

УДК 669.295

Особенности окисления трехкомпонентных сплавов на основе системы железо-никель-кобальт

В.С. Биронт^{а,*}, Т.Н. Дроздова^а, И.В. Блохин^а,
Е.Н. Лындина^а, И.С. Якимов^а, С.В. Пономарева^а,
А.О. Гусев^б, Д.А. Симаков^б

^а Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

^б ИТЦ филиала ООО «РУС-Инжиниринг»,
Россия 660111, Красноярск, ул. Пограничников, 37¹

Received 6.05.2009, received in revised form 27.05.2009, accepted 17.06.2009

В статье рассмотрены закономерности процессов окисления трехкомпонентных сплавов системы Fe–Ni–Co. Показано, что состав оксидов определяется преимущественно химическим составом сплавов. В меньшей степени состав оксидов зависит от температурно-временных режимов окислительной обработки. Установлен состав сплава и режим его окисления, обеспечивающие получение в составе оксидов 97,5 % оксида типа NiFe₂O₄. Показано, что в присутствии в составе сплавов кобальта в пределах исследованной области составов сплавов уменьшается вероятность формирования оксида никеля NiO. При этом никель в составе сплавов преимущественно расходуется на образование оксидов с железом и кобальтом типа NiFe₂O₄, NiCo₂O₄ и некоторых других.

Ключевые слова: система железо-никель-кобальт, оксиды, окислительный отжиг, фазовые переходы, условия окисления.

Введение

Высокотемпературная коррозионная стойкость (жаростойкость) многокомпонентных сплавов в существенной степени определяется природой оксидных пленок, формирующихся на их поверхности как при предварительном окислительном отжиге, так и при эксплуатационных нагревах в окислительных средах. Роль наносимой оксидной пленки в качестве фактора, определяющего стойкость к высокотемпературному коррозионному разрушению поверхности, существенным образом зависит от ее строения, плотности, пористости, химического состава, предыстории образца, методов механической обработки поверхности и других обстоятельств.

Таковыми обстоятельствами, например, могут стать: химический состав окисляемого материала, а следовательно, химический состав пленки и технология ее получения, в том числе температурно-временные режимы окислительной обработки.

* Corresponding author E-mail address: biront@gold.sfu-kras.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

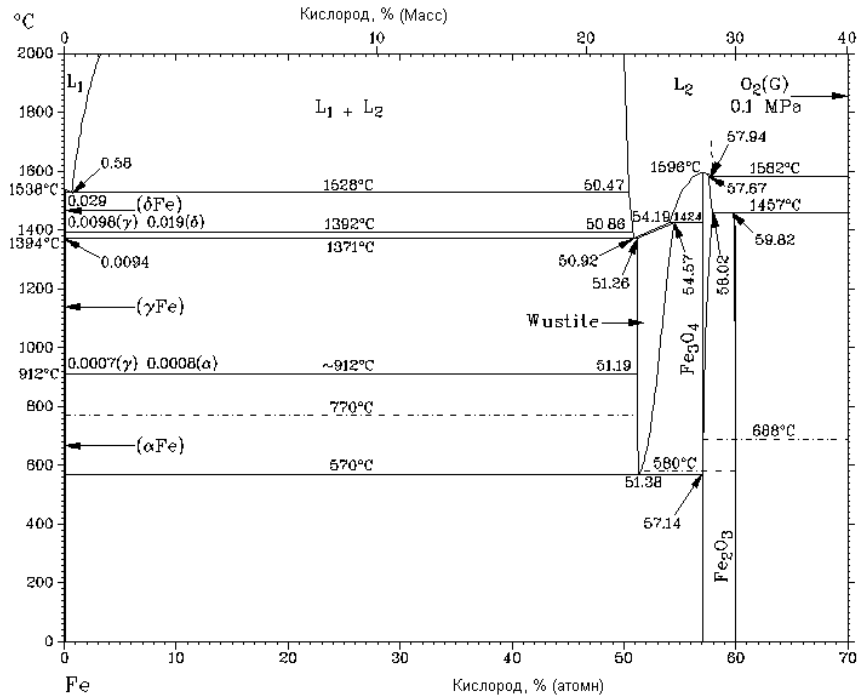


Рис.1. Диаграмма фазового равновесия в системе Fe-O [2]

Имеющиеся сведения об использовании жаростойких многокомпонентных сплавов в качестве малорасходуемых металлических конструкций в металлургических агрегатах, например инертных металлических анодов, свидетельствуют о том, что в поверхностных слоях таких изделий самообновляющиеся оксидные слои могут формироваться в ходе окислительных процессов, в т.ч. анодных электрохимических реакций, протекающих на поверхности сплавов. Формирующиеся непрерывно в процессах эксплуатации оксидные пленки фактически и являются рабочей поверхностью таких конструкций. В таком случае задача поиска новых конструкционных материалов для коррозионно-стойких конструкций сводится к задаче поиска таких металлических систем, окисление которых в условиях эксплуатации будет приводить к формированию на поверхности оксидных пленок такого состава и строения, которые обеспечивали бы оптимальную скорость окисления и наименьшую возможную скорость разрушения металлической основы. Управлять процессами формирования оксидных пленок можно лишь после установления объективных закономерностей процессов окисления, включая фазовые превращения в оксидных пленках, и определения количественных соотношений в сложных смесях образующихся оксидов, в зависимости от состава окисляемых сплавов и температурных условий окисления. При этом важно знать, при каких соотношениях основных компонентов в сплавах будут создаваться условия для формирования оксидных пленок заданного состава и строения, например, пленок типа $NiFe_2O_4$, которые, как известно [1], характеризуются наибольшей устойчивостью в электролитных расплавах. Одной из перспективных систем для создания жаростойких сплавов для сложных условий эксплуатации является система железо-никель-кобальт.

Формирование оксидных фаз на основе отдельных чистых компонентов этой системы достаточно полно исследовано, что выражается наличием построенных диаграмм со-

стояния металл-кислород. Наиболее подробно исследовано окисление в системе железо-кислород (рис. 1).

В соответствии с приведенной фазовой диаграммой, фазовые превращения в оксидных фазах на основе железа протекают при 570, 580, 688 °С и других значениях температуры. Аналогичные сведения можно получить из анализа диаграмм никеля и кобальта с кислородом. Известны оксиды никеля NiO, кобальта: CoO, Co₂O₃, Co₃O₄, которые могут иметь различные кристаллографические модификации. Формирование оксидов в трех и более многокомпонентных системах происходит более сложно, поскольку, кроме двойных оксидов, в этом случае образуются комплексные двух-, трехкомпонентные оксиды, смеси оксидных частиц [3; 4].

При этом количественные соотношения между металлическими компонентами в оксидах определяются не только соотношением этих компонентов в сплаве, но и различной способностью их к взаимодействию с кислородом (различным сродством к кислороду).

Фазовые переходы в оксидах

Наиболее объективные сведения о критических точках фазовых переходов в оксидах и металлической основе можно получить экспериментальными методами, которыми в первую очередь являются методы термического анализа и, в частности, методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГА). Для систем, содержащих ферромагнитные составляющие, существенные результаты могут быть получены при сочетании термогравиметрии с магнитным анализом таких систем (ТГМА). На первом этапе исследований этими методами проведено изучение процессов образования оксидных пленок на поверхности чистых металлов и фазовых переходов в них при непрерывном изменении температуры, а также при изотермических выдержках.

Исследования проведены на установке STA 449 Jupiter, позволяющей в режиме синхронных измерений определять изменение массы вещества с разрешающей способностью 0,1 мкг, измерять температуру с точностью до 0,1 °С, с возможностью оценки первой и второй производных, а также с абсолютной точностью отслеживать развивающиеся превращения с выделением или поглощением теплоты и изменением массы.

На рис. 2 приведены кривые ДСК и ТГА компактных микрообразцов (масса 200 мг) из чистого железа, никеля и кобальта, снятые при нагреве в интервале температур от 100 до 1000 °С в воздушной среде при атмосферном давлении.

Наименьшие экзотермические эффекты, относящиеся к образованию оксидов при взаимодействии металлов с кислородом, имеет никель (верхняя сиреневая ДСК-кривая). Это характеризует наибольшую коррозионную устойчивость никеля по сравнению как с железом, так и с кобальтом. Наиболее высокую коррозионную стойкость никеля подтверждает также сравнение термогравиметрических кривых (ТГ-кривых). В отличие от кобальта и железа, у никеля во всем интервале температур от 100 до 700 °С прироста массы не наблюдается.

При температурах 700 - 1000 °С прирост массы не превышает одного процента. Наименьшей коррозионной стойкостью из трех сравниваемых металлов характеризуется железо. Кобальт занимает промежуточное положение. Наиболее сложный характер ТГ-кривой для железа связан со сложной последовательностью окислительных процессов, включающих как экзотермические, так и эндотермические стадии. Характерные на ДСК-кривой для железа температу-

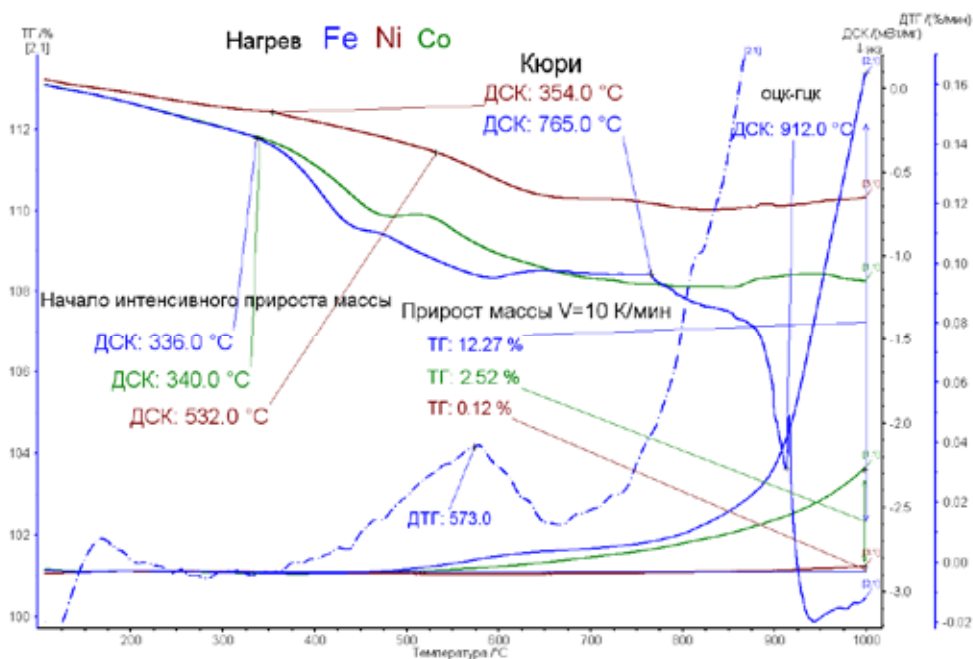


Рис. 2. Кривые ДСК (верхние линии) и ТГА (нижние) микрообразцов железа, никеля и кобальта

ры 336, 439, 588 и 877 °С, отвечающие различным стадиям развития окислительных процессов. Причины появления этих температурных точек еще требуют дальнейшего изучения, однако можно полагать, что их наличие обусловлено как взаимодействием железа в различных аллотропических формах (α или γ) с кислородом, так и фазовыми превращениями в оксидных пленках, которые могут иметь строение вюстита (FeO), магнетита (Fe_3O_4) или гематита (Fe_2O_3).

Нами изучен фазовый переход в оксидной пленке малоуглеродистой стали в области прямого и обратного эвтектоидного превращения в системе железо-кислород при температуре 570 °С.

Показано (рис.3), что в условиях переохлаждения (565 °С) эвтектоидное превращение высокотемпературного оксида FeO сопровождается появлением ферромагнитных свойств исследуемой микропробы, что связано с образованием кристаллов свободного железа в результате развития указанного превращения:



Кобальт проявляет ряд критических точек, аналогично железу, поскольку ему присущи аналогичные три формы оксидов. Однако их проявление сдвинуто относительно точек железа в сторону более высоких температур.

Использование термогравиметрического анализа позволило установить значения критических точек, соответствующих фазовым превращениям в оксидных пленках, образованных на поверхности сплавов различного химического состава (табл. 1).

Множественность значений критических точек для каждого из исследованных составов сплавов (особенно при охлаждении) обусловлена присутствием в составе оксидных пленок, образующихся на их поверхности, разного количества оксидов различного химического состава.

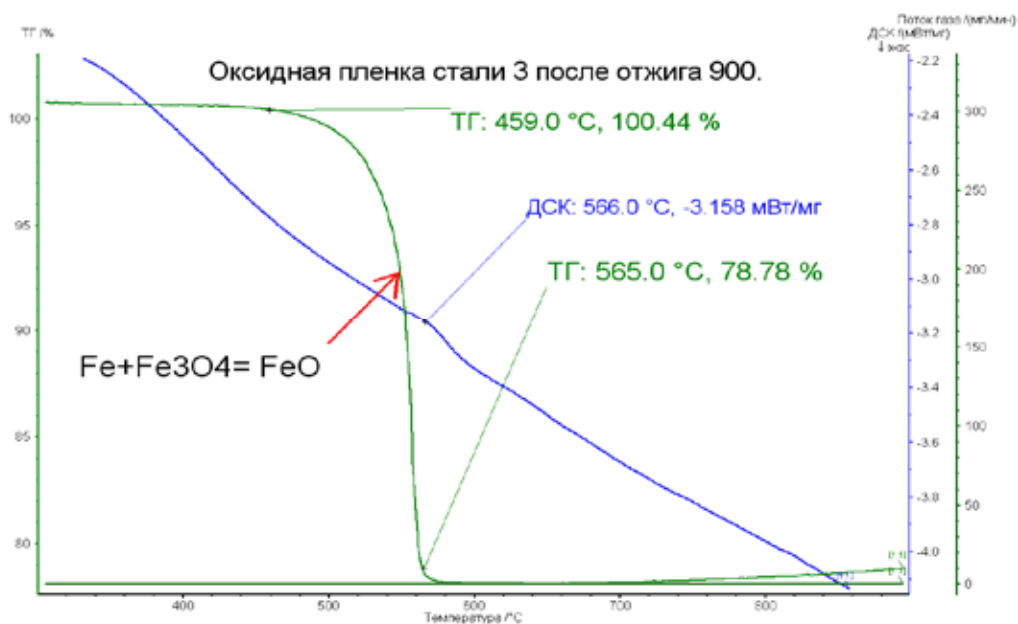


Рис. 3. Кривые ДСК (синяя линия) и ТГМА (зеленая) микрообразцов оксидов железа, отобранных от пленки (окалины), которая получена при высокотемпературном окислительном отжиге (950 °С) малоуглеродистой стали (Ст3)

Таблица 1. Значения температур критических точек превращений в оксидах сплавов системы Fe – Ni – Co

№ сплава	Химический состав сплава	Температура превращений в оксидных пленках, °С	
		При нагреве	При охлаждении
1	80Fe – 16Ni – 4Co	336	866,4
		842,1 – 852,9	857
		874,4 – 874,6	833,5
3	71Fe – 14Ni – 15Co	489	857,2
		881,3 – 882,6	848,3
			828,1
			447,6
6	60Fe – 20Ni – 20Co	-	847
			834
7	50Fe – 42Ni – 8Co	531 – 536	859,8
		845,5 – 847,5	840,1
9	50Fe – 24Ni – 26Co	770,2 – 774,2	810,1
11	33Fe – 33Ni – 34Co	301 – 347	-
		811 – 836	
13	10Fe – 10Ni – 80Co	828,9 – 830,9	821,3 – 822,2
15	55Fe – 28Ni – 15Co – 3Sn	815,1 – 841,7	-
16	44Fe – 46Ni – 10Co	845,7	-

Фазовый состав оксидов в сплавах

Изучение фазового состава оксидов, образующихся при термическом окислении, проведено на сплавах 16 составов системы Fe-Ni-Co, распределенных на концентрационном треугольнике системы. Для исследования выбраны сплавы от высокожелезистых до высококобальтовых, с различным содержанием никеля. Химический состав исследованных сплавов представлен в табл. 2.

В этой же таблице представлены режимы термического окисления выбранных для изучения сплавов.

Для реализации порошковой методики количественного рентгенофазового анализа образцы готовились путем предварительного получения опилок металлических образцов сплавов каждого химического состава с помощью мелкого напильника. Размер частиц от 50 до 200 мкм. Режимы термического окисления подбирались таким образом, чтобы при использовании максимальных температур и длительностей обработки внутри частиц сохранялось некоторое количество металлической основы. При этих условиях анализируемые оксиды могут моделировать составы оксидных слоев, формирующихся на поверхности изделий в виде пленок.

Для окисления опилки на керамической подставке помещались в печь с окислительной атмосферой, нагретой до температуры окисления. В первой серии экспериментов все сплавы окислялись при 650 °С с длительностью 180 мин., во второй – по разным температурно-временным схемам: от 650 до 870 °С с длительностью от 180 до 60 мин., в третьей – все сплавы по единой методике: 950 °С с длительностью 30 мин. Кроме того, сплавы № 12 и 13 окисляли при 1100 °С с длительностью выдержки 15 мин. После завершения выдержки образцы быстро охлаждались на воздухе путем извлечения подставки с оксидами из печи. Таким образом, обеспечивались условия, исключающие развитие фазовых превращений в оксидах, что позволяет судить о составах оксидов, непосредственно образующихся в результате окисления при заданных температурных режимах эксперимента. Полученные крупнопорошковые пробы не подвергались тщательному перетиранию (размолу), что позволило уменьшить долю вторичного рентгеновского излучения от металлической основы порошков и увеличить вклад отражений от оксидных пленок, образованных на поверхности частиц порошка.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Шимадзу. Дифрактограммы расшифровывали полуавтоматическим компьютерным методом с использованием известных банков эталонных дифрактограмм.

Систематические сведения о составе оксидных фаз, образующихся в результате окисления при указанных выше температурно-временных условиях в зависимости от химического состава сплавов, приведены на рис. 4-6. Все сведения о количестве индивидуальных оксидов в оксидных продуктах, полученные рентгенофазовым методом и представленные на рис. 4-10, выражены в массовых процентах.

Температурные режимы изменяют не только количественные соотношения между оксидами, соответствующими тому или иному химическому составу сплавов, но также в ряде случаев изменяют состав и кристаллографическую форму образующихся оксидов.

Сравнение сведений о составе оксидных фаз, образующихся в сплавах тройной системы Fe-Ni-Co, показывает, что формирование тройного оксида типа $NiFe_2O_4$ происходит преимущественно в области составов сплавов 8,9,10, где количество этого оксида превышает 80 %. При

Таблица 2. Температурные режимы окислительного нагрева опилок из сплавов системы Fe – Ni – Co для изучения фазового состава оксидов, образующихся при различных температурах и разном составе сплавов

№ сплава	Состав сплава	Температура и длительность термообработки образцов опилок в трех сериях эксперимента		
		1-я серия	2-я серия	3-я серия
1	80Fe – 16Ni – 4Co	650 °С, 180 мин.	710 °С, 120 мин.	950 °С, 30 мин.
2	76Fe – 15Ni – 9Co	650 °С, 180 мин.	710 °С, 120 мин.	950 °С, 30 мин.
3	71Fe – 14Ni – 15Co	650 °С, 180 мин.	650 °С, 180 мин.	950 °С, 30 мин.
4	60Fe – 33Ni – 7Co	650 °С, 180 мин.	800 °С, 90 мин.	950 °С, 30 мин.
5	60Fe – 27Ni – 13Co	650 °С, 180 мин.	750 °С, 90 мин.	950 °С, 30 мин.
6	60Fe – 20Ni – 20Co	650 °С, 180 мин.	650 °С, 180 мин.	950 °С, 30 мин.
7	50Fe – 42Ni – 8Co	650 °С, 180 мин.	800 °С, 90 мин.	950 °С, 30 мин.
8	50Fe – 33Ni – 17Co	650 °С, 180 мин.	800 °С, 90 мин.	950 °С, 30 мин.
9	50Fe – 24Ni – 26Co	650 °С, 180 мин.	750 °С, 90 мин.	950 °С, 30 мин.
10	40Fe – 40Ni – 20Co	650 °С, 180 мин.	870 °С, 60 мин.	950 °С, 30 мин.
11	33Fe – 33Ni – 34Co	650 °С, 180 мин.	870 °С, 60 мин.	950 °С, 30 мин.
12	20Fe – 20Ni – 60Co	650 °С, 180 мин.	870 °С, 60 мин.	950 °С, 30 мин.
13	10Fe – 10Ni – 80Co	650 °С, 180 мин.	870 °С, 60 мин.	950 °С, 30 мин.
14	61Fe – 31Ni – 6Co – 2Sn	650 °С, 180 мин.	800 °С, 90 мин.	950 °С, 30 мин.
15	55Fe – 28Ni – 15Co – 3Sn	650 °С, 180 мин.	750 °С, 90 мин.	950 °С, 30 мин.
16	44Fe – 46Ni – 10Co	650 °С, 180 мин.	800 °С, 90 мин.	950 °С, 30 мин.

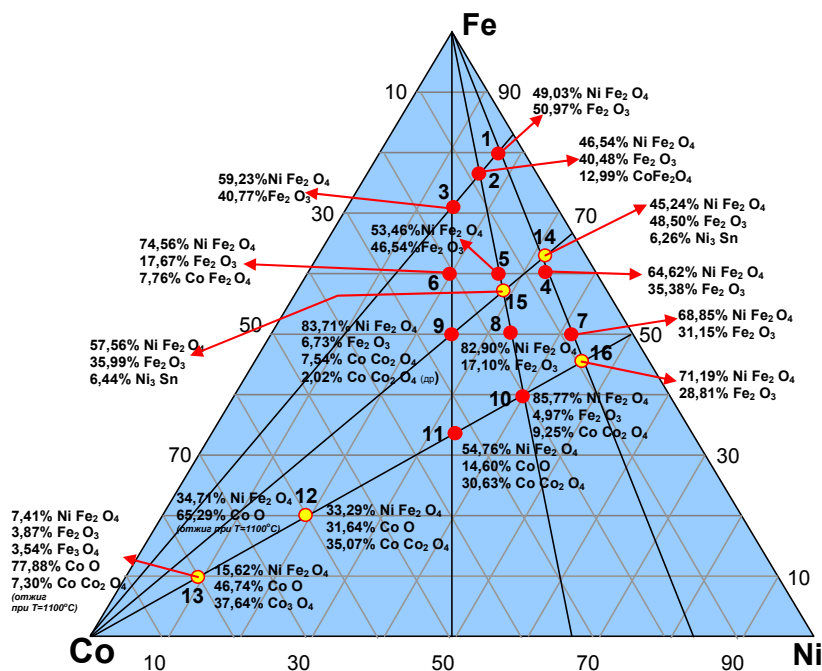


Рис. 4. Состав оксидных фаз, образующихся в результате окисления при 650 °С, 3 ч (первая серия экспериментов), в зависимости от химического состава сплавов. Для сплавов 12 и 13, кроме того, приведены сведения об оксидах после нагрева до 1100 °С, 10 мин.

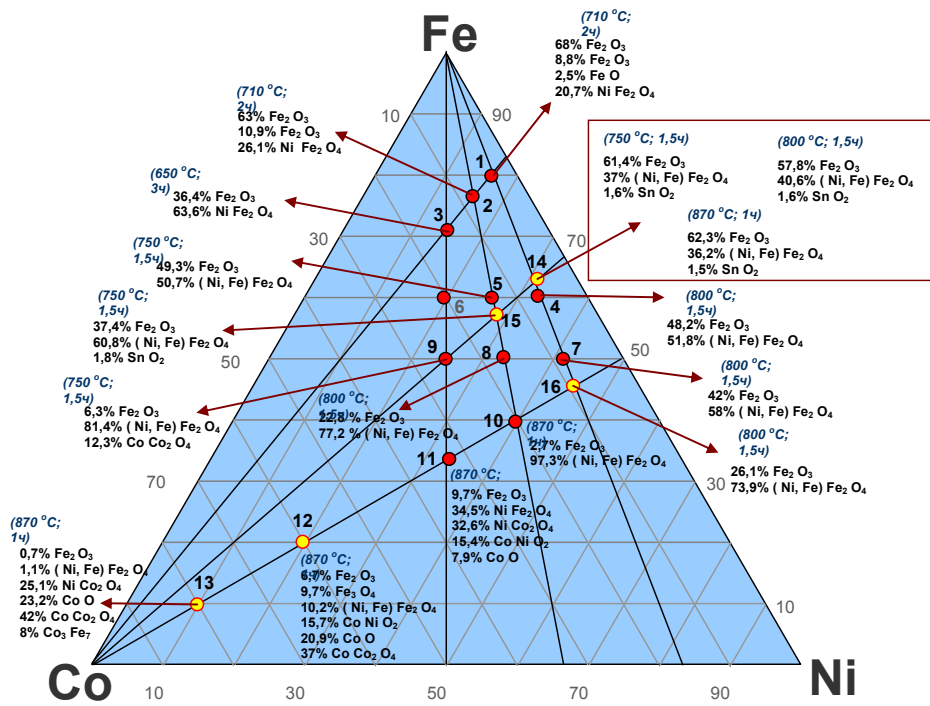


Рис. 5. Состав оксидных фаз, образующихся в результате окисления при температурах от 650 до 870 °С (вторая серия экспериментов) в зависимости от химического состава сплавов

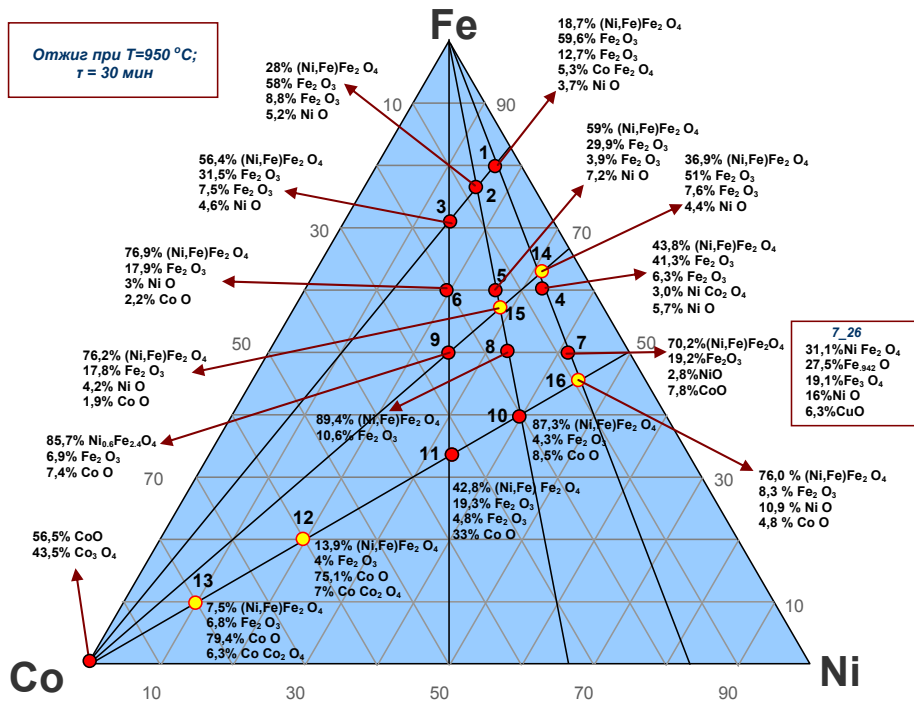


Рис. 6. Состав оксидных фаз (третья серия экспериментов), образующихся в результате окисления при температуре 950 °С 30 мин, в зависимости от химического состава сплавов

температуре окислительного отжига 870 °С в сплаве 10 количество такого оксида достигает 97,3 %.

При приближении к концентрационным углам диаграммы (при увеличении количества того или иного компонента в сплавах) нарастает количество индивидуальных оксидов на основе этих компонентов. Такими основными оксидами являются: для железа – Fe_2O_3 , для кобальта – CoO , для никеля – NiO . С повышением температуры окисления увеличивается количество таких индивидуальных оксидов вблизи соответствующих углов диаграммы. При температурах окислительного отжига ниже 870 °С ни в одном из исследованных сплавов не образуется оксид никеля (NiO). Этот оксид обнаруживается только после отжига 950 °С. Причем даже в самом высоконикелевом из исследованных сплавов (16-м) количество NiO составляет только 10,9 %.

Таким образом, в присутствии кобальта в системе основными оксидными фазами становятся тройные оксиды типа NiFe_2O_4 с различным соотношением между железом и никелем ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$). Такие оксиды присутствуют во всех исследуемых сплавах, окисленных при всех изученных температурных режимах, количество которых уменьшается по мере отклонения от составов, отвечающих сплавам 8, 9ф и 10 во всех направлениях изменения концентраций на концентрационном треугольнике.

В порядке возрастания способности сплавов к формированию оксидов типа NiFe_2O_4 сплавы можно выстроить в ряд: 1-2-14-3-4-15-5-6-7-16-8-9-10. Дальнейшее продолжение этого ряда: 10-11-12-13, определяет уменьшение количества оксида NiFe_2O_4 и рост количества оксида кобальта CoO (рис. 7, 10).

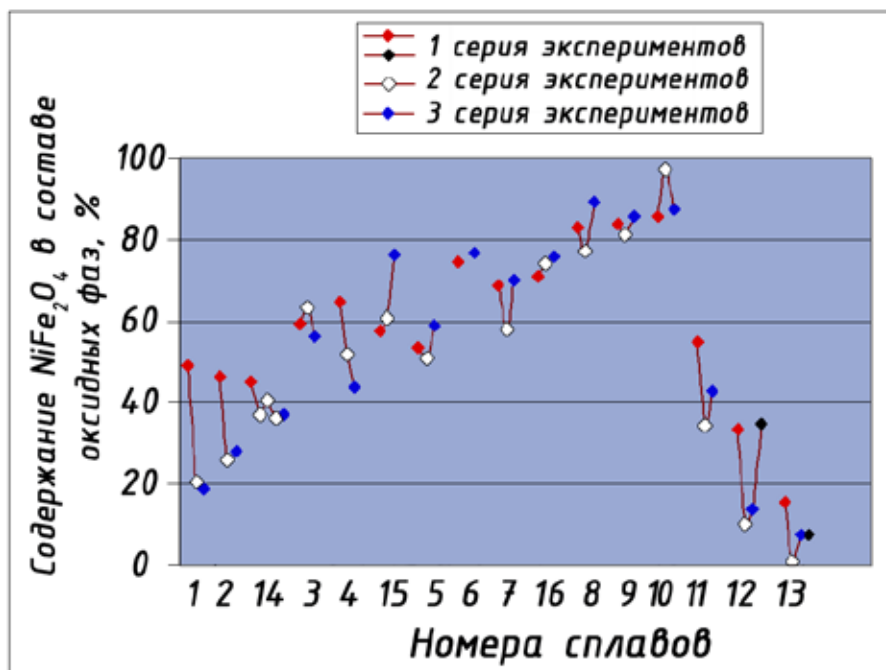


Рис. 7. Изменение процентного содержания оксида NiFe_2O_4 в составе оксидных фаз в ряду сплавов 1 – 16 согласно табл. 2. Несколько точек для каждого сплава, последовательно для каждого сплава слева направо – образцы серий 1 – 3

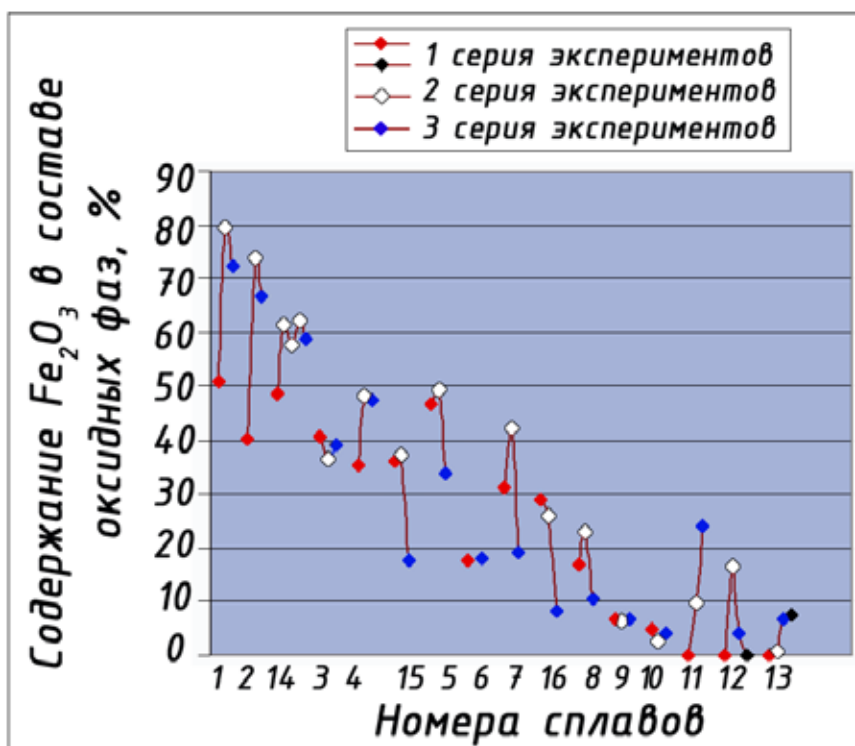


Рис. 8. Изменение процентного содержания оксида Fe₂O₃ в составе оксидных фаз в ряду сплавов 1 – 16 согласно табл. 2

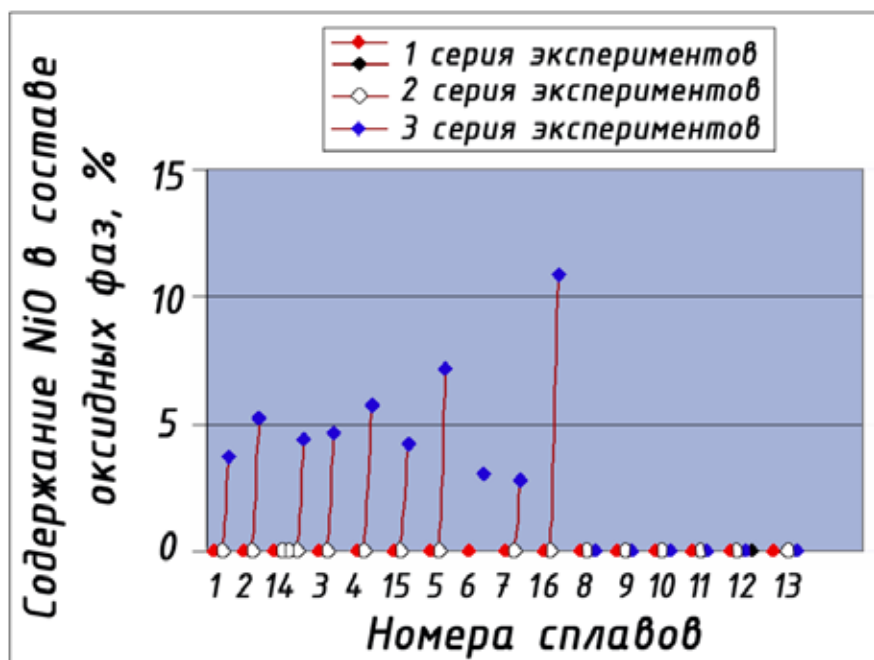


Рис. 9. Изменение процентного содержания оксида NiO в составе оксидных фаз в ряду сплавов 1 – 16 согласно табл. 2

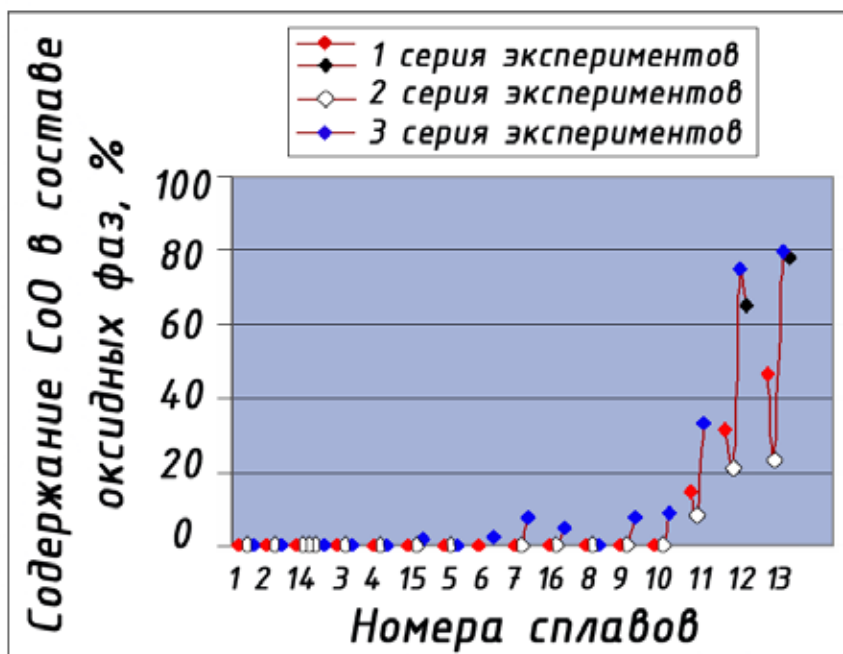


Рис. 10. Изменение процентного содержания оксида CoO в составе оксидных фаз в ряду сплавов 1 – 16 согласно табл. 2

С повышением температуры окислительного отжига выше 650 °С существенно возрастает в составе оксидных фаз количество оксида на основе железа, преимущественно гематита. Причем его содержание становится заметным даже в высококобальтовых сплавах (11, 12, 13) после окисления при температурах 870 и 950 °С (рис. 8).

В присутствии кобальта в сплавах существенно снижается содержание образующегося оксида никеля NiO (рис.9) или вообще исключается его образование при относительно невысоких температурах (до 870 °С) окислительной обработки.

В высококобальтовых сплавах с увеличением содержания кобальта резко возрастает доля оксида кобальта CoO, особенно после высокотемпературной окислительной обработки при 950 – 1100 °С (рис. 10).

Выводы

Установлены закономерности влияния химического состава сплавов на изменение фазового и химического составов оксидов, образующихся при термическом методе окисления поверхности сплавов системы Fe – Ni – Co. Экспериментально определены значения критических точек фазовых превращений в оксидах, которые несколько отличаются при нагреве и охлаждении. Установлены области сплавов, на поверхности которых возможно получение оксида $NiFe_2O_4$ в количестве более 80 – 85 %; показано, что в сплаве 40Fe – 40Ni – 20Co при температуре окислительной обработки 870 °С достигается 97,5 % этого оксида; образование оксида кобальта CoO в количестве до 75 – 80 % достигается в высококобальтовых сплавах в случае использования высокотемпературного окисления при температурах 950 – 1100 °С; при более низких температурах образуются различные кристаллографические формы оксида типа Co_3O_4 .

Список литературы

1. Vittorio de Nora, Thinh Nguen. Inert anode: Challenges From fundamental research to Industrial application / Light Metals 2009, Edited by: Geoff Bearne, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2009. – p. 417 – 421.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. Т. 2 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
3. Окисление металлов: справочник / под ред. Бенара. М.: Metallurgia, 1964. 448 с.
4. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М.: Metallurgia, 1974.

Features of the Oxidation of Three-components Alloys on the Basis of the Iron-nickel-cobalt System

Vitaly S. Biront^a, Tatyana N. Drozdova^a, Ivan V. Blohin^a,
Elena N. Lyndina^a, Igor S. Yakimov^a, Svetlana V. Ponomareva^a,
Alexander O. Gusev^b and Dmitry A. Simakov^b

^a Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia
^b Engineering & Technology Center,
“RUS-Engineering” LLC Krasnoyarsk Office,
37 Pogranichnikov st., Krasnoyarsk, 660111 Russia

The article deals with characteristics of oxidation of three-component alloy of the Fe – Ni – Co system. We demonstrate that the oxides composition is determined by the chemical composition of alloys primarily. To a lesser extent, oxides composition depends on the temperature-time profiles of oxidative treatment. Identified alloys composition and of oxidation Technology its, to obtain in the composition of oxides 97.5% oxide type NiFe₂O₄. It has been shown that the presence of cobalt in the alloys, within the investigated area of the alloy, decreases the likelihood of forming of nickel oxide NiO. This nickel in the alloys composed mainly spent on formation with iron oxide and cobalt-type NiFe₂O₄, NiCo₂O₄ and some others.

Key words: The iron-nickel-cobalt system, oxides, oxidation annealing, phase transitions, the conditions of oxidation.
