

ORCID: 0000-0001-8559 -0377

Т.Д.Внукова

Ведущий инженер,

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

shmatko@imp.kiev.ua

ORCID: 0000-0001-661- 6815

Ю.О.Вронська

инженер 1 категории,

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

Vronska@ukr.net

ORCID: 0000-0001-627-4040

Н. В. Зайцева

кандидат техн. наук, старший научный сотрудник,

отдел физики атомных транспортных процессов,

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

zaitseva@imp.kiev.ua

ORCID: 0000-0002-3087-2622

С. М. Захаров

кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник,

отдел физики атомных транспортных процессов,

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

zakharov@imp.kiev.ua

ORCID: 0000-0001-7015-1662

Ю. А. Ляшенко

доктор физ.-мат. наук, доцент,

директор учебно-научного института информационных и образовательных технологий,
Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого, Черкассы, Украина,urico@ukr.net

ORCID: 0000-0002-5752-4417

И. О. Шматко

кандидат техн. наук, старший научный сотрудник,

отдел физики атомных транспортных процессов,

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

igorshmatko989@gmail.com

УДК 539.232+544.023.26+544.344.9

DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1-29-37

PACS 61.10.Nz, 81.65.Mq, 61.72.S-

81.40.Gh, 81.40.Np

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОМ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ – МОЛИБДЕН НА ПАРАМЕТРЫ ИХ ОКИСЛЕНИЯ

Экспериментально исследовано влияние легирования железом на скорость окисления и жаростойкость сплавов Ni-Mo в зависимости от концентрации железа. Методами термогравиметрии и рентгенодифракционного анализа показано, что эффект влияния добавок до 20 мас. % железа на сопротивление окисляемости сплавов никель-молибден не носит прямой зависимости от количества лигатуры. Установлено, что 5% добавка железа обеспечивает максимальную жаростойкость Ni-Mo сплавов. Определено, что эффективному повышению сопротивляемости окислению сплавов никель-молибден способствуют добавки

железа в количествах до 15 мас. %. Добавка больше 15 мас. % железа приводит к отрицательному влиянию на жаростойкость Ni-Mo сплавов. Анализ проведен с учетом конкуренции образования оксидов MoO₂, NiO и Fe₂O₃ в поверхностных слоях сплавов.

Ключовые слова: Ni-Mo сплав, Fe легирование, образование оксидов металлов, жаростойкость сплавов, термогравиметрия, рентгенодифракционный анализ.

1. Введение

Сплавы на никель-молибденовой основе с добавками железа, хрома, вольфрама широко применяются в промышленности в качестве жаропрочных и жаростойких материалов [1, 2]. Жаростойкость бинарных сплавов Ni –Mo, содержащих до 15% Mo, была исследована [3] в интервале температур 1073-1473 К. Показано, что добавки Mo понижают стойкость никеля к окислению. В [4] установлено, что только при содержании около 30 % массы Mo жаростойкость сплава превышает эту характеристику для чистого никеля. Известно также [5, 6], что добавки железа до 10% способствуют повышению окалиностойкости никель-молибденовых сплавов.

Целью работы есть экспериментальное исследование влияния различных концентраций железа на сопротивление окислению сплавов Ni-Mo, построение кинетических кривых окисления пяти сплавов различного концентрационного состава. Экспериментальные исследования опытных образцов проведены методами термогравиметрии и рентгенодифракционного анализа.

2. Исследование окисления сплавов Ni-Mo с замещающими добавками Fe

Материалы и методика эксперимента

В настоящей работе исследовано влияние частичной замены никеля железом на окисление сплава никель-30%молибдена. Составы исследованных сплавов на основе никеля приведены в Таблице 1.

Таблица 1

Составы исследованных сплавов на основе никеля.

Сплав	Содержание элемента, % масс.	
	Mo	Fe
1 НМ	28	0
2 НМ	30	5
3 НМ	30	10
4 НМ	30	15
5 НМ	30	20

Кинетика окисления указанных сплавов исследована методом термогравиметрии на приборе «Derivatograph MOM» [7] в интервале температур 1073-1473 К.

Рентгенографическое исследование окислов, обнаруженных на исследованных сплавах, проведено на дифрактометре ДРОН-1 с Fe-K_α излучением.

3. Результаты и их обсуждение

В результате анализа изменения массы образцов сплавов 1 НМ-4 НМ от времени окисления установлено, что процесс окисления сплава 1 НМ в интервале температур 1323-1473 К подчиняется закону квадратичной параболы. Этот результат коррелирует с данными [4]. Добавки железа изменяют закономерность окисления сплавов никель-молибден. Окисление сплавов 2-4 в интервале 1223-1473 К уже описывается степенным законом:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = K\tau, \quad (1)$$

где $n=2,5$, τ - время окисления, Δm - изменение массы образца при окислении, S - площадь образца, K - константа окисления.

Зависимости изменения массы образцов сплавов 1 НМ-4 НМ от времени окисления, представленные в двойных логарифмических координатах, носят линейный характер.

Типичные зависимости $\lg \frac{\Delta m}{S} - \lg \tau$ для температуры 1423 К приведены на Рис.1. Из указанных зависимостей для исследованного интервала температур определены константы окисления сплавов 1-4 (см. Табл. 2).

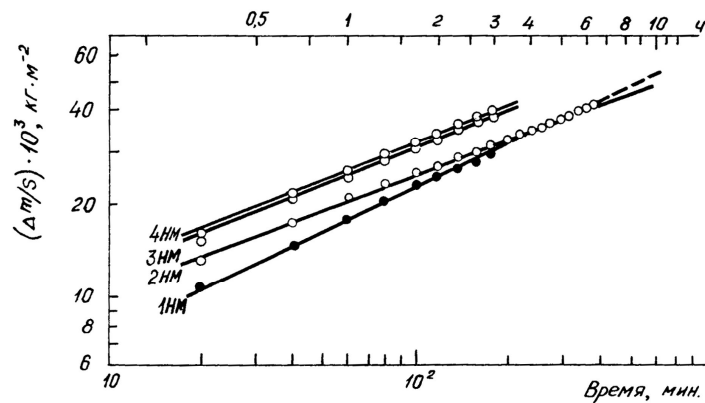


Рис. 1. Зависимости изменения массы сплавов 1 НМ – 4 НМ от времени окисления при 1423 К.

Fig. 1. Dependences of mass change of 1 НМ – 4 НМ alloys on time of oxidization at 1423 K.

Таблица 2

Значения констант окисления для сплавов 1-4 в интервале температур 1223-1473 К.

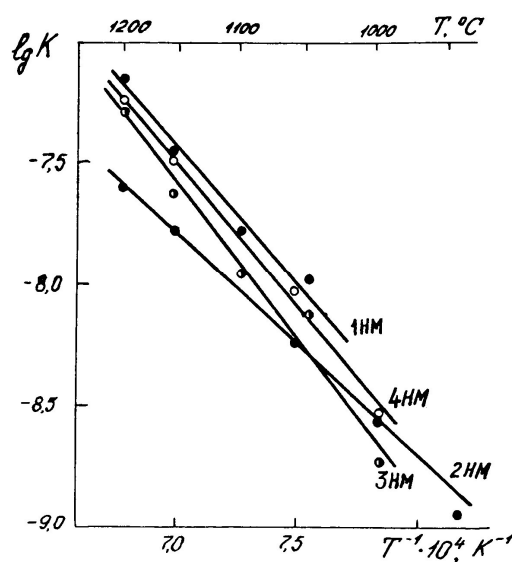
Т, К ↓	К · 10 ⁸			
	кг ^{2,5} · м ⁻⁵ · с ⁻¹			
Сплав →	1 НМ	2 НМ	3 НМ	4 НМ
1223	-	0.11	-	-
1273	-	0.28	0.18	0.26
1323	1.05	0.56*	0.74	0.93*
1373	1.66	-	1.11	-
1423	3.64	1.66	2.35	3.32
1473	7.27	2.49	5.27	5.91

*- при 1333 К.

По данным таблицы 2 построены зависимости K для исследованных сплавов от температуры T , представленные на рис. 2. Легко заметить, что данные зависимости могут быть описаны уравнением:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

где K_0 - предэкспоненциальный множитель, а E - температурный коэффициент скорости процесса окисления. Значения K_0 и E , определенные из этих зависимостей по методу наименьших квадратов, приведены в Таблице 3. Там же приведены коэффициенты корреляции (r) зависимости (2) с экспериментальными данными.



А

Рис. 2. Температурные зависимости постоянной скорости окисления сплавов 1НМ 4НМ.

Fig. 2. Temperature dependences of constant-speed of oxidization of alloys 1HM 4HM.

Таблица 3

Значения предэкспоненциального множителя K_0 , температурного коэффициента скорости окисления E и коэффициента корреляции линейной зависимости $\lg K=f(T^{-1})$.

Сплав	K_0	E , кДж/моль	R
1 НМ	2,51	213	0,992
2 НМ	0,10	185	0,997
3 НМ	28,18	246	0,987
4 НМ	24,55	240	0,997

Кинетика окисления сплава 5 НМ при 1223 К описывается тем же степенным законом, как и других сплавов с добавками железа. Для этого сплава $K=0,94 \cdot 10^{-8} \text{ кг}^{2,5} \text{ м}^{-5} \cdot \text{с}^{-1}$ при 1223 К. Однако в интервале 1073-1173 К процесс окисления сплавов 2 НМ-5 НМ протекает довольно неравномерно. На начальной стадии окисление идет с высокой скоростью, затем устанавливается постоянная скорость окисления. Через некоторое время наблюдается новый участок повышенной скорости окисления, после чего вновь регистрируется участок с более низкой постоянной скоростью окисления. Изменения скорости прироста массы образцов периодически повторяются во время окисления.

Сложные кинетические кривые окисления сплавов 2 НМ-5 НМ в указанном интервале температур не спрямляются в координатах $\lg \frac{\Delta m}{S} - \lg \tau$, в связи с чем математическое описание их затруднено.

При окислении сплава 5 НМ выше 1223 К кинетические кривые также имеют довольно сложный вид. Типичная кривая окисления сплава 5 НМ представлена на рис. 3. На данной кривой приблизительно после $1,2 \cdot 10^3$ с окисления наблюдается пик, связанный с резким возрастанием массы образца и последующим её уменьшением. Дальнейшее увеличение массы образца идет более плавно и после $7,2 \cdot 10^3$ с окисления опять происходит падение ее величины. Такой ход зависимости Δm от времени окисления также трудно описать каким-либо одним из известных законов.

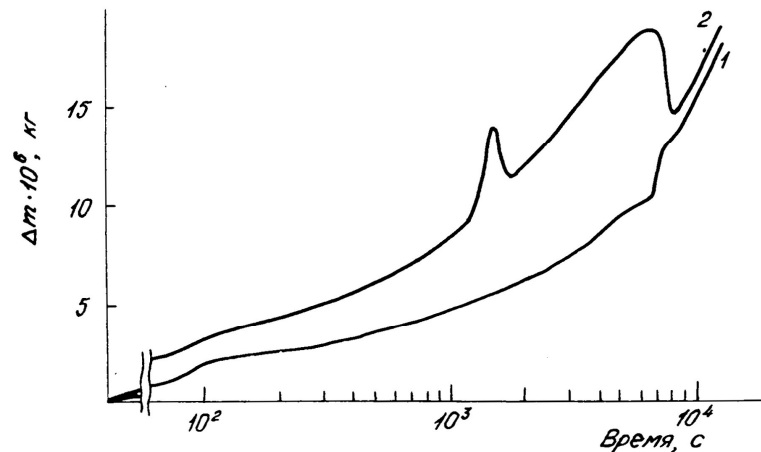


Рис. 3. Кинетические кривые окисления сплава 5 НМ при 1173 К – 1 и 1473 К – 2.

Fig. 3. Kinetic curves of oxidization of alloy 5 NM at 1173 K – 1 and 1473 K – 2.

Было установлено, что при взаимодействии исследованных сплавов с кислородом их поверхность покрывается слоем темно-серой окалины. Охлаждение сплавов сопровождается откалыванием окалины. В сплавах 1 НМ и 2 НМ окалина отстает от поверхности ровными слоями, сохраняющими форму образца. С повышением содержания железа в образце окалина отделяется фрагментами, дисперсность которых растет с концентрацией железа в сплаве. Под отколовшимся слоем наблюдается, по крайней мере, два рыхлых подслоя черного цвета.

Как верхний слой окалины, так и нижний, обладают ярко-выраженными ферромагнитными свойствами. При этом они проявляются значительно сильнее в сплавах с большим содержанием железа. В сплаве I окалина неферромагнитна.

На дифрактограммах отделившихся окислов, окислов, оставшихся на поверхности образцов и поверхности образцов, очищенных от окислов, наблюдаются рефлексы целого ряда соединений: NiO , Fe_2O_3 , FeMoO_3 , MoO_2 . Кроме того, по наличию некоторых рефлексов, не совпадающих с рефлексами других окислов, можно предположить присутствие в окисных слоях таких окислов, как Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , которые, как известно, образуются при повышенных температурах [8].

Интересно отметить, что привесы на единицу площади образца для сплавов, содержащих железо до 15%, в течение 1200 с. окисления выше, чем привесы на единицу площади для сплава 1 НМ (см. рис.1). Однако, после 2400 с окисления привесы на единицу площади для железосодержащих сплавов уже меньше, чем у сплава без железа. Это связано с тем, что закон окисления сплавов, содержащих железо, имеет показатель 2,5, тогда как сплав без железа окисляется по закону квадратичной параболы.

Благоприятное влияние добавок железа на жаростойкость сплавов Ni – Mo связано с участием железа в реакции:



Данная реакция препятствует накоплению рыхлого подслоя NiMoO_4 и способствует формированию защитного окисного слоя NiO , обеспечивающего повышенную жаростойкость исследованных сплавов.

Рентгеновские исследования также показали, что с повышением содержания железа в сплаве изменяется соотношение количества окислов NiO и Fe_2O_3 в пользу последнего.

По-видимому, соотношением количества этих окислов и наличием других окислов на поверхности исследованных сплавов определяются аномалии кинетики окисления сплавов 2 НМ-5 НМ в интервале 1073 – 1173 К, а также сплава 5 НМ выше 1223 К.

Наличие участков резкого возрастания скорости прироста массы образцов сплавов 2 НМ-5 НМ в интервале 1073 – 1173 К (рис.3) следует объяснить понижением скорости протекания реакции (3). Накопление рыхлого окисла NiMoO_4 обуславливает периодическое разрушение верхней защитной окисной пленки; вследствие чего наблюдается временное ускорение окисления исследованных сплавов.

Аномалии в окислении сплава 5 НМ выше 1223 К (рис.3) обусловлены двумя факторами. С повышением температуры возрастает скорость образования летучего окисла молибдена MoO_3 по схеме:



Большое количество железа приводит к существенному понижению количества NiO , обладающего защитными свойствами [9]. В результате снижается прочность защитного окисного слоя, который прорывается избытком MoO_3 . В момент прорыва пленки проявляется рост массы образца, связанный с интенсификацией окисления. Улетучивание MoO_3 ведет к снижению прочности. На холодных деталях прибора Derivatograph были обнаружены полупрозрачные игольчатые кристаллы соединения, идентифицированного рентгеновским способом как MoO_3 . В работе [9], где исследовано окисление соединения Ni_4Mo , показано, что под слоем NiO вследствие реакции MoO_2 с кислородом образуется MoO_3 , который, реагируя с закисью никеля NiO , образует молибдат никеля NiMoO_4 :



Авторы [4, 5] синтезировали NiMoO_4 , путем нагревания смеси MoO_3 , и NiO выше 823 К. Необходимо заметить, однако, что в настоящей работе подслои NiMoO_4 не обнаружены в сплавах, содержащих железо. Это подтверждает данные работы [9], где в сплавах с добавками железа также не был обнаружен NiMoO_4 . Вероятнее всего NiMoO_4 , в нашем случае, является промежуточным продуктом, который вступая в реакцию (3) с железом, образует соединение FeMoO_3 .

4. Выводы

Можно сделать вывод, что окисление никель-молибденовых сплавов с добавками железа протекает по следующей схеме. Вследствие более высокого сродства Mo к кислороду, чем у других компонентов сплавов [10], на начальных стадиях на поверхности сплава происходит в основном образование окислов Mo (главным образом MoO_2). В результате этого формируется подслой твердого раствора железа в никеле, практически свободный от молибдена. Дальнейшее взаимодействие с атмосферой приводит к окислению Ni и Fe с образованием NiO и Fe_2O_3 . MoO_2 также окисляется до MoO_3 . Затем идет реакция (5), продукт которой (NiMoO_4) участвует в реакции (3).

Легирование железом сплавов Ni-Mo оказывает различное влияние на их жаростойкость в зависимости от величины добавки железа. Оптимальной добавкой, обеспечивающей максимальную жаростойкость, оказывается 5% железа (табл. 2). Однако, скорость окисления

сплавов, що містять до 15 % заліза, залишається нижче, ніж у двохкомпонентного сплаву. Додавання 20% заліза дає вже негативний ефект.

Як вказувалося вище, це пов'язано з тим, що залізо, активно беручи участь у реакції (3), сприяє відновленню захисного шару NiO , що руйнується в результаті реакції (5). Коли ж додавання заліза перевищує 15 %, помітно зростає кількість окислу Fe_2O_3 порівняно з кількістю окислу NiO . В результаті швидкість реакцій (3) і (5) суттєво знижується.

Отже, з метою підвищення жаростійкості двохкомпонентних сплавів Ni-Mo цілком доцільно їх легірувати домішками заліза в кількостях до 15 %.

Список использованной литературы:

1. Gleeson B. High-temperature corrosion of metallic alloys and coatings / B. Gleeson // *Materials Science and Technology*. – 2013. – Vol. 1. – P. 173–228. – DOI: [10.1002/9783527603978.mst0407](https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0407)
2. Химушин Ф. Ф. Жаропрочные стали и сплавы / Ф. Ф. Химушин. – М. : Металлургия, 1969. – 749 с.
3. Preece A. The high temperature oxidation of some cobalt-base alloys / A. Preece, G. Lucas // *J. Inst. Metals*. – 1952-1953. Vol. 81, № 4. – P. 219–227.
4. Brenner S. S. Oxidation of iron-molybdenum and nickel-molybdenum alloys / S. S. Brenner // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – Vol. 102, № 1. – P. 7–15. – DOI: [10.1149/1.2429990](https://doi.org/10.1149/1.2429990)
5. Лашко Н. Ф. Особенности окисления никелевых жаропрочных сплавов, содержащих молибден / Н. Ф. Лашко, Г. М. Глезер // *Защита металлов*. – 1972. – Т. 8, № 6. – С. 654–659.
6. Гончаров О. Ю. Оценка состава окалины на железо-молибденовых сплавах / О. Ю. Гончаров, Ф. З. Гильмутдинов // *Физика и химия обработки материалов*. – 2010. – Т. 3. – С. 74–78. – Режим доступа : <https://elibrary.ru/item.asp?id=14804562>
7. Ларионов Л. Н. Жаростойкость сплавов системы кобальт-вольфрам / Л. Н. Ларионов, В. Ф. Мазанко, В. В. Омеляненко, В. М. Тышкевич, О. А. Шматко // *Защита металлов*. – 1975. – Т. 12, № 6. – С. 710–713.
8. Smith J. V. Fink Inorganic Index to the 'Powder Diffraction File'(1966) / American Society for Testing and Materials, J. V. Smith, W. L. Fink. – American Society for Testing and Materials.
9. Ruedl E. Structural study of alloys Ni_4Mo oxidized at high temperatures / E. Ruedl, T. Sasaki, A. A. Pizzini // *J. de Microscopie et de Spectroscopie Electroniques*. – 1977. – Vol. 2, № 6. – P. 537–551.
10. Бенар Ж. Окисление металлов. Теоретические основы / Ж. Бенар. – М.: Металлургия, 1968. – 499 с.

References

1. Gleeson B. (2006). High temperature corrosion of metallic alloys and coatings. *Materials science and technology*, 1, 173–228. DOI: [10.1002/9783527603978.mst0407](https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0407)
2. Khimushin F. F. (1969). *Heat resistant steels and alloys*. Moscow: Metallurgiya (in Russ.)
3. Preece A., & Lucas, G. (1952). The high-temperature oxidation of some cobalt-base and nickel-base alloys. *Journal of the Institute of Metals*, 81(4), 219.
4. Brenner S. S. (1955). Oxidation of iron molybdenum and nickel-molybdenum alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 102(1), 7-15. DOI: [10.1149/1.2429990](https://doi.org/10.1149/1.2429990)
5. Lashko N. F., Glezer G. M. (1972). Features of the oxidation of nickel superalloys containing molybdenum. *Zashchita metallov*. (in Russ.), 8(6), 654–659.
6. Goncharov O. Yu., Gil'mutdinov F. Z. (2010). Evaluation of the composition of scale on iron-molybdenum alloys. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. (in Russ.), 3, 74–78. Retrieved from: <https://elibrary.ru/item.asp?id=14804562>
7. Larikov L. N., Mazanko V. F., Omel'yanenko V. V., Tyshkevich V. M., Shmatko O. A. (1975). Heat resistance of alloys of cobalt-tungsten system. *Zashchita metallov*. (in Russ.), 12(6), 710–

713.

8. American Society for Testing and Materials, Smith, J. V., & Fink, W. L. (1966). Fink Inorganic Index to the Powder Diffraction File (1966). American Society for Testing and Materials.
9. Ruedl, E., Sasaki, T., Pizzini, S. (1977). Structural Study of the Alloy Ni 4 Mo Oxidized at High Temperatures. *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* (France), 2(6), 537-551.
10. Benard J. (1968). *Oxidation of metals. Theoretical basis.* Moscow: Metallurgiya (in Russ.)

T. D. Vnukova

Lead Engineer,

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine
shmatko@imp.kiev.ua

Ju. A. Vronskaja

first category engineer,

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Vronska@ukr.net

N. V. Zaytseva

Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher,
Department of Physics of Atomic Transport Processes

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine
zaitseva@imp.kiev.ua

S. M. Zakharov

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher,
Department of Physics of Atomic Transport Processes G. V. Kurdyumov Institute for Metal
Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine
zakharov@imp.kiev.ua

Yu. O. Lyashenko

Doctor of physical and mathematical sciences, Associate Professor,
Director of Educational and Scientific Institute of Information and Educational Technologies,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
urico@ukr.net

I. O. Shmatko

Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher,
Department of Physics of Atomic Transport Processes G. V. Kurdyumov Institute for Metal
Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine
igorshmatko989@gmail.com

**INFLUENCE OF A DOPING BY IRON OF NICKEL - MOLYBDENIUM ALLOYS ON
PARAMETRES OF THEIR OXIDIZING**

Summary. *Influence of alloying by iron on rate of oxidization and heat-resistance of Ni- Mo alloys depending on the concentration of iron has been experimentally investigated.*

On the diffractograms of detached oxides, oxides that remained on the surface and surfaces of samples that were cleaned from oxides are observed reflexes of a number of oxides: NiO, Fe₂O₃, FeMoO₃, MoO₂. The X-rayed researches showed that with the increase of iron concentration in the alloy the amount of NiO and Fe₂O₃ oxides changes in favor of the last. Presumably, interrelation of these oxides amounts and presence of other oxides on the surface of investigated alloys determine the anomalies of the alloys oxidization kinetics.

The presence of areas of a sharp increase in the mass gain rate of samples of Ni-Mo alloys with iron additives in the range of 1073 - 1173 K should be explained by a decrease in the reaction rate of iron with NiMoO₄, which leads to the formation of a mixture of NiO and FeMoO₃. The accumulation of loose NiMoO₄ oxide stipulates periodic destruction of the overhead protective oxide film, as a result of which a temporary acceleration of the oxidation of the studied alloys is observed.

It is taken into account that the oxidation of Ni-Mo alloys with iron additives flows according to the following scheme. Due to the higher affinity of Mo to oxygen than that of other components of the alloys, mainly MoO₂ is formed on the alloy surface at the initial stages. As a result, an underlayer of a solid solution of iron in nickel, practically free of molybdenum, is formed. Further interaction with the atmosphere leads to the oxidation of Ni and Fe with the formation of NiO and Fe₂O₃. MoO₂ is also oxidized to MoO₃. Then there is the reaction of NiO and MoO₃, the product of which is NiMoO₄. Most likely NiMoO₄ is an intermediate product, which as a result of reaction with iron forms FeMoO₃.

When the addition of iron exceeds 15%, the amount of Fe₂O₃ oxide increases visibly compared with the amount of NiO oxide. As a result, the rate of reactions leading to the formation of FeMoO₃ is significantly reduced. Consequently, in order to increase the heat resistance of Ni-Mo double alloys, it is sensible to alloy them with iron in amounts of up to 15%.

Thus, using the methods of thermogravimetry and X-ray diffraction analysis, it was shown that the effect of additives is up to 20 mass % iron on the resistance to oxidation of nickel-molybdenum alloys is not directly dependent on the amount of ligature. It is established that 5% iron additive provides maximum heat resistance of Ni-Mo alloys. It was determined that an effective increase in the resistance to oxidation of nickel-molybdenum alloys is promoted by the addition of iron in amounts up to 15 mass %. Addition of more than 15 mass % leads to a negative effect on the heat resistance of Ni-Mo alloys.

Keywords: doping, oxidizing, Ni-Mo alloys, Fe doping, oxide formation, heat resistance, thermogravimetry, XRD analysis.

Одержано редакцією 02.09.2018

Прийнято до друку 24.12.2018