

Г.Н.Дубровская, М.А.Дворецкая,  
В.В.Сурков

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ С ПОМОЩЬЮ ПЯТИХЛОРИСТОГО НИОБИЯ

Разработка методов производства жаростойких материалов — один из важнейших вопросов порошковой металлургии.

В настоящее время можно считать установленным, что жаропрочность материалов определяется структурой и прочностью межатомных связей в кристаллических решетках фаз, составляющих сплав или спеченую порошковую композицию. Подбором химического состава и режима термической обработки для определенных условий работы удается достигнуть относительной структурной устойчивости [1]. Известно, что сохранение тонкой субмикроскопической структуры при высоких температурах достигается в том случае, если в сплаве или стали заторможены процессы диффузии. Этого можно добиться при легировании медленно диффундирующими элементами. Роль элементов, подавляющих диффузионные процессы, выполняют тугоплавкие переходные металлы (вольфрам, молибден, титан, ниобий, тантал, цирконий, гафний), присадки которых повышают температуру рекристаллизации твердого раствора и замедляют коагуляцию выпавших фаз.

Существующие способы легирования металлических порошков тугоплавкими металлами сложны в аппаратурном оформлении. Основные из них: восстановление галогенидов в парогазовой фазе, совместное восстановление окислов металлов гидридом кальция, термодиффузионное насыщение из точечных источников и др. [2]. Получаемые таким образом легированные порошки не отличаются высокой чистотой, они загрязнены металлом-восстановителем и твердыми продуктами реакции восстановления [3].

Нами предложен новый способ легирования металлических порошков тугоплавкими переходными металлами, основанный на способности солей этих металлов растворяться в органических растворителях [4]. В качестве модельной системы при разработке способа введения ниобия в металлические порошки была выбрана система железо-пятихлористый ниобий.

Сущность метода состоит в том, что железный порошок обраба-

тывается раствором пентахлорида ниобия определенной концентрации в абсолютном этиловом спирте, тщательно перемешивается в герметических смесителях и затем восстанавливается в среде остроусушенного водорода [5].

Для исследования был приготовлен 10%-ый раствор пятихлористого ниобия. В шихту железного порошка добавлялся спиртовой раствор из расчета 0,5%, 1%, 2% ниобия. Введение указанных количеств ниобия в железный порошок обусловлено тем, что содержание ниобия в сталях выше 2% отрицательно сказывается на их свойствах вследствие перераспределения его между твердым раствором и  $Fe_2 Nb_3$ .

Восстановление железного порошка, обработанного  $NbCl_5$ , проводили в зависимости от температуры (в интервале 600–1300°C), скорости нагрева и времени выдержки в горячей зоне. Продукты восстановления отжигали в вакууме при 900°C и анализировали на содержание ниобия химическим и рентгенографическим путем.

Химический анализ показал, что наиболее полное восстановление происходит в области температур 1000–1100°C.

В исследуемом интервале температур рентгенофазовым анализом не обнаружено интерметаллидной, карбидной и гидридной фаз, несмотря на то, что содержание углерода в железном порошке по отношению к ниобию соответствовало значениям, обычно применяемым в металлургии для образования карбида ниобия (1:10).

Для определения характера взаимодействия ниобия с железным порошком был проведен также качественный и полуколичественный микрорентгеноструктурный анализ на приборе "Микрозонд-5", что позволило определить характер распределения ниобия и его превращение при спекании. Качественный анализ включал сканирование исследуемой поверхности с использованием рентгеновских лучей, которые возбуждались в образце. Для количественного анализа ниобия проводили регистрацию интенсивности спектральных линий на диаграммной ленте по сечению частиц.

Методом сравнения интенсивностей спектральных линий для сырых образцов из порошка  $Fe + 2\% Nb$  определено, что максимальное содержание ниобия в зоне границы зерна составляет около 10 вес.%, что соответствует 62 ат.% ниобия и 38 ат.% железа, т.е. интерметаллидному соединению  $Fe_2 Nb_3$ . После спекания в образцах не обнаружено интерметаллидной фазы. Очевидно, что при времени

взаимодействия более 2 часов происходит образование твердого раствора железо-ниобий.

Следующая серия опытов была проведена по диффузионному насыщению углеродом ниобия, введенного в железный порошок.

Железный порошок с сажей и без сажи обрабатывался спиртовым раствором  $NbCl_5$ , и восстанавливался в водороде в присутствии спрессованного электродного графита при температуре  $1300^{\circ}C$  и времени выдержки 3 часа. Исследование фазового состава этих образцов с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-1 в Fe-излучении показало, что в случае отсутствия спрессованного графита и добавления сажи происходит ее выгорание и обнаруживаются следы карбида ниобия. В образцах, спеченных в присутствии спрессованного графита, карбид ниобия обнаружен в больших количествах, причем его содержание в образцах, не содержащих сажу, максимально (количественно весь ниобий переходит в карбид).

В результате проведенного исследования установлено, что использование спиртового раствора пятихлористого ниобия для легирования железного порошка позволяет получать железный порошок с заданным содержанием ниобия или карбида ниобия. Этот способ можно рекомендовать для легирования порошков сложного состава, так как уменьшение диффузионной подвижности атомов в твердом растворе особенно полно достигается при усложнении состава.

Предлагаемый способ введения ниобия был предварительно опробован на сложнелегированных порошках  $X18Ni5$ ,  $X20Ni80$ ,  $X23Ni10$ . Изучены некоторые технологические свойства этих порошков - насыпной вес, прессуемость и формуемость.

Введение 2% ниобия в железный порошок ПЖМЭ с насыпным весом  $2,61 \text{ г/см}^3$  изменит насыпной вес до  $2,53 \text{ г/см}^3$ , что практически соответствует требованиям ГОСТа для металлокерамических промышленных порошков. Введение ниобия в металлические порошки незначительно изменяет их технологические характеристики (рис. 1, 2).

Полученные результаты еще раз показывают, что химическое взаимодействие между железом и ниобием в процессе восстановления действительно имеет место, причем это не ухудшает технологические свойства порошка. Можно предположить, что в случае легирования металлических порошков другими переходными материалами IV, V, VI группы периодической системы с помощью растворов солей в органических растворителях, так же как в случае системы железо-ниобий,

состав межграничной фазы взаимодействия будет определяться диаграммой состояния соответствующих систем.

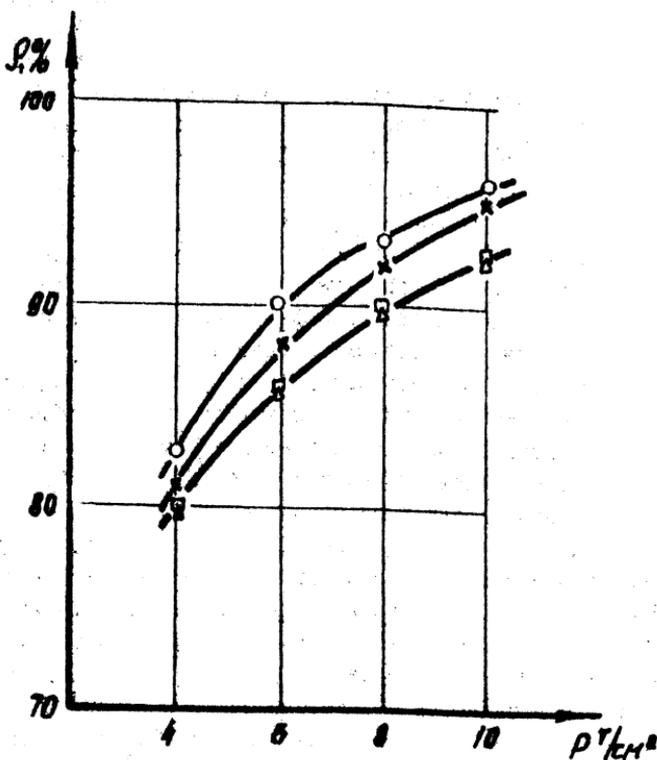


Рис. I. Зависимость относительной плотности брикетов на основе железа с добавками ниобия от давления прессования:

○ - основа; Δ - Fe + 1% Nb (из  $NbCl_5$ );  
 □ - Fe + 2% Nb из  $NbCl_5$ ; X - Fe + 2% Nb (механическая смесь).

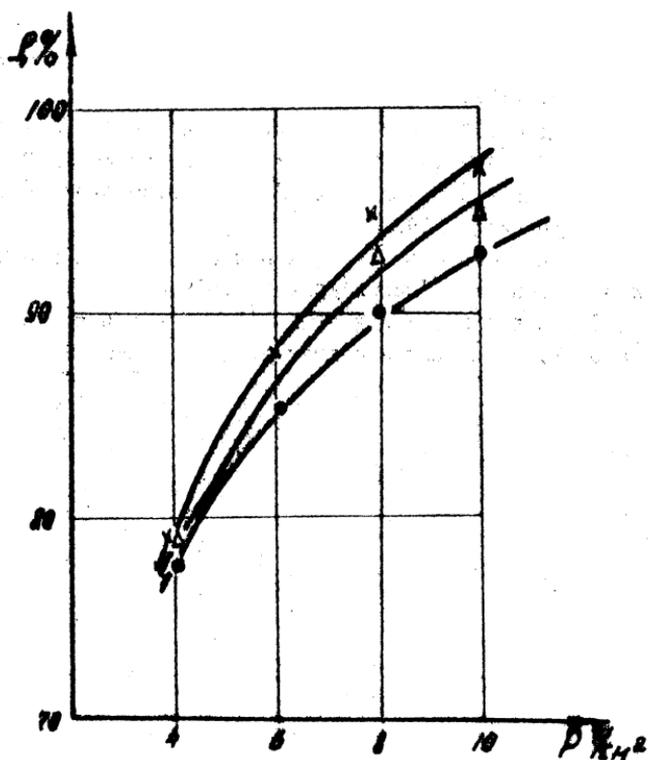


Рис.2. Зависимость относительной плотности брикетов на основе Fe+30%х30 с добавками ниобия от давления прессования:  
 ○ - основа; x - Fe + 2% Nb (механическая смесь);  
 Δ - Fe - 2% Nb (из NbCl<sub>5</sub>).

## Л и т е р а т у р а

1. Х и м у ш и н Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. М., Металлургиздат. 1967.

2. Ф е д о р ч е н к о Н.М., А н д р и е в с к и й Р.А. Основы порошковой металлургии. Киев, Изд-во АН УССР. 1961.

3. А й в е н к о л ь б Ф. Успехи порошковой металлургии. М., "Металлургия". 1969.

4. С а м о о н о в Г., К о н с т а н т и н о в В.И. Тантал и ниобий. М., "Металлургия". 1959.

5. Д у б р о в с к и й Г.Н., Д в о р е ц к а я М.А., К у ц е р М.Я. Авторское свидетельство № 356044.