

Академик А. Ф. БЕЛОВ, В. В. БЕЛОЦЕРКОВЕЦ, Д. М. МАЗО

СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ГРАНУЛ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ

Качество изделий из порошков жаропрочных сплавов на никелевой основе типа ЖС6У, ЭП-741, ЭИ-698 и т. п. в значительной мере зависит от содержания газов в них, причем особенно вредным считается содержание кислорода $\geq 0,03$ вес. % ⁽¹⁾. Распыление металла, полученного вакуумным плавлением, позволяет снизить содержание растворенных газов в порошках в 2—5 раз по сравнению с металлом открытой плавки, несмотря на то, что процесс грануляции в обоих случаях сопровождается дополнительным поглощением кислорода из атмосферы установки, содержащей технически чистую смесь аргона и гелия.

Содержание углерода в этих сплавах составляет 0,1—0,2%; карбидный состав их в литом состоянии тщательно изучен ^(2, 3). Роль карбидов состоит, главным образом, в предотвращении коагуляции упрочняющей γ' -фазы при высоких температурах. В порошковых изделиях роль карбидов может быть иной; особенно серьезное влияние на качество изделия могут оказывать карбиды, образовавшиеся на поверхностях гранул и на их границах в компактной заготовке. Исследование карбидных (и окисных) фаз на поверхностях гранул традиционными методами электрохимического (химического) выделения невозможно.

Задачей настоящей работы было установление природы неметаллических фаз в поверхностных слоях гранул непосредственно после завершения процесса грануляции, а также после термической дегазации. Выбор электронографии в качестве основного метода исследования диктуется оценкой вероятной толщины окисной пленки: если все содержание кислорода (0,01%) реализуется в виде окисла типа MeO , то при диаметре гранулы 300 мкм толщина пленки составит ~ 200 Å, а при учете растворения кислорода в матрице сплава и при среднем размере частиц ~ 200 мкм толщина пленки будет меньше. Рентгенографическими методами пленки такой толщины изучить нельзя *.

В отдельных случаях требовалось произвести идентификацию фазы по монокристалльным электронограммам. Для этого картотека ASTM оказывается не вполне пригодной, а справочные таблицы типа ⁽⁴⁾ содержат полные дифракционные картины лишь для двух интересующих нас фаз (карбиды Me_6C и Me_{23}C_6). В связи с этим была составлена программа на языке ФОРТРАН для ЭВМ «Минск-32» для расчета полных дифракционных картин, включая разрешенные и запрещенные отражения, на основе данных a , b , c , α , β , γ и с использованием класса симметрии решетки. Были составлены также соответствующие таблицы для 70 с лишним фаз, образование которых возможно в сплавах, содержащих Cr, Co, Mo, W, Al, Ti, Nb, V, Si и др. элементы.

Окисление металла в процессе гранулирования протекает, по крайней мере при высоких температурах, в неравновесных условиях: начальная скорость охлаждения достигает 10^4 град/сек, средняя 5—10 град/мин,

* Дополнительно привлекаются данные микрорентгеноспектрального анализа, любезно предоставленные Ю. Г. Гольдером, и результаты определения газосодержания порошков, тщательно исследованных Л. А. Арбузовой и В. А. Данилиным.

парциальное давление кислорода в инертной среде $(4-2) \cdot 10^{-2}$ тор. Концентрация кислорода по данным нейтронно-активационного анализа непосредственно после грануляции возросла на $5 \cdot 10^{-3}$ вес.%, а после термической дегазации сократилась на $4 \cdot 10^{-4}$ вес. %.

Установлено, что поверхностное окисление может завершиться образованием: 1) очень тонкой и (или) квазиаморфной пленки, дающей в пучке быстрых электронов два диффузных отражения,

2) пленки окисла $Me_{1-\alpha}O$ толщиной как ≤ 20 , так и ≥ 50 Å, прочно связанной с металлической основой,

3) непрочной связанной с основой окалины, содержащей окислы $Me_{1-\alpha}O$ и $Me_3O_{4+\gamma}$, после механического удаления которой на поверхности гранул остается слой окисла $Me_{1-\alpha}O$.

По рентгенографическим данным, шпинельная фаза в окалине, полученной в неравновесных условиях, отличается от таковой в условиях окисления при $T=1000-1200^\circ$ и $P_{O_2}=0,21$ атм. большим отклонением от стехиометрии в сторону $\gamma < 0$. Это проявляется в увеличении периода решетки и в изменении соотношения интенсивностей дифракционных отражений, что было детально рассмотрено ранее ⁽⁵⁾. Однако в общих чертах окисление гранул ЖС6У и ЭП-741 протекает в последовательности, указанной для сплавов, содержащих $< 10\%$ хрома ⁽⁶⁾. Сплав ЭИ-698 (16% хрома) в условиях грануляции также окисляется до $Me_{1-\alpha}O$ без каких-либо следов Cr_2O_3 или $Me_3O_{4+\gamma}$, хотя при $P_{O_2}=0,21$ атм. и $T=1000-1200^\circ$ окисление сопровождается образованием слоя Cr_2O_3 и $Me_3O_{4+\gamma}$. Это может быть следствием влияния кинетики окисления или обеднения поверхностных слоев гранул исследованных сплавов хромом. Результаты микрорентгеноспектрального анализа подтверждают последнее обстоятельство тем, что в слитках имеет место ликвация хрома, преобладающего в междендритных пространствах, а кристаллизация гранул, судя по образованию внутренних пустот сферической формы, начинается от поверхности. Кроме того не исключена вероятность испарения хрома из поверхностных слоев гранул в процессе их охлаждения.

Можно полагать, что шпинельная фаза образуется на границе $Me/Me_{1-\alpha}O$ за счет твердофазной реакции между внутренне окисленным хромом и окислом $Me_{1-\alpha}O$ (возможно, при недостатке Cr_2O_3). Внутреннее окисление хрома происходит вследствие высокой проницаемости пленки $Me_{1-\alpha}O$ для кислорода. Образование «островной» структуры окислов $Me_3O_{4+\gamma}$ и особенно Cr_2O_3 во внутренних областях слоя $Me_{1-\alpha}O$, а также увеличение толщины последнего совпадают со снижением механической прочности сцепления окалины с металлом.

Обнаруженные в объеме гранул монокристаллические окислы типа $MoO_{3-\beta}$ ($WO_{3-\beta}$), достаточно удаленные один от другого, подтверждают высокую проницаемость поверхности окислов для кислорода, а также замедление охлаждения при $T \leq 800^\circ$. Если же учитывать присутствие следов $CrO_{3-\beta}$, не подтвержденное данными микрорентгеноспектрального анализа, следует признать, что внутреннее окисление ($Cr \rightarrow$) $Cr_2O_3 \rightarrow CrO_3$ продолжается и при $T \leq 190^\circ$.

Удаление кислорода при дегазации порошков вакуумным отжигом ($P_{O_2} \sim 10^{-5}$ тор, $T \leq 1200^\circ$) может происходить за счет разложения термодинамически неустойчивых окислов с выделением кислорода, а также за счет восстановления растворенного в матрице кислорода и окислов углеродом, который находится в твердом растворе и в виде карбидов. Масс-спектрометрически при $T \leq 800^\circ$ (далее ограничены возможности аппаратуры) установлено полное отсутствие кислорода, но отмечается выделение CO , имеющее характерный пик температурной зависимости интенсивности ⁽⁷⁾. В то же время согласно ⁽⁸⁾ прямое разложение $NiO \rightarrow Ni + 1/2 O_2$ при $T=1100^\circ$ возможно лишь при $P_{O_2} < 10^{-5}$ тор.

Таким образом, имеются основания считать, что, по крайней мере, поверхностная пленка окислов восстанавливается углеродом. Механизм этого

процесса предполагает диффузию углерода сквозь окисную пленку и взаимодействие его с кислородом на поверхности гранулы, что подтверждается избытком паров углерода в газовой среде. Толщина окисных пленок после дегазации не превышает ~ 50 Å. В отдельных случаях на электронограммах имеются только отражения г.д.к.-матрицы (в исходном состоянии дифракционные картины матрицы не наблюдались).

Непосредственно после распыления на поверхности гранул обнаружены лишь более или менее дисперсные карбиды типа $(\text{Ni}, \text{Co})_3(\text{Mo}, \text{W})_3\text{C}$ или $(\text{Ni}, \text{Co})_2(\text{Mo}, \text{W})_4\text{C}$. После дегазации порошков отжигом до 1200° эти карбиды полностью заменяются крупнокристаллическими карбидами типа Me_{23}C_6 , основой которых является хром. Отжиги при температурах 600 – 1200° позволяют установить, что температура перехода составляет $875 \pm 25^\circ$. После отжига при $975 \pm 25^\circ$ карбид Me_{23}C_6 дает дифракционную картину, соответствующую начальной стадии рекристаллизации, а после отжига при $T \geq 1100^\circ$ коагуляция карбида Me_{23}C_6 наблюдается металлографически.

После закалки порошка в тонкостенных ампулах от температур 1000 – 1200° карбиды типа Me_6C на поверхности не зафиксированы. С учетом данных ⁽³⁾ сказанное позволяет считать образование карбидов Me_6C следствием весьма резкой закалки поверхностных слоев гранул при распылении, поскольку ниже $T \sim 1000^\circ$ эти карбиды должны переходить в Me_{23}C_6 . Кроме того, образование карбидов Me_{23}C_6 может быть затруднено вследствие обеднения поверхностных слоев гранул хромом. Термическая дегазация, осреднения состав гранул, в частности, по хрому, облегчает переход $\text{Me}_6\text{C} \rightarrow \text{Me}_{23}\text{C}_6$, а недостаточная скорость охлаждения не позволяет зафиксировать карбиды Me_6C .

Приведенные данные позволяют считать, что после распыления непосредственно под тонким слоем окисла типа $\text{MeO}_{1-\alpha}$ образуется слой металла, состав которого отличается от состава глубинных слоев, в частности, меньшим содержанием хрома. Термическая дегазация, приводя к понижению содержания растворенных газов и к сокращению толщины окисной пленки вплоть до ее полного удаления при $T \geq 900^\circ$ сопровождается осреднением химического состава гранул и переходом фазового состава поверхностных карбидов от метастабильного к равновесному.

Поступило
15 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Durdalier, F. J. Ingram, Inter. Eng. Progr. Report, (1966) October, p. 7. ² Н. И. Блок, С. Т. Кушкин и др., Сб.: Фазовый анализ, структура и свойства жаропрочных сталей и сплавов, Металлургиздат, 1960, стр. 28. ³ B. J. Piercey, R. W. Smashey, Trans. Metallurg. Soc. AIME, v. 239, N 4, 451 (1967). ⁴ К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Куонн, Электронограммы и их интерпретация, М., Мир, 1971, стр. 234. ⁵ Д. М. Мазо, Автореф. канд. дисс., Рентгенографическое исследование статических и динамических искажений кристаллической решетки ферритов со структурой шпиннели, М., 1969. ⁶ N. Birks, H. Rickert, J. Inst. Metals, v. 91, 308 (1961–1962). ⁷ А. Ф. Белов, Л. А. Арбузова, В. А. Данилкин, ДАН, т. 218, № 6, 1387 (1974). ⁸ Г. И. Чуфаров и др. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов, М., Металлургия, 1970, стр. 92.