

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА  
НИКЕЛЬХРОМОНИОБИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ  
МОЛИБДЕНОМ И ВОЛЬФРАМОМ**

Е.М.Ионкина, К.П.Лебедев, М.П.Браун,  
Л.А.Белинская, Т.В.Жильчезная

Исследованию структурных превращений и фазового состава тройных сплавов *Ni-Cr-Nb* посвящен ряд работ [1-3]. Однако имеется мало данных по воздействию молибдена и вольфрама на структурные и фазовые изменения подобных сплавов, хотя эти легирующие оказывают важное влияние на повышение свойств.

В настоящей работе изучалась структура и фазовый состав литых сплавов на никелевой основе, содержащих 15% хрома, 8% ниобия и дополнительно легированных как молибденом, так и совместно молибденом с вольфрамом. Химический состав исследованных композиций представлен в таблице I.

Т а б л и ц а I

Химический состав исследованных сплавов

| Обозначение сплавов | Содержание элементов, % |       |      |       |     |      |      |      |      |
|---------------------|-------------------------|-------|------|-------|-----|------|------|------|------|
|                     | C                       | Cr    | Nb   | Mo    | W   | Fe   | Mn   | Si   | Ni   |
| 8-5                 | 0,06                    | 14,30 | 7,65 | 5,15  | -   | 0,72 | 0,24 | 0,35 | ооч. |
| 8-10                | 0,06                    | 14,60 | 7,60 | 9,54  | -   | 0,85 | 0,20 | 0,32 | "-"  |
| 8-5-3               | 0,06                    | 14,60 | 7,40 | 4,77  | 3,0 | 0,63 | 0,23 | 0,51 | "-"  |
| 8-10-3              | 0,08                    | 14,70 | 7,25 | 10,12 | 3,0 | 0,42 | 0,21 | 0,37 | "-"  |

Металл выплавляли из первичных материалов в открытой индукционной печи с магнезитовой футеровкой, раскисляли металлическим марганцем (0,3%), модифицировали ферробором (из расчета  $B=0,01\%$ ) и металлическим кальцием (0,03%). Образцы, отлитые по выплавляемым моделям с разливкой металла на воздухе в горячие формы, исследовали в исходном литом состоянии, после закалки от  $1200^{\circ}$  (3 часа) на воздухе и после закалки с отпуском при  $900^{\circ}$  в течение 16 часов (охлаждение на воздухе).

Для изолирования избыточных фаз применялось несколько различных электролитов. Наиболее пригодным оказался электролит состава

10 г сернокислого аммония и 10 г лимонной кислоты на 1200 мл воды. Выделение избыточных фаз из закаленных образцов осуществлялось электролитом, содержащим 50 мл концентрированной соляной кислоты и 35 г лимонной кислоты на 1000 мл метилового спирта (в других опробованных электролитах закаленные образцы не растворялись). Рентгенографирование изолированных осадков проведено в камерах типа РКД методом прямой съемки по Дебаю с применением хромового излучения.

В исходном литом состоянии опытные сплавы характеризуются структурой с ярко выраженной дендритной неоднородностью<sup>I</sup>, которая значительно увеличивается при дополнительном легировании сплавов вольфрамом. В междендритных пространствах наблюдаются выделения белой нетравящейся фазы, вокруг которых располагается избыточная фаза игольчатого типа (рис. 1). Изменения в структуре исследованных сплавов заключаются в увеличении размеров частиц белой нетравящейся фазы и количества игольчатой структурной составляющей с повышением содержания молибдена и вольфрама. Это можно объяснить, в частности, уменьшением растворимости ниобия при дополнительном легировании твердого раствора.



Рис. 1.

Микроструктура сплава 8-5-3 в исходном литом состоянии (x600).

Рентгеноструктурный анализ анодных осадков, извлеченных из нетермообработанных сплавов, показал, что во всех сплавах в исходном литом состоянии выделяется интерметаллическое соединение  $Ni_3Nb$  с ромбической решеткой. Кроме того, обнаружены фазы сложного состава:  $P$  - фаза ( $Cz-Ni-Mo$ ),  $Z$  - фаза ( $Cz-Ni-Fe-Nb$ ) и  $Z'$  - фаза - сложный комплексный карбонитрид ( $Ni, Cz$ ) ( $Nb, Mo$ ) ( $C, N$ )<sub>2</sub>. Количественный состав фаз, обнаруженных в сплавах, не определялся из-за сложности их разделения.

Образование сложных интерметаллических соединений оказалось возможным в связи с введением в сплавы значительных количеств таких сильно ликвирующих элементов, как  $Nb$ ,  $W$  и  $Mo$ . По данным ра-

I Для выявления микроструктуры применялся горячий ( $t \sim 80^\circ$ ) реактив состава:  $HCl$  - 10 см<sup>3</sup>,  $H_2SO_4$  - 1 см<sup>3</sup>,  $CuSO_4$  - 2 г, дистиллированная вода - 10 см<sup>3</sup>.

2 Расшифровка  $P$ - и  $Z$ -фаз производилась по данным картотеки ASTM (США),  $Z'$ -фазы - по данным работы /4/.

бот /5,6/, в сплавах подобного состава в междендритные промежутки ликвируют, главным образом,  $Ni_3Nb$  и  $M_0$ . Поэтому образование сложных избыточных фаз, в состав которых входят указанные элементы, наиболее вероятно в междендритных областях, что и наблюдается в исследуемых сплавах.

Нагрев до  $1200^{\circ}$  сопровождается разрушением дендритного строения и полным растворением первичной игольчатой фазы  $Ni_3Nb$ ; частицы нетравящейся фазы заметно уменьшаются в размерах и приобретают более округлую форму (рис. 2, а). В осадках, выделенных из закаленных образцов, рентгеноструктурным анализом были обнаружены  $Z'$ -фа-



Рис. 2.

Микроструктура закаленных с  $1200^{\circ}$ , 3 часа, на воздухе сплавов (х600): а - 8-5 (только закалка); б - 8-10-3 (закалка и отпуск  $900^{\circ}$ , 16 часов).

за и карбонитрид ниобия  $Nb(CN)$ , который образуется во всех сплавах до термической обработки, но возможность его определения в смеси фаз ограничена относительно малым (по сравнению с другими соединениями) количеством.

В процессе отпуска закаленных сплавов при  $900^{\circ}$  происходит выделение из пересыщенного твердого раствора вторичной игольчатой фазы и ее направленный рост. В результате зерна пересекаются длинными тонкими пластинками, расположенными по взаимноперпендикулярным направлениям (рис. 2, б). В анодных осадках, выделенных из отпущенных сплавов, преимущественной фазой является соединение  $Ni_3Nb$ ; выявлен также сложный комплексный карбонитрид ( $Z'$ -фаза).

Таким образом, игольчатой структурной составляющей в исследованных сплавах является интерметаллид  $Ni_3Nb$ , что согласуется с результатами исследований других авторов /2,3,7/. Единого мнения по поводу состава и происхождения белой нетравящейся фазы нет. Обнаруженное нами изменение твердости, размеров и количества выделений белой фазы с изменением содержания легирующих компонентов ( $Nb, Mo, W$ ) в никельхромовых сплавах свидетельствует о том, что указанная фаза относится к соединениям переменного состава. Приве-

денные данные позволяют считать нетравящуюся фазу комплексным карбонитридом ( $Z'$  - фаза) ликвационного происхождения.

Согласно литературным источникам /1,3/, интерметаллид  $Ni_3Nb$  имеет две модификации: метастабильную дисперсную с ГЦК - решеткой и равновесную пластинчатую с ромбической решеткой. Из опытных сплавов как в исходном литом состоянии, так и после отпуска удалось выделить лишь интерметаллид  $Ni_3Nb$  с ромбической решеткой. Вероятно, при  $900^\circ$  из пересыщенного твердого раствора сразу выделяется пластинчатая фаза, минуя образование дисперсной метастабильной, что согласуется с мнением других авторов /1/.

В полном соответствии со структурными превращениями находят изменения механических свойств исследованных сплавов, как это показано в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Механические свойства исследованных сплавов в различных состояниях

| Обозначение сплавов | $\sigma_p$ , кг/мм <sup>2</sup> | $\sigma_{0,2}$ , кг/мм <sup>2</sup> | $\sigma_b$ , кг/мм <sup>2</sup> | $\delta$ , % | $\psi$ , %  |
|---------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--------------|-------------|
| 8-5                 | <u>40,1</u>                     | <u>43,3</u>                         | <u>76,1</u>                     | <u>31,6</u>  | <u>35,7</u> |
|                     | 69,6                            | 78,9                                | 84,0                            | 2,4          | 4,1         |
| 8-10                | <u>58,7</u>                     | <u>63,1</u>                         | <u>92,6</u>                     | <u>17,0</u>  | <u>22,7</u> |
|                     | 104,0                           | 104,0                               | 104,0                           | 0            | 0           |
| 8-5-3               | <u>54,2</u>                     | <u>59,2</u>                         | <u>90,4</u>                     | <u>18,8'</u> | <u>25,4</u> |
|                     | 98,8                            | 99,5                                | 100,7                           | 0,7          | 1,7         |
| 8-10-3              | <u>69,9</u>                     | <u>76,0</u>                         | <u>95,0</u>                     | <u>5,2</u>   | <u>10,7</u> |
|                     | 109,5                           | 109,5                               | 109,5                           | 0            | 0           |

ПРИМЕЧАНИЕ. В числителе даны значения механических свойств сплавов до, а в знаменателе - после термической обработки (закалка  $1200^\circ$ , 3 часа, воздух и отпуск  $900^\circ$ , 16 часов).

Высокие показатели прочности в исходном литом состоянии обусловлены присутствием твердой и хрупкой фазы  $Ni_3Nb$  (твердость игольчатых образований, по данным наших измерений, составила  $402 \text{ кг/мм}^2$ ) После термической обработки, состоящей из закалки ( $1200^\circ$ , 3 часа, воздух) с последующим отпуском ( $900^\circ$ , 16 часов), когда упрочняющая фаза  $Ni_3Nb$  закрывает все поле шлифа (рис. 2,б), прочность возрастает.

тает, а пластичность падает до нуля в сплавах, легированных 10% Мо. Высокий предел текучести сплавов связан с выделением фазы  $Ni_3Nb$  в виде сплошной сетки, создающей препятствия для пластического течения металла. Чем выше содержание Мо и W в сплаве, тем больше частиц упрочняющей фазы и меньше расстояние между ними и, соответственно, выше предел текучести.

Условием повышения пластичности опытных сплавов за счет некоторого снижения прочности может быть изменение режима закалки, что вызывает, в свою очередь, изменение характера выделения упрочняющей фазы  $Ni_3Nb$ . Так, при нагреве под закалку до  $1100^{\circ}$  (выдержка 8 часов) устраняется дендритная неоднородность в микрострук-

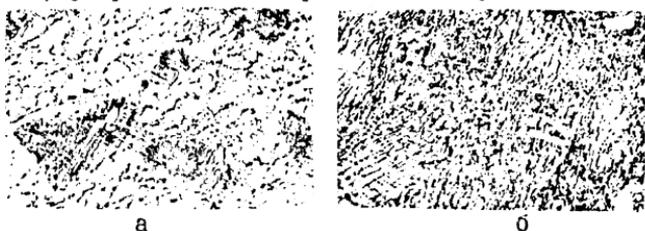


Рис. 3.

Микроструктура закаленных с  $1100^{\circ}$ , 8 часов, на воздухе сплавов (x500): а- 8-5 (только закалка); б- 8-10 (закалка и отпуск  $900^{\circ}$ , 16 часов).

туре литых сплавов, однако полного растворения первичной игольчатой фазы не происходит (рис. 3, а). Последующий отпуск ( $900^{\circ}$ , 16 часов) сопровождается выделением вторичной игольчатой фазы вокруг сохранившихся игл первичной, однако сетчатая структура не образуется (рис. 3, б). Такое расположение частиц упрочняющей фазы способствует некоторому снижению прочностных и повышению пластических свойств материала, как это видно из данных таблицы 3.

Т а б л и ц а 3

Механические свойства исследованных сплавов после закалки ( $1100^{\circ}$ , 8 часов, воздух) и отпуска ( $900^{\circ}$ , 16 часов)

| Обозначение сплавов | $\sigma_p, \text{кг/мм}^2$ | $\sigma_{0,2}, \text{кг/мм}^2$ | $\sigma_b, \text{кг/мм}^2$ | $\delta, \%$ | $\psi, \%$ |
|---------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------|------------|
| 8-5                 | 57,5                       | 63,4                           | 73,1                       | 11,5         | 13,6       |
| 8-10                | 86,7                       | 91,0                           | 97,3                       | 2,0          | 4,0        |
| 8-5-3               | 72,4                       | 77,6                           | 88,2                       | 6,0          | 9,1        |
| 8-10-3              | 92,2                       | 98,6                           | 105,3                      | 0,8          | 1,3        |

Таким образом, исследованные сплавы упрочняются интерметаллидным соединением  $Ni_3Nb$ , выделяющимся уже в исходном литом состоянии. Другие избыточные фазы влияют на механические свойства кованно, связывая в определенной степени ниобий.

Легирование никельхромониобиевых сплавов молибденом и вольфрамом усиливает эффект дисперсионного твердения и вызывает дополнительное выделение упрочняющей фазы, сопровождающееся резким снижением пластичности.

Изменение характера выделения упрочняющей фазы  $Ni_3Nb$ , зависящее от режима закалки, способствует повышению пластических свойств исследованных сплавов.

#### Л и т е р а т у р а

1. Л и в ш и ц Б.Г., О с в е н с к и й В.Б. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, №1, 1962, с. 139-146.

2. С в е ш н и к о в а Г.А. Металловедение и термическая обработка металлов, № 1, 1966, с.29-34.

3. Я к о в л е в а Е.Ф., Х а р к о в а Д.Н., К о л о б а н о в а И.А., С в е ш н и к о в а Г.А. Новые методы испытания металлов. Сб. трудов ЦИИЧМ, вып. 60, "Металлургия", М., 1968, с. 147-153.

4. *Hughes H. Journal of the Iron and Steel Institute.*  
1967, v.205, N7, p775-779.

5. *Penrice P.J. Foundry Trade Journal, 1967, v.123, N2639, p13-19*

6. К и ш к и н С.Т., Б о к ш т е й н С.В. Материалы международной конференции по мирному использованию атомной энергии, т.15, Машгиз, М., 1957, с. III-123.

7. М а с а л е в а Е.Н., Е ф и м о в а М.Н., П и г р о в а Г.Д. Оценка работоспособности конструкционных материалов для энергетики. Труды ЦКТИ, вып. 84. "Энергетика", М., 1968, с.56-68.