

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ХОДЕ ОКИСЛЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

*Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов*

## EXPERIMENTAL RESEARCH OF INCLUSIONS FORMATION IN OXIDATION OF NICKEL ALLOYS

*E.A. Trofimov, G.G. Mikhailov*

Осуществлено экспериментальное исследование результатов процесса образования включений в системах вида Ni–X–O в условиях существования металлического расплава. Исследованы форма, размеры, строение и состав таких включений.

*Ключевые слова: никелевый расплав, оксидные включения.*

The experimental research of the process of inclusions formation in the systems like Ni–X–O under the condition of metal melt existence is carried out. The information on the shape, sizes, structure and the composition of such inclusions is received.

*Keywords: nickel melt, oxide inclusions.*

На механические характеристики никелевых сплавов большое влияние оказывают неметаллические включения, образующиеся в процессе их выплавки. Существенную часть такого рода включений составляют частицы оксидов компонентов никелевых сплавов.

До настоящего времени не проводилось систематического исследования фазовых равновесий, реализующихся между металлическим расплавом на никелевой основе и оксидными фазами, образующимися в ходе взаимодействия компонентов никелевых сплавов с кислородом. Проведение такого рода анализа методом построения поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРKM) [1, 2] требует информации о составе веществ, образующихся в ходе исследуемых взаимодействий.

Возможности использования с этой целью данных о составе включений, обнаруживаемых в образцах промышленных сплавов, ограничены, поскольку составы сплавов на основе никеля, как правило, достаточно сложны, что не позволяет исследовать результаты процесса образования включений в широком интервале составов избранных элементов в условиях отсутствия влияния прочих составляющих сплава. Кроме того, стандартные условия процессов выплавки и последующей обработки таких сплавов накладывают на состав, локализацию и форму включений свой отпечаток.

Хром, железо, марганец, ниобий, титан и вольфрам часто используются в качестве компонентов сплавов на никелевой основе. С другой стороны, к содержанию таких элементов, как свинец, олово, сурьма и сера предъявляются строгие требования, поскольку эти элементы могут при-

существовать в составе никелевых сплавов и при этом существенно ухудшать их свойства.

В связи с этим в данной работе было проведено экспериментальное исследование составов включений, образующихся в системах Ni–X–O (где X – Cr, Fe, Mn, Nb, Pb, S, Sb, Sn, Ti, W).

Для изучения результатов процесса взаимодействия компонентов металлических расплавов использована модификация методики, описанной в работе [3] и основанной на исследовании состава, размеров и формы включений сложных веществ, образующихся в жидком металле в условиях градиента концентрации примесей.

В ходе экспериментов 10 г шихты, состоящей из анодного никеля и 1–5 % легирующего элемента (в чистом виде или в форме никелевой лигатуры), помещались в узкий (D=8 мм) корундовый тигель и расплавлялись в восстановительной атмосфере (внешний графитовый тигель). Температура металла доводилась до 1500–1530 °С, и на поверхность металлического зеркала засыпался порошок NiO (0,4 г). После выдержки в течение трёх минут тигель быстро охлаждался и разбивался. Время выдержки металла после добавления NiO было оценено в ходе предварительных экспериментов с чистым никелем. Избранный интервал времени позволяет в условиях эксперимента получать широкий диапазон концентраций кислорода в никеле – от максимальных, когда в ходе кристаллизации сверху слитка выделяются дендриты NiO (рис. 1), до минимальных – внизу слитка кислород не определяется методом микрорентгеноспектрального анализа ни в составе металла, ни в составе включений.

Полученный слиток металла разрезался вдоль, и поверхность разреза полировалась. Полирован-

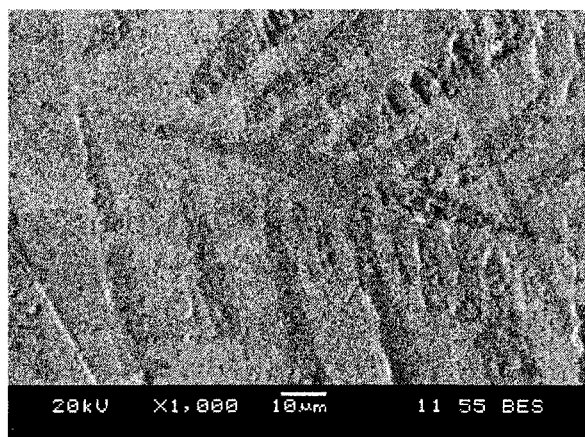


Рис. 1. Дендриты NiO в верхней части слитка, полученного в опытах с чистым никелем

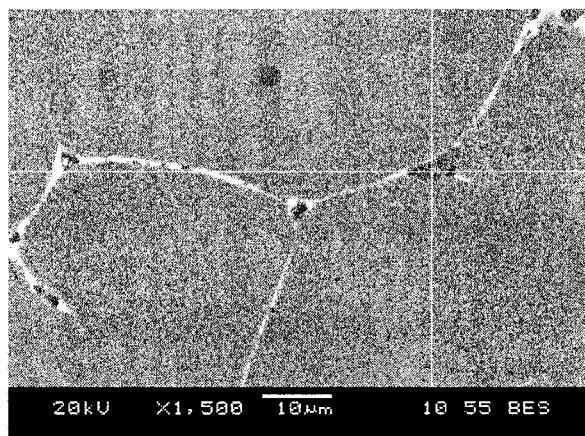


Рис. 2. Система Ni-Pb-O. Микрофотография включений в металле. Тёмные – NiO, светлые – содержащая свинец (~ 40–80 ат. %) фаза на границах зёрен

ная поверхность разрезов исследовалась посредством растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV с целью микрорентгеноспектрального определения качественного и количественного состава включений, образовавшихся в металле.

Следует оговориться, что использованная методика предполагала фактически исследование как минимум четырёхэлементной системы Ni-Al-R-O, однако полученные результаты позволяют утверждать, что для ряда изученных систем присутствие в системе алюминия в форме его оксида (корунда) практически не сказывается на составе включений, образующихся в объёме металла. Для других систем в составе оксидных включений оксид алюминия (а кое-где и MgO) играет заметную роль, что необходимо было учитывать в ходе анализа результатов эксперимента.

Несмотря на то, что в составе изученных примесей присутствуют элементы с высокой летучестью при температурах проведения экспериментов, анализ показал вполне удовлетворительную степень их усвоения жидким металлом. Сурьма и свинец вводились в состав шихты в количестве порядка 1 мас. % и практически в этих концентрациях данные элементы обнаружены в составе исследованных образцов.

Исследованные системы по результатам микрорентгеноспектрального анализа включений, содержащихся в металле, можно разбить на две группы. К первой можно отнести системы, в образцах которых не было обнаружено продуктов окисления. К таким системам относятся системы со свинцом, сурьмой, оловом и (условно) серой. Условность отнесения системы с серой к этой группе связана с тем, что сера в какой-то мере, конечно, окисляется в никелевом расплаве, свидетельством чего является запах SO<sub>2</sub>, ощущавшийся в ходе эксперимента.

Ко второй группе отнесены системы, содержащие элементы, оксиды которых найдены в составе исследованных образцов (это – Cr, Fe, Mn, Nb, Ti, W).

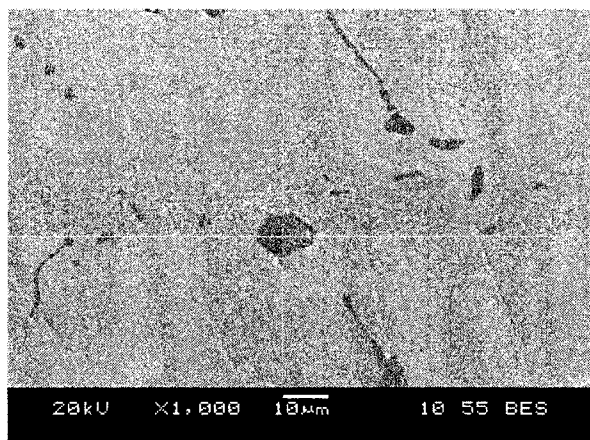
Относящаяся к первой группе система Ni-Pb-O при содержании металла-примеси ~ 1 мас. % характеризуется наличием двух типов включений (рис. 2): относительно равномерно распределённые кристаллы NiO и металлическая легкоплавкая фаза, содержащая свинец (~ 40–80 ат. %), выделившаяся на границах зёрен металла в ходе его кристаллизации. Анализ позволил обнаружить фазы, содержащие три элемента. Однако для ответа на вопрос о том, не являются ли такие образования сочетанием двух фаз (Ni+PbO<sub>x</sub> или NiO+Pb), смесью оксидов или речь идёт о тройном соединении, данных слишком мало.

Несколько иная картина наблюдается для систем Ni-Sb-O и Ni-Sn-O. Исследованный образец металла, относящийся к системе Ni-Sb-O, содержит включения чистого NiO, а, кроме того, области повышенного содержания (до 15 мас. %) сурьмы в металле, судя по расположению которых можно предположить, что они преимущественно соответствуют границам никелевых зёрен (рис. 3).

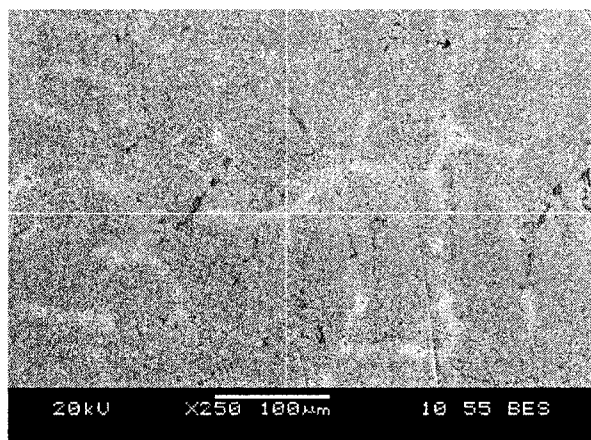
При изучении образца, относящегося к системе Ni-Sn-O, обнаружены включения Ni<sub>3</sub>Sn, а также области повышенного содержания (до 10 мас. %) олова в металле, судя по расположению которых, можно предположить, что они преимущественно соответствуют границам никелевых зёрен (рис. 4). В зёрнах содержание олова порядка 0,5 мас. %.

Отсутствие оксидных включений с участием олова позволяет прийти к заключению, что олово в составе никелевого расплава в условиях эксперимента не окисляется.

При исследовании образца металла, относящегося к системе Ni-S-O, обнаружены два типа включений: включения чистого NiO и располагающиеся по границам зёрен легкоплавкие сульфидные включения, состав которых достаточно стабилен и примерно соответствует эвтектике Ni-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> ([S] = 33 ат. %). Интересно, что, хотя включения этих двух типов часто соседствуют и контактируют (как это видно, например, на рис. 5), изучение их состава не позволило обнаружить

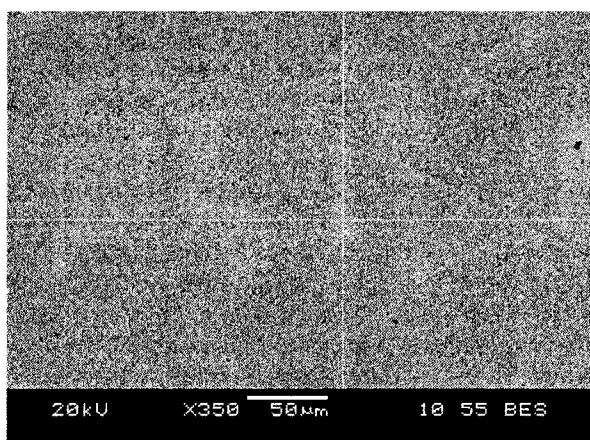


a)



б)

Рис. 3. Система Ni-Sb-O: а – микрофотография включения NiO в металле; б – светлые полосы – области повышенного содержания сурьмы



a)



б)

Рис. 4. Система Ni-Sn-O: а – светлые полосы – области повышенного содержания олова по границам зёрен; б – микрофотография включения Ni<sub>3</sub>Sn в металле

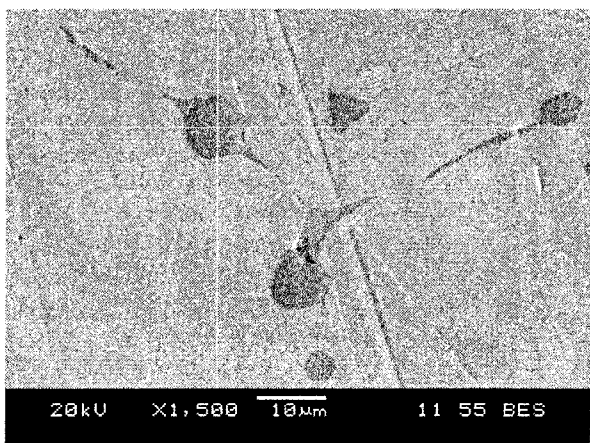


Рис. 5. Система Ni-S-O. Микрофотография оксидных (ограниченные, выпуклые кристаллы NiO) и сульфидных включений в металле

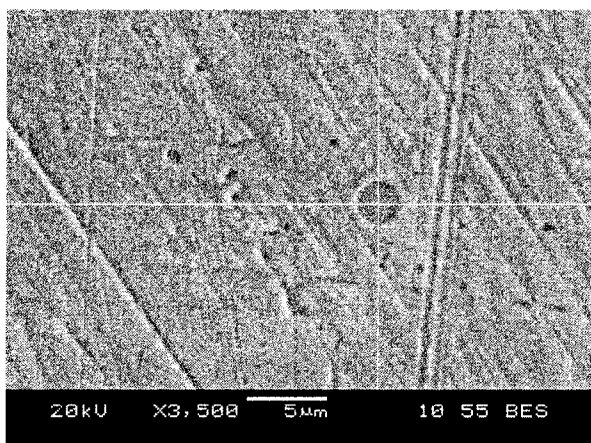


Рис. 6. Система Ni-Nb-O. Микрофотография оксидного включения в металле

взаимной растворимости оксида и сульфида никеля. В составе оксидных включений нет серы, а в составе сульфидных – кислорода.

Рассмотрим результаты исследования включений систем, отнесённых ко второй группе.

В ходе исследования включений в системе Ni-Nb-O обнаружено преобладание глобулярных включений (рис. 6), состав которых меняется в зависимости от содержания кислорода и ниобия в металле. В верхней части слитка от области, кон-

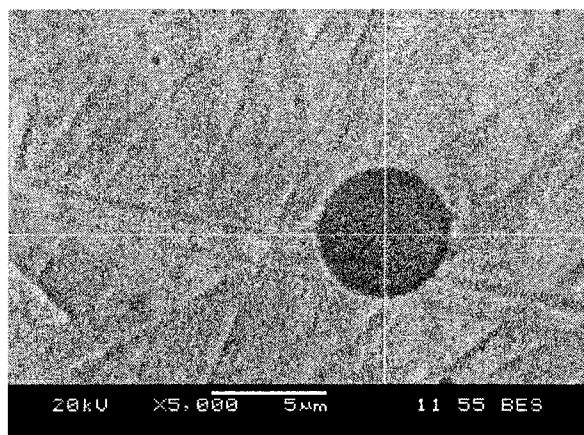


Рис. 7. Система Ni-Fe-O. Микрофотография оксидного включения в металле

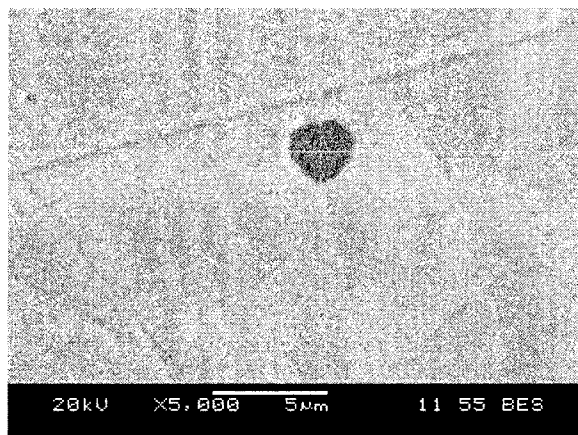
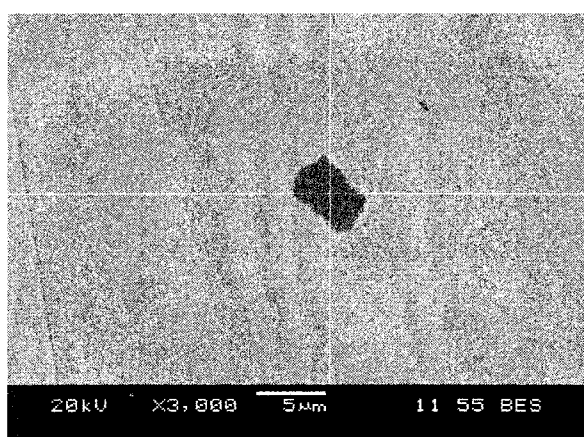
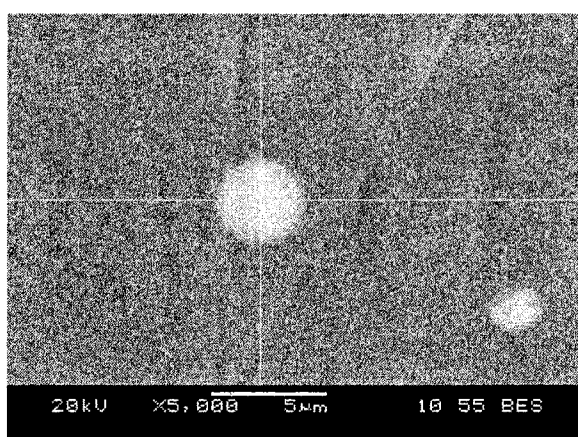


Рис. 8. Система Ni-Mn-O. Микрофотография глобулярного оксидного включения MnO в металле

Рис. 9. Система Ni-Cr-O. Микрофотография оксидного включения, содержащего Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Рис. 10. Система Ni-W-O. Микрофотография глобулярных оксидных включений WO<sub>3</sub> в металле

тактирующей с NiO, и ниже практически весь ниобий окислен (в составе металлической фазы не определяется), а состав большинства включений колеблется в пределах: 46–66 ат. % O, 22–29 ат. % Nb, 5–32 ат. % Ni. В нижней части слитка содержание ниобия ~ 1 %, и в оксидных включениях ниобия больше (пример – включение состава 61 ат. % O, 34 ат. % Nb, 5 ат. % Ni).

В системе Ni-Fe-O на всём протяжении слитка содержание железа остаётся постоянным (~ 4 %), а состав большинства включений (рис. 7) колеблется в пределах: 47–53 ат. % O, 34–40 ат. % Fe, 4–13 ат. % Ni.

Изучение образца, относящегося к системе Ni-Mn-O и содержащего в составе металлической фазы 2–4 мас. % марганца, позволило обнаружить различных размеров глобулярные включения (рис. 8), состав которых хорошо отражает формула MnO.

В образце металла системы Ni-Cr-O, содержащего на разных участках от 15 до 17 мас. % хрома, встречаются включения сложного состава и неправильной формы (рис. 9), главной составляющей которых, судя по соотношению элементов в их составе, является Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В составе образца металла, содержащего на разных участках от 1,5 до 2,7 мас. % вольфрама, обнаруживаются только

глобулярные включения WO<sub>3</sub> (рис. 10). Состав этих включений практически соответствует стехиометрическому отношению.

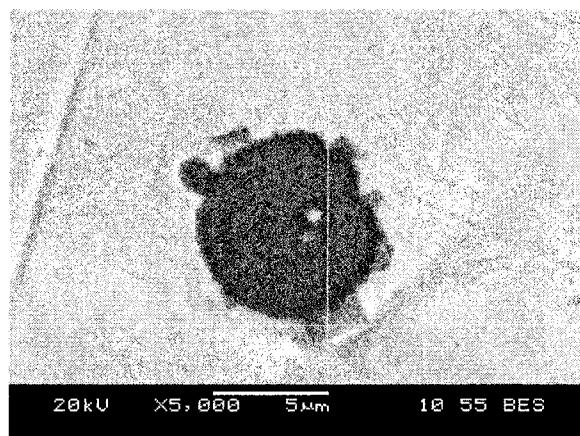


Рис. 11. Система Ni-Ti-Al-N-O. Микрофотография оксидного глобуля, окружённого кристаллами нитрида титана переменного состава. Заметна гетерогенизация глобуля

Учитывая большую активность титана по отношению к атмосферному азоту, а также наличие в составе оксидных включений больших количеств Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, исследование системы Ni-Ti-O фактически

превратилось в изучение продуктов взаимодействия в системе Ni–Ti–Al–N–O.

Изученный образец металла этой системы при содержании титана в металлической матрице ~ 1–2 мас. % характеризуется наличием двух типов включений. Это кристаллы нитрида титана и глобулярные оксидные включения (рис. 11). Кристаллы встречаются и по одному и сростками, а также могут образовывать комплексы с оксидными глобулами. Состав оксидных глобул меняется, однако всегда более чем на половину они состоят из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Титан в различных включениях проявляет степени окисления +3 и +4, при этом то, какая степень окисления проявляется, не связано с наблюдающимися колебаниями состава металлической матрицы возле включения.

В результате выполненных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Находящиеся в металле свинец, олово, сурьма и сера не входят в состав оксидных неметаллических включений и образуют интерметаллидные легкоплавкие фазы по границам зёрен основного металла. Сера образует с никелем сульфиды типа Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Фаза NiO не содержит признаков растворения в ней Pb, Sn, Sb и S.

2. В никелевых сплавах, содержащих Fe, Mn, Cr, Nb, W и Ti при концентрациях этих элементов в условиях данного эксперимента обнаружены

включения в виде растворов FeO в NiO, оксидов ниобия в NiO, оксидов MnO, практически не содержащих NiO, и чистых фаз Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>. Включения, содержащие оксиды титана, представляют собой поликомпонентную оксидную фазу, по границам которой выделяются нитриды титана.

НИР проведена в рамках реализации научной программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 годы)», код проекта – 375 (10955), а также при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

#### Литература

1. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издательский дом МИСиС, 2009. – 520 с.

2. Трофимов, Е.А. Анализ фазовых равновесий в системах Ni–C–O, Ni–Ca–O и Ni–Al–O в условиях существования жидкого металла / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2010. – Вып. 14. – № 13(189). – С. 4–7.

3. Поволоцкий, Д.Я. Раскисление стали / Д.Я. Поволоцкий. – М.: Металлургия, 1972. – 208 с.

Поступила в редакцию 21 февраля 2011 г.