

2. Закон України «Про вищу освіту» від 01.07.2014 № 1556-VII / Офіційний веб-сайт Верховної Ради України [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/1556-18>.

3. Згуровський М.З. Болонський процес – структурна реформа вищої освіти на європейському просторі [Електронний ресурс] / М.З. Згуровський. – Режим доступу: <http://www.idn.polynet.lviv.ua>.

**Ямшинський М.М., Федоров Г.Є.**

*(КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ)*

## **ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНЕ ОКИСНЕННЯ СПЛАВІВ СИСТЕМ Ni–Cr–Al, Fe–Cr–Al**

Утворення на поверхні високотемпературних сплавів захисного оксидного шару під час окиснення призводить до монотонного збіднення хрому або алюмінію у приповерховому шарі [1].

Особливо критичним це явище є для тонкостінних деталей з обмеженим вмістом основних легувальних елементів. Критичне збіднення Cr та Al в таких деталях з перебігом часу призводить до окиснення елементу основи сплаву – заліза або нікелю. Цей феномен катастрофічного окиснення, який у літературі прийнято називати «*Breakaway oxidation*» або «*Breakaway*» [2], вважається критерієм вичерпання хімічного ресурсу деталі, або тривалістю життя.

Перехід до окиснення по типу *Breakaway* характеризується різким збільшенням швидкості окиснення та утворенням на поверхні оксидів заліза або нікелю.

Ймовірно, що хімічний ресурс збільшується разом з товщиною зразка й зменшується з температурою. Проблема прогнозування терміну експлуатації та підбору матеріалу стає особливо актуальною під час проектування високотемпературних деталей, коли виникає потреба в оптимізації товщини стінки деталей, наприклад, паливоспалювальних пристроїв котлоагрегатів теплових електростанцій з точки зору економічної ефективності й вартості матеріалу тощо.

Теорія Вагнера була значним кроком до кращого розуміння природи окиснення металів. Проте ця модель має істотні обмеження через припущення гомогенності та монокристалічності оксидної плівки, що унеможливорює її застосування до таких технологічно важливих оксидів, як  $Cr_2O_3$  і  $Al_2O_3$ . Обидва оксиди є термодинамічно стабільнішими за оксиди заліза, нікелю або кобальту [3, 4] та, відповідно, майже не виявляють відхилень від стехіометрії. При таких низьких концентраціях точкових дефектів в

оксиді найнезначніші домішки в металі можуть суттєво вплинути на структуру і концентрацію дефектів в оксиді та кінетику росту оксидної плівки.

Окалина  $Al_2O_3$  утворюється на сплавах Fe-Al, Fe-Cr-Al, Ni-Cr-Al. Установлено, що реакція окиснення відбувається на границі «оксид–метал», внаслідок дифузії молекулярного кисню границями зерен  $Al_2O_3$  до поверхні металу.

Реагуючи з агресивним середовищем за високих температур, багатокомпонентні металеві сплави утворюють на поверхні як однорідні, так і складні оксидні конгломерати. Склад таких оксидних шарів зазвичай залежить від температури, хімічного складу сплаву, мікроструктури та хімічного складу атмосфери. З практичної точки зору для більшості високотемпературних сплавів бажаним є формування на поверхні металу зовнішнього однорідного оксидного шару. Проте досить часто металеві сплави зазнають внутрішнього окиснення – утворення дрібних (декілька мкм в діаметрі) часточок різної форми в приповерхневому шарі металу. У широкому сенсі мова йде про внутрішню корозію.

Класичний теоретичний аналіз феномена внутрішнього окиснення запропонував Вагнер [5], який розглядав бінарний сплав  $A-B$ , в якому окиснюється лише більш споріднений до кисню компонент  $B$ .

Досягти окиснення компоненту  $B$  вдається застосуванням атмосфер з низьким парціальним тиском кисню в газових сумішах  $H_2/H_2O$  та  $CO/CO_2$ .

У випадку стабільних оксидів (наприклад,  $Cr_2O_3$  та  $Al_2O_3$ ) показано, що швидкість внутрішнього окиснення лімітована дифузією кисню в сплаві. Відповідно, кінетика росту зони внутрішнього окиснення є параболічною.

Оскільки переважна більшість високотемпературних матеріалів ґрунтується на таких простих подвійних (Ni-Al і Fe-Al) та потрійних системах (Ni-Cr-Al – аустенітного класу і Fe-Cr-Al – феритного класу), розглянемо основні особливості високотемпературного окиснення в цих системах.

Сплави з низьким вмістом алюмінію (до 5%) утворюють зовнішню окалину NiO і зону внутрішнього окиснення, що містить шпінель  $NiAl_2O_4$  і  $Al_2O_3$  в широкому температурному інтервалі. При вищих концентраціях алюмінію (5...12%) спостерігається утворення зовнішньої окалини  $Al_2O_3$ , яка внаслідок її руйнування з часом переростає у змішану окалину, що містить NiO та  $NiAl_2O_4$ . Підвищення температури або концентрації алюмінію (понад 12%) призводить до утворення суцільної зовнішньої окалини  $Al_2O_3$ . Таким чином було підтверджено залежність складу окалини від концентрації алюмінію та визначено мінімальне значення для утворення зовнішньої окалини  $Al_2O_3$  на рівні 7,0...12,5 мас. %.

Необхідно відзначити, що розрахунок кількості алюмінію ускладнений особливостями дифузії кисню в зоні внутрішнього окиснення.

Установлено, що за низьких температур проникність кисню, на декілька порядків вище внаслідок швидкої дифузії кисню границями голкоподібних зерен  $Al_2O_3$ , які є притаманними для цієї зони в сплавах системи Ni-Al.

Система Fe-Al якісно є досить подібною до системи Ni-Al з точки зору температурної залежності складу окалини. Установлено, що вже за відносно невисоких концентрацій алюмінію (від 3 мас. %) в широкому інтервалі температур 500...1000 °C спостерігається характерний склад окалини: тонка прозора плівка  $Al_2O_3$ , вкрита оксидами заліза. Така окалина досить швидко втрачає захисні властивості через надзвичайно високу швидкість росту оксидів заліза. Таким чином, низьколеговані сплави в системах Ni-Al і Fe-Al є абсолютно технологічно непридатними до застосування за високих температур. З підвищенням концентрації алюмінію стійкість до окиснення цих матеріалів значно покращується. Натомість втрачається пластичність і тріщиностійкість через утворення інтерметалідів NiAl і FeAl.

Сплави систем Fe-Cr і Ni-Cr можна вважати першими високотемпературними матеріалами. Низьколеговані сплави з вмістом хрому до 10 мас. % характеризуються утворенням зовнішньої окалини оксиду типу  $MO$  й внутрішнім окисненням хрому [6]. З перебігом реакції границя «оксид–метал» зміщується всередину вбік зони внутрішнього окиснення, де відбувається взаємодія  $MO$  з  $Cr_2O_3$  з утворенням шару шпінелі  $(Ni/Fe)Cr_2O_4$ . Вміст шпінелі в окалинні монотонно збільшується з концентрацією хрому в сплаві з подальшим переходом до утворення зовнішньої окалини  $Cr_2O_3$ . Зміна складу окалини під час окиснення відповідним чином відображаються на швидкості окиснення.

У роботі [7] експериментально встановлено, що для сплавів Fe-Cr і Ni-Cr найнижча швидкість окиснення спостерігається за концентрації хрому 18...22% мас. Цей результат став основою всіх сучасних високолегованих високотемпературних сплавів на основі заліза та нікелю, які утворюють захисну окалину  $Cr_2O_3$ . Відповідно, сплави на основі кобальту легують на рівні 25...30% мас. хрому для досягнення оптимальної корозійної стійкості.

Пізніші роботи над сплавами Fe-Cr і Ni-Cr [8] були спрямовані на визначення критичних параметрів переходу від внутрішнього до зовнішнього окиснення й навпаки – залежно від температури експлуатації. Зокрема, велику увагу було приділено феномену – переходу від захисного режиму окиснення з утворенням зовнішньої окалини  $Cr_2O_3$  до утворення оксидів металу основи сплаву внаслідок критичного збіднення хрому в приповерхневому шарі сплаву. Установлено, що в інтервалі температур застосування сплавів на

основі системи M-Cr (700...1000 °C) критичне значення концентрації хрому, за якої відбувається перехід окиснення, становить 8...10 мас. %.

Сплави на основі систем M-Cr-Al (M = Ni, Cr) можуть утворювати зовнішню окалину  $Al_2O_3$ , що дає змогу створення на їхній основі конструктивних матеріалів для застосування за температур, вищих за 1000 °C.

Сплави з низьким вмістом хрому та алюмінію утворюють на поверхні зовнішню окалину NiO (система Ni -Cr-Al), під якою відбувається внутрішнє окиснення хрому й алюмінію. Зі збільшенням концентрації хрому в сплаві до 20 мас. % відбувається перехід до зовнішнього окиснення хрому, проте алюміній продовжує окиснюватися внутрішньо під окалиною  $Cr_2O_3$  (рис. 1). Паралельне підвищення концентрації хрому до 20% хрому і 4...5% алюмінію призводить до утворення зовнішньої окалини  $Al_2O_3$ .

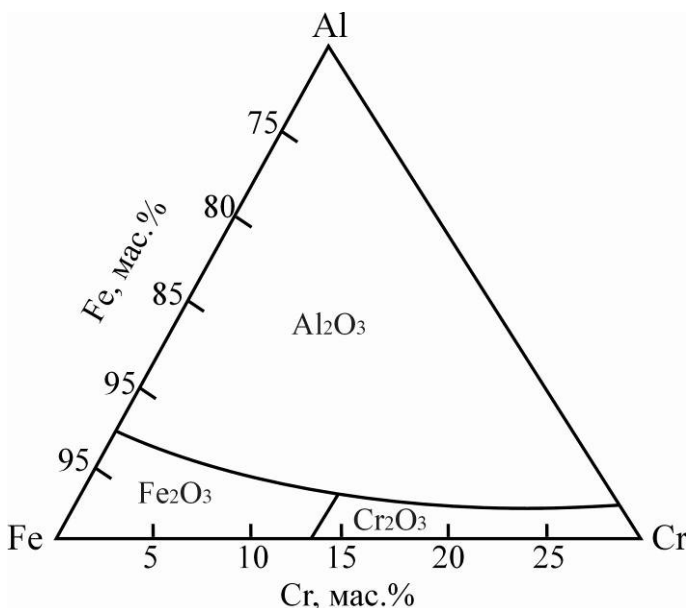


Рис. 1. Діаграма окиснення для систем Fe-Cr-Al [9] за 1000 °C

20 мас. % хрому, то сплав Fe-Cr-Al утворює зовнішній оксид алюмінію вже за 2...3 мас. % алюмінію в сплаві.

Установлено, що вже за 5 мас. % хрому в сплаві зменшується розчинність кисню на один порядок, а сплав Ni-5Cr-4Al за 1200 °C утворює зовнішню окалину  $Al_2O_3$ . Очевидно, що 5 мас. % хрому недостатньо для утворення проміжної зовнішньої окалини  $Cr_2O_3$ . Таким чином, в системі Ni-Cr-Al й подібних до неї системах хром впливає на проникність кисню в основу металу.

Слід зазначити, що хром підвищує хімічний потенціал і швидкість дифузії алюмінію в сплавах Ni-Cr-Al. Підвищена дифузія алюмінію сприяє утворенню зовнішнього оксиду алюмінію, проте однозначного підтвердження цього механізму в літературі немає.

Система Fe-Cr-Al є схожою до Ni-Cr-Al і ще більше схильною до утворення зовнішньої окалини  $Al_2O_3$ . У порівнянні зі сплавами Ni-Cr-Al з характерною кристалічною ГЦК-ґраткою дифузія алюмінію та хрому в ОЦК-ґратці фериту (Fe-Cr і Fe-Cr-Al) є швидшою, в середньому, на один порядок [10].

Підвищення дифузії алюмінію у фериті сприяє зниженню вмісту алюмінію у сплаві, що загалом підтверджується експериментальними даними. Якщо сплав містить

Очевидно, що дифузійна теорія внутрішнього окиснення не враховує великої кількості структурних факторів, які впливають на співвідношення кисню та легувального елемента: по-перше, склад внутрішніх оксидів впливає на ефективну швидкість дифузії кисню в зоні внутрішнього окиснення, по-друге, механічне оброблення поверхні впливає на швидкість дифузії основи металу сплаву й в третє, ізоморфність оксидів  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сприяє швидшому росту зерен у зоні внутрішнього окиснення й обумовлює швидший перехід до щільної зовнішньої окалини [11].

Наведені вище відомості стали основою практичних рекомендацій як до розроблення нових високотемпературних сплавів (хімічний склад, легування, мікроструктура), так і до подальшого оброблення матеріалів (механічне оброблення) з метою підвищення їхньої жаростійкості.

#### Література:

1. Bastow, B.D.; Whittle, D.P.; Wood, G.C., Alloy depletion profiles resulting from preferential removal of less noble-metal during alloy oxidation. *Oxidation of Metals* **1978**, *12* (5), 413-438.
2. Evans, H.E.; Donaldson, A.T.; Gilmour, T.C., Mechanisms of breakaway oxidation and application to a chromia-forming steel. *Oxidation of Metals* **1999**, *52* (5-6), 379-402.
3. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – 315 с.
4. Бенар Ж. Окисление металлов. Теоретические основы. – М.: Металлургия 1968. – 499 с.
5. Wagner, C., Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen. *Zeitschrift fur Elektrochemie* **1959**, *63* (7), 772-790.
6. Stott, F.H.; Wood, G.C., The mechanism of oxidation of Ni-Cr-Al alloys at 1000°–1200°C. *Corrosion Science* **1971**, *11* (11), 799-812.
7. Wood, G.C.; Wright, I.G.; Hodgkiess, T.; Whittle, D.P., A comparison of the oxidation of Fe-Cr, Ni-Cr and Co-Cr alloys in oxygen and water vapour. *Werkstoffe und Korrosion* **1970**, *21* (11), 900-910.
8. Essuman, E.; Meier, G.H.; Zurek, J.; Hansel, M.; Quadackers, W.J., The effect of water vapor on selective oxidation of Fe-Cr alloys. *Oxidation of Metals* **2008**, *69* (3-4), 143-162.
9. Tomaszewicz, P.; Wallwork, G.R., Observations of nodule growth during the oxidation of pure binary iron-aluminum alloys. *Oxidation of Metals* **1983**, *19* (5), 165-185.

10. Bowen, A.W.; Leak, G.M., Solute diffusion in alpha-iron and gamma-iron. *Metalurgical Transactions* **1970**, *1* (6), 1695-1700.

11. Niu, Y.; Zhang, X.J.; Wu, Y.; Gesmundo, F., The third-element effect in the oxidation of Ni-xCr-7Al (x = 0, 5, 10, 15 at.%) alloys in 1 atm O<sub>2</sub> at 900–1000 °C. *Corrosion Science* **2006**, *48* (12), 4020-4036.

**Ясюков В.В., Воронова О.И., Тур М.П.**

*(ОНПУ, г. Одесса)*

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПРИГАРА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И  
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОТЛИВОК**

**E-mail: tyama@bk.ru**

Наиболее распространенным дефектом литья является пригар. Наличие пригара на поверхности отливки непосредственно влияет на механические и эксплуатационные свойства.

Влияние качества поверхности на механические свойства при переменных нагрузках может колебаться в широких пределах и зависит от величины шероховатости. Это объясняется концентраторами напряжений, которые вызывают усталостные трещины.

При оценке влияния состояния поверхности на эксплуатационные свойства отливок необходимо учитывать следующие факторы:

– жаростойкость отливок (например, печная арматура) при наличии на поверхности фаялита и других легкоплавких соединений оксидов железа, приводит к значительной потере массы при эксплуатации;

– коэффициент полезного действия деталей гидроаппаратуры (лопастные колеса насосов, лопасти гребных винтов, лопасти низконапорных гидротурбин электростанций, статоров и роторов турбобуров) зависит от шероховатости рабочих поверхностей;

– величина припусков на механическую обработку зависит от качества обрабатываемой поверхности;

– эмалирование отливок (нефтехимическое и сантехническое оборудование) затруднено при наличии пригара и высокой шероховатости поверхности;

– наплавка поверхности отливок (буровые шарошки, зубья экскаваторов и др.) требует чистой от пригара поверхности.

Возрастающие требования к повышению геометрической точности отливок и эксплуатационной надежности литых деталей породило большое количество теоретических, экспериментальных и практических разработок по уменьшению пригара [1].