

УДК 546.733/662.612.32

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА КОБАЛЬТОВОГО СПЛАВА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ ПРИ ДИСПЕРСНОМ И ДИСПЕРСИОННОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ

© 2021 г. К. В. Захаров¹, Д. Е. Андреев^{1, *}, В. И. Юхвид¹, Н. Ю. Хоменко¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: ade@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 17.02.2021 г.

После доработки 17.03.2021 г.

Принята к публикации 18.03.2021 г.

Исследованы возможности дисперсного и дисперсионного модифицирования кобальтового сплава в режиме горения под действием центробежных сил. Шихта состояла из Co_3O_4 , Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 , Al с модифицирующими добавками карбида титана и механической смеси порошка титана и сажи. Установлено, что базовая смесь горит в широком диапазоне добавки карбида титана при нормальных условиях, наложение поля центробежных сил позволяет увеличить предел по фазоразделению с 17.5 до 20% содержания добавки. В случае дисперсионного модифицирования система имеет более высокий потенциал как по горению, так и по фазоразделению, а структурные составляющие сплава характеризуются малыми размерами, более тонкой структурой. Предложена цепочка химических реакций, протекающих при модифицировании по дисперсионному механизму, с ведущей ролью разложения Co_3O_4 с последующим выделением активного кислорода.

Ключевые слова: композиционный материал, жаропрочный сплав на основе Co, дисперсное и дисперсионное модифицирование

DOI: 10.31857/S0002337X21070162

ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью структуры композиционных материалов (КМ) является наличие матрицы с равномерным распределением дисперсной фазы. К материалам с подобной структурой относятся твердые и жаропрочные сплавы, а также функционально-градиентные материалы (ФГМ). В свою очередь ФГМ, представляющие собой композиты, характеризуются плавным детерминированным изменением структуры и свойств по одному из измерений. При этом выбор методики легирования является одним из важнейших вопросов материаловедения. В качестве дисперсной (упрочняющей) фазы могут выступать как МАХ-фазы (тройные тугоплавкие соединения, сочетающие достоинства металла и керамики), так и фазы Лавеса (интерметаллиды, обладающие высокой прочностью и достаточной вязкостью) [1, 2]. Образование композиционных материалов, в том числе и в режиме горения, происходит посредством дисперсного или дисперсионного способов модифицирования.

При дисперсном модифицировании добавка вводится уже в готовом виде, позволяя увели-

чить эксплуатационную температуру материала до $0.85T_{\text{пл}}$ матрицы [3]. Преимущество состоит не только в получении высоких эксплуатационных характеристик, но и в малой энергозатратности процесса. Дисперсионное модифицирование принципиально отличается тем, что упрочняющая фаза появляется в момент синтеза композиционного материала (*in situ*) [4, 5]. Фаза для модифицирования выбирается из тугоплавких соединений, не растворяющихся в матричном металле вплоть до температуры плавления [6]. К такой группе относятся КМ на основе Co, Ni и Fe, легированные различными металлами и неметаллами [7–10]. Кобальтовые сплавы сохраняют прочность до температур, близких к точке плавления, ввиду того что кобальт со многими элементами образует широкие области твердых растворов. Сужение области твердых растворов при понижении температуры с образованием соединений при последующей термической обработке позволяет получать кобальтовые сплавы с желаемой структурой.

Целью настоящей работы является синтез КМ на основе кобальта в режиме горения, изучение

Таблица 1. Расчетный химический состав КМ

Компоненты смеси	Содержание, мас. %	Компоненты сплава	Содержание, мас. %
Co ₃ O ₄	43.8	Co	59.0
Cr ₂ O ₃	16.8	Cr	21.1
Nb ₂ O ₅	13.0	Nb	16.7
MoO ₃	1.7	Mo	2.1
Al	24.7	Al	1.1

роли дисперсного и дисперсионного модифицирования основы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была выбрана экзотермическая смесь на основе кобальтового сплава ХТН-61 с исключением из ее состава вольфрама для предотвращения формирования двойных карбидов системы W–Co–C (табл. 1). Модифицирование в режиме горения организо-

вывалось двумя подходами: готовым продуктом (карбидом титана) и образующейся карбидной фазой в процессе синтеза из смеси Ti (ПТМ) и сажи (Т-804). Экзотермическая смесь для получения целевого сплава состояла из следующих реагентов: Co₃O₄ (“ч. д. а.”), Cr₂O₃ (“х. ч.”), Nb₂O₅ (“т. с.”), MoO₃ (“ч. д. а.”), Al (АСД-1). Синтез проводили в кварцевых формах с $d = 25$ мм и $h = 70$ мм.

Эксперименты включали в себя три серии, смеси для которых содержали базовую и модифицирующую составляющие в соотношениях: 100/0, 95/5, 90/10, 85/15 и 80/20%. Первая серия экспериментов проводилась при нормальных условиях ($p = 1$ атм, $a = 1g$) с введением в экзотермическую смесь готового карбида титана. Во второй серии также использовали готовый карбид титана, но сжигания проводили под действием перегрузки 50g на центробежной установке, величина которой задавалась по показаниям тахометра (рис. 1) исходя из следующего равенства: $a = \omega^2 R = 4\pi^2 N^2 R$, где a – центробежное ускорение, ω – угловая скорость, R – радиус вращения реакционной формы и N – частота вращения. В третьей серии легирующая составляющая карбида титана была заменена на механическую смесь порошка титана и сажи, сжигание проводили при перегрузке 50g. С помощью программы Thermo была оценена адиабатическая температура горения, среднее значение которой составило 2200°C [11]. Продуктами горения являлись как целевой кобальтовый сплав, так и оксидный материал на основе корунда с примесями невосстановленных исходных оксидов.

Характеристики процесса горения – скорость горения (u), разброс продуктов горения (η_1) и выход целевого продукта (η_2) – рассчитывали по формулам:

$$u = h/\tau_r,$$

$$\eta_1 = [(m_1 - m_2)/m_1] \times 100\%,$$

$$\eta_2 = (m/m_p) \times 100\%,$$

где h – высота слоя исходной смеси, τ_r – время горения слоя, m_1 и m_2 – массы исходной смеси и продуктов горения, m и m_p – экспериментальная

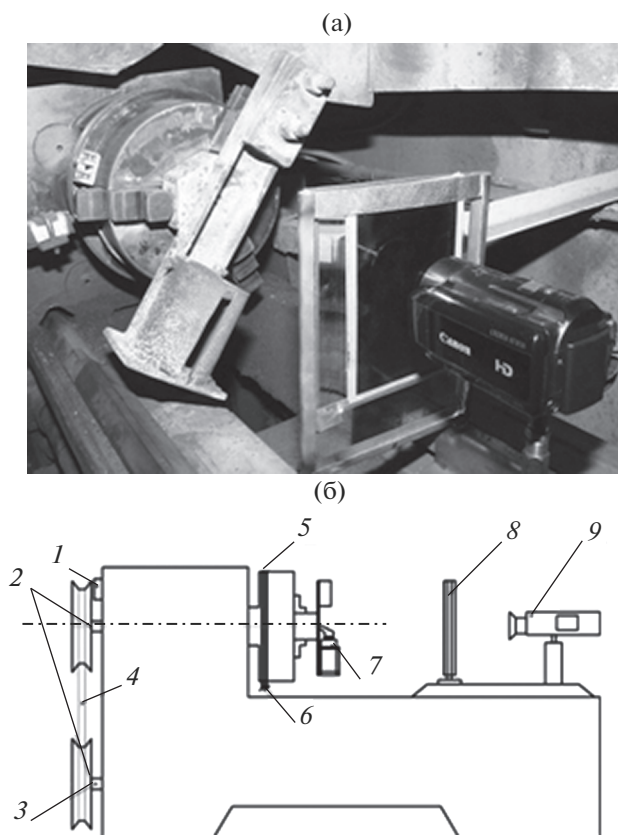


Рис. 1. Внешний вид (а) и схема (б) центробежной установки с системой видеофиксации процесса: 1 – тахометр; 2, 3 и 4 – ременная передача; 5 – скользящие контакты; 6 – тоководы; 7 – реакционная форма со смесью; 8 – защитный экран с фотофильтром; 9 – видеокамера.

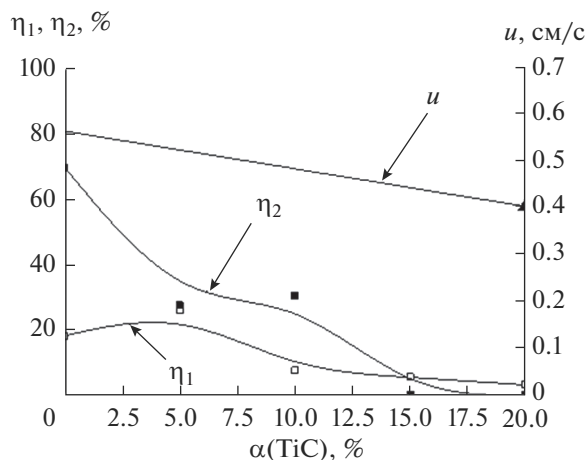


Рис. 2. Зависимости скорости горения (u), разброса (η_1) и выхода целевого продукта (η_2) от содержания TiC в экзотермической смеси: $p = 1$ атм, $a = 1$ г.

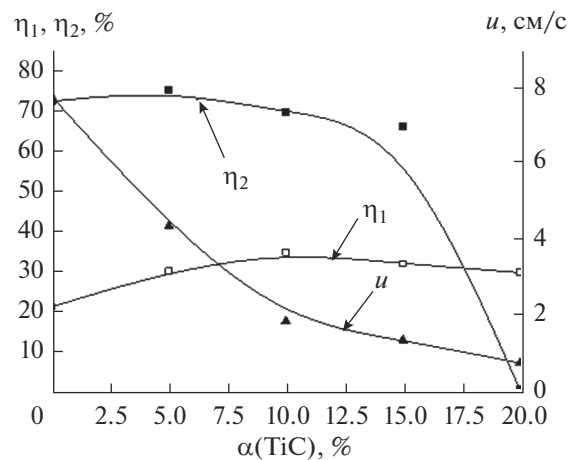


Рис. 3. Зависимости скорости горения (u), разброса (η_1) и выхода целевого продукта (η_2) от содержания TiC в экзотермической смеси: $a = 50$ г.

и расчетная массы слитка. Время горения определяли с помощью видеокамеры Canon Legria HF M36 (частота съемки 50 кадр/с с разрешением 1920×1080).

Для исследования химического состава и структуры продуктов синтеза использовали автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Ultra Plus на базе Ultra 55. Фазовый состав конечных продуктов горения определяли на дифрактометре ДРОН-3М, в качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка типа БСВ-27 с медным анодом ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С увеличением содержания карбида титана в экзотермической смеси процесс характеризовался снижением скорости горения с 0.55 до 0.4 см/с для нормальных условий и аналогичной тенденцией при перегрузке $a = 50$ г – с 7.8 до 0.7 см/с. При достижении содержания TiC 15% был достигнут предел по фазоразделению при $a = 1$ г; в случае наложения поля центробежных сил предел по фазоразделению был сдвинут в область больших концентраций TiC. В интервале содержания TiC от 5 до 10% процесс сопровождался увеличенным разбросом продуктов горения в обоих случаях (рис. 2 и 3).

На рис. 4 представлены результаты для третьей серии экспериментов, в рамках которой наблюдается провал по выходу целевого продукта (η_2), коррелирующий с увеличенным разбросом в окрестности $\alpha = 5\%$. Скорость горения с ростом α снижается, пределы горения и фазоразделения сдвигаются в область высоких концентраций α , система имеет

большой потенциал по введению модифицирующей составляющей – смеси Ti + C.

КМ при $\alpha = 0\%$ в случае как $a = 1$ г, так и $a = 50$ г представляет собой сплав на основе интерметаллического соединения Co_3Nb и твердого раствора CoCr (рис. 5). В зависимости от метода модифицирования и величины α меняется состав целевого продукта. В случае дисперсного модифицирования карбид титана идет на формирование титанниобиевого карбида, титан-хромового карбида, а также их сложного карбида. С ростом α в целевом продукте фиксируется повышенное содержание фазы Al_2O_3 , свидетельствующее о неполном фазоразделении металлоподобной и оксидной фаз. При дисперсионном модифицировании целевой продукт представляет собой КМ на основе хром-

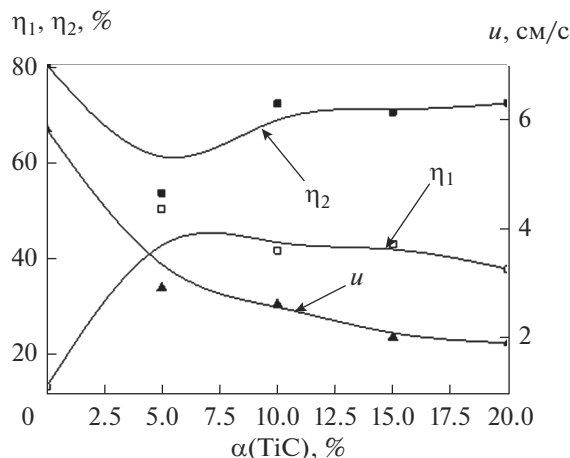


Рис. 4. Зависимости скорости горения (u), разброса (η_1) и выхода целевого продукта (η_2) от содержания Ti и сажи в экзотермической смеси: $a = 50$ г.

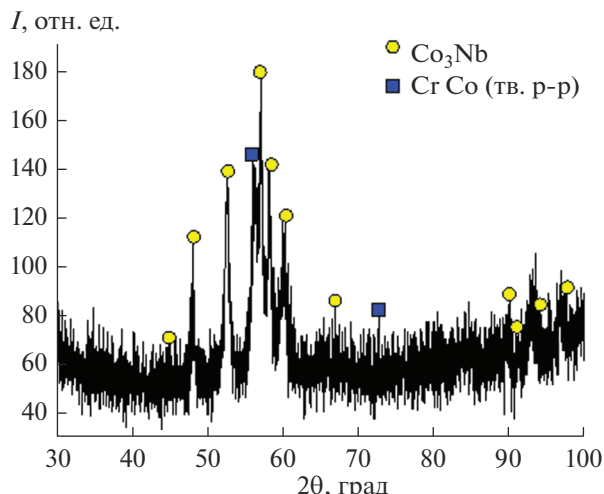
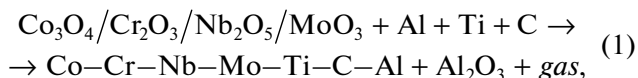


Рис. 5. Дифрактограмма целевого продукта: $\alpha = 0\%$ и $a = 50g$.

кобальтового алюминиды, индивидуальных карбидов Cr и Co, а также титан-ниобиевого карбида. Фазы на основе молибдена при дисперсном и дисперсионном модифицировании не зафиксированы ввиду его малых концентраций (рис. 6).

На рис. 7 представлены характерные микроструктуры для образцов, полученных при дисперсном (рис. 7а, 7б) и дисперсионном модифицировании (рис. 7в) с $\alpha = 10\%$. В случае дисперсионного модифицирования образцы характеризуются более тонкой структурой эвтектики в пределах блоков зерен по сравнению с дисперсным, преимущественно состоящей из фаз на основе Co, Cr и титан-ниобиевого карбида. Наибольшая концентрация остаточного кислорода в образцах, по результатам энергодисперсионного анализа, была зафиксирована для целевого продукта при дисперсном модифицировании (табл. 2).

Анализируя экспериментальные результаты по горению экзотермических смесей при дисперсионном модифицировании с учетом термодинамического расчета и фазового состава продуктов горения, можно сформировать схему химического превращения в волне горения:



где *gas* – CO, Al₂O, CrO, Al_n и Co_n.

Определяющими кинетику процесса с учетом концентраций исходных веществ будут химические реакции алюмотермического восстановления оксидов Co, Nb и Cr. Конкуренцию алюминию в восстановительных процессах может составить титан, который будет расходоваться не только на формирование сложных карбидов. По-

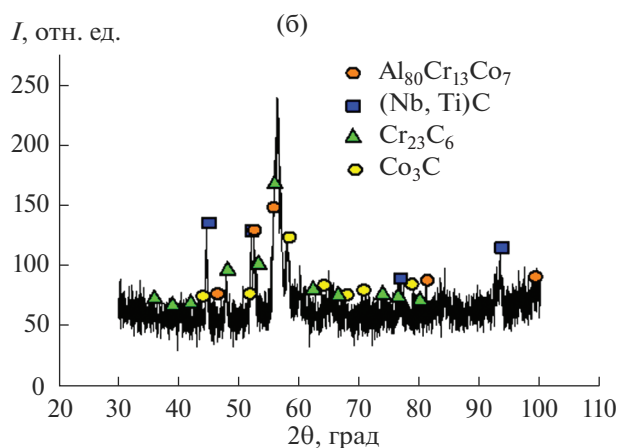
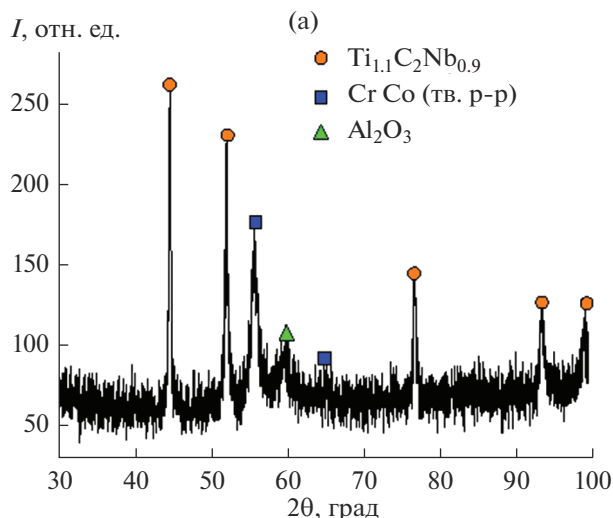
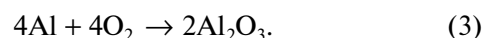
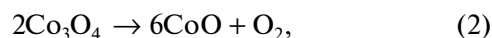
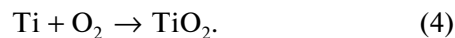


Рис. 6. Дифрактограммы целевого продукта: а – дисперсное, б – дисперсионное модифицирование: $\alpha = 10\%$, $a = 50g$.

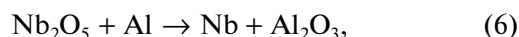
мимо экзотермических реакций, могут протекать и эндотермические с участием углерода. Ведущей реакцией будет разложение Co₃O₄ до CoO выше температуры плавления алюминия при $t = 900^\circ\text{C}$ с последующим взаимодействием с Al

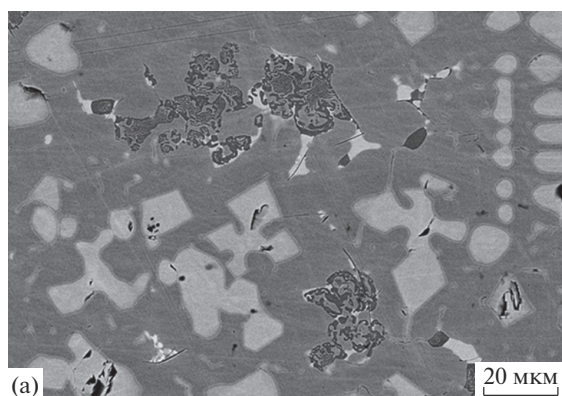


Выделившийся кислород при разложении Co₃O₄ также может вступить в реакцию с титаном, создавая конкуренцию алюминию

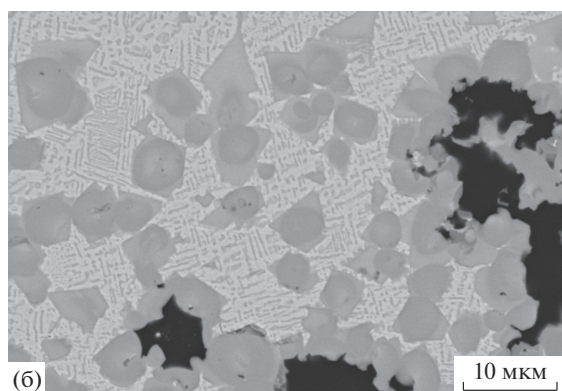


Далее протекает ряд параллельных и последовательных реакций

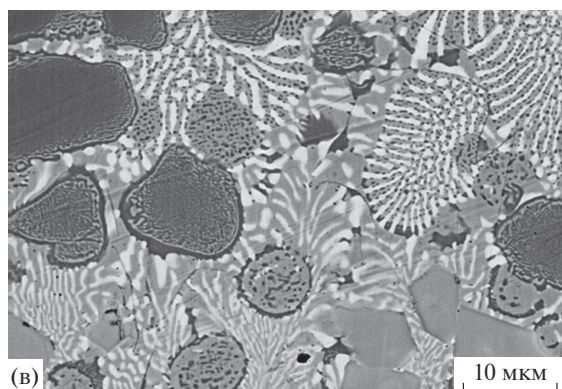




(a)



(б)

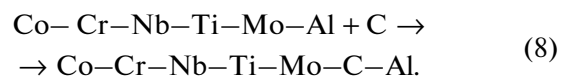


(в)

Рис. 7. Микроструктура целевого продукта при $\alpha = 10\%$: а, б – дисперсное модифицирование, $a = 1g$ (а), $50g$ (б); в – дисперсионное модифицирование, $a = 50g$.



Пренебрегая эндотермическими реакциями взаимодействия углерода с исходными оксидами и промежуточными соединениями ввиду его неучастия в восстановительных реакциях, мы полагаем, что углерод расходуется лишь на формирование карбидных соединений



Восстановленные металлы и Al_2O_3 в волне горения образуют двухфазный расплав, в металлической фазе которого происходит растворение остаточного Al, образовавшегося при недовосстановлении Cr_2O_3 ввиду невысокой температуры горения и низкой конверсионной способности перехода оксида хрома в хром. Образующиеся при горении газообразные продукты, CO, низшие (Al_2O , CrO) и пары металлов (Al и Co) образуют пузырьки и покидают расплав под действием Архимедовой силы, что приводит к разбросу продуктов горения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При синтезе кобальтового сплава в режиме горения как при дисперсном модифицировании карбидом титана, так и при дисперсионном механической смесью на основе титана и сажи получен КМ с желаемым набором фаз и химическим составом. Использование центробежных сил позволяет расширить пределы горения и фазоразделения для целевого продукта. Разработана химическая схема синтеза кобальтового сплава при дисперсионном модифицировании с учетом термодинамики и анализа продуктов синтеза. Синтезированный сплав при данном подходе имеет перспективы для применения в установках, работающих при высоких температурах.

Таблица 2. Локальный химический состав целевого продукта

Элемент	C, мас. %		
	дисперсное модифицирование		дисперсионное модифицирование
	$a = 1g$	$a = 50g$	$a = 50g$
C	14.6	12.9	10.6
O	0.6	0.9	0.1
Al	3.9	2.5	2.4
Ti	7.3	22.8	8.4
Cr	14.7	16.1	14.8
Co	40.3	27.8	45.9
Nb	17.0	15.9	15.6
Mo	1.6	1.1	2.2

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00088).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rabadia C.D., Liu Y.J., Chen L.Y., Jawed S.F., Wang L.Q., Sun H., Zhang L.C.* Deformation and Strength Characteristics of Laves Phases Intitanium Alloys // *Mater. Des.* 2019. V. 179. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107891>
2. *Горшков В.А., Миросердов П.А., Лугинина М.А., Сачкова Н.В., Беликова А.Ф.* Высокотемпературный синтез литого материала с максимальным содержанием МАХ-фазы Cr_2AlC // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 3. С. 260–266. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20030045>
3. *Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф.* Критерии выбора легирующих компонентов и базовых композиций для производства механически легированных дисперсно-упрочненных материалов на основе металлов // *Наука и техника.* 2016. Т. 15. № 3. С. 173–182. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2016-15-3-173-182>
4. *Аникеев А.Н., Бигеев А.В., Гордеев Е.Н., Чуманов В.И., Чуманов И.В.* О возможности введения твердых тугоплавких частиц при получении трубной заготовки методом центробежного литья // *Вестн. ЮУрГУ. Сер.: металлургия.* 2009. № 39(169). С. 24–27.
5. *Портной К.И.* Дисперсноупрочненные материалы. М.: Металлургия, 1974. 368 с.
6. *Orowan E.* Condition for Dislocation Passage of Precipitation // *Proc. Symp. on Intern Stresses in Mettals.* 1948. P. 451–454.
7. *Reed R.C.* The Superalloys Fundamentals and Applications. N.Y.: Cambridge Univ. Press, 2008.
8. *Григорьев С.Н., Тарасова Т.В., Назаров А.П.* Влияние термообработки на структурно-фазовый состав и свойства жаропрочных кобальтовых сплавов, полученных методом селективного лазерного плавления // *Перспективные материалы.* 2014. № 7. С. 73–80.
9. *Давыдов Д.И., Казанцева Н.В., Ежов И.В., Попов Н.А.* Исследование структурно-фазовых превращений в кобальтовых жаропрочных сплавах // *Тезисы междунар. междисциплинарного симп. “Иерархические материалы: разработка приложения для новых технологий и надежных конструкций”.* 2020. С. 253–254.
10. *Sato J., Omori T., Oikawa K., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K.* Cobalt-Base High-Temperature Alloys // *Science.* 2006. V. 7. P. 90–91.
11. *Shiryayev A.A.* // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 1995. V. 4. № 4. P. 351.