III ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТА ОБРОБКИ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 549.234: 546.6

Д-р техн. наук Ю. Ю. Жигуц

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород

ЛИВАРНІ ТЕРМІТНІ ЖАРОМІЦНІ СПЛАВИ НА НІКЕЛЕВІЙ ОСНОВІ

Проаналізовано технологію металотермічного отримання жароміцних сплавів на нікелевій основі. Запропоновано використання розробленого складу екзотермічної шихти, що дозволяє не тільки отримувати завданий хімічний склад сплаву, але і структуру, механічні та службові властивості. При цьому одночасно використовуються основні переваги металотермічного синтезу, а саме можливість отримувати відливки в місцях, віддалених від джерел електроенергії при відсутності промислового устаткування. Розроблена технологія може використовуватися при зварюванні заготовок, ремонті деталей і нанесенні покриттів.

***Ключові слова**: екзотермічна шихта, хімічний склад, терміт, жароміцний сплав, структура, властивості.*

Вступ

Термітні методи отримання заліза і сталей відомі вже понад століття, та тільки останнім часом з'явилися умови для синтезу широкого спектру сплавів за рахунок алюмінотермічного відновлення оксидів металів порошковим алюмінієм. Суттєвим обмеженням для синтезу сплавів являла собою не тільки складність отримання інгредієнтів металотермічної реакції – оксидів металів, їх дисперсність, відсутність технологічних прийомів проведення такого синтезу, але й недослідженість структури, фізичних, механічних, службових властивостей синтезованих сплавів та впливу на них температури. З цієї точки зору особливу увагу викликає проблема взаємозв'язку між легувальними елементами і структуроутворенням термітних нікелевих сплавів і, як наслідок, встановлення та оптимізація їх властивостей.

Відомо, що ливарні жароміцні сплави на нікелевій основі використовуються для виготовлення соплових лопаток і вінців, цільнолитих роторів та робочих лопаток газових турбін. Поєднання металотермічного методу синтезу та специфічних характеристик синтезованого матеріалу відкриває нові можливості для отримання деталей литвом і використанням високоперегрітого сплаву для їх ремонту і відновлення. Крім цього, металотермічні методи мають цілий ряд і інших преваг, а саме високу продуктивність процесу, зручність й універсальність оснащення, відсутність потреби у джерелах електроенергії та можливість їх застосування при терміновому отримуванні сплаву [1–3]. Суттєві переваги термітного способу синтезу викликають до нього цілком заслужений інтерес.

Поставлена проблема

Аналіз термітного синтезу виявив проблему, яка полягає у вдосконаленні організації способу отримування, ремонту і відновлення розмірів деталей при виготовленні виливків з нікелевих сплавів у результаті металотермічних реакцій. Ця технологія повинна легко, економічно й швидко дозволяти отримувати термітні жароміцні нікелеві сплави.

Мета роботи

Основною метою проведеного дослідження було встановлення можливості синтезу жароміцних сплавів на нікелевій основі алюмінотермічним відновленням, дослідження властивостей синтезованих сплавів, виявлення їх структури та властивостей і формування галузей найбільш вдалого застосування.

Матеріали і методика проведення експерименту

Суть металотермічних реакцій полягає у відновленні металом з більшою хімічною активністю металу з меншою активністю з його оксиду. Екзотермічна взаємодія елементів відбувається в тому випадку, коли в результаті реакції утворюються оксиди з більш високою термодинамічною стійкістю. На алюмінотермічне відновлення оксидів найсуттєвіше впливають властивості матеріалів, що містяться у шихті, їх агрегатний стан, співвідношення компонентів, схеми підпалювання та ін. Механізм алюмінотермічної взаємодії головним чином описаний у роботах [1–5]. Головна умова такого металотермічного процесу – необхідність отримання реальної температури горіння шихти вищої від температури плавлення шлаку [3–5].

Відомо, що металотермічні методи синтезу характеризуються високою швидкістю охолодження, яка залежить від швидкості проходження фронту горіння в екзотермічній суміші. Дослідження Мержанова А. Г. та ін. [6, 7] показали, що взаємодія порошкових інгредієнтів при високих температурах виникає на гра-

© Ю. Ю. Жигуц, 2013

ниці двох фаз, тобто для розрахунку термодинамічного стану сплаву слід застосувати методи рівноважної термодинаміки, а найбільш зручні в цьому випадку методи геометричної термодинаміки. На основі цих методів розраховано можливі реакції та фази при синтезі [1].

Використані матеріали: оксид нікелю, сажа ацетиленова (технічний вуглець ТУ 14-7-24-80), порошок алюмінієвий ПА-3–ПА-4 ГОСТ 6058-73, просіяне мливо алюмінієвої стружки та ін.

Порошкову шихту просушували, перемішували й розміщували у внутрішній камері металотермічного реактора. Металотермічну шихту підпалювали спеціальним термітним сірником. Реакція за декілька секунд поширювалася на весь об'єм шихти. Температура реакції сягала 2300 К.

Для визначення маси металевого зливка на першому етапі дослідження проводили мікроплавлення при масі шихти 250–300 г з різним процентним співвідношенням компонентів у суміші. Здешевлювали собівартість виготовлення шихти, замінивши алюмінієвий порошок на мливо алюмінієвої стружки. Корекція хімічного складу шихти дозволила отримувати заготовки в дослідно-промислових умовах.

Теоретичні й експериментальні дослідження

Перед проведенням металотермічного синтезу увагу звернуто на те, що для вказаного класу сплавів відсутні вимоги до їх обробки тиском. Це дозволяє виплавляти їх з більшим вмістом легувальних елементів, що прямо пов'язано з більшою жароміцністю порівняно з деформівними жароміцними сплавами.

Не менш важливим є також той факт, що у ливарних сплавів значно більший розкид властивостей, що вимагає конструктивної міцності на 30–40 % більшої (а, відповідно, і більшого запасу міцності), ніж у деформівних сплавів.

Структура отриманого синтезованого жароміцного нікелевого сплаву аустеніто-феритна з карбідними включеннями. Феритна фаза й карбіди розташовуються окремими скупченнями на стикові аустенітних зерен. Помічено, що виливки з термітного сплаву мають більш дрібнозернисту структуру, ніж виливки в кокіль з промислового сплаву, що очевидно пов'язано з мікролегуванням сплаву порошковим алюмінієм з металотермічної шихти. Наступна термічна обробка в інтервалі температур 500–950 °С призводить до виділення окремих фаз карбідів і, як наслідок, зменшення міцності і пластичності, особливо в діапазоні температур 750–850 °С. Нагрів же вище від 1050 °С викликає прискорене зростання аустенітних зерен.

У міждендритних об'ємах помічено збільшену кількість легкоплавких елементів, оксидів, сульфідів і легувальних елементів (Ti, Al, S, P, Si, C), які при охолодженні і твердінні понижують температуру плавлення нікелю і твердого розчину цього сплаву. При меншій міцності і пластичності міждендритних об'ємів руйнування при нагріві в діапазоні високих температур виникає саме в цих місцях матеріалу. До того ж, при циклічному нагріві ці міждендритні об'єми стають причиною розтріскування термітного сплаву. За своєю віссю дендрити більш збагачені тугоплавкими елементами і фазами, що утворені в процесі твердіння.

Термічна обробка у вигляді гартування і наступного старіння сприяють більш рівномірному розподілу легувальних елементів, незначно збільшуючи розмір зерен. Одночасно така термообробка дозволяє рівномірно виділятися зміцнювальним фазам, покращує механічні властивості та експлуатаційну надійність деталі. Головною особливістю термітних литих жароміцних сплавів на нікелевій основі є те, що виділення фаз має місце не тільки при тривалому старінні, але й у процесі охолодження на повітрі. Кількість, форма і розподіл фаз залежать від швидкостей охолодження при заливанні у форму.

Результати хімічного аналізу синтезованих сплавів показано в табл. 1. Слід відзначити те, що при дослідженні хімічного складу у сплавах встановлено сліди алюмінію у кількості 0,001 %.

Тривалі комплексні дослідження механічних властивостей термітних ливарних хромонікелевих сплавів виявили їх механічні властивості (табл. 2) та залежність від температури, яка показана на рис. 1, 2.

Аналіз отриманих даних свідчить, що сплави на нікелевій основі демонструють властивості не гірші, а в деяких випадках (наприклад, при аналізі результатів дослідженні міцності сплавів) значно кращі за промислові сплави. Це, очевидно, пов'язано з дорозкисленням сплаву алюмінієм, що входить у склад алюмінотермічної суміші. Залишковий алюміній до того ж покращує жаростійкість досліджуваних сплавів.

Залежність границі повзучості і границі втоми термітних ливарних жароміцних сплавів від температури показана на рис. 3 та 4.

Дослідження залежності границі повзучості термітних жароміцних нікелевих сплавів та границі втоми від температури показало, що для більшості сплавів спостерігається майже повна відповідність експериментальних

Таблиця 1 – Хімічний склад термітних литих жароміцних сплавів на нікелевій основі

Термітний сплав, аналог промислового	Хімічний склад сплаву									
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ti	Al	W	Fe	Інші
ЖС 3	0,10–0,18	0,2–0,4	0,4–0,6	14–17,5	3,0–4,2	1,3–2,1	1,7–2,5	4,0–6,7	6,1–7,8	0,2 V 0,02 B
ЖС 6	0,10–0,17	0,2–0,4	0,2–0,4	11,2–13,2	4,0–5,3	2,1–2,7	4,3–5,3	6,5–7,5	1,1–2,0	0,02 B
ВЖ 36-Л1	0,06–0,08	0,3–0,5	0,3–0,5	10,5–12,0	3,3–4,1	0,2–0,4	5,1–5,3	7,2–9,5	1,2–1,5	0,10 B 0,01 Ce
ВЖ Л8	0,10–0,20	0,5–0, 7	0,3–0,5	4,5–6,5	4,5–5,5	1,3–2,0	2,9–3,9	–	7,5–12,0	0,01 Ce

Таблиця 2 – Механічні властивості термітних литих жароміцних сплавів на нікелевій основі

Термітний сплав, аналог промислового	Температура, °С	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	$a_н$, МДж	σ_{100}, МПа
		МПа		%			
ЖС3	20	780	660	8,1	14,0	150–230	–
	800	580	510	3,5	16,0	150–230	280–290
	900	420	310	4,5	7,5	–	120
ЖС6	20	1100	280	1,2	2,3	200–470	–
	800	900	480	0,6	1,7	150–210	510–550
	900	810	760	2,7	3,2	320–390	290–310
ВЖ36-Л1	750	780	700	4-6	2,5	15–25	550
	850	720	610	4-6	2,5	–	390
	950	530	380	9,5	12	–	190
	1000	400	250	9,8	17	–	120
ВЖЛ8	700	650	640	6	11	180	640
	800	650	640	8	17	160	410
	900	470	420	12	23	150	170
	950	270	–	–	–	–	100

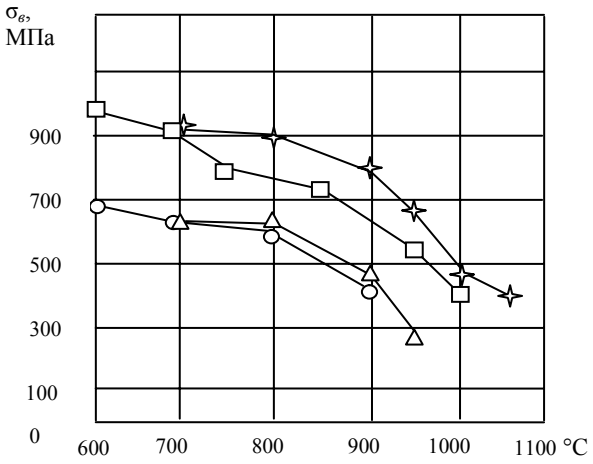

Рис. 1. Залежність границі міцності ливарних термітних жароміцних сплавів на нікелевій основі від температури: ○ – для ЖС3; ✧ – для ЖС6; □ – для ВЖ36-Л1; △ – ВЖЛ8

даних при симетричному циклі навантаження у широкому діапазоні довговічності рівнянню Строймера [8], за винятком сплаву ВЖ36-Л1. Для останнього в діапазоні температур 1000–1050 °С відзначена стабілізація і сталість співвідношення $\sigma_{0,2}$ до σ_{100} на рівні 40 МПа.

На рис. 4 показано границі необмеженої втоми при симетричному циклі навантаження σ_{-1}. В діапазоні температур 600–700 °С виявлено зростання σ_{-1} для сплаву ЖС6, що пов'язано з виділенням зміцнювальних фаз, у той же час сплави ЖС3, ВЖ36-Л1 та ВЖЛ8 демонструють деяке зменшення показника σ_{-1} як для гладких зразків, так і для зразків з надрізом, що особливо суттєво проявляється при температурах вищих від 800 °С.

Результати дослідження та їх обговорення

У результаті проведених експериментальних і теоретичних досліджень встановлено, що теоретичні методи прогнозування структури і властивостей сплавів з використанням геометричної термодинаміки цілком придатні і для аналізу термітних жароміцних сплавів на нікелевій основі. Виявлені основні залежності механічних і службових властивостей сплавів на нікелевій основі продемонстрували властивості не гірші за промислові жароміцні сплави. Все це дозволяє стверджувати про можливість і необхідність використання вказаних термітних сплавів в умовах, віддалених від потужних джерел електроенергії та промислового обладнання, при ремонті і відновленні деталей.

Зрозуміло, що проведені дослідження вимагають свого продовження, насамперед, для встановлення властивостей деталей при зварюванні і наплавленні, а також для виявлення впливу металотермічних методів синтезу на конструктивну міцність деталей.

Висновки

1. Доказано, що металотермічні методи цілком придатні для синтезу жароміцних сплавів на нікелевій основі типу ЖС3, ЖС6, ВЖ36-Л1, ВЖЛ8.

2. Розроблено склади екзотермічних шихт для синтезу вказаних сплавів.

3. Встановлено хімічний склад синтезованих сплавів, їх механічні та службові властивості, а саме границя міцності, абсолютна пластичність, звуження, ударна в'язкість та ін.

4. Виявлені залежності границі повзучості, $\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$, σ_{100}, δ, ψ та границі втоми від температури.

Список літератури

1. Жигуц Ю. Ю. Сплави, синтезовані металотермією і СВС-процесами (монографія) / Ю. Ю. Жигуц. – Ужгород: Гражда. – 2008. – 276 с.
2. Жигуц Ю. Ресурсозберігаюча технологія термітного зварювання сталевих деталей / Жигуц Ю., Лазар В. // Вісник ТДТУ. – 2009. – Т. 14. – № 4. – С. 94–98.
3. Жигуц Ю. Ю. Синтез и свойства литых карбидных сплавов / Ю. Ю. Жигуц // Металловедение и термическая обработка металлов. – М. : МИТОМ. – № 3. – 2009. – С. 26–29.
4. Жигуц Ю. Ю. Синтез термітних суднобудівних сталей / Ю. Ю. Жигуц, Д. Ф. Чернега, Е. Е. Левдар // Materialy

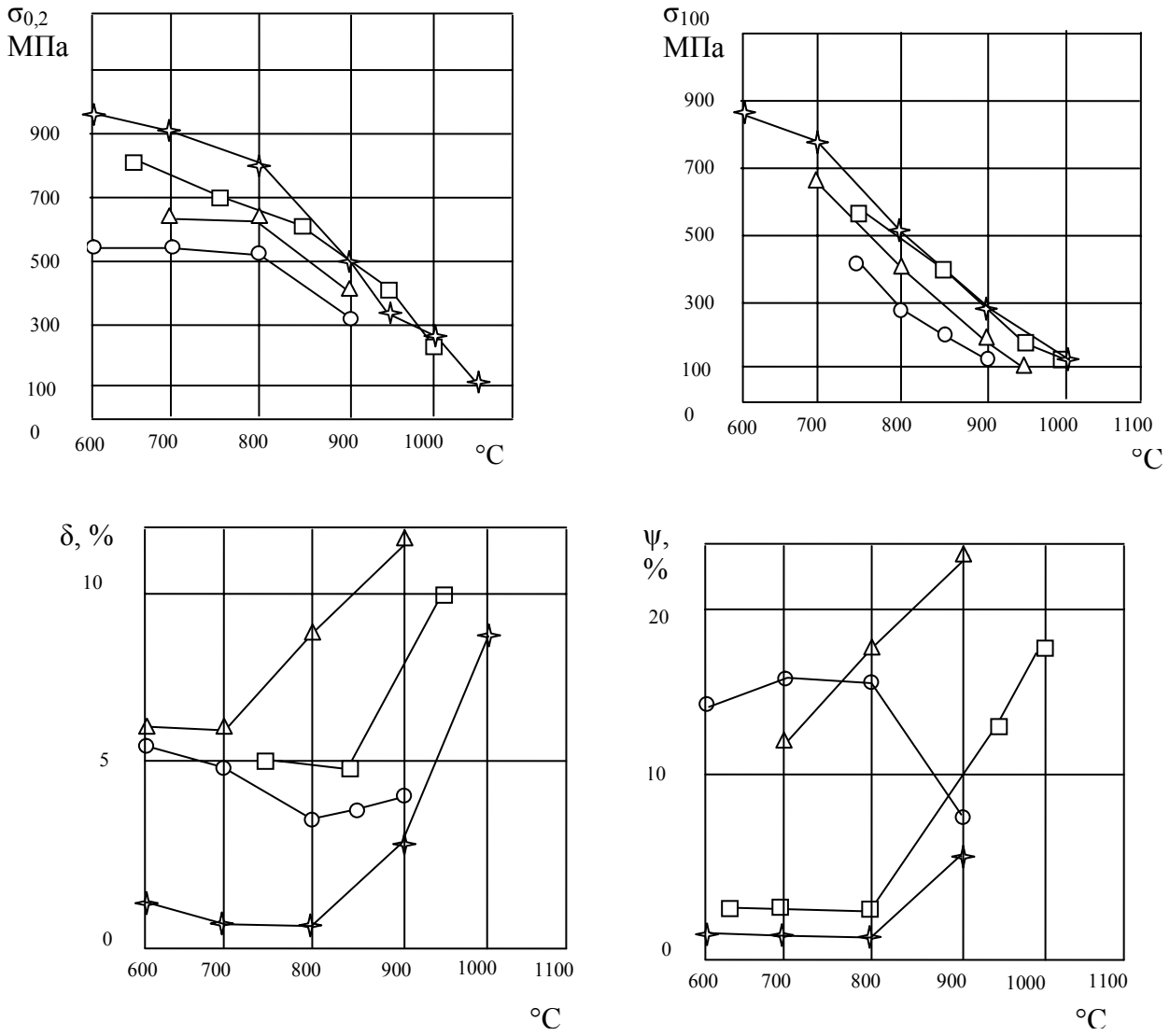

Рис. 2. Залежність $\sigma_{0,2}$, σ_{100}, д та ш ливарних термітних жароміцних сплавів на нікелевій основі від температури: ○ – для ЖС3; ✧ – для ЖС6; □ – для ВЖ36-Л1; △ – ВЖЛ8

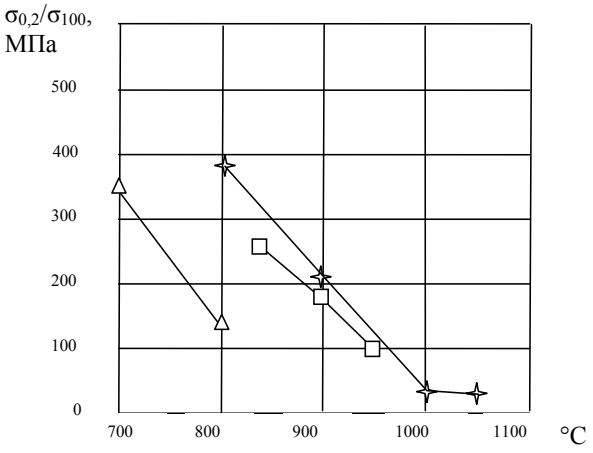

Рис. 3. Залежність границі повзучості термітних нікелевих сплавів від температури: ✧ – для ЖС6; □ – для ВЖ36-Л1; △ – ВЖЛ8

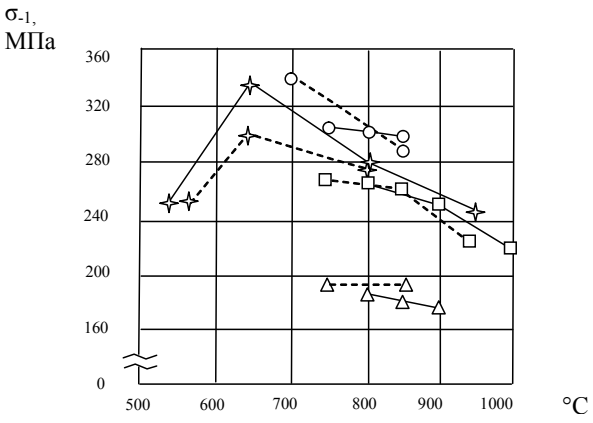

Рис. 4. Залежність границі втоми термітних ливарних жароміцних сплавів від температури: ○ – для ЖС3; ✧ – для ЖС6; □ – для ВЖ36-Л1; △ – ВЖЛ8. Суцільні лінії відповідають гладким зразкам, пунктирні – зразкам з надрізом

VII mezinarodni vedecko-prakticka konf. «Vedecky pokrok na prelomu tysyachalety». – Dil 15. Technicke vedy. – Praha: Publishing House «Education and Science» s.r.o. 2011. – С. 43–45.
5. Жигуц Ю. Ю. Термітний антифрикційний чавун / Ю. Ю.Жигуц, Т. Т. Кундрик, Л. І. Косюк // Материали за VII междунар. научн. практ. конф. «Образованието и науката на XXI век». – Т. 17. Технологии. – София : «Бял ГРАД-БГ» ООД. – 2011. – С. 3–6.
6. Мержанов А. Г. Процессы горения и синтез материалов / А. Г. Мержанов. – Черноголовка : ИСМАН, 1998. – 512 с.
7. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская. – М. : Бином, 1999. – 176 с.
8. Писаренко Г. С. Опір матеріалів / Г. С. Писаренко, О. Л. Квітка, Е. С. Уманський ; [за ред. Г. С. Писаренка]. – К. : Вища школа, 1993. – 655 с.

Одержано 14.01.2013

Жигуц Ю.Ю. Литейные термитные жаропрочные сплавы на никелевой основе

Проанализирована технология получения жаропрочных сплавов на никелевой основе. Предложено использование разработанного состава экзотермической шихты, который позволяет не только получать заданный химический состав сплава, но и структуру, механические и служебные свойства. При этом одновременно используются главные преимущества металлотермического синтеза, а именно возможность получать отливки в местах, отдаленных от источников электроэнергии при отсутствии промышленного оборудования. Разработанная технология может использоваться при сваривании заготовок, ремонте деталей и нанесении покрытий.

***Ключевые слова**: экзотермическая шихта, химический состав, термит, жаропрочный сплав, структура, свойства.*

Zhigyts Yu. Thermite casting superalloys based on nickel

Technology of nickel-based heatproof alloys production was researched. The application of proposed composition of exothermic charge allows not only to receive the requied chemical composition of alloy is offered but also structure, mechanical and service properties. Thus main advantages of metallothermic synthesis namely to get castings in places remote from the sources of electric power without industrial equipment. This technology can be used for the urgent welding of blanks, component repair and surface cofting.

***Key words:** exothermic charge, chemical composition, thermite, heatproof alloy, structure, properties.*

УДК 620:193.4/620.197:669.15

Канд. техн. наук О. Е. Нарівський

ПрАТ «Азовський машинобудівний завод», м. Бердянськ

ЗАКОНОМІРНОСТІ ТА МЕХАНІЗМИ КОРОЗІЙНОГО РОЗЧИНЕННЯ СТАЛІ AISI 304 ПІД ОСАДОМ У МОДЕЛЬНИХ ОБОРОТНИХ ВОДАХ

Встановлено механізми та закономірності корозійного розчинення Cr, Ni та Fe зі сталі AISI 304 у модельних оборотних водах під осадом, коли сталь піддається пітингуванню.

***Ключові слова:** корозійне розчинення, пітинг, селективне розчинення хрому та нікелю, хімічний склад, структурна гетерогенність.*

Вступ

Останнім часом у виробництві теплообмінної апаратури часто застосовують корозійностійку сталь AISI 304. Однак елементи теплообмінників з боку оборотної води час від часу піддаються піттінгуванню [1–4]. Найчастіше це відбувається під осадом, який осідає з оборотної води, на елементах теплообмінного обладнання. У попередніх роботах [3–4] досліджено критерії пітингостійкості сталі AISI 304 в модельних оборотних водах залежно від її хімічного складу в межах стандарту та структурної гетерогенності.

Проте використання лише цих даних під час експлуатації теплообмінного обладнання часто обмежує їх технічні характеристики. Таким чином, досліджували

© О. Е. Нарівський, 2013