

ЛЕКЦІЯ 5

ТЕМА: «Окислення сплавів. Теорії жаростійкості. Методи захисту металів від газової корозії»

1. Теорії жаростійкості.

Жаростійкість – це здатність металу і сплавів чинити опір газовій корозії при високих температурах протягом тривалого часу.

Жароміцність – це здатність чинити опір пластичній деформації і руйнуванню при високих температурах.

На сьогодні відомі різні теоретичні положення, що визначають вибір легуючого елемента при створенні жаростійких сплавів.

Відповідно до *теорії жаростійкості Вагнера-Хауффе*, дефектність оксидної плівки, що утворюється на металі, можна змінити, легуючи метал елементом, валентність якого відрізняється від валентності основного металу. Оскільки для підвищення жаростійкості необхідно знизити дефектність оксидної плівки, то вибір валентності легуючого елемента необхідно проводити з урахуванням виду нестехіометричності оксиду основного металу.

При легуванні металу, що утворює оксид з недоліком катіонів (наприклад, Ni - NiO), елементом з більшою валентністю (наприклад, тривалентним хромом), катіони останнього повинні заміщати катіони основного металу в співвідношенні 2:3.

Таким чином, при легуванні елементом з більшою валентністю, дефектність оксидної плівки збільшується, що призводить до погіршення її захисних властивостей.

При легуванні цього ж металу елементом з меншою валентністю (наприклад, одновалентним літієм) заміна катіонів нікелю катіонами літію відбувається в співвідношенні 1:2.

В цьому випадку, один з катіонів літію стає на місце витісненого катіона нікелю, а другий катіон літію займає вакантний вузол в катіонних підгратках оксиду нікелю. Тим самим, зменшується дефектність оксидної плівки, отже, поліпшуються її захисні властивості.

Якщо при окисленні металу утворюється оксидна плівка з надлишком катіонів, то до позитивного ефекту може призвести (на противагу раніше розглянутого випадку) легування елементом з більшою валентністю.

Одним з недоліків теорії жаростійкості Вагнера-Хауффе є її справедливність тільки в обмеженому концентраційному інтервалі. Так, для сплавів нікелю з хромом залежність швидкості окислення від концентрації хрому має вигляд, зображений на рис. 1.

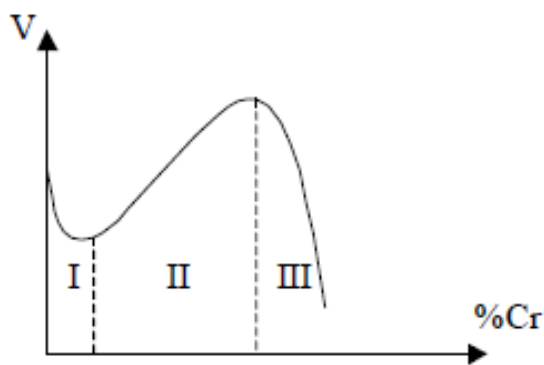


Рисунок 1 - Залежність швидкості окислення хромонікелевого сплаву від вмісту в ньому хрому

Зменшення швидкості корозії при малих концентраціях хрому (область I) пояснюється заповненням вакансій катіонами хрому без витіснення катіонів нікелю. В області концентрацій II справедлива теорія Вагнера-Хауффе, а зниження швидкості окислення при досить великих концентраціях хрому (область III) відбувається внаслідок виділення оксиду хрому в самостійну фазу і утворення на поверхні оксидної плівки тонкого шару стехіометричного оксиду хрому, що має низьку дефектність.

Умови, за яких може відбутися утворення плівки оксиду легуючого елемента, визначає *теорія жаростійкості Смирнова*. У цій теорії

передбачається, що зростання товщини оксидної плівки обумовлено тільки дифузією частинок основного (Me) і легуючого (Mt) металів, тобто зустрічною дифузією частинок кисню нехтують. Склад оксиду, що утворюється, непостійний по товщині оксидної плівки, але в кожному шарі постійний в часі. Співвідношення концентрацій Me і Mt в решітці шарів оксиду, що утворюються на поверхні, залежить від співвідношення дифузійних потоків Me і Mt. Якщо розміри частинок Mt менше, ніж Me, то коефіцієнт дифузії для Mt більше, і концентрація Mt в кожному наступному шарі оксиду буде збільшуватися, а концентрація Me - зменшуватися. У тому випадку, якщо концентрація Mt в сплаві (C) перевершує деяку критичну концентрацію (C *), на поверхню оксидної плівки (при досягненні нею деякої товщини) може вийти шар, що складається з чистого оксиду легуючого елемента. Природно, для збільшення жаростійкості, оксид легуючого елемента повинен задовольняти умові суцільності, мати високі температури плавлення і кипіння (сублімації) і низьку електропровідність.

Ще одна *теорія жаростійкості була розроблена В.І. Архаровим* стосовно сталей. Відомо, що при високих температурах, коли в структурі окалини з'являється вюстит, швидкість окислення сталей різко зростає. Це пояснюється високою дефектністю структури вюститу, а саме, наявністю великої кількості катіонних вакансій. З ростом температури нестехіометричність вюститу зростає, відповідно, посилюється процес окислення. При легуванні сталей деякими металами в окалині можуть з'явитися подвійні оксиди типу шпінелі, що володіють кристалічною решіткою, аналогічною решітці $MgAl_2O_4$. Така решітка володіє високими захисними властивостями, що пов'язують з щільною упаковкою шпінельної структури і слабкою дифузією металів і кисню через неї.

Відповідно до принципу жаростійкості Архарова для підвищення жаростійкості сталей їх необхідно легувати такими елементами і в такій кількості, щоб уникнути появи в окалині вюститу, зв'язавши його в подвійні оксиди зі структурою шпінелі. У деяких випадках позитивний ефект можна

отримати і при недостатньому легуванні, наприклад, може бути підвищена температура початку утворення вюститу (для чистого заліза вона становить 570 °С) до 800-9000 °С, тобто розширений температурний інтервал експлуатації сталевих виробів при помірному окисленні.

2. Легування сталей, як спосіб підвищення їх стійкості проти корозії

2.1 Жаростійке легування

При легуванні легуючі добавки вводять в метал на етапі його виплавки, внаслідок чого відбувається більш менш рівномірний розподіл останніх в об'ємі матеріалу, що захищається.

В даний час, ґрунтуючись на викладених теоретичних позиціях, створені жароміцні сталі і сплави, що володіють при цьому і достатньо високою жаростійкістю.

Якщо деталь або виріб працюють в окислювальному газовому середовищі при температурах 500-550°С без великих механічних навантажень, то іноді достатньо, щоб сталь була тільки жаростійкою. Основний спосіб підвищення жаростійкості - легування хромом, алюмінієм або кремнієм, які створюють на поверхні виробу міцні тугоплавкі оксидні плівки.

Високою жаростійкістю володіють:

1) Сталі перлітного класу – марки **12X1МФ, 15X1М1Ф, 15ХГС, 12ХМ** і ін., що відносяться до маловуглецевих низьколегованих;

2) Сталі мартенситного і мартенситно-феритного класів - залежно від вмісту хрому вони відносяться або до мартенситного (до 10-11% *Cr*) або до мартенситно-феритного (до 11-13% *Cr*) класу. Марки цих сталей такі: **15X11МФ, 15X12ВБФР** та ін. Ці сталі використовуються для виготовлення деталей і вузлів газових турбін і паросилових установок;

3) Сталі аустенітного класу - для отримання аустенітної структури, сталі повинні містити великі кількості *Cr*, *Ni* і *Mn*. Так, аустенітні сталі із

структурою твердих розчинів, наприклад **10X18H12T**, **08X12H24B4TP**, **20X25H20C2**, призначені для виготовлення пароперегрівачів трубопроводів силових установок високого тиску, що працюють при 600-700°C. Окрім аустенітних сталей, що не зміцнюються старінням, застосовують аустенітні сталі з карбідним зміцненням (**10X11H20T3P**, **10X11H23T3MP**, **37X12H8Г8МФБ** і ін.).

4) Жаростійкі і жароміцні сплави на нікелевій основі – німоніки (**XH77TЮP**, **XH70BTЮ** та ін.) і **ніхроми** (80 % *Ni*, 20 % *Cr*). Вони знаходять широке застосування в різних областях техніки: авіаційні двигуни, газові турбіни, хімічні апарати і ін.

5) Хромисті сталі, додатково леговані алюмінієм – фехралі і хромалі.

Їх склад:

хромалі – 15-30 % *Cr*, 1-7 % *Al*, до 1 % *Si*, до 0.25 % *C*;

фехралі – 4-14 % *Cr*, 1-7 % *Al*, до 1 % *Si*, до 0.25 % *C*.

Ці сплави стійкі до температури 1100-1200°C.

6) Висококремністі і високохромисті чавуни. Основні марки хромистих чавунів **X28** і **X34** містять (26-30)% і (32-36)% *Cr* відповідно. Вони стійкі до газової корозії до 1100°C. З них виготовляють пічну арматуру, реактори, автоклави та ін.

Крім того, застосовують наступні марки чавунів - **ніхросилаль** (1.8-3.0 % *Cr*, 13-20 % *Ni*, 5-7 % *Si*, 1.7-2.0 % *C*, 0.6-0.8 % *Mn*), **нірезіст** (2-4 % *Cr*, 11-16 % *Ni*, 1.5-2.5 % *Si*, 2.8 % *C*, 6-7 % *Cu*, 2 % *Mn*), **силаль** (5-10 % *Si*, 2.4-2.5 % *C*, 0.5-0.6 % *Mn*), **алюмінієві чавуни** марки «Чуголь» (5.5-7.0 % *Al*, 1.0-2.3 % *Si*, 2.5-3.2 % *C*, 0.6-0.8 % *Mn*).

Для створення *жароміцних сплавів* використовують метали з високою температурою плавлення (*Fe*, *Ni*, *Co*, *Cr*, *Mo* і ін.). Залежно від умов роботи, їх можна умовно розділити на дві групи: *тепломіцні сталі*, що працюють при 350-500°C, і *жароміцні*, які працюють при більш температурах.

Для роботи в інтервалі температур 350-500°C застосовують сталі перлітного, мартенситного і мартенситно-феритного класів.

Для роботи при більш високих температурах застосовують сталі аустенітного класу, а також жароміцні сплави на нікелевій (див.вище) і кобальтовій основі: **ЕИ416** (18-21 % Cr, 3.5-5.8 % Mo, 3.5-5.8 % W, 0.35-0.45 % C) і **ЛК4 (віталіум)** - 0.2-0.35 % вуглецю, 25-30 % хрому, 4.5-6.5 % молібдену. Також знайшли застосування жароміцні сплави на основі інших тугоплавких металів – молібден, легований титаном, цирконієм, ніобієм і вольфрамом з добавками молібдену, танталу і ренію.

2.2 Корозійностійкі сталі і сплави

Залежно від призначення корозійностійкі сталі підрозділяються на стійкі проти різних видів локальної корозії - межкристалітної, пітингової і корозійно-механічного зносу.

Залежно від структури корозійностійкі сталі підрозділяються на:

- мартенситні і мартенситно-феритні, до яких відносяться **08X13, 12X13, 40X13, 14X17H2** та ін.;
- феритні – **04X15СТ, 08X17Т, 08X17Т1, 015X18М2Б** та ін.;
- аустенітні, до яких відносяться **06X18H10, 10X17H13М3Т, 07X21Г7АН5, 03ХН28МДТ, 03X17H14M3** та ін.;
- аустенітно-феритні, наприклад, **08X22H6Т, 03X25H25ФМ2, 03X24H6AM3** та ін.

В промисловості разом з легованими сталями і чавунами широко використовуються інші метали і сплави на їх основі – алюміній і його сплави (**дюралюмін і силумін**), ливарні магнієві сплави (**МЛ-4 і МЛ-5**), бронза різного складу, **хастеллої** (сплави нікелю з молібденом марок **Н65М-ВИ, Н70МФВ-ВИ** та ін.), сплави нікелю з хромом (**ніхром та інконель**), сплави титану, свинець, і інші кольорові метали.