

**Н. В. Зайцева**

кандидат техн. наук, старший научный сотрудник,  
отдел физики атомных транспортных процессов,  
Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

ORCID: 0000-0002-6544-7677

**А. К. Кузник**

Ведущий инженер  
Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина  
[shmatko@imp.kiev.ua](mailto:shmatko@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](mailto: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](mailto:igorshmatko989@gmail.com)

ORCID: 0000-0002-5055-9051

**О.А. Шматко**

доктор техн. наук, профессор, главный научный сотрудник,  
отдел физики атомных транспортных процессов,  
Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина,  
<mailto:shmatko@imp.kiev.ua>

УДК 539.232+544.023.26+544.344.9

DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1-38-49

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

81.40.Gh, 81.40.Np

**ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОЙ ЗАМЕНЫ ВОЛЬФРАМА МОЛИБДЕНОМ НА ПРОЦЕСС  
ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ-ХРОМ-ВОЛЬФРАМ**

*Показано влияние добавок железа на окислительную стойкость сплавов никеля с добавками молибдена, вольфрама и железа, что приводит к ряду аномалий в кинетике процесса их окисления. В работе экспериментально исследовано влияние частичной замены вольфрама молибденом на окислительную стойкость сплавов никеля, содержащих около 14-15 мас. % хрома и около 5 мас. % железа. Проведено исследование шести сплавов с различной концентрацией добавок. В качестве эталонного исследован бинарный сплав Ni – 35 мас. % W. Содержание хрома и железа в сплавах лежит в интервале 14,1-15,4% и 5% соответственно, а концентрация Mo увеличивается, в то время как концентрация W уменьшается. Суммарная концентрация Mo и W составляет 12,9 – 14,1 мас. %. Из исследованных сплавов, содержащих хром, лучшей окислительной стойкостью обладает сплав, который содержит 15,4 мас. % Cr, 5,7 мас. % W, 7,7 мас. % Mo и 5,1 мас. % Fe. При 1473 К скорость окисления этого сплава ниже, чем у прочих. Хром в количествах более 15% оказывает благоприятное воздействие на окислительную стойкость сплавов на основе никеля. Установлена оптимальная для повышения окислительной стойкости исследованных сплавов добавка железа в количестве около 5 мас. %.*

**Ключові слова:** Ni-Mo-W-Cr сплав, Fe легирование, образование оксидов металлов, жаростойкость сплавов, окалиностойкость, рентгенодифракционный анализ.

## 1. Введение

В качестве жаропрочных и жаростойких материалов в промышленности широко применяются сплавы на никелевой основе с добавками различных элементов [1]. В исследовании влияния добавок железа на окалиностойкость сплавов никеля с 28 – 30 мас. % молибдена [2] обнаружен ряд аномалий в кинетике процесса их окисления. Установлено, что оптимальной, в плане повышения окалиностойкости, данных сплавов является добавка железа в количестве около 5 мас. %.

Целью данной работы есть исследование влияния добавок вольфрама, молибдена и железа на окалиностойкость и жаропрочность сплавов никель-хром являющихся, как известно, основой целого ряда промышленных жаростойких и жаропрочных сплавов [1,3].

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

### Материалы и методика эксперимента

Исследуем влияние частичной замены вольфрама молибденом на окалиностойкость сплавов никеля, содержащих около 14 -15 мас. % хрома и около 5 мас. % железа. В качестве эталонного используем бинарный сплав Ni – 35 мас. % W. Реальные составы исследованных сплавов представлены в Таблице 1. Содержание хрома и железа в сплавах 3-6 лежит в интервале 14,1-15,4% и 5% соответственно, а концентрация Мо увеличивается, в то время как концентрация W уменьшается. Суммарная концентрация Мо и W составляет 12,9 – 14,1 мас. %.

Таблица 1

Составы исследованных сплавов на основе никеля

№ сплава	Содержание элементов, % массы			
	Cr	W	Mo	Fe
1	-	35	-	-
2	-	26,9	-	5,3
3	14,9	11,3	1,6	5
4	15,1	8,6	4	5,1
5	15,4	5,7	7,7	5,1
6	14,1	3,6	10,5	5

Кинетика окисления указанных сплавов исследована термогравиметрическим методом в интервале температур 1223-1473 К в течение времени  $\tau = (10,8-21,6) \cdot 10^3$  с (3 – 6 часов).

Рентгеновские исследования выполнены в Fe  $K_{\alpha}$  излучении. Получены дифрактограммы отделившихся окислов и окислов, оставшихся на поверхности образца (т.е. верхнего и внутреннего слоев).

На основе экспериментальных кинетических кривых окисления построены зависимости  $\frac{\Delta m}{S}$  от  $\sqrt[3]{\tau}$ ,  $\tau / \frac{\Delta m}{S}$  от  $\frac{\Delta m}{S}$ , носящие линейный характер для случаев, когда кинетика процесса описывается законами квадратичной параболы, кубической параболы и линейно-параболическим законом, соответственно, S и m – площадь поверхности и масса образца,  $\tau$  – время окисления. Из данных зависимостей по методу наименьших квадратов и по значению коэффициента корреляции (r) оценена степень соответствия экспериментальных данных линейной зависимости.

**3. Результаты и их обсуждение**

Сплав 1.

Кинетика окисления сплава 1 при 1223 К описывается в течение всего времени окисления линейно-параболическим законом (закон Эванса):

$$\frac{1}{K_p} \left( \frac{\Delta m}{S} \right)^2 + \frac{1}{K_L} \left( \frac{\Delta m}{S} \right) = \tau \tag{1}$$

Об этом свидетельствует линейный характер зависимости  $\tau / \frac{\Delta m}{S}$  от  $\frac{\Delta m}{S}$  (зависимость *a* на Рис. 1), из которой можно легко рассчитать значения констант параболического ( $K_p$ ) и линейного ( $K_L$ ) компонентов кинетической кривой окисления.

При более высоких температурах на кинетических кривых окисления наблюдаются участки резкого возрастания скорости прироста массы образцов (зависимости *b* и *c* на Рис. 2) с последующим плавным ее понижением. После этого изменение массы образцов со временем становится близким к линейному. Приблизительно после  $10,5 \cdot 10^3$  с окисления снова наблюдаются такие же участки. Кинетика окисления данного сплава на начальной стадии до момента появления этих участков подчиняется закону Эванса (зависимости *c* и *d* на рис. 2). Из зависимостей *b* и *c*, приведенных на Рис. 2, также видно, что абсолютная величина изменения массы образца и длительность временного интервала до того момента, когда процесс окисления становится линейным, возрастают с повышением температуры.

При температуре 1323 К на кинетической кривой окисления наблюдаются периодические отклонения от начального хода кривой в сторону снижения массы (зависимость *d* на Рис. 2). Если не учитывать эти отклонения, то кинетическая кривая до  $7,2 \cdot 10^3$  с практически описывается законом Эванса (зависимость *b* на Рис. 1). Далее скорость окисления понижается.

Значения констант  $K_p$  и  $K_L$  приведены в таблице 2.

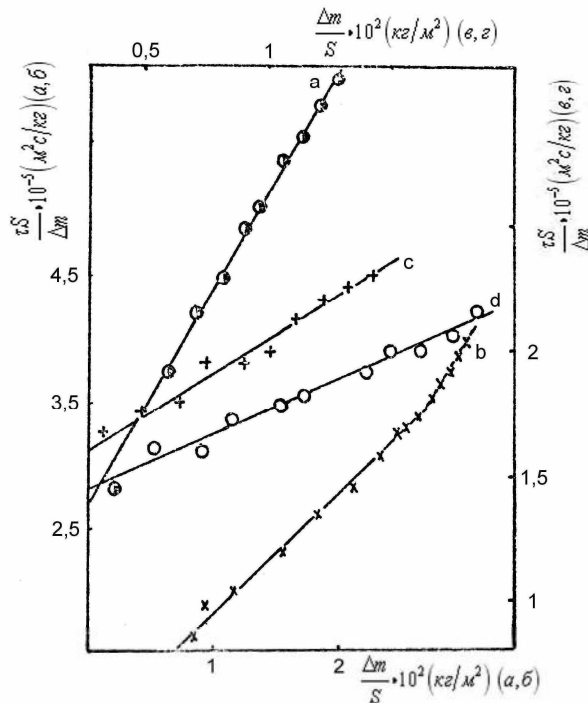


Рис. 1. Зависимости  $\tau S/\Delta m$  от  $\Delta m/S$  для сплава 1 при температурах: 1223 К (*a*), 1273 К (*b*), 1323 К (*c*), 1373 К (*d*).

Fig. 1. Dependences  $\tau S/\Delta m$  on  $\Delta m/S$  for an alloy 1 at temperatures : 1223 К (*a*), 1273 К (*b*), 1323 К (*c*), 1373 К (*d*).

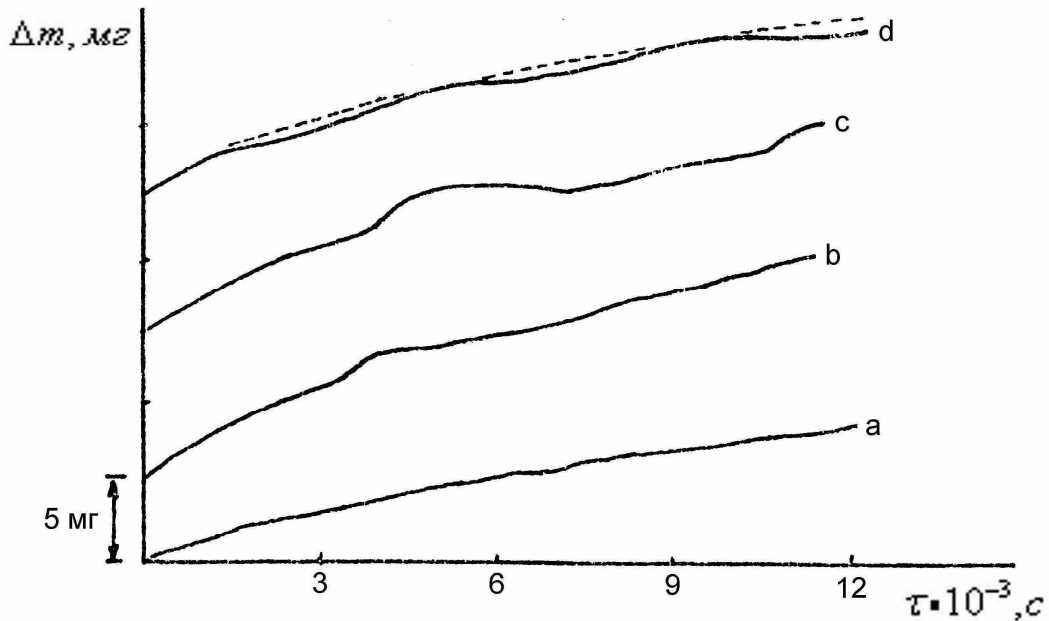


Рис. 2. Кинетические кривые окисления сплава 1 при температурах: 1223 К (a), 1273 К (b), 1323 К (c), 1373 К (d). Нуль для кривых b, c и d смещен от начала координат.

Fig. 2. Kinetic oxidization curves of alloy 1 at temperatures : 1223 K (a), 1273 K (b), 1323 K (c), 1373 K (d). Zero for the curves of b, c and d are displaced from the beginning of coordinates.

#### Сплав 2.

В интервале температур 1223-1473 К кинетика окисления сплава 2 подчиняется закону квадратичной параболы:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = K_p \tau \quad (2)$$

Зависимости  $\frac{\Delta m}{S}$  от  $\sqrt{\tau}$  для этого сплава при разных температурах представлены на

Рис. 3. Из этих зависимостей получены значения констант окисления, приведенных в Таблице 2. На основании полученных данных построена зависимость  $\lg K_p$  от  $T^{-1}$ , представленная на Рис. 4. Линейный характер зависимости позволяет описать ее уравнением:

$$K_p = K_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $K_o$  – предэкспоненциальный множитель, а  $E$  – температурный коэффициент скорости процесса окисления.

По методу наименьших квадратов рассчитаны значения  $K_o$  и  $E$ , а также рассчитан коэффициент корреляции  $r$  экспериментальных данных с зависимостью  $\lg K_p = f(T^{-1})$ . В этом случае  $K_o = 32,36 \cdot 10^4 \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $E = 311,7 \text{ кДж/моль}$  и  $r = 0,999$ .

Следует отметить, что при температуре 1373 К после  $10,8 \cdot 10^3 \text{ с}$  окисления на кинетической кривой регистрируется ускорение процесса окисления, обусловленное разрывом окисной пленки.

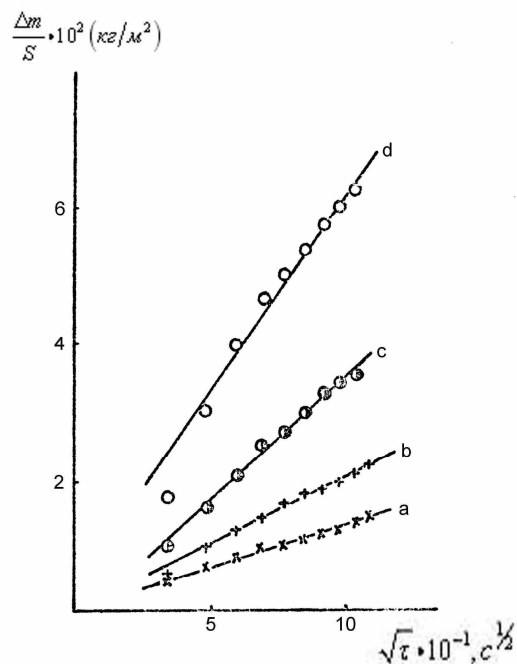


Рис. 3. Зависимости  $\Delta m/S$  от  $\sqrt{\tau}$  для сплава 2 при температурах: 1223 К (a), 1273 К (b), 1323 К (c), 1373 К (d).

Fig. 3. Dependences  $\tau S/\Delta m$  on  $\sqrt{\tau}$  for an alloy 2 at temperatures : 1223 К (a), 1273 К (b), 1323 К (c), 1373 К (d).

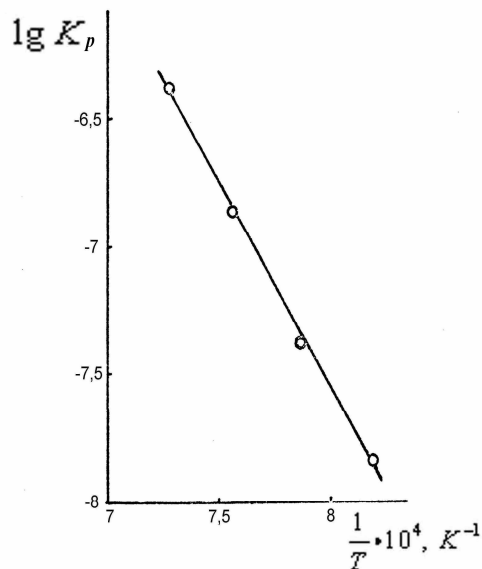


Рис. 4. Зависимость  $\lg K_p$  от  $T^{-1}$  для сплава 2.

Fig. 4. Dependences  $\lg K_p$  on  $T^{-1}$  for an alloy 2.

Таблица 2

Значения констант окисления ( $K_p$ ,  $K_L$ ), коэффициента корреляции экспериментальных данных с кинетическими законами окисления ( $r$ ) и времени окисления ( $\tau$ ), в течение которого соблюдается соответствующий закон.

Сплав №	T, К	$K_p \cdot 10^8$ , $\text{кг}^2 \cdot \text{м}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$	$K_L \cdot 10^5$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$r$	$\tau$ , с
1	1223	5,68	0,38	0,995	12000
1	1273	16,7	0,69	0,986	До 3600
1	1323	11,72	0,47	0,998	До 7200
1	1373	23,36	0,76	0,979	До 4200
2	1223	1,46	-	0,995	12000
2	1273	4,2	-	0,994	12000
2	1323	14,1	-	0,997	12000
2	1373	41,2	-	0,988	12000
3	1373	-	0,163	0,999	После 1200
3	1423	-	0,249	0,998	После 6900
3	1473	-	0,467	0,999	После 3900
4	1373	5,16	-	0,997	12000
4	1423	39,1	-	0,997	До 4800
4	1473	14,1	4,83	0,998	До 3600
5	1373	14,4	0,88	0,997	До 8400
5	1423	16,8	1,06	0,996	До 8400
5	1473	93,6	-	0,997	До 10800
6	1373	11,8	1,97	0,999	12000
6	1423	49,7	1,57	0,990	До 8400
6	1473	130	-	0,997	12000

Сплав 3.

Окисление сплава 3 в интервале температур 1373-1473 К на начальных стадиях протекает весьма медленно. Из-за малых привесов установить закон окисления не представляется возможным. Затем процесс окисления резко ускоряется и кинетическая кривая окисления на данном участке носит ярко выраженный сигмаидальный характер (зависимость на Рис. 5). Эта стадия окисления связана, по-видимому, с фазовым превращением, происходящим в окисной пленке [4]. Однако время, после которого процесс окисления начинает резко ускоряться, не имеет четко выраженной зависимости от температуры. Если при 1373 К процесс ускорения окисления наблюдается в одном из экспериментов сразу после нескольких минут окисления, то при 1423 К это время составляет 3900 с, а при 1473 К – 1200 с.

В дальнейшем кинетика окисления подчиняется линейному закону:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = K_L \tau \quad (4)$$

Константы окисления приведены в Таблице 2. Зависимость  $\lg K_L$  от  $T^{-1}$  описывается уравнением (3). При этом  $K_0 = 9,046 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  и  $E = 177,6 \text{ кДж/моль}$ . Значение коэффициента корреляции  $r = 0,992$ .

Окисление по линейному закону свидетельствует об отсутствии защитных свойств окисной пленки. Таким образом, сплав 3 низко жаростоек.

Сплав 4.

Кинетика окисления сплава 4 при температуре 1373 К подчиняется закону квадратичной параболы в течение всего времени окисления. На Рис. 6 представлена зависимость (a)  $\frac{\Delta m}{S}$  от  $\sqrt{\tau}$ , которая носит линейный характер. С повышением температуры окисления по истечении первого часа наблюдается замедление процесса окисления. При 1423 К в течение 4800 с кинетика окисления описывается законом квадратичной параболы (зависимость b на Рис. 6). Подобный результат получен и при 1473 К. В этом случае, однако, на начальной стадии процесс окисления подчиняется закону Эванса (зависимость c на Рис. 6).

В Таблице 2 даны значения констант  $K_P$  и  $K_L$  для сплава 4 при разных температурах для указанных интервалов времени. Там также приведены значения коэффициента корреляции  $r$  экспериментальных данных с соответствующими уравнениями (1) и (2).

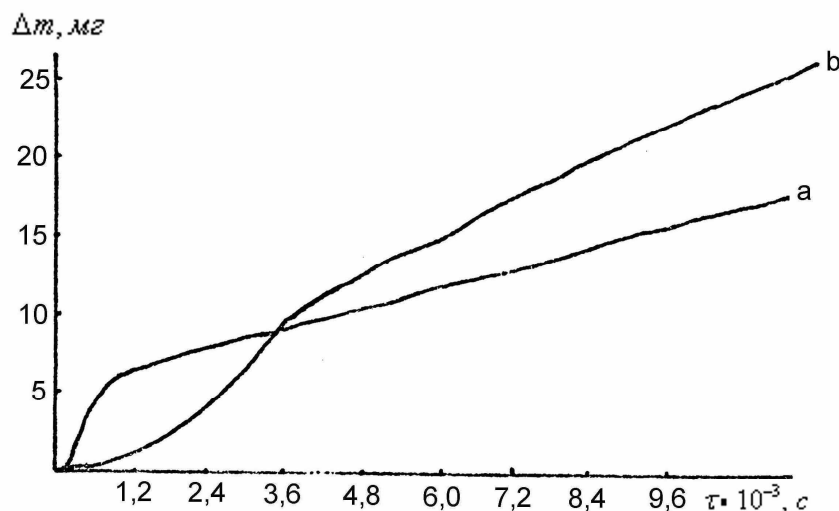


Рис. 5. Кинетические кривые окисления сплава 3 при температурах: 1373 К (a), 1473 К (b).

Fig. 5. Kinetic oxidization curves of alloy 3 at temperatures: 1373 K (a), 1473 K (b).

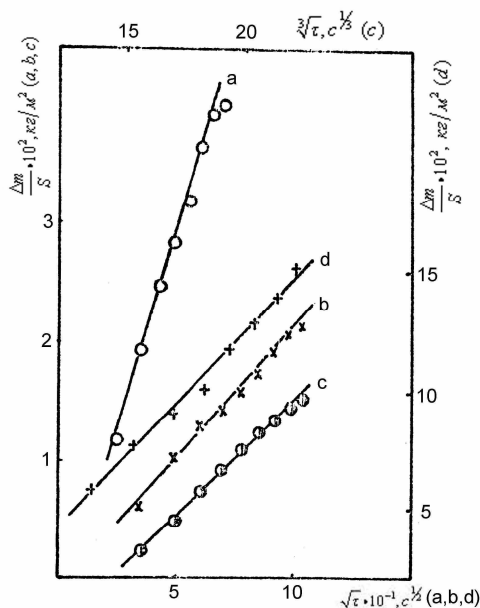


Рис. 6. Зависимости  $\Delta m/S$  от  $\sqrt{\tau}$  для сплава 4 при температурах: 1373 К (a), 1423 К (b) и для сплава 5 при 1473 К до  $10,8 \cdot 10^3$  с (c), после  $10,8 \cdot 10^3$  с (d).

Fig. 6. Dependences  $\Delta m/S$  on  $\sqrt{\tau}$  for an alloy 4 at temperatures: 1373 K (a), 1423 K (b) and for an alloy 5 at temperature 1473 K up to  $10,8 \cdot 10^3$  s (c), after  $10,8 \cdot 10^3$  s (d).

Сплав 5.

Полностью описать кинетические кривые окисления сплава 5 одним из известных законов в течение  $12 \cdot 10^3$  с окисления не удастся. Начальная стадия окисления при 1373 и 1423 К до 8400 с описывается законом Эванса (зависимости a на Рис. 7 и b на Рис. 8). Затем процесс окисления замедляется, а через некоторое время возрастает. На Рис. 8 приведены: зависимость  $\Delta m$  от  $\tau$  (a) и зависимость  $\tau/\frac{\Delta m}{S}$  от  $\frac{\Delta m}{S}$  (b) при 1423 К. Видно, что отклонение от закона Эванса (зависимость b на Рис. 8) соответствует точке С на кинетической кривой окисления, начиная с которой обнаруживается замедление окисления (зависимость a на Рис. 8). Последующее возрастание скорости окисления указывает на то, что в целом кинетика процесса подчиняется во времени различным кинетическим законам.

При температуре 1473 К на начальной стадии кинетика окисления описывается законом квадратичной параболы. На Рис. 6 представлена зависимость (d)  $\frac{\Delta m}{S}$  от  $\sqrt{\tau}$ . Спустя  $10,8 \cdot 10^3$  с окисления наблюдается, как и при более низких температурах, замедление окисления. Зависимость  $\left(\frac{\Delta m}{S} - \frac{\Delta m_o}{S}\right)$  ( $m_o$  – начальная масса) от  $\sqrt[3]{\tau - \tau_o}$ , где  $\tau_o = 10,8 \cdot 10^3$  с и  $\frac{\Delta m_o}{S} = 9,65 \cdot 10^{-2}$  кг·м<sup>-2</sup> носит линейный характер, в связи с чем кинетика окисления на этой стадии может быть описана кубическим законом:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^3 = K_L \tau \tag{5}$$

В этом случае  $K_o = 1 \cdot 10^{-14}$  кг<sup>3</sup> · м<sup>-6</sup> · с<sup>-1</sup> и  $r = 0,996$ . В Таблице 2 приведены значения констант  $K_P$  и  $K_L$ , а также коэффициенты корреляции  $r$  экспериментальных данных с уравнениями (1) и (2).

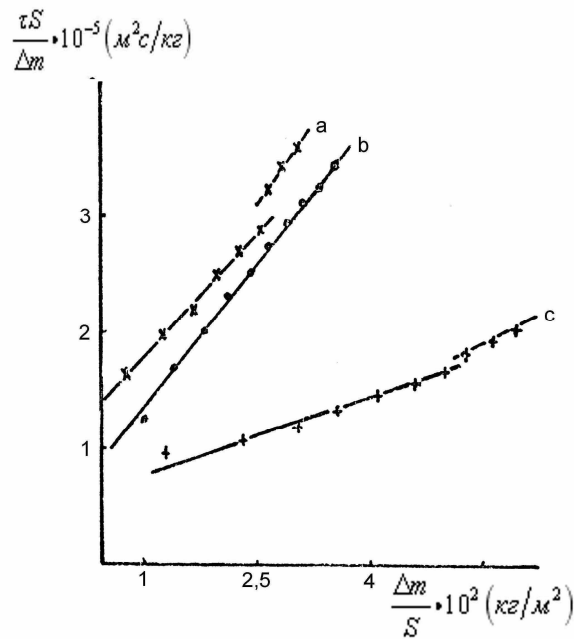


Рис. 7. Зависимости  $\tau S/\Delta m$  от  $\Delta m/S$  для сплава 5 при 1373 К (a) и для сплава 6 при температурах: 1373 К (b), 1423 К (c).

Fig. 7. Dependences  $\tau S/\Delta m$  on  $\Delta m/S$  for an alloy 5 at temperature 1373 К (a) and for an alloy 6 at temperatures: 1373 К (b), 1423 К (c).

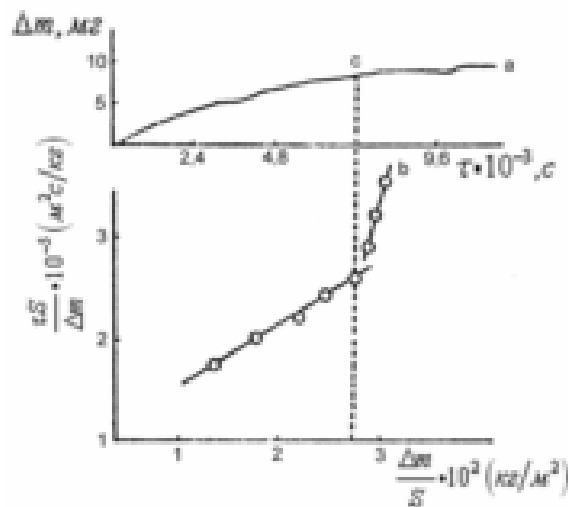


Рис. 8. Кинетическая кривая (a) и зависимость  $\tau S/\Delta m$  от  $\Delta m/S$  (b) для сплава 5 при 1423 К.

Fig. 8. Kinetic oxidation curves (a) and dependences  $\tau S/\Delta m$  on  $\Delta m/S$  (b) for an alloy 5 at temperature 1423 К

#### Сплав 6.

При температуре 1373 К кинетика окисления сплава 6 описывается законом Эванса в течение всего времени окисления (зависимость *b* на Рис. 7). Кинетика окисления при 1423 К согласуется с кинетикой окисления сплава 5 при данной температуре. В данном случае закон Эванса соблюдается лишь в течение  $8,4 \cdot 10^3$  с, затем, как и для сплава 5, скорость окисления снижается (зависимость *c* на Рис. 7). С повышением температуры кинетика окисления изменяется и при 1473 К описывается законом квадратичной параболы. Значения констант окисления и коэффициента корреляции *r* даны в таблице 2.



Состав окалины.

На дифрактограммах сплава №1 наблюдаются только рефлексы окислов NiO и NiWO<sub>4</sub>. В этом случае окалина откалывается от поверхности образца лишь при охлаждении от 1373 К. Соотношение интенсивностей рефлексов окислов NiO и NiWO<sub>4</sub> изменяется в пользу последнего с переходом от верхнего окисного слоя к нижнему (табл. 3). Верхний слой имеет темно-зеленый цвет, а подслоя – светло-серый.

Таблица 3

Соотношение интенсивностей рефлексов (I) окислов NiO и NiWO<sub>4</sub> верхнего и нижнего слоев в сплаве 1.

	I <sub>NiO</sub> при 1273 К	I <sub>NiWO<sub>4</sub></sub> при 1373 К
Верхний	1,73	2,96
Нижний	0,208	0,166

Для сплава 2 верхний слой окалины (отделившийся от поверхности образца) состоит в основном из NiO и небольшого количества NiWO<sub>4</sub>, а подслоя состоит из смеси NiO и NiWO<sub>4</sub>. Верхний слой имеет блестящий темно-серый цвет, а подслоя – темно-коричневый. Рефлексы соединений железа не наблюдаются.

Согласно с данными рентгеновского анализа окисные слои обоих сплавов состоят из NiO и NiWO<sub>4</sub>. Однако верхний слой в сплаве 2 толще, чем в сплаве 1 и содержание NiO в нем больше. Соотношение наиболее интенсивных рефлексов окисла NiO, образовавшегося в верхних слоях сплавов 2 и 1 при 1223 К в течение  $10,8 \cdot 10^3$  с, составляет 3:1. Окалина сплава 2 ферромагнитна.

Конечный состав окисных слоев в сплавах 3-6 после  $10,8 \cdot 10^3$  с окисления почти одинаков. В этих сплавах верхний слой окалины состоит в основном из NiO, а подслоя из NiO и NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. На дифрактограммах сплавов 3 и 4, содержащих более 8% W наблюдаются отдельные рефлексы таких соединений, как WO<sub>3</sub> и Cr<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>.

#### 4. Обсуждение результатов

В сплавах Ni-W в результате окисления вольфрама образуется ряд устойчивых окислов: WO<sub>2</sub>, W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>, W<sub>20</sub>O<sub>58</sub>, WO<sub>3</sub>. Последний, по-видимому, формируется по реакции:



Выше 1273 К окисел WO<sub>3</sub> становится летучим [5]. Однако скорость улетучивания этого окисла в сплаве 1 значительно понижена из-за протекания реакций между NiO и WO<sub>3</sub>, в результате которой образуется NiWO<sub>4</sub>. Это соединение синтезировано в работе [6] путем нагрева смеси NiO и WO<sub>3</sub> при температуре 973 К.

Выше 1273 К образование WO<sub>3</sub> существенно интенсифицируется. С этим обстоятельством связан характерный ход кинетических кривых окисления сплава 1. Разрыв защитной окисной пленки NiO избытком WO<sub>3</sub> приводит к резкому возрастанию прироста массы образца, а последующее улетучивание WO<sub>3</sub> – к плавному падению зависимости  $\Delta m$  от времени окисления.

С уменьшением содержания вольфрама в сплаве 2 и с добавлением 5% железа верхний слой NiO становится более толстым и менее пористым, что способствует замедлению скорости окисления, процесс которого описывается законом квадратичной параболы.

Хром в количествах более 15% оказывает благоприятное воздействие на окалиностойкость сплавов на основе никеля [7]. При таких концентрациях вдоль оснований окалины формируется сплошной слой окисла Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, над которым располагается слой NiO с включением шпинели NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [8]. С этим, по-видимому, связано характерное для сплавов 4-6, содержащих хром, замедление процесса окисления после того, как сформировалась подобная

структура окисного слоя. Наличие в сплаве молибдена улучшает адгезию и стабильность окисной пленки при температурах выше 1273 К [9].

## 5. Выводы

В работе экспериментально исследовано влияние частичной замены вольфрама молибденом на окислостойкость сплавов никеля, содержащих около 14-15 mass. % хрома и около 5 mass. % железа. Проведено исследование шести сплавов с различной концентрацией добавок. В качестве эталонного изучен бинарный сплав Ni – 35 mass. % W. Содержание хрома и железа в сплавах 3-6 лежит в интервале 14,1-15,4% и 5% соответственно, а концентрация Мо увеличивается, в то время как концентрация W уменьшается. Суммарная концентрация Мо и W составляет 12,9 – 14,1 mass. %.

Из исследованных сплавов, содержащих хром, лучшей окислостойкостью обладает сплав 5, который содержит 15,4 мас. % Cr, 5,7 мас. % W, 7,7 мас. % Мо и 5,1 мас. % Fe. При 1473 К скорость окисления этого сплава ниже, чем у прочих. Кинетика его окисления описывается законом квадратичной параболы в течение 3 часов, а в дальнейшем – кубическим законом. При более же низких температурах подчиняется закону Эванса.

Хром в количествах более 15% оказывает благоприятное воздействие на окислостойкость сплавов на основе никеля. При таких концентрациях вдоль оснований окисной пленки формируется сплошной слой окисла  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , над которым располагается слой NiO с включением шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Показано, что в жаростойких сплавах никеля с концентрацией хрома около 15% оптимальным является содержание молибдена ~ 8% и вольфрама ~ 6%.

Установлена оптимальная для повышения окислостойкости исследованных сплавов добавка железа в количестве около 5 мас. %.

## Список использованной литературы:

1. Gleeson V. High-temperature corrosion of metallic alloys and coatings / V. Gleeson // *Materials Science and Technology*. – 2013. – Vol. 1. – P. 173–228. – DOI: [10.1002/9783527603978.mst0407](https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0407)
2. Внукова Т. Д. Влияние добавок железа на процессы окисления сплавов на никель-молибденовой основе / Т. Д. Внукова, Ю. А. Вронская, Н. В. Зайцева, С. М. Захаров, Ю. А. Ляшенко, И. О. Шматко // *Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки»*. – 2018. №1. – С. 30-37.
3. Химушин Ф. Ф. Жаропрочные стали и сплавы / Ф. Ф. Химушин. – М.: Металлургия, 1969. – 749с.
4. Гончаров О. Ю. Оценка состава окисной пленки 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>.
5. El-Dahshan M. E. The oxidation of nickel-tungsten alloys / M. E. El-Dahshan, D. P. Whittle, J. Stringer // *Corrosion Science*. – 1976. – Vol. 16, № 2. – P. 83–90. – DOI: [10.1016/0010-938X\(76\)90033-0](https://doi.org/10.1016/0010-938X(76)90033-0)
6. 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.
7. Гуц А. В. Жаростойкость сплавов на основе никеля / А. В. Гуц, Л. А. Панюшин, А. С. Тумарев // *Тр. Ленингр. Политехн. Ин-та*, – 1968, Т.1, №295. – С. 90–97.
8. Бенар Ж. Окисление металлов. Теоретические основы / Ж. Бенар. – М.: Металлургия, 1968. – 499 с.
9. Radavich J. E. High temperature materials / J. E. Radavich. – N.Y.: Wiley, 1959. – 520 p.

## 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. Vnukova T. D., Vronskaja Ju. A., Zaytseva N. V., Zakharov S. M., Lyashenko Yu. O., Shmatko I. O. (2018). Influence of a doping by iron of nickel - Molybdenum alloys on parametres of their oxidizing. *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*, (in Ukr.), 1
3. Khimushin F. F. (1969). *Heat resistant steels and alloys*. Moscow: Metallurgiya (in Russ.)
4. 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>
5. El-Dahshan, M. E., Whittle, D. P., & Stringer, J. (1976). The oxidation of nickel-tungsten alloys. *Corrosion Science*, 16(2), 83–90. DOI: 10.1016/0010-938X(76)90033-0
6. Lashko N. F., Glezer G. M. (1972). Features of the oxidation of nickel superalloys containing molybdenum. *Zashchita metallov*. (in Russ.), 8(6), 654–659.
7. Guts A. V., Panyushin L. A., Tumarev A. S. (1968). Heat resistance of nickel based alloys. *Tr. Leningr. Politekhn. In-ta*, (in Russ.), 1(295), 90-97.
8. Benard J. (1968). *Oxidation of metals. Theoretical basis*. Moscow: Metallurgiya. (in Russ.)
9. Radavich J. E. (1959). *High temperature materials*. N.Y.: Wiley.

### **N. V. Zajtseva**

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  
[zajtseva@imp.kiev.ua](mailto:zajtseva@imp.kiev.ua)

### **A. K. Kuzniak**

Lead Engineer  
G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine  
[shmatko@imp.kiev.ua](mailto:shmatko@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](mailto: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](mailto:igorshmatko989@gmail.com)

### **O. A. Shmatko**

doctor of techn. Sciences, professor, Chief Researcher,  
Department of Physics of Atomic Transport Processes,  
G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kiev, Ukraine,  
<mailto:shmatko@imp.kiev.ua>

**INFLUENCE OF PARTIAL REPLACEMENT OF TUNGSTEN BY MOLYBDENUM ON PROCESS OF OXIDATION OF ALLOYS NICKEL-CHROME-TUNGSTEN**

**Summary.** *Influence of additions of iron on oxidation resistance of nickel alloys with additions of molybdenum, tungsten and iron is shown which is leading to a number of anomalies in kinetics of process of their oxidation.*

*Influence of partial replacement of tungsten with a molybdenum on oxidation resistance of nickel alloys, containing about 14 -15 mass. % chrome and about 5 mass. % iron was investigated in this work. A study of six alloys is undertaken with the different concentration of additions. The binary alloy of Ni - 35 mass. % W is studied as an etalon. Contents of chrome and iron in alloys 3-6 resides in the interval of 14,1-15,4% and 5% accordingly, and the concentration of Mo increases, while the concentration of W decreases. The total concentration of Mo and W makes 12,9 - 14,1 mass. %*

*From the investigated alloys that are containing chrome, the best oxidation resistance is possessed by an alloy 5, that contains 15.4 мас. % Cr, 5.7 мас. % W, 7.7 мас. % Mo and 5.1 мас. % Fe. At 1473 K the rate of oxidization of this alloy below, than at other. Kinetics of that oxidization is described by the law of quadratic parabola throughout 3 hours, and after that- by a cube law. At lower temperatures it obeys the Evans law.*

*Chrome in amounts more than 15% creates a beneficial effect oxidation resistance of nickel based alloys. At such concentrations the continuous layer of oxide of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is formed along the grounds of oxide over which the layer of NiO is situated with including spinels of NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. It is shown that the is concentration of molybdenum ~ of 8% and tungsten ~ of 6% is the most optimal in the heat-resistant nickel alloys with the concentration of chrome about 15%.*

*The optimal amount of iron for the increase of resistance of investigational alloys is set, in an amount about 5 mass. %.*

**Keywords:** Ni-Mo-W-Cr alloys, Fe doping, oxidizing, heat resistance, oxidation resistance, XRD analysis.

*Одержано редакцією 18.09.2018*

*Прийнято до друку 23.12.2018*