

В. И. АЛЕКСЕЕВ, М. М. ПАРНИС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДА В СПЛАВАХ НИКЕЛЬ — ХРОМ — УГЛЕРОД

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 14 IV 1975)

Сплавы системы никель — хром — углерод широко используются как конструкционный материал для специальных отраслей техники ⁽¹⁾. В последнее время внимание к этим сплавам вновь возросло в связи с возможностью получения на их основе жаропрочных композиционных материалов. Это, в свою очередь, диктует необходимость изучения термодинамических свойств этих сплавов, в частности термодинамики взаимодействия углерода с другими компонентами сплава и окружающей среды.

Диаграмма состояния системы Ni—Cr—C исследовалась лишь в одной работе ⁽²⁾, в которой использовался металлографический метод. Термодинамическая активность углерода исследовалась в работах ⁽³⁾ и ⁽⁴⁾. Результаты этих работ, однако, противоречат друг другу. В работе ⁽³⁾ термодинамическая активность углерода определялась методом сварных пар в интервале температур от 800 до 1200°С. Исследовался один сплав Ni—Cr, содержащий 4 ат. % Cr. Найдено, что хром повышает активность углерода в γ -твердом растворе Ni—Cr—C. В работе ⁽⁴⁾ получен прямо противоположный результат. Показано, что в исследованном интервале температур (800—1200°С) и концентраций хрома (от 5 до 25 ат. % Cr) этот элемент понижает активность углерода в γ -твердом растворе Ni—Cr—C.

В данной работе ставилась задача определения термодинамической активности углерода в сплавах Ni—Cr—C прямым методом, в отличие от работ ⁽³⁾ и ⁽⁴⁾, где о величине активности углерода судили по его концентрации в образце «свидетеле». Основные принципы метода, использованного в данной работе, описаны в статьях ⁽⁵⁻⁷⁾. Здесь лишь заметим, что метод основан на изучении равновесия реакции



где C — углерод в сплаве. Активность углерода (a_c) определяется из соотношения: $a_c = r/r^0$, где r и r^0 — константы равновесия реакции (1) с участием соответственно исследуемого сплава и графита. Усовершенствованный вариант метода (с использованием радиоактивного изотопа ¹⁴C) позволяет непрерывно измерять состав газовой фазы и осуществлять контролируемое науглероживание и обезуглероживание сплава в широких пределах. При этом существенно, что соотношение между концентрациями никеля и хрома в сплаве остается строго постоянным, что практически невозможно достичь, если сплавы с различным содержанием углерода получать с помощью обычных металлургических методов.

Исследованы два сплава, содержащие в исходном состоянии 3,71 (4,2 ат. %) и 19,68 вес. % Cr (22,2 ат. % Cr). Содержание углерода в первом сплаве варьировалось от 0,04 до 1,5 ат. %, а во втором от 0,03 до 9,5 ат. %.

На рис. 1 для 1000°С представлены экспериментальные данные о зависимости активности углерода от его концентрации в исследованных сплавах (кривые 2 и 3). Зачерненные точки относятся к реакции обезуглероживания, незачерненные — к противоположной реакции. На этом же рисунке для сравнения представлены данные для бинарных сплавов Ni—C (рис. 1, 1) и Ni—Cr с содержанием 5 и 20 ат. % Cr (рис. 1, 4 и 5 соответ-

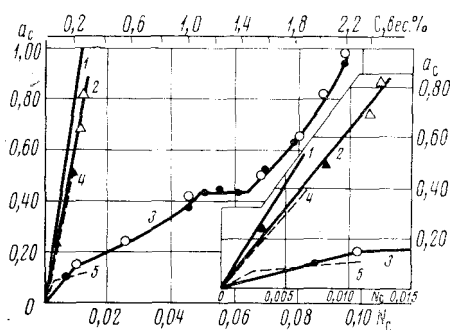
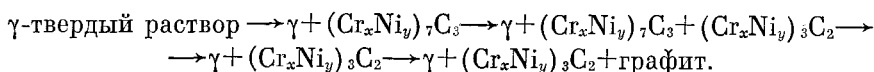


Рис. 1. Зависимость термодинамической активности углерода от его концентрации в сплавах Ni—Cr—C при 1000°С. 1 — сплав Ni—Cr (4); 2 — сплав с 4,2 ат. % Cr; 3 — сплав с 22,2 ат. % Cr; 4 — сплав с 5 ат. % Cr (4); 5 — сплав с 20 ат. % Cr (4)

можно разделить на четыре достаточно отчетливо выраженных участка, которые отвечают следующей последовательности фазовых состояний:



Указанная последовательность фазовых состояний качественно согласуется с диаграммой состояния Ni—Cr—C, изотермический разрез которой (для 800°С) приведен в работе (2).

По результатам данной работы в сплаве, содержащем 22,2 ат. % C, выделение карбида $(\text{Cr}_x\text{Ni}_y)_7\text{C}_3$ из γ -твердого раствора начинается при 1 ат. % C, карбида $(\text{Cr}_x\text{Ni}_y)_3\text{C}_2$ при 4,4 ат. % C, а выделение свободного углерода при 9,8 ат. % C. Характерно, что в областях существования двух фаз — γ — раствора и карбида — активность углерода существенно увеличивается при увеличении содержания углерода в сплаве. Учитывая при этом тот факт, что обе сосуществующие фазы находятся в равновесии друг с другом и задана температура, указанное выше увеличение a_c в равной степени относится к обеим фазам. Следовательно в обеих фазах должны иметь место концентрационные изменения. Очевидно, что в γ -твердом растворе при этом увеличивается концентрация углерода и уменьшается концентрация хрома (вследствие образования карбидов). В карбидах хрома область гомогенности по углероду практически отсутствует (8). Отсюда можно сделать вывод, что упомянутое выше концентрационное изменение в карбидах обусловлено растворением в них никеля. Причем, содержание никеля в карбиде, по-видимому, увеличивается по мере увеличения общего содержания углерода в сплаве. На возможность растворения никеля в карбидах хрома указывают результаты работы (2). Однако авторы (2) делают ошибочный, на наш взгляд, вывод, что растворимость Ni в карбидах Cr постоянная (~6 вес. %) и не зависит от состава равновесного с ними аустенита.

Определение растворимости карбидов в однофазном твердом растворе представляет особый интерес в связи с проблемой межкристаллитной коррозии (9). Как видно из рис. 1, карбид типа $(\text{Cr}_x\text{Ni}_y)_7\text{C}_3$ по результатам данной работы начинает выделяться из сплава с 22,2 ат. % Cr при 1 ат. % углерода, в то время как по результатам (4) для сплава с 25 ат. % Cr указанный процесс начинается при 0,25 ат. % углерода. Отмеченное разногласие результатов двух работ можно в определенной степени разрешить с помощью следующего расчета. Растворимость карбида в γ -твердом растворе определяется соотношением (7):

$$RT \ln a_{\text{Cr}} \cdot a_{\text{C}}^2 = \Delta G_f^0 (\text{Cr}_7\text{C}_3),$$

ственно) (4). Интервал изменения концентрации углерода в сплавах, исследованных в данной работе, как видно из рис. 1в, значительно больше, чем в (4).

Из рис. 1 видно, что активность углерода в сплавах, легированных хромом, как по результатам данной работы, так и по результатам (4) существенно ниже, чем в сплавах бинарной системы Ni—C.

В сплаве, содержащем 4,2 ат. % Cr, величина a_c , вплоть до значений, близких к единице, монотонно растет по мере увеличения содержания углерода, что свидетельствует о гомогенности сплава во всем исследованном интервале концентраций. Напротив, линию 3

Таблица 1

Активности и коэффициенты активности углерода в сплавах Ni—Cr—C

Сплавы Ni—Cr—C	N_C	a_C	$f_C^{C, Cr}$	f_C^C	f_C^{Cr}	Сплавы Ni—Cr—C	N_C	a_C	$f_C^{C, Cr}$	f_C^C	f_C^{Cr}
4,2 ат. % Cr	0,0025	0,165	66	80	0,825	22,2 ат. % Cr	0,0025	0,035	13	80	0,162
	0,0050	0,330	66	80	0,825		0,0050	0,100	13,3	80	0,166
	0,0075	0,495	66	80	0,825		0,0075	0,065	13	80	0,162
	0,0100	0,660	66	80	0,825		0,0100	0,035	14	80	0,175

где a_{Cr} и a_C — соответственно активности хрома и углерода в твердом растворе, ΔG_f^0 — свободная энергия образования карбида при заданной температуре. Предполагается, что в карбиде практически не растворяется никель. Погрешность, которая может иметь место в связи с этим предположением, направлена в сторону получения заниженных значений растворимости. Расчет проведен с использованием данных ⁽¹⁰⁾ о величине a_{Cr} и данных ⁽¹¹⁾ о величине свободной энергии образования Cr_7C_3 . Для коэффициента активности углерода в исследованном сплаве принята величина 15,6, рассчитанная из результатов, представленных на рис. 1. Найдено, что при 22,2 ат. % Cr в никеле образование карбида начинается при 2,2 ат. % C, что существенно выше найденных из результатов непосредственных опытов как в данной работе, так и в работе ⁽⁴⁾. Заметим, что результаты расчетного определения растворимости карбида в сильной степени зависят от погрешности в значении свободной энергии образования карбида. Так, например, если принять, что величина свободной энергии образования Cr_7C_3 на 10% более отрицательна, то для концентрации углерода в γ -твердом растворе, при которой начинается образование карбида, получается значение 1 ат. % C. Таким образом, можно считать, что в пределах обычной погрешности определения свободной энергии образования карбидов вышеупомянутый расчет подтверждает экспериментальные результаты данного исследования. Аналогичный расчет для сплава, содержащего 4,2 ат. % Cr, показал, что в этом сплаве карбиды хрома не образуются, что также согласуется с результатами данной работы.

В табл. 1 приведены значения активности и коэффициентов активности углерода, вычисленные на основании результатов, полученных в данной работе. Здесь $f_C^{C, Cr}$, f_C^C и f_C^{Cr} — коэффициенты активности, обусловленные соответственно совместным влиянием углерода и легирующего элемента, только углерода и только хрома. Первый из этих коэффициентов вычисляется на основе соотношения $f_C^{C, Cr} = a_C / N_C$, где a_C и N_C — соответственно термодинамическая активность и молярная доля C в твердом растворе.

Для вычисления f_C^C использованы данные ⁽⁴⁾ для бинарной системы Ni—C, а вычисление f_C^{Cr} основано на соотношении ⁽¹²⁾: $f_C^{C, Cr} = f_C^C \cdot f_C^{Cr}$.

Следует отметить, что значения f_C^C для сплавов Ni—C в пределах существования γ -твердого раствора практически не зависят от содержания углерода и значительно выше таковых для сплавов системы Fe—C. Так, по данным Смита ⁽¹³⁾, при 1000° C при увеличении содержания углерода в пределах аустенитной области f_C^C изменяется от 10 до 15, в то время как f_C^C для сплавов Ni—C равен 80. Величина коэффициента f_C^{Cr} , как видно из данных, приведенных в табл. 1, существенно зависит от концентрации хрома в никеле. Эта зависимость выражается уравнением:

$$\lg f_C^{Cr} = -3,3N_{Cr}. \quad (2)$$

В этом уравнении коэффициент при молярной доле принято называть параметром взаимодействия (ϵ_C^{Cr}) ⁽¹⁴⁾. Численное значение этого параметра и его знак характеризуют влияние того или иного легирующего компонента на сродство углерода к твердому раствору. Сопоставление полу-

ченной в данной работе величины с соответствующей величиной для сплавов Fe—Cr—C ($-3,67$ (¹⁴), $-4,01$ (¹⁵), $-3,83$ (¹⁶)) показывает, что в сплавах на основе железа влияние хрома на поведение углерода сказывается сильнее, чем в сплавах на основе никеля. Это согласуется с тем фактом, что термодинамическая активность самого хрома в сплавах Ni—Cr ниже, чем в сплавах Fe—Cr. По данным (¹⁰) коэффициент активности хрома (f_{Cr}) в сплавах Ni—Cr при 1550°K монотонно изменяется от 0,390 до 0,951 при возрастании концентрации этого элемента от близкой к нулю до 20 ат.%, в то время как в сплавах Fe—Cr значение f_{Cr} (при тех же концентрационных условиях) изменяется в пределах от 2,197 до 1,437 (при 1600°K). Иными словами, в сплавах Ni—Cr имеет место отрицательное отклонение от идеальности для хрома, в то время как в сплавах Fe—Cr, наоборот, положительное отклонение. Таким образом, отмеченная выше закономерность находит удовлетворительное объяснение в рамках представлений квазихимической теории сплавов (¹²). В упрощенной форме это объяснение сводится к тому, что в сплавах Ni—Cr—C, по сравнению со сплавами Fe—Cr—C, хром сильнее связан с металлом основы и, вследствие этого, слабее связан с углеродом. При этом связь металла основы с углеродом, по-видимому, существенно не изменяется. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что коэффициент активности никеля в сплавах Ni—Cr мало отличается от единицы. По данным (¹⁰) f_{Cr} уменьшается от 1,0 до 0,91 при увеличении концентрации хрома от 0 до 20 ат. %.

Большой интерес представляет вопрос о растворимости легирующих элементов в карбиде никеля. Исходя из аналогии свойств никеля и железа и термодинамических свойств сплавов Ni—C и Fe—C, можно было предполагать, что хром растворяется в карбиде никеля Ni_3C и стабилизирует этот карбид. В этом случае на кривой, характеризующей зависимость a_C от N_C в сплавах с 22,2% Cr (рис. 1), должен был бы иметь место еще один горизонтальный участок, отвечающий равновесию: γ -твердый раствор $-(Cr_xNi_y)_3C_2 - (Ni_xCr_y)_3C$. Величина активности углерода при этом должна была бы быть существенно ниже единицы. Однако, как видно из рис. 1, при увеличении содержания углерода в сплаве выше 6,5 ат. % (1,45 вес. %) активность углерода монотонно растет вплоть до величины, равной единице. Дальнейшее науглероживание приводит к образованию свободного углерода. Таким образом, на основании результатов, полученных в данной работе, можно считать, что хром не растворяется в карбиде никеля. Поиск карбидообразующих элементов, растворяющихся в карбиде Ni, представляется актуальной задачей, в частности, в связи с проблемой получения высокопрочных композиционных материалов с карбидным упрочнением.

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии
им. И. П. Бардина
Москва

Поступило
2 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Справочник по авиационным материалам, т. 3, Машиностроение, 1965.
- ² W. Köster, S. Kabermann, Arch. Eisenhüttenwesen, H. 10, 627 (1955). ³ С. А. Голованенко, И. А. Томилин, И. Ю. Кононова, Изв. АН СССР, Металлы, № 2, 72 (1973).
- ⁴ K. Löbl, H. Tüma, Memoires Sci. Rev. Metallurg., v. 71, № 5, 271 (1974). ⁵ В. И. Алексеев, Ю. Н. Суrowой, Зав. лаб., № 11, 1356 (1965). ⁶ В. И. Алексеев, М. М. Парнис, Зав. лаб., № 10, 1207 (1972). ⁷ В. И. Алексеев, М. М. Парнис, Проблемы металловедения и физики металлов, № 2, 182, М., «Металлургия», 1973. ⁸ М. Хансен, К. Андерко, Структура двойных сплавов, Металлургиздат, 1962. ⁹ С. Д. Боголюбовский, Е. А. Улянин, Металловедение и термообработка металлов, № 2, 2 (1973).
- ¹⁰ R. Hultgren, R. Orr, Selected Values of Thermochemical Properties, Ch. I, II, 1973.
- ¹¹ В. П. Глушко, В. А. Медведев и др., Термические константы веществ, в. 7, М., 1974.
- ¹² К. Вагнер, Термодинамика сплавов, Металлургиздат, 1957. ¹³ R. P. Smith, J. Am. Chem. Soc., v. 68, 1163 (1946). ¹⁴ C. Bodsworth, I. M. Davidson, Trans. Met. Soc. AIME, v. 242, 1135 (1968). ¹⁵ K. Bungardt, Arch. Eisenhüttenwesen, v. 35, 20, 999 (1964).
- ¹⁶ K. Löbl, H. Tüma, Hutnicke Listy, № 3, 188 (1971).