) КС сплавів суттєво не знижується.

Підвищення температури виробітку базальтових волокон до 1350⁰С призводить до зниження КС. Степенева залежність взаємодії сплаву 1 з силікатним розплавом починається після 20 хв., а сплаву 4, 5, 8 після 10 хв. ($n=2,5$) за вмісту вольфраму 1,5%. Суттєвого підвищення КС не спостерігається з підвищенням алюмінію від 3 ($n=2,5$) до 5% ($n=2,8$). Найвища КС досягається при використанні алюміній-берилієвої лігатури (0,3%). Як і при 1300⁰С підвищення КС спостерігається при добавках 0,5% La і в меншій мірі- при добавках Се та Y (рис.5). Помітним є більш суттєве зниження КС сплавів з 2%Mo порівняно з окисненням при 1300 С. В обидвох випадках степенева залежність процесу окиснення спостерігається при вмісті алюмінію 3%, а в безвольфрамових сплавах і при добавках 0,5%La - вже при 0,5%Al. Більш суттєве зниження КС спостерігається для сплаву з вмістом 3%Al 1,5%W порівняно з температурою 1300 С. Отже можна стверджувати, що КС вольфрамвмістимих сплавів знижується при підвищенні температури до 1350⁰С.

Раніше проведені дослідження [2,3] показують високий рівень КС кобальтвмістимих сплавів за температури 1250⁰С. КС сплавів за температури 1300-1350⁰С описується степеневою залежністю після (рис.6) 10 хв. взаємодії, а сплаву (рис.6, кр. з вмістом 3%Co2%Mo - після 15 хв. окиснення. Як і в попередніх дослідженнях, безвольфрамові і безмолібденові сплави показують найвище значення КС за вмісту 5%Co. Підвищення температури від 1250 до 1350⁰С більш суттєвим чином впливає на КС сплавів ніж збільшення часу взаємодії від 30 хв. до 30 год., що може бути враховано при прогнозуванні ресурсу їх роботи.

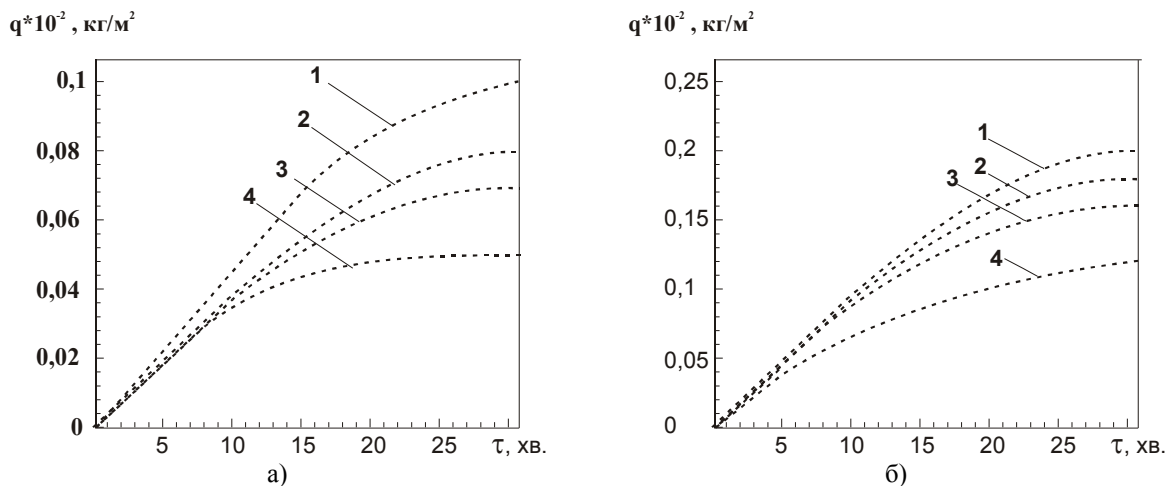


Рис. 6. КС кобальтвмістимих сплавів системи Fe-35%Cr, що містять (мас.%): 1-3Co 2Mo; 2- 5Co 2W; 3- 3Co 4W; 4- 5Co) за температури 1300⁰С - а і 1350⁰С - б

Таким чином, при прогнозуванні ресурсу роботи сплавів на основі заліза з підвищенням температури тривалість їх взаємодії можна зменшувати. КС сплавів з силікатним розплавом за температури 1350⁰С знижується у 1,8-2,2 раз порівняно з температурою 1250⁰С.

Механізм окиснення сплавів. Для виявлення механізму переходу лінійної у степеневу залежність процесу окиснення та формування захисних оксидів були проведені дослідження розподілу основних і легувальних елементів компонентів сплаву перехідної зони сплав-оксид у перші 30 хв. ізотермічного відпалу.

Розподіли елементів на межі залізохромистого сплаву з повітрям та силікатним розплавом наведена на рис.7-8.

Через 30 хв ізотермічного відпалу на відстані 30 мкм від поверхні сплаву (рис. 7) виявлені переважно піки за хромом та залізом, а розподіл цих елементів на відстані 28 мкм є нестабільний. Вміст хрому в поверхневих шарах збільшується до 70% при його вмісті в об'ємі сплаву 35%. В той час як вміст заліза зменшується від 94% на відстані 2 мкм до (25-30)%. Впадини піків за хромом відповідають виступам за залізом, а їхня

сума близька до (90-94)%. Внаслідок вищої спорідненості хрому до кисню порівняно із залізом утворюються переважно оксиди хрому. За даними рентгеноструктурного аналізу піки за хромом відповідають переважно чистим оксидам хрому Cr_2O_3 , і в меншій мірі хромітам заліза FeCr_2O_4 .

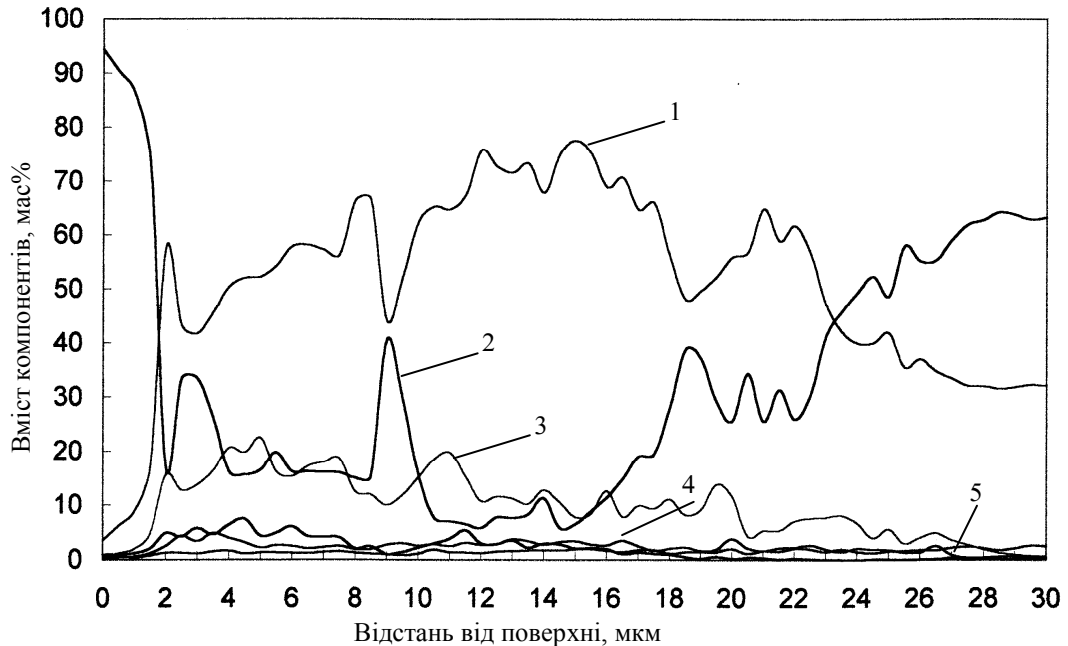


Рис. 7. Розподіл компонентів сплаву(мас.%):35Cr-1Al-1Ti-1Si на межі метал-оксид:
1-Fe; 2-Cr; 3-Si; 4-Al; 5-Ti

Піки за вмістом титану перевищують піки за вмістом алюмінію і кремнію. Синхронні піки за алюмінієм та кремнієм (рис.7) знаходяться на відстані від 2 до 8 мкм і досягають найбільшого вмісту до 8% при 1% його в сплаві. Таким чином, за вмісту алюмінію у сплаві 1% його оксиди не виявлені у зовнішньому оксидному шарі. Протяжність дифузійної зони з хімічною неоднорідністю компонентів досягає 30 мкм.

Збільшення вмісту алюмінію до 3% (рис.8) призводить до утворення серії піків за алюмінієм та кремнієм. Піки за алюмінієм знаходяться на відстані від 2 до 12 мкм через 2-3 мкм з різницею 0,5%.

Ділянки впадин за алюмінієм відповідають виступам за хромом. Особливістю розподілу алюмінію є утворення піків на глибину до 12 мкм і різке його зниження з 60 до 10% у зовнішньому оксидному шарі. Протяжність дифузійної зони такого сплаву досягає 12-16 мкм.

На відстані до 2 мкм знаходиться пік за залізом з найбільшим значенням до 78% при 10% алюмінію та заліза (рис.8). За даними рентгеноструктурного аналізу, таке їх розташування відповідає перетворенням оксидних твердих розчинів заміщення хрому, алюмінію та заліза. Піки за кремнієм знаходяться на відстані (2-4) мкм і досягають (5-6)% при вмісті кремнію у сплаві 0,5%.

За даними рентгеноструктурного аналізу, розподіл елементів (рис.7) в дифузійній зоні (30 мкм) за їх хімічною неоднорідністю відповідає утворенню подвійного оксидного шару- зовнішнього з оксидів Cr_2O_3 та хроміту FeCr_2O_4 і внутрішнього з оксидів шпінельного типу $\text{FeO}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$.

Додатковий вміст алюмінію в сплаві до 3%, а кремнію до 1% викликає утворення серії піків за алюмінієм на відстані (2-11) мкм і призводить до звуження дифузійної зони до (12-16) мкм. Дослідження фазового складу показує наявність зовнішньої шпінелі типу $\text{Fe}(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ і внутрішніх оксидів алюмінію- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Можна стверджувати, що час (10...15) хв. переходу з лінійної до ступеневі залежності сплавів різних систем легування пов'язана з часом утворення захисної шпінелі FeCr_2O_4 з окремих оксидів заліза та хрому. Формування піків за алюмінієм, як зони внутрішнього окиснення, сповільнює дифузію кисню в середину металу і пришвидшує рух іонів хрому.

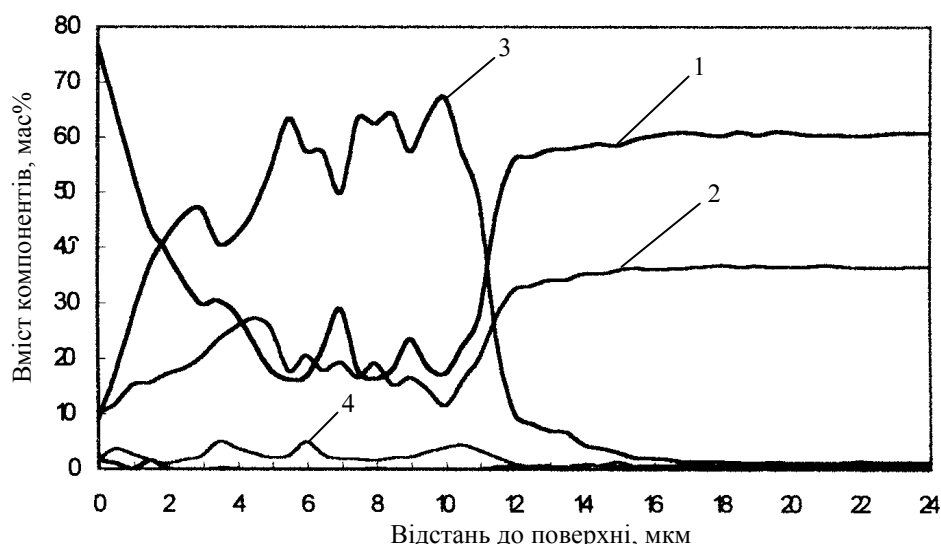


Рис. 8. Розподіл компонентів сплаву(мас.%):35Cr-3Al-1Ti-1Si на межі сплав-оксид:
1-Fe; 2-Cr; 3-Al; 4-Si; 5-Ti

Зниження часу (5хв.) переходу з лінійної в степеневу залежність процесу окиснення сплавів відповідає, за даними рентгеноструктурного аналізу, утворенню зовнішньої шпінелі $FeO(Cr,Al)_2O_3$, і внутрішнього оксиду шпінельного типу $FeCr_2O_4$.

Для сплавів з вмістом кобальту від 3 до 5% (рис.6) характерне утворення, за даними рентгеноструктурного аналізу, подвійних шпінелей- $FeCr_2O_4$, $CoCr_2O_4$.

Отже, за часом переходу лінійної в степеневу залежність процесу окиснення можна прогнозувати зміну фазового складу захисних оксидів. При цьому певне значення показника степеневі залежності відповідає певному розташуванню та фазовому складу оксидних шарів.

Висновки

1. Встановлено, що в залежності від хімічного складу сплавів та їх систем легування низька інтенсивність окиснення описується степеневою залежністю після часу окиснення понад (5...15) хв. в температурному інтервалі 1300-1400⁰С.

2. Найвище значення ЖС сплавів досягається легуванням алюмінієм, кремнієм, що призводить до звуження дифузійної зони і, за даними рентгеноструктурного аналізу, відповідає утворенню у зовнішніх шарах шпінелі типу $FeO(Cr,Al)_2O_3$, а у внутрішніх - оксидів шпінельного типу $FeOCr_2O_4$

3. Високий рівень КС та ЖС кобальтвмістимих сплавів досягається утворенням подвійних шпінелей:зовнішньої $CoCr_2O_4$ та внутрішньої $FeOCr_2O_4$.

The paper presents data on kinetics of oxidation of both Fe-35%Cr and Fe-75%Cr system alloyed alloys in the medium of air and silicate melt during 30 minutes. It was found out, that depending on chemical composition of the alloys and their alloying systems, low intensity of oxidation is described by the power law. Duration of transition from linear dependences to power dependences of oxidation of different alloying systems alloys was determined experimentally (5...15 min). Transitions of the oxidation process from linear dependences to power dependences and vice versa with different power indexes can be explained by chemical heterogeneity of the main and alloyed components of the alloys in their surface layers; extension of diffusion zones; temperature-time modes change of structural-phase composition of protective multilayered oxides.

Література

1. Гаврилюк В.П., Марковский Е.А. Литые железохромистые сплавы, 2001.-259с.
2. Василюк П. Вплив легувальних елементів на жаротривкість сплавів системи залізо-хром // Вісник Тернопільського держ техн. ун-ту.- 2001.- Т.6.- №.4.- С. 18-22.
3. Василюк П.М. Структурно-фазовое состояние жаростойких сплавов системы железо-хром// 2-й научно-технический семинар “ Материаловедение жаропрочных и жаростойких сталей и сплавов”Национальный научный центр “ Харьковский физико-технический институт”.-Харьков.-2003.-С.3.

Одержано 22.03.2005 р.