

УДК 544.45

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА НА ГОРЕНИЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ СМЕСЕЙ ТЕРМИТНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ с Al

В. И. Юхвид, Д. Е. Андреев, К. В. Захаров, А. С. Щукин

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН
142432 Черногловка, yukh@ism.ac.ru

Изучены закономерности горения высокоэкзотермических многокомпонентных смесей $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$ с добавками MoO_3 , WO_3 и углерода (графита) под воздействием перегрузки до 200g. Показано, что введение углерода в исходную смесь оказывает заметное влияние на горение, формирование химического состава и структуру продуктов горения. С ростом массового содержания углерода в исходной смеси от 0 до 3.9 % скорость горения падает более чем в два раза, а интенсивность диспергирования продуктов горения и потеря массы заметно возрастают. Двухфазный расплав продуктов горения под действием перегрузки расслаивается на два слоя, которые при охлаждении кристаллизуются. Нижний металлический слой содержит Co, Nb, Cr, W, Mo, C и примесный алюминий, а верхний сформирован в основном из Al_2O_3 . С увеличением содержания углерода выше 4.0 % вначале прекращается сепарация металлической и оксидной фаз, а при дальнейшем увеличении достигается предел горения. С ростом содержания углерода в смеси от 0 до 3.9 % его концентрация в литом композиционном материале достигает 5.4 %, содержание Al около 4.0 %, а содержание Co, Nb, Cr, W и Mo изменяется мало. Шлаковый продукт горения содержит оксид металла восстановителя (Al_2O_3), а также растворенную в нем примесь Cr_2O_3 .

Ключевые слова: автоволновой синтез, композиционный материал, кобальтовый сплав, смесь термитного типа.

DOI 10.15372/FGV20220107

ВВЕДЕНИЕ

Процессы горения высокоэкзотермических смесей термитного типа под воздействием перегрузки, получившие название центробежной СВС-металлургии, являются перспективными для создания технологии получения литых композиционных материалов (КМ) [1–3]. КМ на основе Co, Ni и Fe, легированные различными металлами и неметаллами, обладают высокой прочностью при высокой температуре и используются в качестве жаропрочных сплавов для газотурбинных двигателей и газотурбинных установок [4, 5]. Использование кобальта в качестве основы КМ связано с тем, что он со многими элементами образует широкие области твердых растворов. Сокращение области твердых растворов при понижении температуры и образовании из них химических соединений при соответствующей термической обработке позволяет получать кобальтовые сплавы

с дисперсной гетерогенной структурой [6, 7]. Характерная особенность кобальтовых сплавов — способность сохранять прочность до температур, близких к температуре их плавления.

Для получения жаропрочных сплавов в промышленных масштабах используют вакуумно-индукционную плавку и вакуумно-дуговой переплав [8, 9]. Следует отметить, что вакуумно-индукционная плавка позволяет обеспечить высокое качество КМ, но имеет недостатки, среди которых можно выделить следующие: современные печи для этого процесса производятся за рубежом, сплавы имеют высокую себестоимость за счет использования дорогих высокочистых шихтовых компонентов.

В СВС-металлургии для синтеза литых КМ используют высокоэкзотермические смеси оксидов металлов, активный восстановитель и неметаллы (углерод, бор, кремний). Такие смеси способны гореть, а температура их горения превышает $3\,000 \div 3\,500$ К, что дает возмож-

ность получать КМ в литом виде [1, 2]. В волне горения происходит автоволновое (фронтальное) химическое превращение исходной смеси в конечные продукты. Целевым продуктом автоволнового синтеза является КМ, а побочным — шлаковая фаза (оксид металла восстановителя). Высокая температура горения приводит к газообразованию и разбросу расплава при атмосферном давлении. Центробежное воздействие позволяет подавить разброс и ускорить сепарацию целевого продукта и шлака, поэтому СВС-металлургию осуществляют в центробежных установках. Для создания новой СВС-технологии были спроектированы и изготовлены центробежные установки, позволяющие получать слитки КМ массой до $2 \div 5$ кг. В центробежных установках синтез КМ проводят под воздействием перегрузки от 1 до 500g.

Достоинствами СВС-металлургии в производстве литых КМ являются использование в качестве исходного сырья сравнительно дешевых смесей термитного типа, простое оборудование, разработанное и изготовленное в ИСМАН, малые энергозатраты и высокая производительность, которая определяется высокой скоростью горения. В исследованиях, ранее проведенных авторами, была показана возможность получения различных литых КМ методами центробежной СВС-металлургии [1–3]. Была разработана опытная СВС-технология аналога промышленного сплава ХТН-61 на кобальтовой основе. Промышленный сплав ХТН-61 обладает высокой жаропрочностью и износостойкостью, используется в авиационном двигателестроении.

В настоящей работе поставлена задача исследовать влияние углерода на горение и химическое превращение в волне горения, а также на возможность получения методом центробежной СВС-металлургии литых КМ на основе Co с широким спектром содержания углерода.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

С помощью программы «Термо» была проведена оценка влияния содержания углерода $\alpha(C)$ на адиабатическую температуру горения базовой смеси Co_3O_4 — 45.1 %, Cr_2O_3 — 17.2 %, Nb_2O_5 — 13.5 %, Al — 24.2 % (по массе) и равновесный состав продуктов горения при этой температуре. Содержание углерода варьировали от 0 до 5.0 %. Из расчетов следует (рис. 1), что с ростом содержания углерода в смеси температура горения T_b монотон-

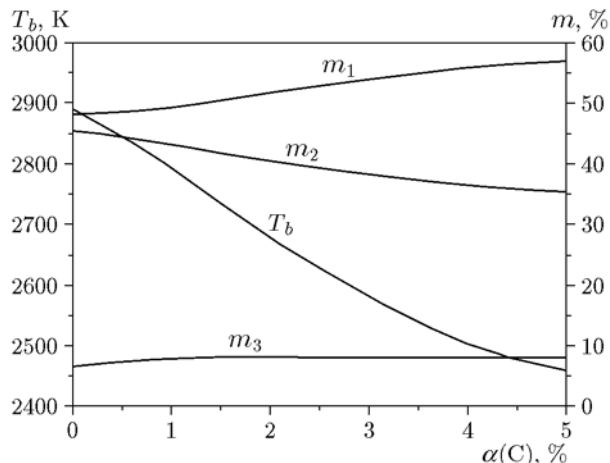


Рис. 1. Влияние содержания углерода в базовой смеси на температуру горения, соотношение массовых долей сплава (m_1), шлака (m_2) и газа (m_3) в продуктах горения. Исходная смесь: $Co_3O_4/Cr_2O_3/Nb_2O_5/Al + \alpha C$

но уменьшается от 2890 до 2460 К. При этой температуре формируются расплавы целевого продукта (Co, Cr, Nb, Al и C) и шлака (Al_2O_3), а также газовая фаза, включающая в себя CO, субоксиды (Al_2O , CrO) и пары металлов (Al и Co). С ростом $\alpha(C)$ возрастает доля металлической фазы (m_1) за счет роста содержания примесного Al, газовой фазы (m_3) за счет роста содержания CO в продуктах горения и убывает доля шлаковой фазы (m_2) в продуктах горения.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксперименты выполняли при атмосферных условиях и в поле центробежных сил под воздействием перегрузки до 200g. Описание центробежной установки и методики проведения эксперимента приведено в [2, 3]. Для синтеза литого КМ на основе Co, Cr, Nb с добавками Mo, W и C использовали смесь порошков Co_3O_4 , Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , Al и C. Характеристики реагентов представлены в табл. 1. Смеси массой 150 г сжигали в алуновидных стаканчиках. В экспериментах определяли линейную среднюю скорость горения (u), полноту выхода целевых элементов в слиток (η_1) и относительную потерю массы при горении (η_2). Параметры рассчитывали по формулам $u = h/t$, $\eta_1 = (m_{exp}/m_{calc}) \cdot 100$ %, $\eta_2 = [(m_1 - m_2)/m_1] \cdot 100$ %, где h — высота слоя исходной смеси, t — время горения, m_{exp} и

Таблица 1

Характеристики исходных реагентов

Co_3O_4	Cr_2O_3	Nb_2O_5	Al	C (графит)
ЧДА, ГОСТ 4467-79, 71 ÷ 74 % Co	Ч, ТУ 6-09-4272-84, <40 мкм, 99.0 %	ТС, ТУ 1763-017-00545484-97, <50 мкм, 99.96 %	АСД-1, ТУ 48-5-226-87, <50 мкм, 99.7 %	ГЗМ, ТУ 6-37-65, 0.063 < C < 0.125 мкм, 99.8 %

m_{calc} — экспериментальная и расчетная масса литого КМ, m_1 и m_2 — массы исходной смеси и продуктов горения. Во всех экспериментах высота столба смеси составляла 6 см. Процесс горения фиксировали с помощью видеокамеры Canon Legria HF M36 с частотой съемки 50 кадр/с и разрешением 1920×1080 . Время горения определяли по видеосъемке и дублировали секундомером. Для определения состава продуктов синтеза использовали сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 и рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA. Содержание C и Al определяли методами аналитической химии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для проведения экспериментов использовали смесь Co_3O_4 — 68.8 %, Cr_2O_3 — 24.6 %, Nb_2O_5 — 19.2 %, WO_3 — 3.1 %, MoO_3 — 2.5 %, Al — 35.1 % (по массе), в которую вводили до 3.9 % углерода. Визуальные наблюдения показали, что горение смесей в атмосферных условиях (без воздействия перегрузки) сопровождается интенсивным разбросом и потерей большей части смеси. Перегрузка выше 100g существенно подавляет разброс смеси. После горения и охлаждения продукт извлекали из формы. Для смесей с $\alpha(\text{C}) \leq 3.9$ % продукты представляют собой двухслойный слиток с четкой границей раздела, нижний слой — целевой продукт, а верхний — шлаковый. Слои легко разделяются. С ростом содержания углерода в смеси $\alpha(\text{C}) > 3.9$ % последовательно достигается предел гравитационной сепарации, а затем и предел горения.

Основную серию экспериментов проводили при перегрузке 200g. Результаты исследования представлены на рис. 2–5. С ростом $\alpha(\text{C})$ в исходной смеси от 0 до 3.9 % скорость горения и полнота выхода целевых элементов в слиток убывают, а потеря массы при горении возрастает (рис. 2). Наиболее заметным образом со-

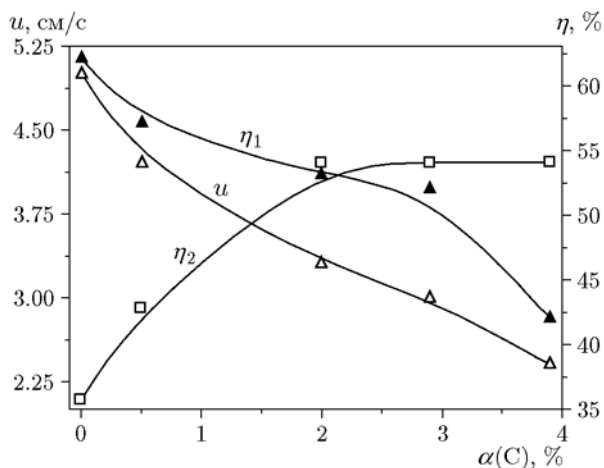


Рис. 2. Влияние содержания углерода в исходной смеси на скорость горения (u), полноту выхода целевых элементов в слиток (η_1) и относительную потерю массы при горении (η_2)

держание углерода в исходной смеси оказывает влияние на его содержание в литом КМ, а также на содержание примесного Al (рис. 3, б). С ростом $\alpha(\text{C})$ от 0 до 3.9 % содержание C в литом КМ достигает 5.4 %, а Al около 4.0 %, а содержание Co, Nb, Cr, W и Mo в КМ изменяется мало (рис. 3).

По данным рентгенофазового анализа литой шлаковый продукт горения содержит в основном оксид металла восстановителя (Al_2O_3) (рис. 4), а также растворенную в нем примесь Cr_2O_3 и включения осколочной формы оксидного раствора Nb—Cr—O. На шлифах включения, имеющие большую молекулярную массу в обратно-отраженных электронах, имеют светлую окраску (рис. 5). По данным электронной микроскопии включения содержат до 50 % Nb и Cr, а остальное O (табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования показали, что содержание углерода в исходной смеси оказывает заметное влияние на характеристики горения смеси,

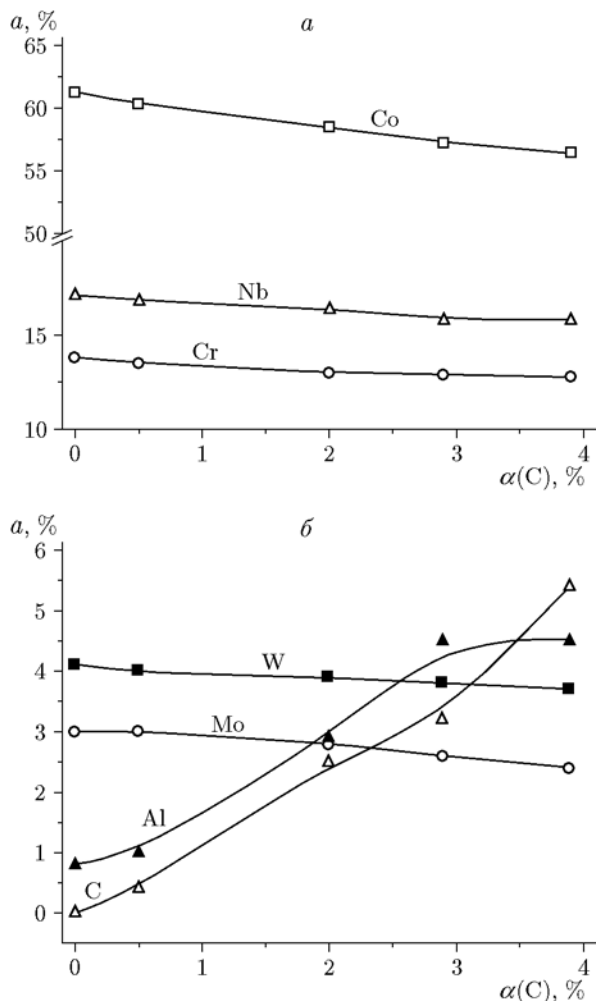


Рис. 3. Влияние содержания углерода в исходной смеси на химический состав литого КМ Co—Cr—Nb—W—Mo—C

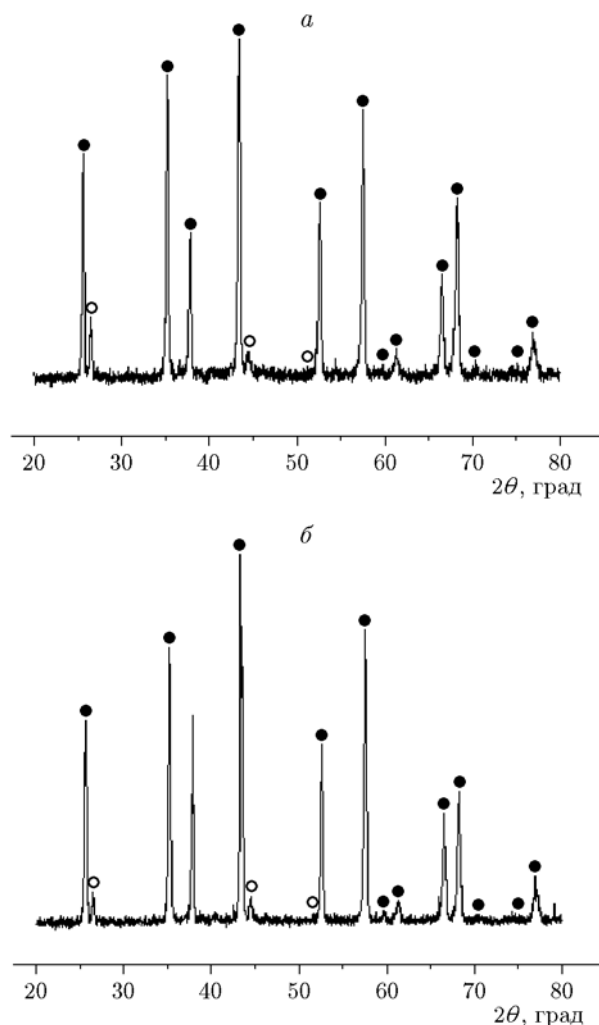
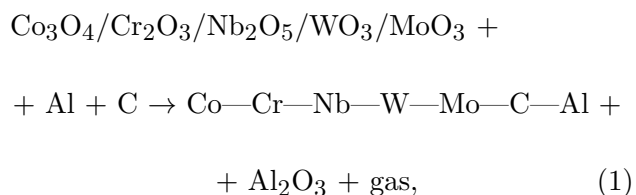


Рис. 4. Рентгенофазовый анализ шлаковой фазы продуктов горения:

a — $\alpha(C) = 0$, б — $\alpha(C) = 3.9\%$; ● — Al_2O_3 (корунд), ○ — раствор Nb—Cr—O

химический состав и структуру продуктов горения (см. рис. 1–5). Исходя из термодинамического расчета и результатов экспериментов, схему химического превращения в волне горения можно представить в следующем виде.

Интегральная схема химического превращения:



где gas — CO, Al_2O , CrO, Al_{var} и Co_{var} ; Al_{var} и Co_{var} — пары Al и Co соответственно.

Таблица 2
Химический состав структурных составляющих шлаковой фазы сплава

№ п/п	Состав, %			
	Al	Nb	Cr	O
$\alpha(C) = 0$				
1	1.1 ÷ 2.1	37.0 ÷ 46.6	3.9 ÷ 10.3	28.6 ÷ 41.8
2	43.3 ÷ 44.4	—	1.0 ÷ 4.9	49.2 ÷ 50.9
$\alpha(C) = 3.9\%$				
3	1.0 ÷ 5.6	17.8 ÷ 28.1	34.8 ÷ 39.2	12.5 ÷ 27.3
4	32.4 ÷ 39.2	—	1.0 ÷ 5.7	47.7 ÷ 51.6

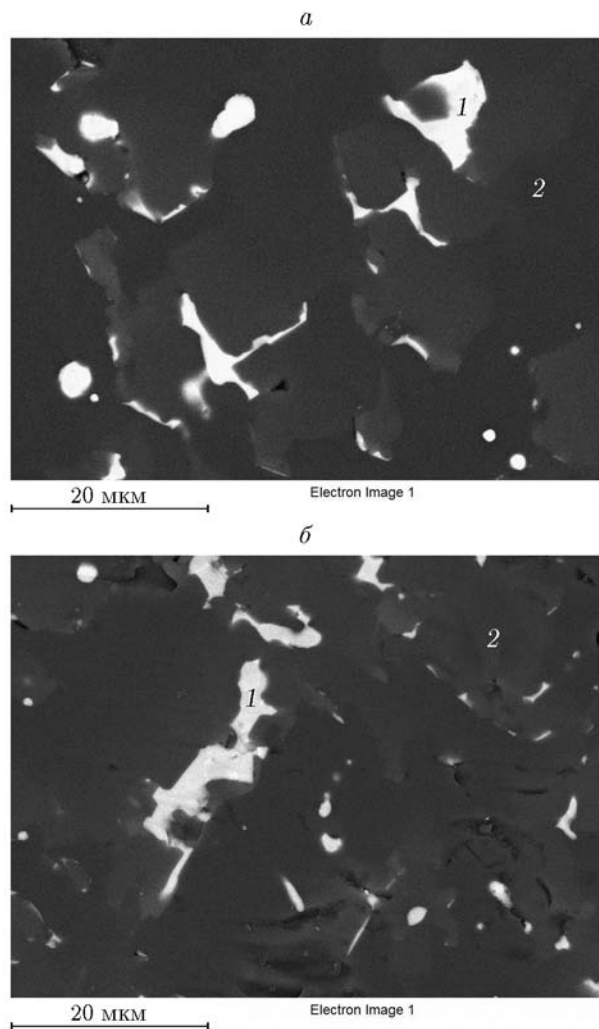
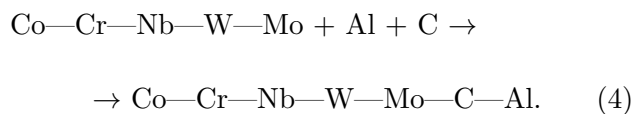
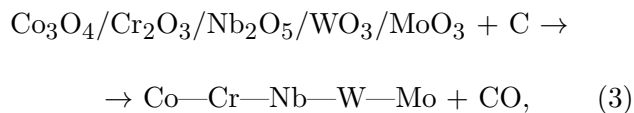
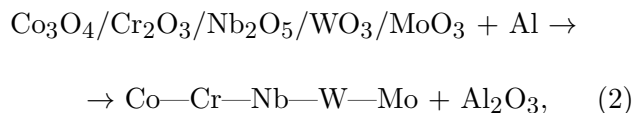


Рис. 5. Микроструктура шлакового слоя сплава:

$a - \alpha(C) = 0$, $b - \alpha(C) = 3.9\%$; 1 — твердый раствор Nb—Cr—O, 2 — твердый раствор Cr_2O_3 в Al_2O_3

Стадии химического превращения:



В волне горения вначале происходит высокоэкзотермическое восстановление оксидов металлов алюминием (реакция (2)), а затем эндотермическое восстановление углеродом (реакция (3)). Восстановленные металлы и Al_2O_3 в волне горения образуют двухфазный расплав, в металлической фазе которого происходит растворение «остаточных» C и Al.

Полученные при горении газообразные продукты, CO, субоксиды (Al_2O , CrO) и пары металлов (Al и Co) образуют пузырьки и покидают расплав под действием архимедовой силы, что приводит к диспергированию поверхностного слоя расплава [2].

С ростом $\alpha(C)$ снижаются температура и скорость горения. Снижение температуры связано с понижением суммарного теплового эффекта Q реакций (2) и (3). Согласно работам Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого скорость горения u имеет экспоненциальную связь с температурой горения:

$$u^2 \sim \exp(-E/RT_b), \quad T_b = T_0 + Q/c, \quad (5)$$

где E — энергия активации, R — газовая постоянная, T_0 , T_b — соответственно начальная температура смеси и расчетная температура горения, c — теплоемкость продуктов горения. Следует отметить, что существенное повышение содержания углерода в смеси приводит сначала к прекращению процесса сепарации литого КМ и шлака, а затем к пределу горения.

Присутствие остаточного Al в металлической фазе продуктов горения также связано с участием углерода в восстановлении оксидов (реакция (3)), результатом которого стало появление «лишнего» Al. Анализ шлаковой фазы показал, что полнота восстановления исходных оксидов при горении не достигает 100 %. В шлаковой фазе, состоящей в основном из оксида алюминия, были обнаружены оксиды хрома и ниобия.

Одним из полезных для практики результатов исследования является возможность регулирования содержания углерода в широких пределах, что позволяет варьировать соотношения твердости и высокотемпературной прочности литых КМ и тем самым расширяет возможности их использования в практике. Литые КМ на основе Co—Cr—Nb—C и СВС-технология их получения, основанная на горении, могут найти применение в аддитивных технологиях и в процессах высокотемпературной штамповки.

ВЫВОДЫ

1. Показано влияние содержания углерода на скорость горения многокомпонентной смеси $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{MoO}_3/\text{WO}_3/\text{C}$ под воздействием перегрузки, на полноту выхода целевых элементов в слиток, относительную потерю массы, формирование химического и фазового составов продуктов горения.

2. Установлено участие углерода в восстановлении оксидов и формировании фазового состава целевого продукта горения (литого композиционного материала на основе Co—Cr—Nb—C), перспективного для авиационного двигателестроения и горячей штамповки.

3. На основании полученных результатов предложен механизм химического превращения в волне горения многокомпонентной смеси, включающий в себя конкурирующие реакции Al и C в восстановлении оксидов и образовании газообразных продуктов горения (CO , субоксидов и паров металлов) с последующим их выделением из расплава продуктов горения, приводящим к диспергированию поверхностного слоя расплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Юхвид В. И.** Высокотемпературные жидкофазные СВС-процессы: новые направления и задачи // Цв. металлургия. — 2006. — № 5. — С. 62–78.
2. **Yukhvid V. I.** SHS-metallurgy: Fundamental and applied research // Adv. Mater. Technol. — 2016. — N 4. — P.23–34.
3. **Yukhvid V. I., Andreev D. E., Sanin V. N., Gorshkov V. A., Alymov M. I.** Synthesis of cast composite materials by SHS metallurgy methods // Key Eng. Mater. — 2017. — V. 746. — P. 219–232.
4. **Авиационные материалы:** науч.-техн. сб. / под ред. Е. Н. Каблова. — М.: ВИАМ, 2007.
5. **Pelleg J.** Basic Compounds for Superalloys: Mechanical Properties. — Elsevier, 2018.
6. **Kaplanskii Yu. Yu.** NiAl based alloy produced by HIP and SLM of prealloyed spherical powders. Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperatures // Mater. Sci. Eng. A. — 2018. — V. 717. — P. 48–59.
7. **Дмитриева Г. П., Черепова Т. С., Косорукова Т. А., Ничипоренко В. И.** Структура и свойства износостойкого сплава на основе кобальта с карбидом ниобия // Металлофизика и новейшие технологии. — 2015. — Т. 37, № 7. — С. 973–986.
8. **Advanced Methods and Technologies in Metallurgy in Russia** / S. Syngellakis, J. Connor (Eds). — Springer, 2018.
9. **Линчевский Б. В.** Вакуумная металлургия стали и сплавов. — М.: Металлургия, 1970.

Поступила в редакцию 09.02.2021.

После доработки 09.06.2021.

Принята к публикации 09.06.2021.