

Нікель-карбідні евтектичні сплави в умовах сольової корозії

Г. П. Дмитрієва, кандидат технічних наук

Т. С. Черепова, кандидат технічних наук

В. І. Василенко, кандидат технічних наук

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

Випробувані на опір до сольової корозії при 900 °С в суміші з 25 % NaCl та 75 % Na₂SO₄ леговані литі евтектичні сплави нікелю з карбідами титану, ванадію та молібдену. Показано, що легування комплексом елементів, що містить хром, вольфрам, молібден, кобальт, алюміній надає цим сплавам високі корозійні властивості.

Литі евтектичні сплави на основі нікелю з карбідами тугоплавких металів використовуються як зносостійкі при високих температурах, жароміцні, жаростійкі матеріали у тому числі як матеріали для газотурбінних двигунів (ГТД) [1]. Наприклад, робота судових ГТД в умовах високих температур та в контакт з агресивними сумішами – продуктами згоряння високосірчаного палива в морському повітрі потребує не тільки високих механічних властивостей, але й опору сольовій корозії. Евтектичні сплави застосовуються здебільшого в литому стані.

Мета дослідження – вивчення впливу легування перспективних нікель-карбідних евтектичних сплавів на їх опір до високотемпературної сольової корозії (ВСК) в умовах, що моделюють передбачуване використання сплавів.

Зразки сплавів виготовлені електродуговою плавкою в атмосфері аргону. Дослідження проведені на литих сплавах. Вага зразків становила 20 – 30 г зумовила швидкість їх кристалізації 100 – 150 град/с. Використовували нікель електролітичний (99,8 %), титан йодидний (99,9 %), ванадій електролітичний (99,943 %), молібден технічної чистоти, хром електролітичний (99,926 %), порошок вольфраму (999,9 %), кобальт електролітичний (99,4 %), алюміній (99,959 %), спектрально чистий графіт. Для отримання результатів, які можна було б порівняти, зразки сплавів (по чотири одного складу) досліджували в однакових умовах за методикою [2]. Циліндричні зразки (діаметром 7, заввишки 12 мм) в однакових керамічних тиглях засипали сумішшю солей з 25 % NaCl та 75 % Na₂SO₄ до половини висоти зразка. Потому зразки нагрівали до 900 °С і витримували 24 години на повітрі. Під час нагріву спочатку виникало окислення поверхні зразків з утворенням оксидної плівки завтовшки 5 – 10 мкм, далі після розплавлення сольової суміші плівка солі на поверхні зразків за рахунок капілярного ефекту покривала всю поверхню зразків і починався одночасний корозійний вплив повітря та сольового розчину. Продукти корозії (жаровину) знімали з поверхні зразків механічним сколюванням чи багаторазовим змиванням в дистильованій воді з подальшим випаровуванням осаду і подрібненням його для дослідження. Застосовували методи гравіметричного, металографічного, рентгенівського фазового аналізів.

Корозійну стійкість визначали за проникненням окислення в глибину зразка та за втратою маси зразка під час експерименту, віднесеної до його вихідної площі

Структура і фізико-механічні властивості

поверхні. Під час корозійних випробувань на зразках утворюються два шари – зовнішній, де метал зразка повністю окислюється, та внутрішній, де тільки частково матеріал зразка окислюється. Товщину шару зовнішнього окислення визначали за різницею між діаметрами зразка до і після експерименту. Глибину шару внутрішнього окислення міряли на шліфах, виготовлених в площині, перпендикулярній до поверхні корозії, з точністю до 0,001 мм.

Температуру плавлення сплавів визначали методом диференційного термічного аналізу на апараті ВДТА-8М в гелії. Склад жаровини встановлено за допомогою метода рентгенівського фазового аналізу в камері РКД в мідному випромінюванні, мікрорентгеноспектральне дослідження перерозподілу легуючих елементів проведено з використанням «Сатеса-MS-46».

За раніше отриманими даними [3] щодо швидкості сольової корозії евтектичних сплавів нікелю з TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC встановлено, що температура плавлення сплавів знаходиться у межах 1280 – 1350 °С, вміст карбідної фази в евтектиці систем не однаковий і знаходиться в межах від 10 до 15 об. %, швидкість втрати маси при корозійних випробуваннях різниться від 2 до 30 кг · м⁻²·Г⁻¹. Всі сплави мають типову для псевдобінарних евтектик двофазну структуру, де металева нікелева основа армована дисперсними пластинчасто-волокнистими евтектичними карбідами [4].

Перспективними для дослідження обрано сплави в системах з найбільшим вмістом карбідної фази в евтектиці, що є визначальним для отримання міцності і зносостійкості: Ni-TiC, Ni-VC, Ni-Mo₂C. Евтектичні сплави нікелю з карбідами цирконію, гафнію, танталу не були досліджені, бо вони містять метали рідкісні, дорогі та такі, що реагують з керамікою плавильних печей при промислового отриманні сплавів. Для легування був обраний комплекс металів, що застосовується зазвичай для жароміцних та жаростійких нікелевих сплавів. В табл. 1 надані результати дослідження для нелегованих і легуваних сплавів обраних трьох систем.

Таблиця 1

Вплив легування на ВСК нікель-карбідних евтектичних сплавів

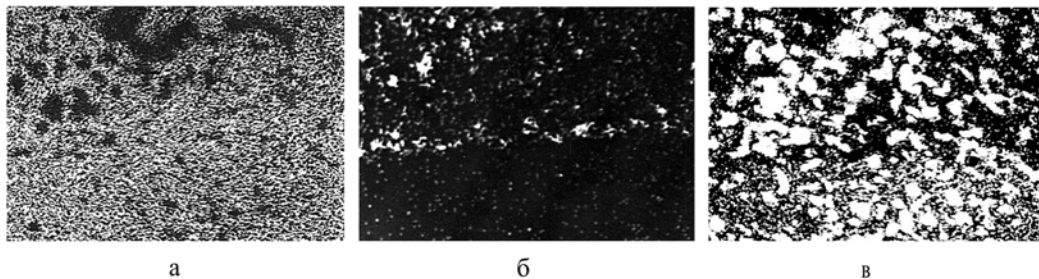
Но-мер	Система	Склад евтектики, об. %	Температура евтектики, °С	Питома втрата маси, V _{вр} , Г·м ⁻² ·Г ⁻¹	Додаткове легування, % (мас. частка)					
					Cr	Mo	W	Al	Ti	Co
1	Ni-TiC	15,6	1280	20,0	–	–	–	–	–	–
2	Ni-VC	15,5	1300	15,0	–	–	–	–	–	–
3	Ni-Mo ₂ C	19,0	1290	10,0	–	–	–	–	–	–
4	Ni-TiC	11,6	1305	6,5	18	2	3	–	–	5
5	Ni-VC	12,0	1310	0,6	18	2	3	–	–	5
6	Ni-Mo ₂ C	17,0	1300	1,4	18	2	3	–	–	5
7	Ni-TiC	10,0	1300	4,3	18	2	3	3	–	5
8	Ni-VC	9,5	1310	0,4	18	2	3	4	–	5
9	Ni-Mo ₂ C	16,0	1320	0,6	18	–	3	3	–	5
10	Ni-Mo ₂ C-VC	10,0	1350	0,86	15	3	5	2	2	5

Порівняння цих результатів свідчить, що легування комплексом металів, що складається з 18 % Cr, 3 % W, 2 % Mo, 5 % Co, практично не впливаючи на температуру плавлення та дещо знижуючи вміст карбідної фази в евтектиці, суттєво підвищує стійкість сплавів до ВСК. Істинними параметрами корозії приймали найкращі, вважаючи, що в зразках, які показали завищену втрату ваги на результат, могла вплинути недосконалість виготовлення зразків, випадкові дефекти.

Легування алюмінієм в кількості 3 – 4 % для формування в сплавах γ' - фази з метою додаткового зміцнення сплавів, суттєвого впливу на склад та температуру плавлення не має, але додатково підвищує стійкість до ВСК.

Порівняння стійкості сплавів до ВСК за сумарною глибиною корозії, що враховує загальну товщину прокородованого металу, а також за втратою маси ставить нікель- карбідні системи у ряд Ni–TiC, Ni–VC, Ni–Mo₂C по мірі покращення корозійних властивостей. В досліджених сплавах при досить суттєвій швидкості зовнішньої корозії внутрішня корозія проникає на значно меншу глибину. Так загальна товщина шару матеріалу, що перейшла в жаровину в сплаві нікелю з карбідом титану становить 2,275 мм, а глибина шару внутрішнього окислення становить всього 0,015 мм; в сплавах нікелю з карбідом ванадію ці параметри становлять відповідно 0,950 мм і 0,1 мм, а для сплавів нікелю з карбідом молібдену відповідно 0,420 мм і 0,097 мм. Локальний рентгеноспектральний аналіз виявив, що карбід молібдену зберігає стехіометричний і фазовий склад, якщо вміст хрому в сплаві не перевищує 18 – 20 %. При перебільшенні цього вмісту в сплавах додатково утворюється карбід на основі карбиду хрому Cr₂₃C₆, внаслідок чого температура плавлення сплавів знижується до 1260 °С.

Легування не змінює фазовий склад та структуру сплавів, оскільки легуючі метали переважно розчиняються в нікелі, практично не розчиняючись в карбідах. Корозія проникає вздовж карбідних евтектичних кристалів. Шар внутрішнього окислення суттєво збіднений хромом за рахунок інтенсивної дифузії його в зовнішній шар і збагачений сіркою, особливо на межі з металом, про що свідчать дані рентгеноспектрального дослідження (рисунок).



Шар внутрішнього окислення сплаву нікелю з карбідом титану в характеристичному випромінюванні: а – нікелю, б – сірки, в – титану. $\times 200$.

В жаровині всіх досліджених сплавів в незначній кількості присутні оксид нікелю NiO, сульфід Ni₃S₂ та CoS₂ і збіднений легуючими металами твердий розчин на основі нікелю, які не мають захисних властивостей. Збільшення корозійної стійкості сплавів легуванням пояснюється присутністю в окалині оксиду хрому Cr₂O₃, шпінелі NiO·Cr₂O₃, а також сульфідів тугоплавких металів, яким притаманні високі захисні властивості і які відсутні в нелегованих сплавах.

Для отримання кращих результатів спробували поєднати переваги сплавів нікелю з карбідами ванадію та молібдену, дослідили фазові рівноваги в сплавах в системі Ni–VC–Mo₂C та виявили і виготовили евтектичний сплав, який легували комплексом металів, що використовуються для жароміцних сплавів типу ЭИ 617, ЭИ 618. Склад дослідженого сплаву відповідає складу №10 в табл. 1. Склад дослідженого сплаву відповідає складу № 10 в табл. 1. Експериментальні результати щодо стійкості такого сплаву проти ВСК впродовж довгого часу випробувань при робочій температурі ГТД показано в табл. 2.

Отримані результати дослідження доводять, що евтектичні сплави досліджених нікель-карбідних систем, леговані 15 – 18 % Cr, 2 – 3 % Mo, 3 – 5 % W, 2 – 4 % Al,

Таблиця 2

Показник тривалого опору ВСК сплаву системи Ni-VC-Mo₂C

Сплав №10	Питома швидкість втрати маси, кг·м ⁻² ·ч ⁻¹ при 900 °С				
	20 год	60 год	100 год	140 год	200 год
	0,86	1,81	2,62	3,30	3,93

5 % Со, 2 % Ті, мають досить високу температуру плавлення, стабільний фазовий склад і суттєву стійкість до ВСК при температурі 900 °С і можуть бути корисними для розробки матеріалів, які використовуються при роботі в специфічних умовах.

Література

1. Таран-Жовнир Ю.Н. Строение эвтектик и создание новых сплавов эвтектического типа. // Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя. – Київ: Наук. думка, 1998. – С. 658.
2. Орышич И.В., Кучера Н.И., Батуриная Н.Л. Влияние температуры на кинетику высокотемпературной солевой коррозии (ВСК) сплава ЖС6К. – Киев: Институт проблем литья АН УССР, 1981. – С. 91 – 99.
3. Дмитриева Г.П., Костырко О.С., Максютя И.И. Высокотемпературная солевая коррозия никель-карбидных эвтектических сплавов. // Защита металлов. – 1987. – № 2. – С. 316 – 319.
4. Шулин А.К., Барабаш О.М., Дмитриева Г.П. Строение эвтектических псевдобинарных сплавов переходных металлов с фазами внедрения. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1974. – № 6. – С. 183 – 187.

Одержано 06.05.10

Г. П. Дмитриева, Т. С. Черепова, В. И. Василенко

Никель-карбидные эвтектические сплавы в условиях солевой коррозии

Резюме

Исследовали влияние легирования эвтектических сплавов никеля с карбидами титана, ванадия и молибдена на стойкость к солевой коррозии при 900 °С. Установлено, что легирование хромом, молибденом, вольфрамом, алюминием, титаном и кобальтом существенно повышает коррозионную стойкость сплавов.

G. P. Dmitrieva, T. S. Cherepova, V. I. Vasilenko

Nickel-carbide eutectic alloys at salt corrosion

Summary

The resistant to high-temperature salt corrosion for the cast alloyed eutectic alloys in nickel-carbide systems Ni-TiC, Ni-VC, Ni-Mo₂C at 900 °C were tested. The alloying with chromium, molybdenum, tungsten, aluminum and cobalt improve significantly the corrosion resistance of these alloys.