

УДК 669.017.03

Д-р техн. наук В. З. Куцова, канд. техн. наук М. А. Ковзель, А. В. Гребенева

Национальная металлургическая академия Украины, г. Запорожье

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ХРОМО-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА «НИКОРИМ»

Изучена структура, фазовый состав и микротвердость структурных составляющих жаропрочного хромо-никелевого сплава «никорим». При помощи фазового рентгеноструктурного анализа выявлено присутствие в структуре карбидов хрома  $Cr_7C_3$ , титана  $TiC$  и интерметаллидного соединения  $Ni_3Al$ . Проведенный карбидный анализ позволил выявить в структуре жаропрочного хромо-никелевого сплава  $\sigma$ -фазу ( $FeCr$ ), которая снижает стойкость сплавов, работающих при повышенных температурах.

**Ключевые слова:** структура, фазовый состав, жаропрочный, хромо-никелевый сплав, карбид, интерметаллидное соединение.

### 1 Введение

Закально-микроструктурный метод исследования, разработанный сотрудниками «Бунинской школы» и широко используемый для изучения механизма и кинетики фазовых превращений в сплавах системы Fe-C, с успехом применим для сплавов других систем и позволяет получать исчерпывающие сведения об особенностях фазовых превращений и закономерностях структурообразования в этих системах, в частности, в системе Ni-Cr, являющейся основой жаропрочных и жаростойких сплавов «никорим».

Сплавы «никорим» предназначены для изготовления прокатного инструмента (калибры и оправки для прокатки труб) и должны обладать повышенными прочностными свойствами при высоких температурах и быть стойкими против окисления. Легирование никеля хромом приводит к сильному повышению стойкости против окисления при высоких температурах.

Критическое минимальное количество хрома, необходимое для существенного повышения жаростойкости никеля и сложнелегированных никелевых сплавов, составляет 20–25 %. Максимальная жаростойкость в сплавах системы Ni-Cr отмечается при 40 % хрома [1].

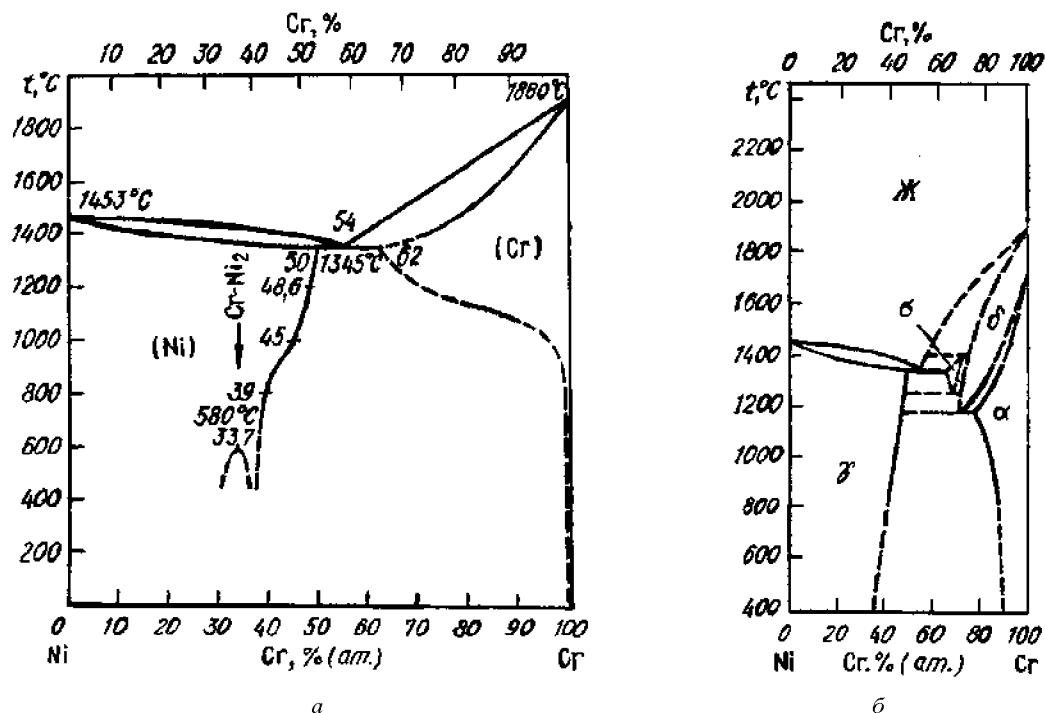


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ni-Cr: а – по данным [2]; б – по данным [3]

Сплавы системы Ni-Cr легируют эффективными упрочнителями – алюминием и титаном. Эти элементы в никелевых сплавах способствуют образованию стабильного дисперсного интерметаллического соединения Ni<sub>3</sub>Al (Ti), которое вызывает когерентное упрочнение матрицы, затрудняет скольжение металла под действием нагрузки при высоких температурах и, таким образом, повышает прочность сплава. Установлено, что именно этой фазой обусловлено увеличение прочности ряда промышленных сплавов Ni-Cr при высоких температурах [4].

## 2 Материал и методика исследований

Объектом исследований в данной работе служили образцы жаропрочного хромо-никелевого сплава «никорим», предназначенного для изготовления прокатного инструмента, в частности, оправок для прокатки труб большого диаметра. Химический состав исследуемого сплава приведен в таблице 1.

Микроструктуру образцов выявляли в 10 % растворе азотной кислоты. Исследование микроструктуры осуществляли с помощью оптического микроскопа «Neophot-21». Микротвердость фаз и структурных составляющих определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 по стандартной методике. Фазовый состав образцов изучали на дифрактометре ДРОН-3М в FeK<sub>α</sub> - излучении.

Для уточнения фазового состава исследуемых сплавов проведен карбидный анализ путем вытравливания аустенитной матрицы в электролите (водный 5 % раствор HCl) по такому режиму электролиза:  $i, \text{A cm}^2 = 0,02-0,05$  при температуре 20 °С.

Закономерности формирования структуры хромо-никелевого сплава «никорим» изучали закалочно-микроструктурным анализом на специально сконструированной установке. В ходе эксперимента образцы расплавляли, а затем выдерживали при заданной температуре определенное время, после чего производили быструю закалку в воду. Температуры закалки выбирали на основании диаграмм политемпературных разрезов системы Ni-Cr (рис. 1), а также исходя из данных термического анализа.

## 3 Анализ полученных результатов

Анализ микроструктур образцов хромо-никелевого сплава свидетельствует, что в зависимости от температуры закалки в исследуемом сплаве формируется различная структура и фазовый состав.

В результате закалки хромо-никелевого сплава «никорим» из жидкого состояния с температуры 1390 °С фиксируется закаленная жидкость с четко выраженным ячеистым строением и хорошо развитые дендриты первичного  $\gamma$ -Ni твердого раствора (рис. 2, а).

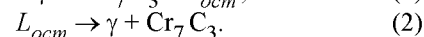
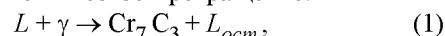
Закалка с температуры 1373 °С свидетельствует о развитии процесса кристаллизации, который при этой температуре не завершается. Дендриты аустенита срстаются и образуют матрицу, в которой присутствуют карбиды хрома Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, а также наряду с карбидами – участки закаленной жидкости в виде квазиэвтектики (рис. 2, б, в, г).

При закалке с температуры 1280 °С кристаллизация также не успевает реализоваться полностью. Вокруг грубых карбидов Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> формируется ободок эвтектического аустенита, что свидетельствует о начальной стадии эвтектической кристаллизации:

$J \rightarrow Cr_7C_3 + \gamma$  (рис. 2, в). Участки закаленной жидкости затвердевают в виде квазиэвтектики.

В образцах, закаленных с температуры 1150–1100 °С наряду с карбидами Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, TiC и аустенитом в структуре наблюдается присутствие интерметаллидной фазы (предположительно,  $\sigma$ -фаза – FeCr). Присутствие  $\sigma$ -фазы не желательно, так как она снижает стойкость сплавов в процессе эксплуатации. Это связано с тем, что  $\sigma$ -фаза имеет высокую твердость, но в то же время она очень хрупкая. Наличие  $\sigma$ -фазы зафиксировано в структуре деталей металлургической оснастки, полученной литьем из сплава «никорим» [5].

Известно [6–8], что в высокохромистых и хромо-никелевых сплавах при кристаллизации реализуется перитектико-эвтектическое превращение:



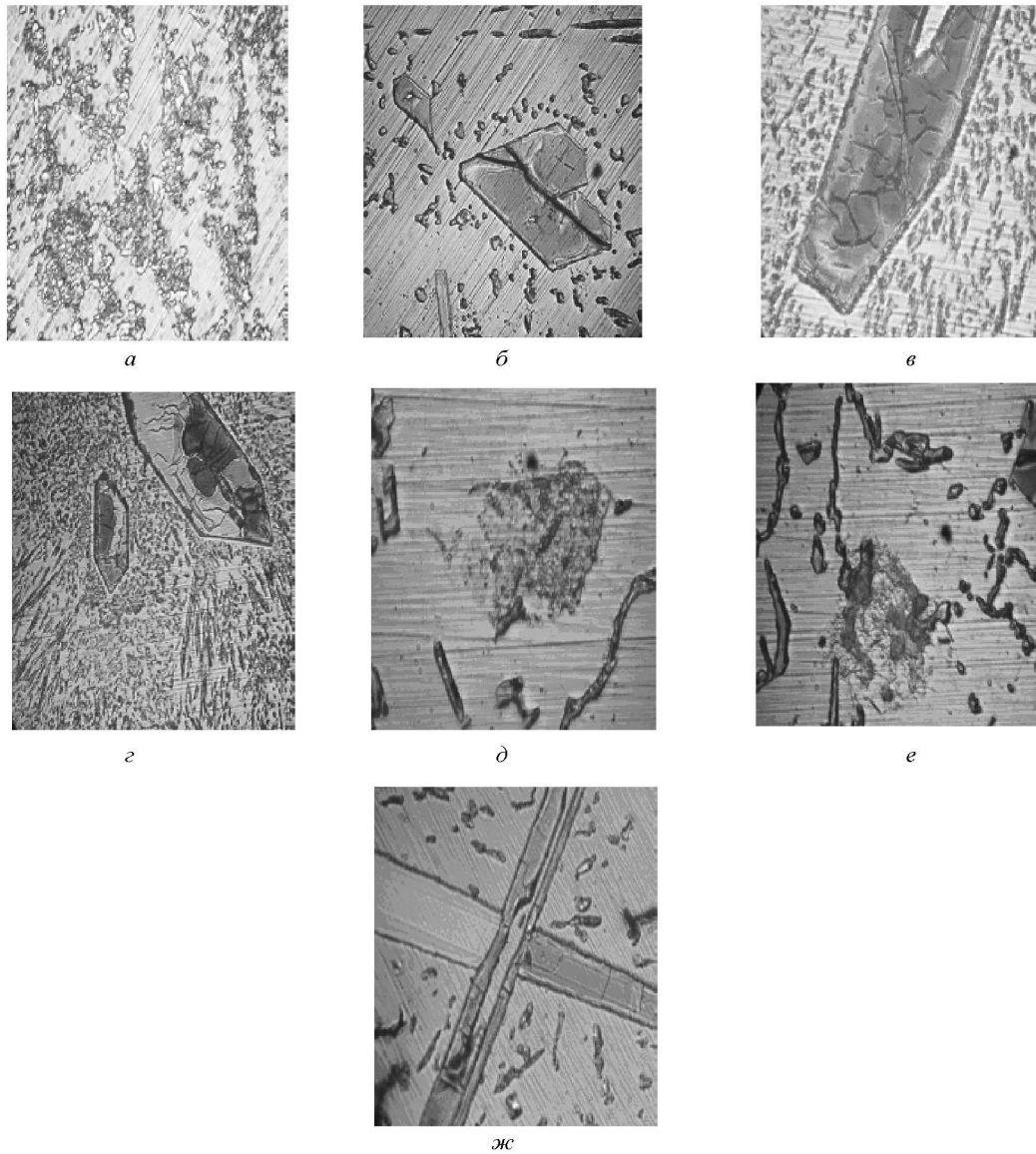
Тщательное исследование закалочных образцов подтверждает реализацию перитектического превращения ( $L + \gamma \rightarrow Cr_7C_3 + \gamma_{ocm} + L_{ocm}$ ) в хромо-никелевом сплаве «никорим» (рис. 3 а, в). Перитектическое превращение приводит к изменению формы и морфологии первичных карбидных кристаллов Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> в результате диффузионного взаимодействия жидкости и первичных кристаллов  $\gamma$ -Ni аустенита, внутри кристаллов карбидов образуются каналы темного цвета, по которым жидкость поступала в процессе перитектического превращения к фронту перекристаллизации  $\gamma/Cr_7C_3$ . В центре и на периферии карбидных кристаллов наблюдаются области остаточного нерастворившегося аустенита (белого цвета). Кристаллизация завершается при охлаждении ниже температуры 1190 °С.

В образце, закаленном с температуры 1085 °С, кристаллизация полностью завершилась, о чем свидетельствует микроструктура, представленная матрицей и большим количеством карбидов Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. В структуре наряду с крупными присутствуют мелкие иглоподобные карбиды (рис. 4, а).

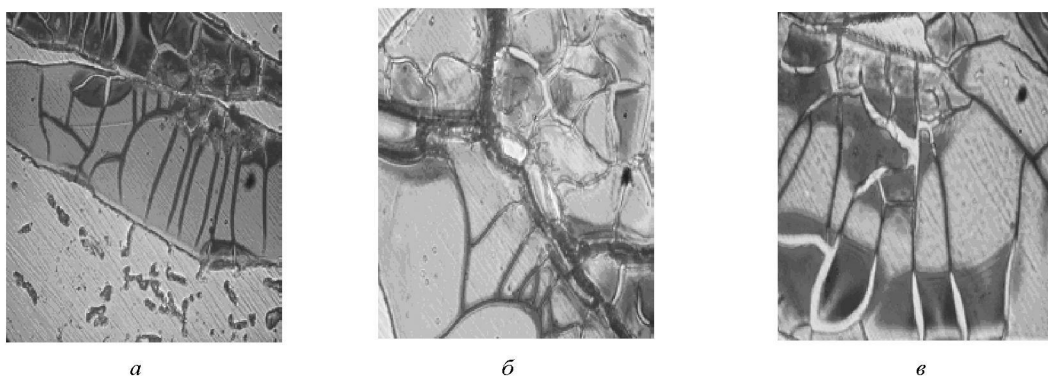
В образце, закаленном с температуры 526 °С, (рис. 4, б) структура представлена аустенитной матрицей и карбидами различной формы.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых хромо-никелевых сплавов

Исследуемый сплав	Химический состав, %						
	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Ni	C
Хромо-никелевый сплав «никорим»	2,5	0,7	0,2	34,0	0,6	57,0	1,8



**Рис. 2.** Микроструктура образцов хромо-никелевого сплава «никорим» после закалки с различных температур:  
*a* – температура закалки 1390 °С (× 1000); *б* – температура закалки 1373°С (×1000); *в* – температура закалки 1280 °С (× 1000);  
*г* – температура закалки 1170 °С (× 1000); *д* – температура закалки 1150°С (×1000); *е* – температура закалки 1100 °С (× 1000);  
*ж* – температура закалки 1100°С (× 500)



**Рис. 3.** Микроструктура образца, закаленного с температуры 1280 °С:

*a* – × 500, *б*, *в* – × 1000

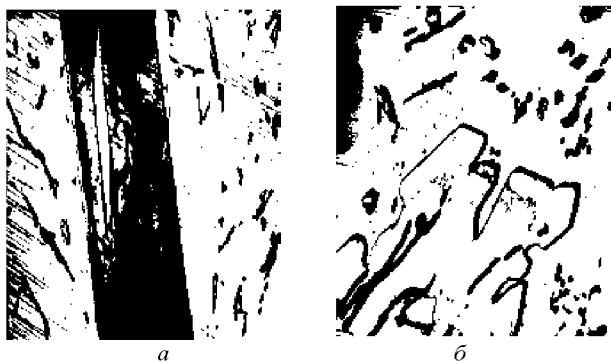


Рис. 4. Микроструктура образцов хромоникелевого сплава «никорим» после закалки с различных температур: *a* – температура закалки 1085 °С (×1000); *б* – температура закалки 526 °С (×1000)

На рис. 5–7 приведены дифрактограммы образцов хромо-никелевого сплава «никорим», полученные после закалки с различных температур. Рентгеноструктурный анализ образцов, закаленных с различных температур, выявил карбид  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  избыточный и эвтектический высоконикелевый аустенит, о чем свидетельствуют высокие интенсивности его линий (111), а также фазу  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

С целью уточнения фазового состава сплава в настоящей работе проведен карбидный анализ.

Дополнительно на образцах, закаленных с температуры 1150–1100 °С, был проведен карбидный анализ (рис. 8, 9), который, кроме карбида  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , позволил выявить в структуре жаропрочного хромо-никелевого сплава карбид титана  $\text{TiC}$  и  $\sigma$ -фазу ( $\text{FeCr}$ ).

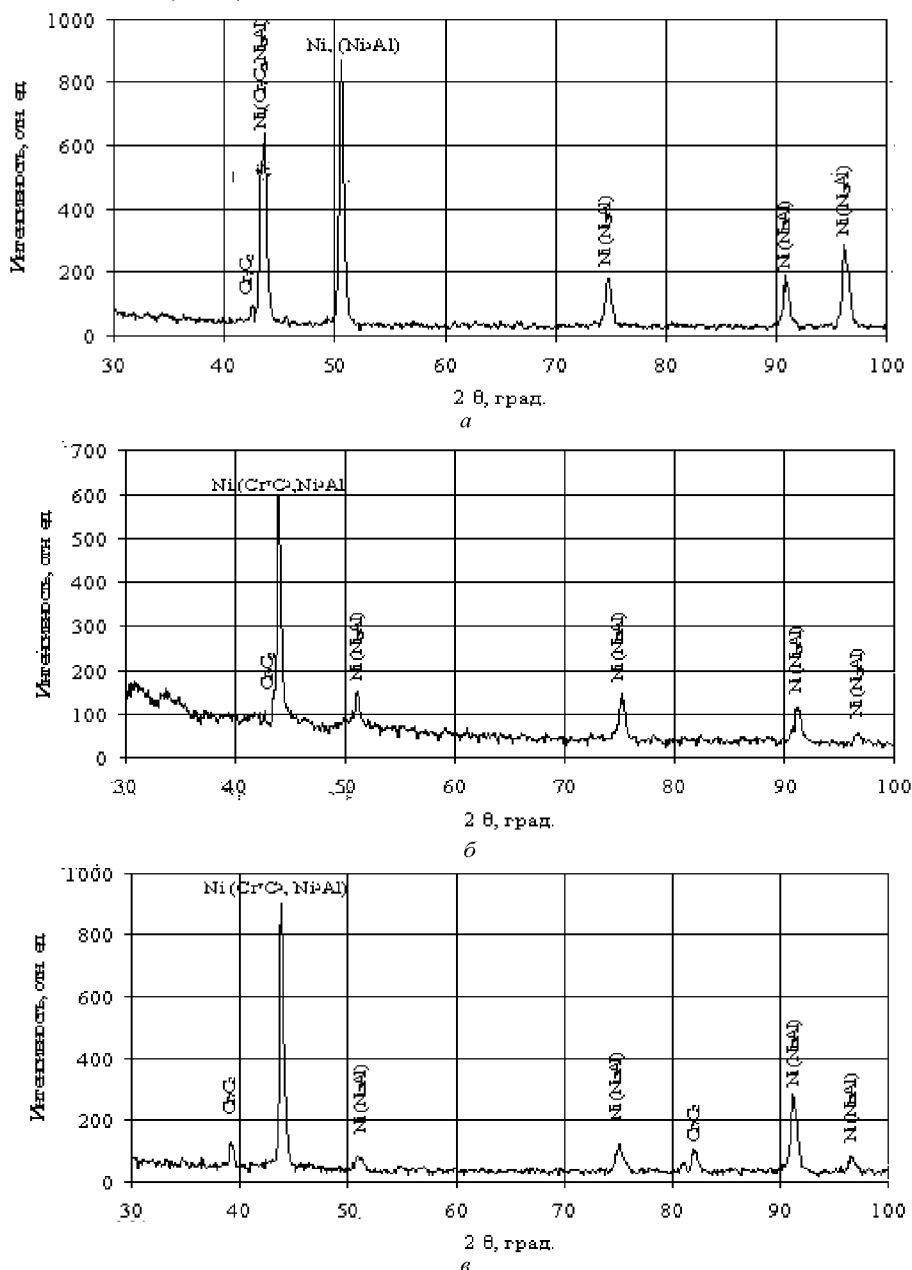


Рис. 5. Схемы дифрактограмм хромо-никелевого сплава «никорим» после закалки с различных температур: *a* – температура закалки 1390 °С; *б* – температура закалки 1373 °С; *в* – температура закалки 1286 °С

В таблиці 2 приведені дані вимірювань мікротвердості матриці та карбіда  $Cr_7C_3$ .

В відповідності со структурними змінами і фазовим складом хромо-нікелевого сплаву «нікорим» змінюється і мікротвердість (табл. 2).

Аналіз даних табл. 2 свідчить, що в інтервалі температур 1286–1280 °С, де реалізується перітектико-евтектичне перетворення, мікротвердість карбіда змінюється екстремально, що, ймовірно,

зв'язано з зміною кількісного співвідношення карбідів. В інтервалі температур 1150–1110 °С мікротвердість карбіда стабільна і становить 16483,55 МПа. Однак при температурі 1150 °С спостерігається значне зниження мікротвердості матриці (до 1933 МПа), що, ймовірно, пов'язано з виділенням  $\sigma$ - фази. Закалка з температури 526 °С призводить до підвищення мікротвердості матриці до 3533 МПа.

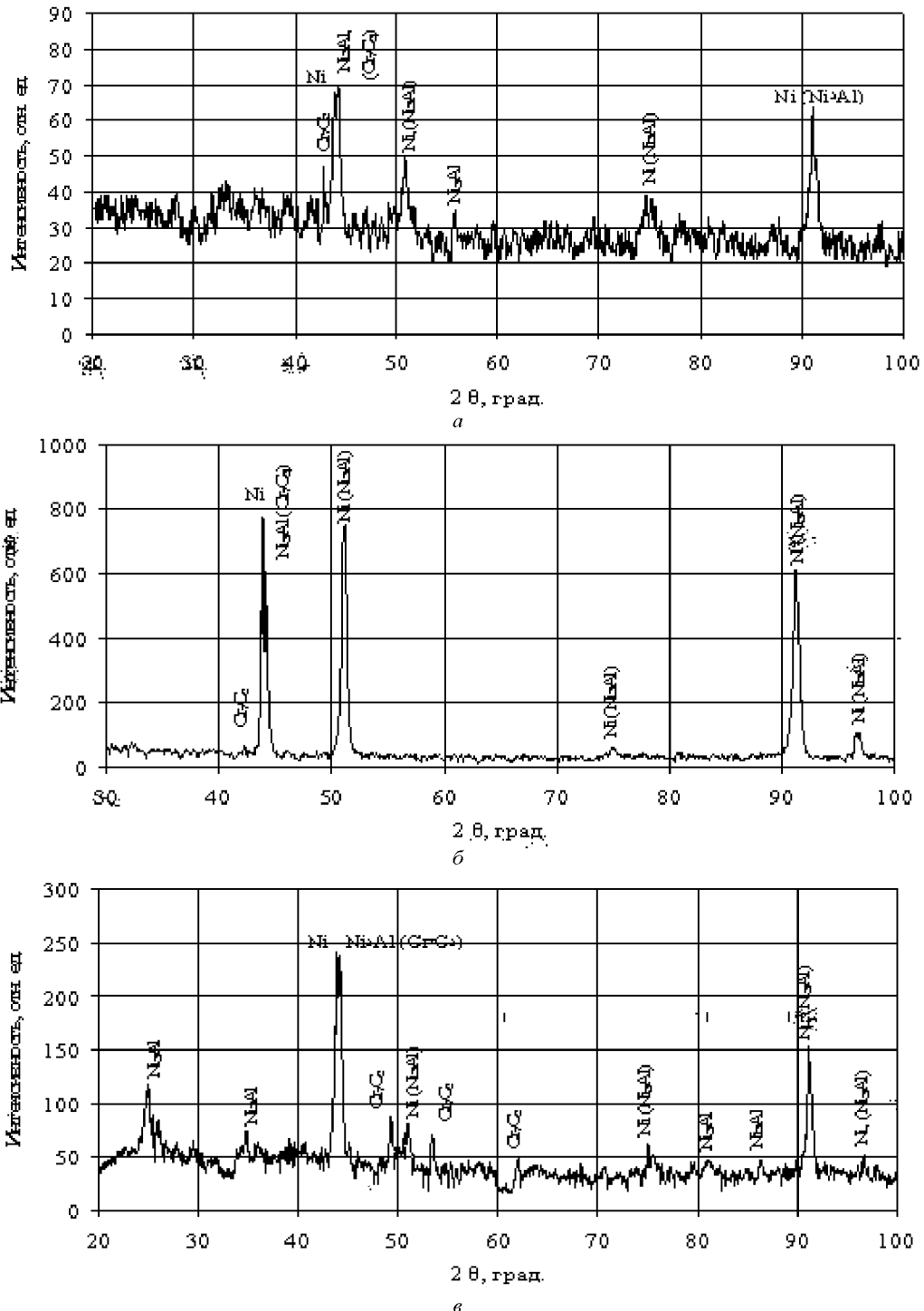
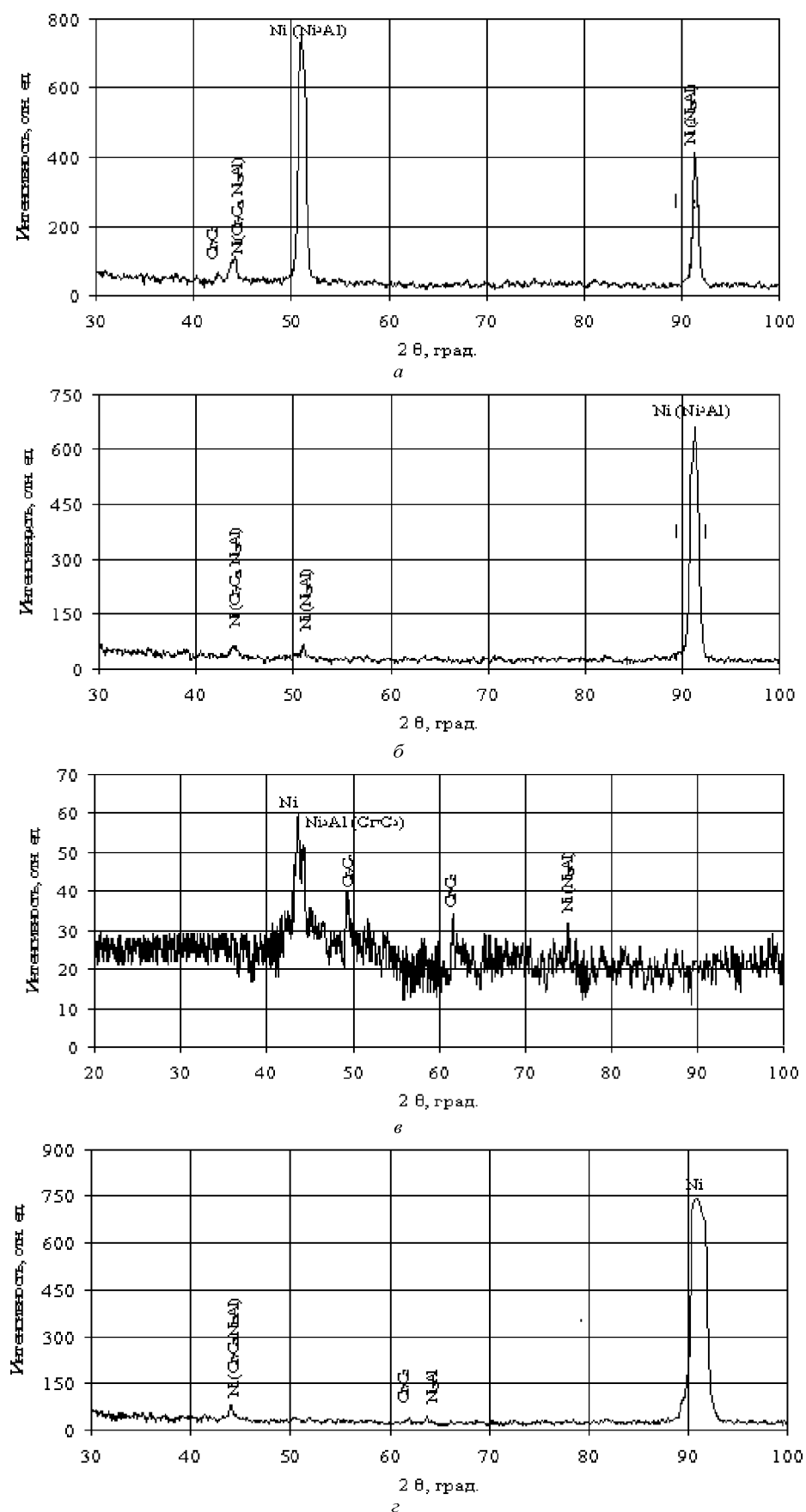


Рис. 6. Схеми дифрактограмм хромо-нікелевого сплаву «нікорим» після закалки з різних температур: а – температура закалки 1280 °С; б – температура закалки 1190 °С; в – температура закалки 1170 °С



**Рис. 7.** Схемы дифрактограмм хромо-никелевого сплава «никорим» после закалки с различных температур:  
*a* – температура закалки 1150 °С; *б* – температура закалки 1110 °С; *в* – температура закалки 1085 °С; *г* – температура закалки 526 °С

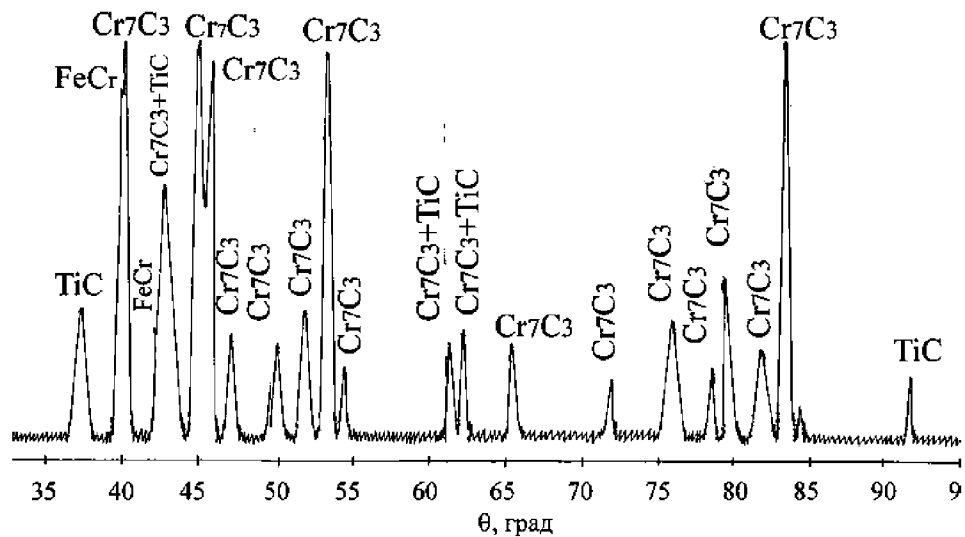


Рис. 8. Схема дифрактограмми образца хромо-никелевого сплава «никорим», закаленного с температуры 1150 °С

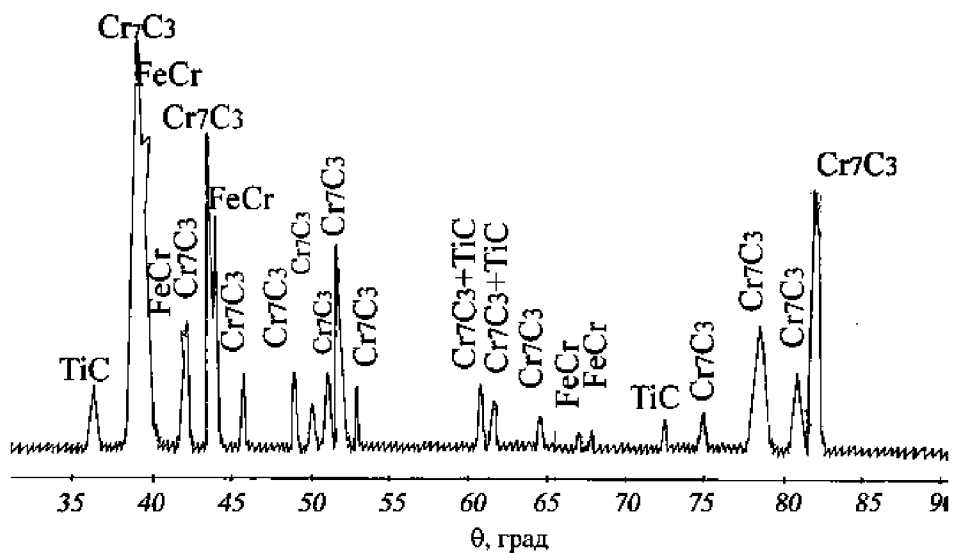


Рис. 9. Схема дифрактограмми образца хромо-никелевого сплава «никорим», закаленного с температуры 1100 °С

Таблица 2 – Микротвердость матрицы и карбидов в образцах хромо-никелевого сплава «никорим» после закалки от разных температур

№ образца	Температура закалки сплавов «никорим», °С	Микротвердость исследуемых сплавов, МПа	
		матрица	карбид
1	1390	4120,89	—
2	1373	3405,69	21285,58
3	1286	2294,99	16483,55
4	1280	2043,68	23361,05
5	1190	2595,67	25755,55
6	1170	2227,98	25755,55
7	1150	1933,23	16483,55
8	1110	2365,06	16483,55
9	1085	2438,39	15239,97
10	526	3532,99	16483,55

Исходя из данных таблицы, можно сделать вывод, что в результате закалок с разных температур происходит перераспределение легирующих элементов, что и приводит к скачкам значений микротвердости.

#### 4 Выводы

Изучена структура и фазовый состав жаропрочного хромо-никелевого сплава «никорим», а также проведен карбидный анализ исследуемого сплава. Показано:

- структура жаропрочного хромо-никелевого сплава состоит из высоконикелевого аустенита, высокохромистого карбида  $Cr_7C_3$ , карбида титана TiC и интерметаллида  $Ni_3Al$ ;

- наличие высокохромистых карбидов обеспечивает высокую твердость исследуемого сплава, однако перераспределение легирующих элементов в результате закалки образцов приводит к скачкам значений микротвердости;

- проведенный карбидный анализ позволил выявить в структуре жаропрочного хромо-никелевого сплава  $\sigma$ -фазу (FeCr). Присутствие этой фазы не желательно, так как она снижает стойкость сплавов в процессе эксплуатации. Это связано с тем, что  $\sigma$ -фаза имеет высокую твердость, но вместе с тем она очень хрупкая.

#### Перечень ссылок

1. Жаропрочность стали и сплавов: справочник / [авт.-сост. Масленков С. Б.]. – М. : Metallurgia, 1975. – 175 с.
2. Шанк Ф. Структура двойных сплавов / Ф. Шанк ; [пер. с англ.]. – М. : Metallurgia, 1973. – 760 с.
3. Yukawa N., Hida M., Imara T., Kawamura Mizune V. – Met. Trans. – 1972. – Vol. 3, N 4. – P. 887–895.
4. Акимов Л. М. Выносимость жаропрочных материалов / Л. М. Акимов – М. : Metallurgia, 1981. – 203 с.
5. Структура и фазовый состав жаропрочного хромо-никелевого сплава «никорим» / [В. З. Куцова, М. А. Ковзель, А. М. Нестеренко, А. В. Животович] // Строительство, материаловедение, машиностроение – 2008. – С. 44–51.
6. Бунин К. П. Основы металлографии чугуна / К. П. Бунин, Я. Н. Малиночка, Ю. Н. Таран – М. : Metallurgia, 1969. – 416 с.
7. Бобро Ю. Г. Управление структурой металлической матрицы износостойких чугунов / Ю. Г. Бобро, В. И. Тихонович, А. Ю. Бобро // Процессы литья. – 1990. – Вып. 1. – С. 31–35.
8. Диаграммы состояния металлических систем тематический справочник / [сост. И. Ерошенкова и др.]. – Москва, 1978. – 308 с.

Одержано 01.12.2010

#### Куцова В.З., Ковзель М.А., Гребеньова А.В. Закономірності формування структури хромо-нікелевого сплаву «нікорим»

*Вивчено структуру, фазовий склад та мікротвердість структурних складових жароміцного хромо-нікелевого сплаву «нікорим». Фазовий рентгеноструктурний аналіз виявив у структурі сплаву карбід хрому  $Cr_7C_3$ , титану TiC та інтерметалідне з'єднання  $Ni_3Al$ . Карбідний аналіз виявив у структурі «нікориму»  $\sigma$ -фазу (FeCr), яка знижує жаростійкість сплаву.*

**Ключові слова:** структура, фазовий склад, жароміцний, хромо-нікелевий сплав, карбід, інтерметалідне з'єднання.

#### Kutzova V., Kovzel M., Grebeneva A. Principles of Ni-Cr alloy nikorim structure formation

*Structure, phase's content and microhardness of structure components in high-temperature strong nickel-chromium alloy are studied.  $Cr_7C_3$ , TiC carbides and  $Ni_3Al$  intermetallic compound are detected with help the X-ray structure analysis. Carbide analysis exposure  $\sigma$ -phase (FeCr) in high-temperature strong nickel-chromium alloy structure.  $\sigma$ -phase (FeCr) decreases high-temperature alloys resistance.*

**Key words:** structure, phase's content, high-temperature strong, nickel-chromium alloy, carbide, intermetallic compound.