

Академик Н. В. АГЕЕВ, Н. Б. АБРАМОВА, Д. В. ИГНАТОВ,
Э. М. ЛАЗАРЕВ, Н. А. КОРОТКОВ

О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ ИТТРИЯ НА ЖАРСТОЙКОСТЬ НИКЕЛЬ-ХРОМОВЫХ СПЛАВОВ

Повышение жаростойкости сплавов на основе никеля и хрома, достигаемое путем легирования их иттрием и редкоземельными металлами, известно давно, причем это повышение объяснялось, главным образом, повышением адгезии окалины (1-5). Однако механизм влияния иттрия и редкоземельных металлов как на жаростойкость, так и на адгезию окисной пленки оставался недостаточно ясным.

В данной работе сообщаются результаты исследования механизма влияния иттрия на жаростойкость некоторых никель-хромовых сплавов. Объек-

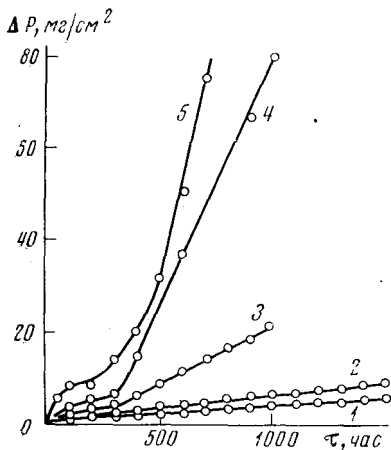


Рис. 1. Кинетические кривые окисления никель-хромовых сплавов при 1100°С (состав в вес.%): 1 — Ni-20Cr-0,2Y, 2 — Ni-10Cr-0,2Y; Ni-10Cr-6Mo-0,2Y; 3 — Ni-20Cr, 4 — Ni-10Cr, 5 — Ni-10Cr-6Mo

тами исследования являлись сплавы никеля с 10 вес.% хрома, добавками молибдена (до 6%), вольфрама (до 6%), кобальта (до 15%), титана (до 5%), иттрия (0,2%) и без него. Жаростойкость сплавов оценивали по изменению массы образцов, определяемому весовым методом, при нагреве длительностью до 1500 час. на воздухе в температурном интервале 900—1100°С. Фазовый состав окалины определяли электронографическим и рентгенографическим методами. Морфологию и структуру окалины и прилегающих к ней слоев металлов изучали с помощью оптической микроскопии, а распределение легирующих элементов в них исследовали с помощью микрорентгеноспектрального анализа на установке MS-46.

Экспериментальные данные по кинетике окисления сплавов в виде зависимостей увеличения массы от времени представлены на рис. 1. Мы приводим результаты исследования только при 1100°С, поскольку при температурах

ниже указанной никель-хромовые сплавы еще обладают достаточным уровнем жаростойкости и детально изучены, кроме того в настоящее время необходимо повышение температурного предела использования этих сплавов до 1100—1200°. На этом графике приведены кривые окисления двойных никель-хромовых сплавов с 10 и 20% хрома и сплава Ni-10Cr-6Mo с добавками иттрия и без них. Сплавы с вольфрамом, кобальтом и титаном по скоростям окисления практически мало отличаются от сплава с молибденом, особенно при добавке иттрия, и по этой причине на рис. 1 не приведены. Анализ результатов исследования кинетики показал, что процесс окисления всех исследуемых сплавов в начале (до 100 час.) протекает по закону, близкому к параболическому. Увеличение времени выдержки до

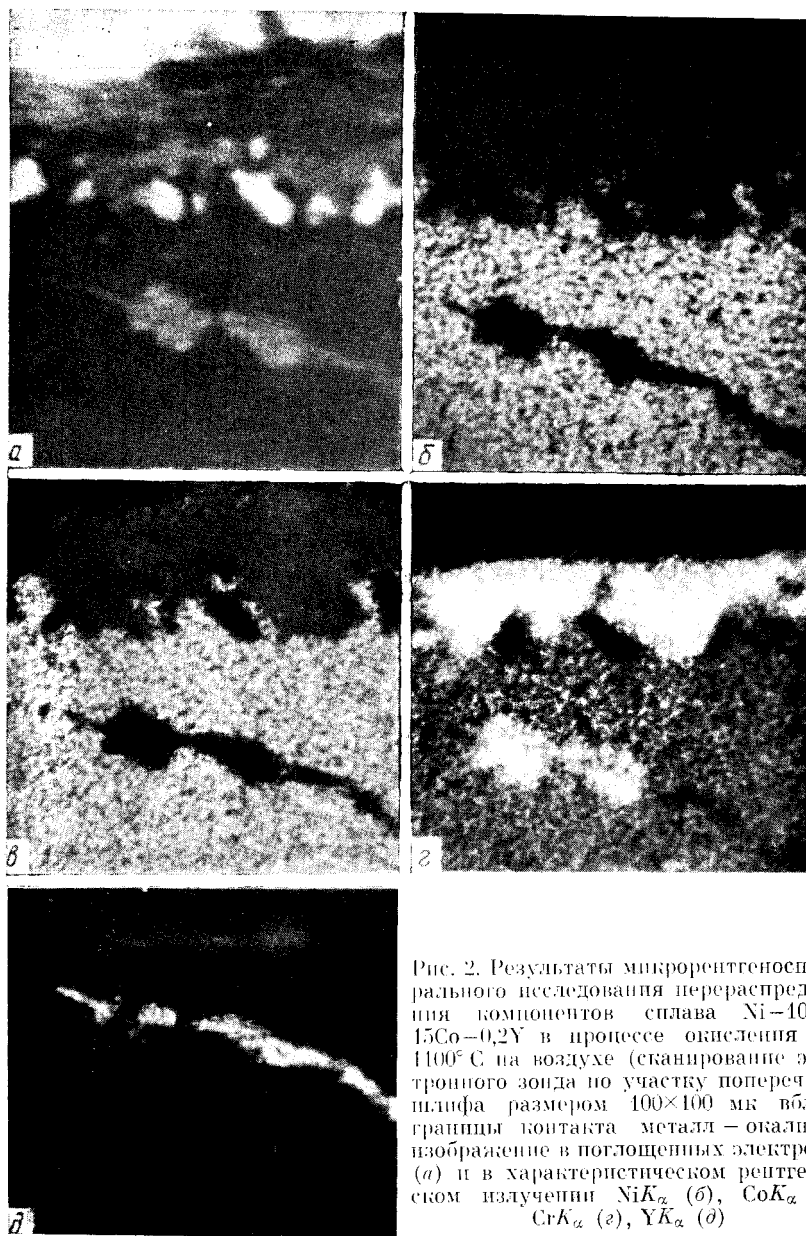


Рис. 2. Результаты микрорентгеноспектрального исследования перераспределения компонентов сплава Ni-10Cr-15Co-0,2Y в процессе окисления при 1100°С на воздухе (сканирование электронного зонда по участку поперечного шлифа размером 100×100 мкм вблизи границы контакта металл — окалина); изображение в поглощенных электронах (а) и в характеристическом рентгеновском излучении NiK_α (б), CoK_α (в), CrK_α (г), YK_α (д)

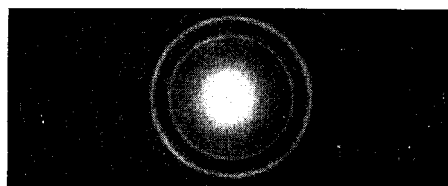


Рис. 3. Электронограмма от пленки YCrO₃ после прогрева при 1400°С

1500 час. приводит к тому, что кривые окисления всех сплавов без иттрия претерпевают излом при 100—300 час. (при 1100°), после чего средняя скорость окисления сплавов резко возрастает. Добавки иттрия значительно снижают скорости окисления сплавов (при 1100°, например, в 22—25 раза). Кинетические кривые окисления соответствуют приблизительно экспоненциальному закону, а значение средних скоростей окисления для всех сплавов с иттрием составляло 0,006—0,007 мг/см²·час. Такая величина скорости окисления при 1100° является наименьшей для сплавов на основе никеля и хрома, применяемых в настоящее время. Смена закона окисления и, соответственно, перелом на кривых изменения массы в зависимости от времени (после 100—300 час. при 1100°, например, (рис. 1)) связаны, как показали результаты микрорентгеноспектрального анализа, с выгоранием хрома. У всех исследованных сплавов под тонкой, плотно прилегающей к сплаву прослойкой окалины, обогащенной хромом, в слое сплава, граничащем с этой прослойкой (протяженностью ~100 мк), наблюдалось уменьшение концентрации хрома с 10—20% до 7—6,5%.

Таким образом, при 1100 после 100—300 час. имеет место интенсивное выгорание хрома, ответственное за падение характеристик как жаростойкости, так и жаропрочности (^{1, 2, 6}). Добавки молибдена, вольфрама, кобальта и титана ускоряют этот процесс выгорания вследствие образования пористой и многофазной окалины. В исследованных сплавах хром имеет наибольшие значения термодинамической активности и изобарного потенциала образования окисла (^{7, 8}), поэтому он избирательно окисляется. В окалине, судя по результатам фазового и микрорентгеноспектрального анализов, он находится в виде окисла α -Cr₂O₃ и входит в состав шпинели NiCr₂O₄. При 1100° шпинель распадается (⁹) на NiO и Cr₂O₃, причем последний окисел частично испаряется. Рентгенографический и электронографический фазовые анализы показали, что образующаяся при 1100° на никель-хромовых сплавах с вольфрамом, молибденом, кобальтом и титаном окалина многослойна и содержит кроме NiO в наружном слое и NiCr₂O₄ под ним окислы Cr₂O₃, NiWO₄, NiMoO₄, NiTiO₃, TiO₂ и др. (^{5, 6, 10—13}). Окалина же на всех сплавах с иттрием плотная, тонкая (60—70 мк после 1500 час. окисления, а на сплавах без иттрия толщина окалины в этих же условиях достигает 1500 мк) без NiO и указанных выше окислов и содержит в качестве основной составляющей шпинель NiCr₂O₄, а на границе контакта металл—окалина окисел хрома α -Cr₂O₃. С помощью микрорентгеноспектрального анализа удалось идентифицировать (рис. 2) состав мелкодисперсных выделений новой фазы, расположенных в зоне прилегающей к границе контакта металл—окалина, как окисел YCrO₃. Обнаруженная фаза является термодинамически стабильным и жаростойким соединением, что подтвердилось дополнительным электронографическим исследованием тонких двух слойных пленок из Y₂O₃ и Cr₂O₃, полученных термическим испарением и конденсацией соответствующих материалов. Это исследование показало, что YCrO₃ начинает образовываться при 800° и остается стабильным при нагревании на воздухе, в отличие от шпинели NiCr₂O₄, которая начинает распадаться на NiO и Cr₂O₃ (с частичным испарением последнего) уже при 1100° (⁹). На рис. 3 приведена электронограмма от пленки YCrO₃, прогретой на воздухе при 1400°. Мелкодисперсные выделения YCrO₃, располагаясь по границам зерен (как это показано на рис. 2) и субзерен вблизи и на самой границе контакта окалины с металлом, как бы «сшивают» их, препятствуя или нейтрализуя действие скальвующих напряжений, всегда возникающих из-за разницы объемов и различий коэффициентов термического расширения окислов и металла.

Отсутствием NiO, NiMoO₄, NiWO₄, NiTiO₃, TiO₂ и наличием в составе окалины и подокалинных слоев сложных окислов типа NiCr₂O₄ и YCrO₃, структура которых представляет собой плотные упаковки ионов кислорода, главным образом объясняется высокая жаростойкость никель-хромовых сплавов с иттрием как в изотермических условиях, так и особенно при тер-

моциклировании. Хотя упаковка ионов кислорода в структурах типа искаженного перовскита (как у $YCrO_3$, например) несколько менее плотна, чем у шпинелей, тем не менее и те, и другие являются трудно преодолимым барьером для диффузии компонентов сплава и кислорода. Так как изобарный потенциал образования Y_2O_3 больше изобарного потенциала образования Cr_2O_3 (⁸), то можно полагать, что силы связи в решетке твердого раствора окислов $(Cr, Y)_2O_3$ и шпинели $NiO \cdot (Cr, Y)_2O_3$ будут больше сил связи в решетках окисла Cr_2O_3 и шпинели $NiCr_2O_4$. Поэтому как в случае образования твердых растворов окислов, указанных выше, так и в случае образования соединенной энергии активации диффузии ионов металлов и кислорода через окисные пленки, содержащие эти соединения или твердые растворы, будет больше, а коэффициенты диффузии компонентов сплавов и кислорода через пленки — меньше. Подтверждением этого предположения является стабильность шпинели у сплавов с иттрием при 1100° и малое выгорание хрома в процессе длительного окисления.

Из-за непрерывного изменения состава окалина и наличия вторичных реакций окисления и диссоциации соединений в окалине в настоящее время трудно создать количественную теорию окисления многокомпонентных сплавов. Однако экспериментальные результаты, полученные в данном исследовании, подтвердили высказанное в 1960 г. предположение (¹) о механизме влияния иттрия и редкоземельных металлов на жаростойкость никель-хромовых сплавов. Кроме того, получены новые данные о перераспределении компонентов сплавов в окалине и подокалинных слоях в процессе окисления, которые свидетельствуют о большом их значении как для понимания механизма окисления многокомпонентных сплавов, так и для повышения уровня их жаростойкости.

Электроннографические исследования тонких пленок иттрия (толщиной $\sim 500 \text{ \AA}$) показали, что итрий полностью окисляется на воздухе при комнатной температуре в течение суток, причем, как и на массивных образцах, образуется окисел Y_2O_3 . Решетка этого окисла не удовлетворяет условию плотной упаковки ионов кислорода (¹⁴) из-за большого диаметра трехвалентного иона иттрия, равного $1,84 \text{ \AA}$ (¹⁵), поэтому окалина, состоящая из полутора окиси иттрия Y_2O_3 , так же как и La_2O_3 , Sm_2O_3 и им подобных, не обладает защитными от газовой коррозии свойствами.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. В. Игнатов, Р. Д. Шамгунова, О механизме окисления сплавов на основе никеля и хрома. Изд. АН СССР, 1960. ² Ф. Ф. Химушин, Жаропрочные стали и сплавы, М., 1964. ³ А. Н. Seybolt, Corros. Sci., v. 6, 263 (1966). ⁴ J. A. Kvernes, Oxidation of Metals, v. 6, 1, 45 (1973). ⁵ Н. Б. Абрамова, Д. В. Игнатов, Э. М. Лазарев, ЖФХ, т. 46, 5, 1340 (1972). ⁶ Н. Б. Абрамова, Э. М. Лазарев, Д. В. Игнатов, ЖФХ, т. 48, 5, 1165 (1974). ⁷ L. Brewer; Chem. Rev., v. 1, 1 (1951). ⁸ Спр. Термодинамические свойства неорганических веществ, под ред. А. П. Зефирова, М., 1965. ⁹ Д. В. Игнатов, Кристаллография, т. 2, 4372 (1957). ¹⁰ Н. Б. Абрамова, Д. В. Игнатов, Э. М. Лазарев, В сб.: Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами, «Наука», 1973, стр. 113. ¹¹ Д. В. Игнатов, Э. М. Лазарев, Н. Б. Абрамова, В сб.: Влияние физико-химической среды на жаропрочность металлических материалов, «Наука», 1974, стр. 68. ¹² Э. М. Лазарев, Н. Б. Абрамова, Д. В. Игнатов, ЖФХ, т. 48, 10, 2489 (1974). ¹³ Э. М. Лазарев, Н. Б. Абрамова, ЖФХ, т. 48, 11, 2769 (1974). ¹⁴ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз., М., Изд. АН СССР, 1947. ¹⁵ Г. Б. Бокий, Кристаллохимия, «Наука», 1971.