

И. А. ТОМИЛИН, И. Ю. КОННОВА, С. А. ГОЛОВАНЕНКО

**АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДА В СИСТЕМЕ НИКЕЛЬ — ХРОМ
ПРИ 800—1200° С**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 31 XII 1974)

В качестве основы для многих жаропрочных и электротехнических сплавов широко применяют сплавы системы никель — хром. Углерод влияет на свойства этих сплавов. Он может присутствовать как в твердом растворе, так и в карбидных фазах. Знание активности углерода в этой системе важно при рассмотрении вопроса об условиях образования карбидов. Известно, что карбидообразующие элементы хром, ванадий, вольфрам и другие понижают активность углерода в γ -железе (1). Влияние карбидообразующих элементов на активность углерода в никеле мало изучено. В работе (2) получено, что железо примерно до 25 ат. % увеличивает активность углерода в никеле. В работе (3) установлено, что ванадий, хром, вольфрам в количестве ~4 ат. % повышают активность углерода в никеле, а титан и ниобий понижают ее. В работе (4) найдено, что молибден оказывает аналогичное с железом и хромом действие на активность углерода в никеле.

Целью настоящей работы было определение активности углерода в сплавах никеля с хромом во всем интервале существования твердого раствора (табл. 1) в области температур 800—1200° С. Сплавы выплавляли в

Таблица 1

Химический состав исследованных сплавов и данные о температурной зависимости коэффициента активности углерода $f_C^{\text{г}}$ в интервале температур 800—1200° С

№	Содержание элементов, вес. %			А	В
	Cr	Fe	Ni		
1*	3,55	0,09	Основа	310	-0,214
2	5,10	0,75	»	450	-0,302
3	6,98	0,14	»	480	-0,335
4	9,84	0,39	»	—	—
5	14,97	0,12	»	980	-0,830
6	19,60	0,14	»	460	-0,665
7	30,10	0,21	»	—	—

* Данные работы (3).

вакуумной индукционной печи и разливали в атмосфере аргона. Все сплавы рафинировали в водороде при 1000° в течение 50—100 час. при давлении водорода 600—700 мм рт. ст.

Активность углерода в сплавах определяли методом сварных образцов с радиометрическим анализом концентрации углерода (5). Исследуемый сплав соединяли диффузионной сваркой со сплавом никеля с углеродом. Сплав никеля с углеродом получали выплавкой в индукционной печи с введением радиоактивного изотопа углерода ^{14}C . Содержание углерода в никеле составляло примерно 0,02—0,001 вес. %.

Важно, чтобы содержание углерода в никеле было ниже предела растворимости в исследуемом сплаве. Это контролировали металлографически: образцы с карбидной фазой на границе исследуемого сплава и никеля с углеродом исключали из рассмотрения.

Продолжительность отжига варьировали в зависимости от температуры в пределах от 10 до 50 час. По значениям концентраций углерода в сплаве $N_C^{спл}$ и в никеле N_C^{Ni} , установившихся в результате достижения равновесия по углероду, вычисляли коэффициент активности углерода в

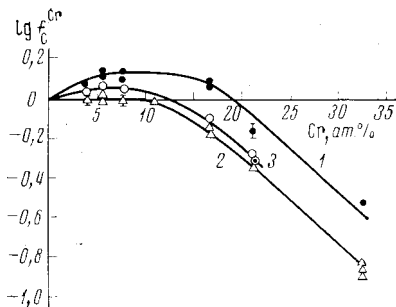


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость f_C^{Cr} от содержания хрома в никеле при 800 (1), 1000 (3) и 1200° С (2)

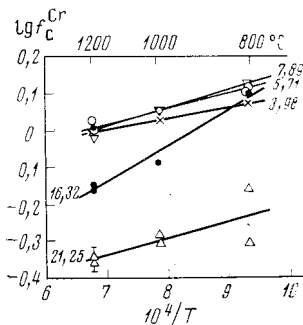


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость f_C^{Cr} для различных сплавов системы никель — хром в интервале температур 800—1200° С. Цифры на кривых означают содержание хрома в сплаве в ат. %

сплаве f_C^{Cr} . Ранее было установлено, что поведение углерода в никеле подчиняется законам бесконечно разбавленных растворов⁽³⁾, поэтому для нахождения f_C^{Cr} можно воспользоваться формулой

$$f_C^{Cr} = N_C^{Ni} / N_C^{спл}$$

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость f_C^{Cr} в никеле для трех температур 1200, 1000 и 800° вместе с результатами⁽³⁾, которые хорошо согласуются с полученными в настоящей работе.

Зависимость коэффициента активности углерода f_C^{Cr} проходит через максимум, положение которого зависит от температуры. При 1200° влияние хрома на f_C^{Cr} практически не сказывается до 10 ат.%; дальнейшее повышение содержания хрома ведет к снижению коэффициента активности углерода в никеле. При 1000° увеличение концентрации хрома до 5—6 ат.% приводит к повышению коэффициента активности углерода, затем f_C^{Cr} понижается. Для 800° увеличение f_C^{Cr} наблюдается до 8—11 ат.% хрома. Наиболее сильное увеличение активности углерода зафиксировано при 800°.

На рис. 2 представлена температурная зависимость f_C^{Cr} для сплавов различного состава. Данные о сплаве с 3,98 ат.% хрома взяты из работы⁽³⁾. Эти результаты можно представить в виде зависимостей

$$\lg f_C^{Cr} = A/T + B.$$

Коэффициенты A и B для соответствующих сплавов приведены в табл. 1.

Характерно, что перенос углерода из никеля во все исследованные сплавы никель — хром происходит с поглощением тепла. На рис. 3 показано изменение избыточной парциальной энтальпии углерода в сплаве по отношению к никелю $\Delta \bar{H}_C = \bar{H}_{C(спл)} - \bar{H}_{C(Ni)}$. С увеличением содержания хрома до 15 ат.% величина $\Delta \bar{H}_C$ увеличивается, а затем уменьшается, и в сплаве с 21,25 ат.% хрома она значительно меньше, чем в сплавах с меньшим содержанием хрома.

Полученные результаты можно связать с тем, что для системы никель — хром характерно существование упорядоченных фаз. Ранее отмечалось, что повышение активности углерода при добавлении к никелю железа (2) связано с наличием ближнего порядка в твердых растворах системы железо — никель при температурах выше критической.

Аналогичное толкование было дано результатам определения активности углерода в системе никель — молибден (4). На рис. 4 показаны полученные нами зависимости коэффициента активности углерода f_c^a от кон-

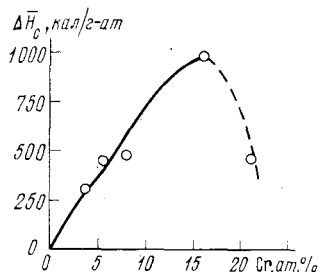


Рис. 3

Рис. 3. Изменение избыточной парциальной энтальпии углерода в сплавах никель — хром в зависимости от содержания хрома в интервале температур 800—1200° С

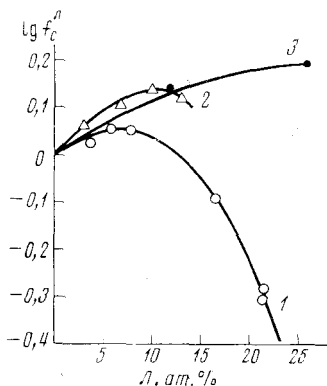


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость f_c^a от содержания легирующего элемента в никеле при 1000° С. 1 — Cr, 2 — Mo (4), 3 — Fe (5)

центрации легирующего элемента для 1000° в системах никель — железо, никель — хром и никель — молибден по данным (4).

Из рис. 4 следует, что характер зависимости f_c^a от концентрации легирующего элемента является общим. При малых содержаниях различные легирующие элементы приводят к близкому увеличению f_c^a , а при больших содержаниях — проявляются различия в их влиянии на f_c^a . Хром уменьшает f_c^a сильнее, чем железо.

Возможно, что такой ход зависимости объясняется действием двух факторов, из которых первый — это взаимодействие никель — легирующий элемент, а второй — взаимодействие легирующий элемент — углерод.

Взаимодействии никель — легирующий элемент сильнее сказывается при малых содержаниях последнего; при больших содержаниях легирующего элемента — преобладает взаимодействие легирующий элемент — углерод, что приводит к уменьшению f_c^a . Критическая температура упорядочения, по которой можно судить об энергии взаимодействия никель — легирующий элемент, составляет 503° для Ni_3Fe , 540° для Ni_2Cr и 580° для Ni_3Cr , 860° для Ni_4Mo и 910° для Ni_3Mo (6). Об энергии взаимодействия легирующий элемент — углерод можно судить по энтальпии образования соответствующих карбидов. Эти величины в расчете на 1г-ат. углерода в зависимости от состава карбида составляют от +5 до +6 ккал/г-ат для карбидов железа (7), от -16,5 до -20 ккал/г-ат для карбидов хрома (8) и от -4,5 до -5,5 ккал/г-ат для карбидов молибдена (9).

Таким образом, взаимодействие легирующих элементов с никелем уменьшается в последовательности Mo, Cr, Fe. Соответственно этому величина f_c^a сильнее всего возрастает в системе никель — молибден и в меньшей степени — в системе никель — хром.

Взаимодействие легирующих элементов с углеродом ослабевает в ряду Cr, Mo, Fe. Соответственно, при возрастании концентрации легирующего элемента величина f_c^a сильнее всего уменьшается в системе никель — хром.

Взаимодействие в системе никель — железо почти такое же, как и в системе никель — хром, но энергия взаимодействия железа с углеродом мала, и повышение $f_c^{\text{ж}}$ в этой системе наблюдается до больших содержаний железа.

Изложенные представления об энергии взаимодействия никель — легирующий элемент и легирующий элемент — углерод позволяют качественно истолковать зависимость $f_c^{\text{ж}}$ от концентрации легирующего элемента в рассматриваемых системах.

Центральный научно-исследовательский
институт черной металлургии
им. И. П. Бардина
Москва

Поступило
30 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Могутнов, И. А. Томилин, Л. А. Шварцман, Термодинамика железоуглеродистых сплавов, М., 1972, стр. 194. ² R. P. Smith, Trans. AIME, v. 218, № 2, 62 (1960). ³ С. А. Голованенко, И. А. Томилин, И. Ю. Коннова, Изв. АН СССР, Металлы, № 2, 72 (1973). ⁴ Л. В. Гернец, С. А. Голованенко и др., Изв. АН СССР, Металлы, № 6 (1974). ⁵ С. А. Голованенко, И. Ю. Коннова, И. А. Томилин, Зав. лаб., № 2, 178 (1973). ⁶ М. Хансен, К. Андерко, Структура двойных сплавов, М., 1962. ⁷ Д. Ф. Эллиот, М. Гейзер, В. Рамакришна, Термохимия сталеплавильных процессов, М., 1969. ⁸ Н. Tanaka, Y. Kishida et al., J. Japan Inst. Metals, v. 35, 523 (1971). ⁹ Э. Стормс, Тугоплавкие карбиды, 1970.