

# Исследование фазового строения сплавов на основе ниобия системы ниобий — вольфрам — цирконий — углерод

Е. М. САВИЦКИЙ, К. Н. ИВАНОВА

УДК 669.293.5

Диаграмма состояния системы ниобий — вольфрам — цирконий — углерод еще недостаточно изучена, хотя соответствующие ей тройные системы ниобий — вольфрам — цирконий [1], ниобий — вольфрам — углерод [2] и ниобий — цирконий — углерод [2—5] исследованы довольно полно. Однако данные о фазовом строении многокомпонентных сплавов ниобия, содержащих цирконий (титан или гафний), углерод и до 30 вес. % вольфрама, отрывочны [6, 7] и часто основаны на предположениях.

Система ниобий — вольфрам — цирконий — углерод является одной из наиболее перспективных для создания высокопрочных сплавов на основе ниобия с дисперсионным упрочнением, способных выдерживать значительные напряжения при высоких температурах. В сплавах этой системы удачно сочетается твердорастворное и карбидное упрочнение.

В настоящей работе изучено фазовое строение сплавов системы ниобий — вольфрам — цирконий — углерод, богатых ниобием и содержащих до 4 ат. % циркония и 2 ат. % углерода [исследовались сплавы разреза с постоянным содержанием 10 ат. % (18 вес. %) вольфрама]. Определена растворимость углерода в сплавах на основе ниобия при температуре 1800° С, являющейся одной из наиболее вероятных температур упрочняющей термообработки подобных сплавов с дисперсионным твердением.

## Методика исследования

Для изучения фазовых областей исследуемой части диаграммы состояния ниобий — вольфрам — цирконий — углерод использовали микроскопический метод с применением цветного травления, а также рентгеновский анализ (фазовый и определение параметра решетки); кроме того, измеряли твердость и микротвердость.

Сплавы весом 60 г выплавлялись в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в инертной атмосфере очищенного гелия при давлении 400 мм рт. ст. Для получения однородного состава слитки переворачивали и переплавляли по пять раз. Исходными материалами служили ниобий электроннолучевой плавки (0,005% кислорода, 0,013% азота, 0,015% углерода и 0,0009% водорода), иодид-

ный цирконий, металлокерамический вольфрам и спектрально чистый углерод. Состав сплавов приведен в таблице. Большинство сплавов подвергалось химическому анализу, показавшему хорошее совпадение состава сплавов с результатами расчета. В сплавах, не легированных углеродом, обнаружено небольшое количество углерода (0,015—0,02 вес. %), попадающего из исходного ниобия.

Литые сплавы ковали при температуре 1350°, а затем гомогенизировали в вакуумной печи ТВВ-5 при остаточном давлении  $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. по ступенчатому режиму: при 1900° С в течение 4 ч и при 1800° С—6 ч.

Закалку проводили в струе газообразного гелия в вакуумной печи после высокотемпературного отжига при 1800° С в течение 1 ч в вакууме  $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. Скорость охлаждения в интервале температур возможного распада твердого раствора составляла  $> 40$  град/сек.

Для выявления микроструктуры применялся травитель, состоящий из двух частей

Состав исследованных сплавов на основе ниобия системы ниобий — вольфрам — цирконий — углерод

| Добавка  |        |         |        |          |        |         |        |
|----------|--------|---------|--------|----------|--------|---------|--------|
| цирконий |        | углерод |        | цирконий |        | углерод |        |
| ат. %    | вес. % | ат. %   | вес. % | ат. %    | вес. % | ат. %   | вес. % |
| 0,5      | 0,46   | —       | —      | 1,5      | 1,34   | 0,4     | 0,047  |
| 1        | 0,92   | —       | —      | 2,5      | 2,24   | 0,4     | 0,047  |
| 1,5      | 1,35   | —       | —      | 0,5      | 0,45   | 0,65    | 0,077  |
| 2,5      | 2,24   | —       | —      | 1,0      | 0,89   | 0,65    | 0,077  |
| 4,0      | 3,57   | —       | —      | 1,5      | 1,34   | 0,65    | 0,076  |
| —        | —      | 0,2     | 0,023  | 2,5      | 2,4    | 0,65    | 0,076  |
| —        | —      | 0,4     | 0,047  | 4,0      | 3,59   | 0,65    | 0,076  |
| —        | —      | 0,65    | 0,077  | 0,5      | 0,45   | 1,0     | 0,118  |
| —        | —      | 1,0     | 0,118  | 1,0      | 0,90   | 1,0     | 0,119  |
| —        | —      | 1,5     | 0,179  | 1,5      | 1,35   | 1,0     | 0,119  |
| —        | —      | 2,0     | 0,23   | 2,5      | 2,25   | 1,0     | 0,119  |
| 0,5      | 0,44   | 0,2     | 0,023  | 4,0      | 3,60   | 1,0     | 0,119  |
| 1,0      | 0,89   | 0,2     | 0,023  | 1,0      | 0,9    | 1,5     | 0,179  |
| 1,5      | 1,34   | 0,2     | 0,023  | 2,5      | 2,26   | 1,5     | 0,178  |
| 2,5      | 2,22   | 0,2     | 0,023  | 4,0      | 3,62   | 1,5     | 0,178  |
| 4,0      | 3,58   | 0,2     | 0,023  | 1,0      | 0,90   | 2,0     | 0,23   |
| 0,5      | 0,44   | 0,4     | 0,047  | 2,5      | 2,27   | 2,0     | 0,23   |
| 1,0      | 0,89   | 0,4     | 0,047  | 4,0      | 3,63   | 2,0     | 0,23   |

Примечание. Во всех сплавах содержание вольфрама постоянное: 10 ат. % (18 вес. %).



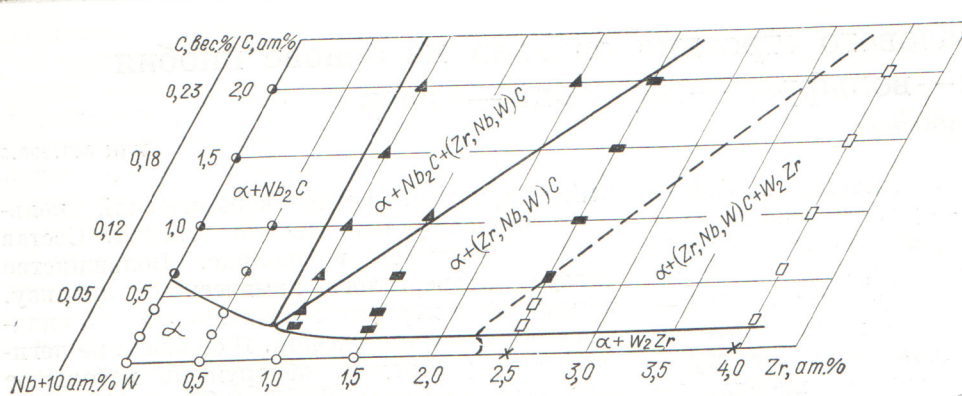


Рис. 1. Изотермический разрез при 1800 °С ниобиевого угла системы ниобий — вольфрам — цирконий — углерод.

плавиковой кислоты, двух частей азотной кислоты, одной части уксусной кислоты и 1,5 части воды.

Параметры решетки определяли прецизионным методом на никелевом  $K_{\alpha}$ -излучении по линии (321) в камере обратной съемки с качанием плоского образца и вращением пленки. Экспозиция продолжалась в течение 2 ч, в качестве эталона применяли золото. Рентгеновский фазовый анализ проводили на порошках в камере Дебая диаметром 57,4 мм на медном  $K_{\alpha}$ -излучении с применением никелевых фильтров (экспозиция в течение 5 ч). Цветное травление шлифов выполнялось на специальной установке для электрополировки и электротравления при напряжении 20 в с применением травителя, указанного в работе [8]. Время травления составляло более 1 мин. Твердость измеряли на приборе Виккерса при нагрузке 30 кг, микротвердость — на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г.

### Результаты исследования

По данным микроскопического и рентгеновского анализов, а также по результатам измерений твердости и микротвердости построено изотермическое сечение системы ниобий — вольфрам — цирконий — углерод при 1800 °С до 4 ат. % циркония и 2 ат. % углерода и при постоянном содержании в сплавах 10 ат. % вольфрама (рис. 1).

При температуре 1800 °С в исследуемых сплавах находятся в равновесии с  $\alpha$ -твердым раствором карбиды  $Nb_2C$  и  $(Zr, Nb, W)C$ , а также химическое соединение  $W_2Zr$ . При этой температуре растворимость углерода в ниобии составляет ~0,55 ат. % [9]. По данным настоящей работы, растворимость углерода в ниобии,

содержащем 10 ат. % вольфрама, при 1800 °С также составляет ~0,5 ат. % (см. рис. 1). Следовательно, введение в ниобий до 10 ат. % вольфрама не влияет на растворимость углерода, что согласуется с выводами работы [10]. Микроструктура сплавов ниобий — вольфрам, содержащих до 0,4 ат. % углерода, однофазная (рис. 2, а), а при содержании 0,65 ат. % углерода — уже двухфазная (см. рис. 2, б).

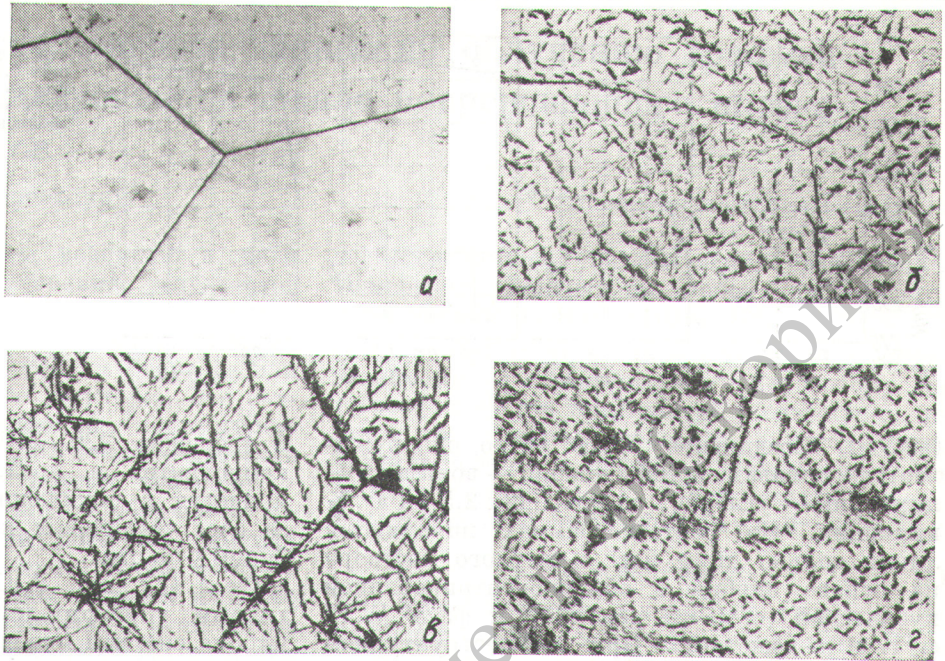
Выделяющаяся фаза в форме тонких вытянутых пластин представляет собой карбид ниобия  $Nb_2C$ . По мере увеличения в сплавах содержания углерода до 1—2 ат. % выделения  $Nb_2C$  становятся более грубыми (см. рис. 2, в). Особенно четко выявляются форма и количество карбидных частиц при цветном травлении: желтого цвета карбиды на фоне красноватобурого твердого раствора располагаются по зернам и вдоль границ в виде игольчатых пластин по типу видманштеттовой структуры.

При введении в сплавы ниобий — вольфрам — углерод циркония в количестве около 1 ат. % и более растворимость углерода уменьшается [при 1800 °С она понижается с ~0,5 до ~0,2 ат. % (см. рис. 1)].

Данные, полученные при измерениях параметра кристаллической решетки (рис. 3) и микротвердости сплавов (рис. 4), подтвердили результаты микроскопического анализа. На кривых изменения параметра решетки и микротвердости этих сплавов видны резкие перегибы, соответствующие пределу растворимости углерода. Для сплавов, содержащих 1 ат. % циркония и выше, перегибы на указанных кривых соответствуют 0,2 ат. % углерода (см. рис. 3, б, в и 4, б—г).

Следует отметить, что добавление циркония в сплавы вызывает заметное дробление крупных карбидных включений и более равномерное их распределение в основе матрицы. Выде-





Р и с. 2. Микроструктуры сплавов, закаленных при 1800 °С (×500):

а — Nb — 0,2 ат.%, C — 10 ат.%, W (α-тв.р.); б — Nb — 0,6 ат.%, C — 10 ат.%, W (α-тв.р. + Nb<sub>2</sub>C); в — Nb — 1,5 ат.%, C — 10 ат.%, W (α-тв.р. + Nb<sub>2</sub>C); г — Nb — 0,5 ат.%, Zr — 1 ат.%, C — 10 ат.%, W (α-тв.р. + Nb<sub>2</sub>C); д — Nb — 4 ат.%, Zr — 10 ат.%, W (α-тв.р. + W<sub>2</sub>Zr).

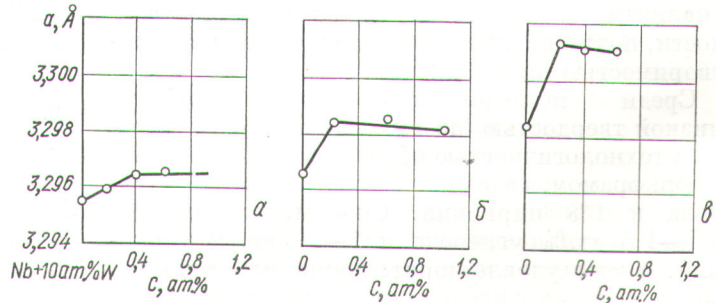


ляющиеся фазы представляют собой карбид ниобия Nb<sub>2</sub>C с гексагональной решеткой (см. рис. 2 г) и монокарбид циркония, легированный ниобием и вольфрамом с гранцентрированной (г. ц. к.) решеткой, (Zr, Nb, W)C.

Некоторый наклон кривых изменения параметра кристаллической решетки в сторону его уменьшения по мере науглероживания сплавов, содержащих 1—2,5 ат. % циркония (см. рис. 3, б, в), свидетельствует о том, что твердый раствор на основе ниобия обедняется цирконием за счет удаления его в соединение (Zr, Nb, W)C. Карбидная фаза (Zr, Nb, W)C, в отличие от грубой иглообразной фазы Nb<sub>2</sub>C, имеет иную и более дисперсную форму выделений.

В результате рентгеновского фазового анализа в сплавах исследуемой части системы обнаружено химическое

соединение W<sub>2</sub>Zr, представляющее собой фазу Лавеса с г. ц. к.-решеткой типа MgCu<sub>2</sub> [1, 11]. По данным работы [1], эта фаза появляется в сплавах ниобия при соотношении вольфрама к цирконию 4 : 1



Р и с. 3. Изменение параметра кристаллической решетки в сплавах разрезов, содержащих 0,5; 1 и 2,5 ат. % циркония (а—в соответственно) и 10 ат. % вольфрама, в зависимости от добавок углерода.



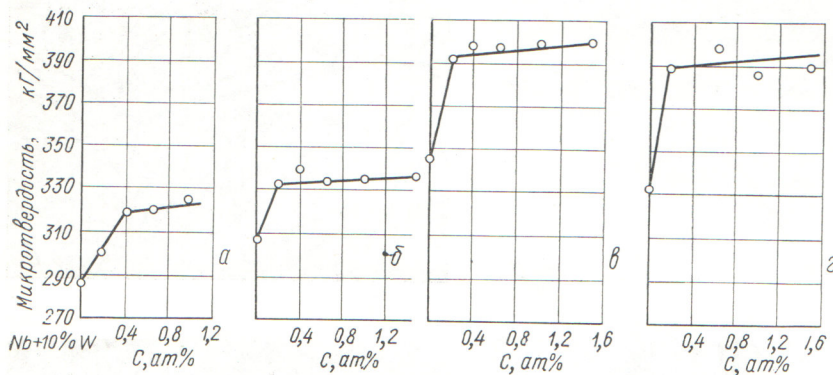


Рис. 4. Изменение микротвердости в разрезах сплавов, содержащих 0,5; 1,5; 2,5 и 4 ат. % циркония ( $\alpha$  —  $\delta$  соответственно) и 10 ат. % вольфрама, в зависимости от добавок углерода.

(вес. %). Соединение  $W_2Zr$  четко обнаруживается в сплавах системы ниобий — вольфрам — цирконий — углерод, содержащих 2,5—4 ат. % циркония. На рентгенограммах появляются линии только двух фаз:  $\alpha$ -твердого раствора на основе ниобия с объемноцентрированной кубической (о. ц. к.) решеткой и фазы  $W_2Zr$  с г. ц. к.-решеткой. При микроструктурном исследовании эта фаза проявляется в виде вытянутых и утолщенных темных прожилков (см. рис. 2,  $\delta$ ). В указанных сплавах с меньшим содержанием циркония (1,5 ат. %) фаза  $W_2Zr$  не обнаружена. Однако в случае одновременного содержания в сплавах ниобия с вольфрамом 2,5—4 ат. % циркония и 0,2—2 ат. % углерода количество этой фазы становится значительно меньше за счет связывания циркония в карбидную фазу (Zr, Nb, W)C.

Следует отметить, что скорость выделения карбидных фаз весьма значительна; это затрудняет получение полностью однофазных сплавов при закалке [12], несмотря на высокие скорости охлаждения.

Растворимость углерода в сплавах исследуемой части системы ниобий — вольфрам — цирконий — углерод при температуре  $1600^\circ C$ , согласно микроструктурному и рентгеновскому анализам, а также результатам микротвердости, почти не изменяется по сравнению с растворимостью при  $1800^\circ C$ .

Среди исследованных сплавов наиболее низкой твердостью (до  $180-200 \text{ кг/мм}^2$ ) и хорошей технологичностью обладают сплавы ниобия с вольфрамом, содержащие до  $\sim 0,7$  ат. % углерода и 1% циркония. Сплавы, содержащие 0,7—1,5 ат. % углерода и 1—2,5 ат. % циркония, имеют удовлетворительную пластичность

и твердость  $220-240 \text{ кг/мм}^2$ . Введение этих компонентов в пределах, выше указанных, приводит к понижению пластичности сплавов за счет увеличения количества и формы карбидных частиц.

Фаза (Zr, Nb, W)C может служить эффективным упрочнителем в сплавах на основе ниобия системы ниобий — вольфрам — цирконий — углерод, особенно при условии применения соответствующей термообработки материала (ускоренное охлаждение после отжига при температуре  $1800-2000^\circ C$ ).

Поступила в Редакцию 16/II 1972 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Савицкий, А. М. Захаров. «Ж. неорганич. хим.», VII, вып. 11 (1962).
2. A. C. Barber, P. H. Morton. High Temperat. Refract Metals, N. Y.-Lond.-Paris, 1966, p. 391.
3. В. С. Емельянов и др. В сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов». Вып. 6. М., Атомиздат, 1967, стр. 92.
4. P. Stecher et al. Monatsh. Chem., 95, 1630 (1964).
5. E. Delgrosso et al. J. Less-Common Metals, 12, No. 3 (1967).
6. W. Chang. Columbium-base alloys. Patent USA, № 3384479, 21.05.68.
7. A. Dalton, G. McAdam. «Металловедение и термообработка» (экспресс-информация), № 27, 34 (1970).
8. M. Picklesimer. U. S. Atomic Energy. Commission Oak Ridge Nat. Laboratory, Rept., 1957, p. 2297.
9. E. Rudy et al. Planseeberichte für Pulvermetallurgiem, 16, No. 1 (1968).
10. A. Taylor, N. Doyle. J. Less-Common Metals, No. 5, 511 (1967).
11. R. Domogala et al. J. Metals, 5, 73 (1953).
12. Ф. Остерманн, Ф. Болленрат. В сб. «Новые тугоплавкие металлические материалы». М., «Мир», 1971, стр. 130.