

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК [669.255+669.018.296+669.017.113.2+669.017.13+669.018.822+669.268.6]

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ
КОБАЛЬТ-РЕНИЕВЫХ СПЛАВОВ ХРОМОМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ****Иван Игоревич Федораев¹, Леонид Ильич Бахратов², Наталья Евгеньевна Дмитриева¹**¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия² Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Москва,
Россия**Автор, ответственный за переписку:** Иван Игоревич Федораев,
ioann.romei@yandex.ru

Аннотация. Разработка новых жаростойких сплавов на основе кобальта для авиакосмической промышленности позволяет выйти за пределы температурных возможностей никелевых суперсплавов, однако кобальтовые сплавы менее устойчивы к высокотемпературному окислению, а легирование кобальтовых сплавов алюминием или хромом способно приводить к образованию хрупких топологически плотноупакованных фаз. В качестве решения этой проблемы предложено поверхностное легирование хромом кобальтовых сплавов, осуществляемое взаимодействием их предварительно окисленной поверхности с хромом из газовой фазы.

Ключевые слова: кобальт-рениевые сплавы, высокотемпературное окисление, сканирующая электронная микроскопия, локальный рентгеноспектральный анализ, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2025-66-1-60-66

Финансирование. Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет (номер ЦИТИС: АААА-А21-121011590083-9).

Для цитирования: Федораев И.И., Бахратов Л.И., Дмитриева Н.Е. Восстановление окисленной поверхности кобальт-рениевых сплавов хромом из газовой фазы // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2025. Т. 66. № 1. С. 60–66.

ORIGINAL ARTICLE

**REDUCTION OF THE OXIDIZED SURFACE OF COBALT-RHENIUM
ALLOYS WITH CHROMIUM FROM THE GAS PHASE****Ivan I. Fedorayev¹, Leonid I. Bakhratov², Natalia E. Dmitrieva¹**¹ Moscow State University, Department of Chemistry, Division of General Chemistry,
Moscow, Russia² Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies Moscow, Russia**Corresponding author:** Ivan I. Fedorayev, ioann.romei@yandex.ru

Abstract. The development of new cobalt-based heat-resistant alloys for aerospace industry allows to go beyond the temperature capabilities of nickel superalloys, however, cobalt alloys are less resistant to high-temperature oxidation, and alloying cobalt alloys with aluminum or chromium can lead to the formation of brittle topologically dense

phases. As a solution to this problem, surface alloying with chromium of cobalt alloys is proposed, carried out by interaction of their pre-oxidized surface with chromium from gas phase.

Keywords: cobalt-rhenium alloys, high-temperature oxidation, scanning electron microscopy, local X-ray spectral analysis, X-ray phase analysis

Financial Support. The study was carried out within the framework of budget financing of Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry № AAAA-A21-121011590083-9.

For citation: Fedorayev I.I., Bakhratov L.I., Dmitrieva N.E. Reduction of the oxidized surface of cobalt-rhenium alloys with chromium from the gas phase // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2025. T. 66. № 1. S. 60–66.

В последнее время наблюдается рост интереса к сплавам на основе кобальта как возможной основе новых жаропрочных и жаростойких материалов для авиакосмической промышленности [1–6]. Их использование позволит повысить рабочую температуру конструкционных материалов выше пределов температурных возможностей никелевых суперсплавов благодаря более высокой температуре плавления кобальта [7]. Однако кобальтовые сплавы менее устойчивы к высокотемпературному окислению. Особенно интенсивно такое окисление протекает в сплавах на основе кобальта, содержащих рений [8]. В свою очередь, без рения обойтись нельзя, так как он значительно повышает прочность сплавов как по механизму твердорастворного упрочнения, так и в силу препятствия росту и агрегации дисперсных частиц упрочняющих фаз при дисперсионном упрочнении [9]. В работе [8] было установлено, что добавление в кобальт-ниобий-рениевые и кобальт-танталовые сплавы около 25 ат.% хрома при окислении на воздухе приводит к образованию сплошного защитного слоя оксида хрома(III), препятствующего дальнейшему окислению поверхности. Однако, как было показано в работе [10], добавление таких количеств хрома приводит к значительному снижению растворимости ниобия в ГЦК-кобальте, что препятствует возможности дисперсионного упрочнения таких сплавов. Поэтому вариант поверхностного легирования хромом кобальт-ниобий-рениевых и кобальт-тантал-рениевых сплавов рассматривается как более перспективный.

Цель настоящей работы – изучение взаимодействия хрома в газовой фазе с поверхностью окисленных кобальт-ниобий-рениевых и кобальт-тантал-рениевых сплавов.

Окисление кобальт-рениевых сплавов

Сплавы на основе кобальта, обладающие высокой жаростойкостью и жаропрочностью, рас-

сматриваются как возможные материалы для производства турбин авиационных и ракетных двигателей [1]. Также для повышения прочности в сплавы на основе кобальта добавляют ниобий и тантал. Как известно из литературных данных [8, 11, 12], при окислении кобальт-ниобий-рениевых и кобальт-тантал-рениевых сплавов окисленная зона содержит три слоя: 1) наружный слой – чистый кобальт; 2) промежуточный слой – оксид кобальта с дисперсными частицами тройных соединений $Ta_2Co_4O_9$ или $Nb_2Co_4O_9$ (структурный тип $Nb_2Mn_4O_9$); 3) внутренний слой состоящий из частиц чистого рения, который образуется при распаде его газообразных оксидов [12] по реакции:



В работе [8] показано, что добавление хрома свыше 23 ат.% может защитить поверхность от окисления за счет образования сплошного слоя оксида хрома(III). Однако добавление более 12 ат.% хрома в матрицу сплава приводит к резкому снижению его прочностных характеристик [10] из-за снижения растворимости в кобальте ниобия и тантала [13, 14]. При этом совместная растворимость хрома и рения в кобальте достаточно высока [15].

Возможным решением этой проблемы является поверхностное легирование кобальтовых сплавов хромом, который обладает аномально высокой упругостью пара [16], что позволяет проводить насыщение поверхности металлов хромом из газовой фазы. Во избежание образования хрупких топологически плотноупакованных фаз представляется рациональным восстановление окисленной зоны кобальтовых сплавов с последующим насыщением хромом.

Методика эксперимента

Выбор состава сплавов основан на литературных данных о строении изотермических

сечений диаграмм фазовых равновесий трехкомпонентных систем Co–Nb–Re и Co–Ta–Re при 1375 и 1200 К [17, 18] и данных по дисперсионному твердению кобальт-ниобий-ренийевых и кобальт-тантал-ренийевых сплавов [19]. Выбор температуры гомогенизирующего отжига обусловлен температурным режимом, используемым при получении никель-кобальтовых суперсплавов [20]. В качестве исходных материалов для приготовления образцов сплавов использовали кобальт электролитической чистотой не менее 99,99 мас.%; рений чистотой не менее 99,95 мас.%, ниобий и тантал чистотой не менее 99,98 мас.%; хром чистотой не менее 99,99 мас.%

Сплавы готовили в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона с четырехкратным переплавом. Гомогенизирующий отжиг сплавов, помещенных в вакуумированные кварцевые ампулы, проводили в трубчатой печи электросопротивления при 1375 К и при давлении в ампулах не более 5×10^{-2} Па в течение 100 ч. Для исследования полученных образцов методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) их помещали в металлические обоймы, заливали сплавом Вуда, затем шлифовали на шлифовальном оборудовании МЕСАРОЛ, полировали на алмазных пастах и отмывали в этиловом спирте. Для изучения устойчивости синтезированных кобальтовых сплавов к высокотемпературному окислению на воздухе образцы окисляли в алундовых лодочках в печах сопротивления при 1200 К в течение 24 ч, затем стачивали поверхность, перпендикулярную окисленной зоне, на 2 мм. Далее сплавы восстанавливали, помещая в вакуумированные

кварцевые ампулы и отжигая с кусочками хрома при 1375 К в течение 1, 24 и 48 ч. Восстановленные сплавы подвергали повторному окислению при 1200 К в течение 24 ч. Окисленные и восстановленные образцы охлаждали на воздухе.

Микроструктуру синтезированных и гомогенизированных при 1375 К образцов, а также окисленные зоны сплавов исследовали методом СЭМ на приборе LEO EVO 50 XVP (Carl Zeiss, Германия). Изображение получали с помощью детектора обратно рассеянных электронов (QBSD). Количественный состав сплавов и концентрацию элементов в слоях окисленной зоны исследовали методом ЛРСА с использованием энергодисперсионного анализатора Inca Energy 450 (Oxford Instruments), ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения INCA методом ХРР, учитывающим поправки на атомный номер и эффект поглощения.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом порошка на дифрактометре «ДРОН-4» с использованием CuK_α -излучения (графитовый монохроматор, интервал углов 2θ 10–90 град., шаг 0,05, время экспозиции 10 с на точку). Окисленную зону отделяли и растирали в агатовой ступке до состояния мелкодисперсного порошка. Для идентификации фаз и расчета параметров решетки использовали программное обеспечение FullProf [21].

Результаты исследования и их обсуждение

В ходе настоящей работы были синтезированы и гомогенизированы при 1375 К сплавы следующих составов (ат.%): Co87,0Nb5,1Re7,9 и

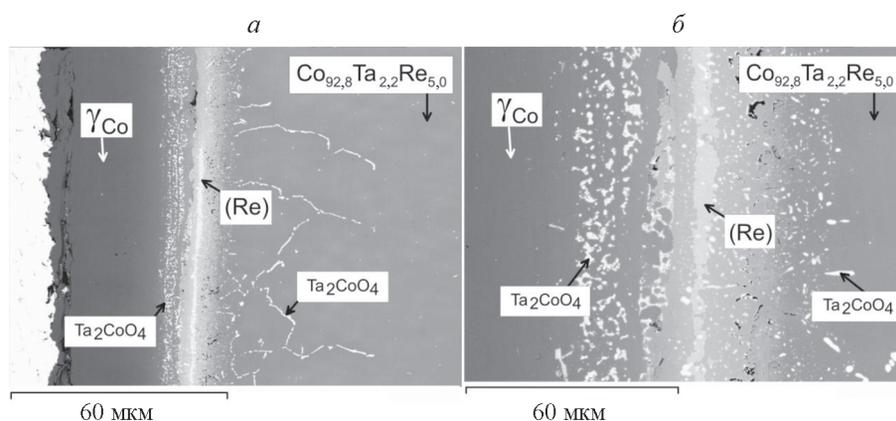


Рис. 1. Восстановленная в течение 1 ч хромом из газовой фазы окисленная зона сплава состава Co92,8Ta2,2Re5,0: а – увеличение 3000, б – увеличение 10000

Co_{92,8}Ta_{2,2}Re_{5,0}, которые при 1375 К относятся к области гомогенности твердого раствора на основе ГЦК-кобальта.

После 1 ч нахождения под вакуумом с кусочками хрома окисленные образцы полностью восстанавливались. На месте окисленной зоны наблюдались следующие слои: 1) наружный – чистый кобальт, 2) промежуточный – чистый кобальт с частицами тройного оксида Ta₂CoO₄, 3) внутренний, содержащий ГПУ-твердый раствор кобальта-рения с содержанием рения до 70% (рис. 1). Из-за различий в содержании кобальта разные участки твердого раствора на основе рения имеют разную яркость. Слой чистого кобальта образуется при восстановлении внешнего слоя окисленной зоны состава CoO, этим объясняется отсутствие в нем других компонентов сплава.

После 24 ч восстановления на поверхности каждого сплава концентрация хрома составила 12 ат.%. При этом образовался слой, содержащий

фазу Лавеса λ (структурный тип MgCu₂) состава Co_{68,4}Cr_{2,5}Nb_{25,3}Re_{3,8}, а слой рения сохранился в нетронутом виде. Наблюдалось также образование Ta₂O₅ и Nb₂O₅ (рис. 2), обладающих низкой энергией Гиббса ((-1764,1) и (-1947,7) кДж/моль соответственно [22]). Следует отметить, что образцы, являющиеся однофазными при температуре окисления и восстановления, в ходе медленного остывания на воздухе становятся двухфазными, что обусловлено крайне низкой растворимостью ниобия и тантала в кобальте при температуре ниже 700 °С [17, 18]. В этом случае начинается распад исходного твердого раствора, тогда как при быстром закаливании сплавов в воде их центральные, неокисленные области остаются однофазными. Однако при быстром закаливании происходит растрескивание и отслоение как окисленной зоны, так и поверхностного слоя после восстановления. Повторное окисление проводили при 1200 К в течение 24 ч.

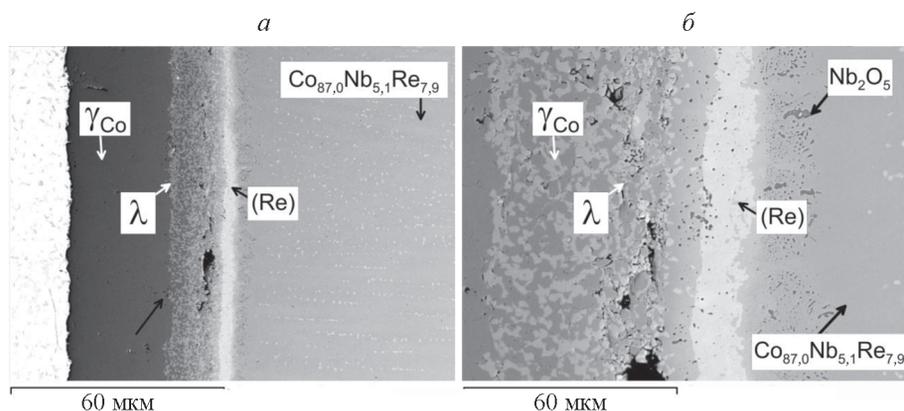


Рис. 2. Восстановленная в течение 24 ч при 1375 К хромом из газовой фазы окисленная зона сплава состава Co_{87,0}Nb_{5,1}Re_{7,9}: а – увеличение 3000, б – увеличение 10000

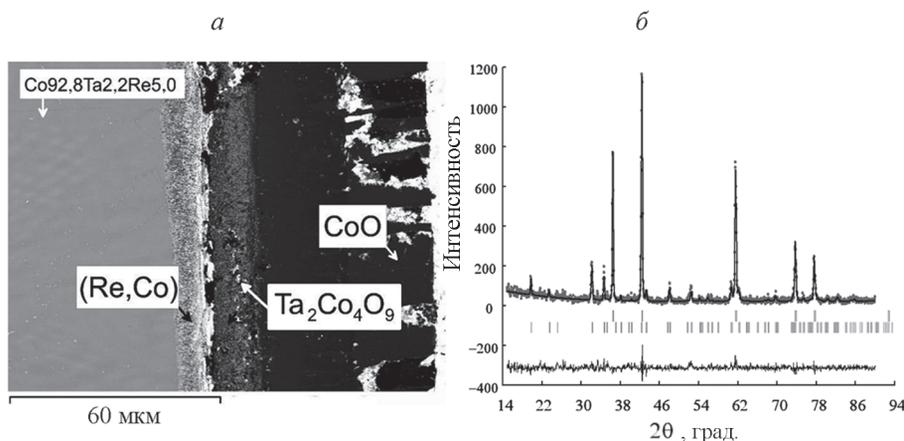


Рис. 3. Микроструктура (а) и дифрактограмма (б) повторно окисленной зоны сплава Co_{92,8}Ta_{2,2}Re_{5,0}

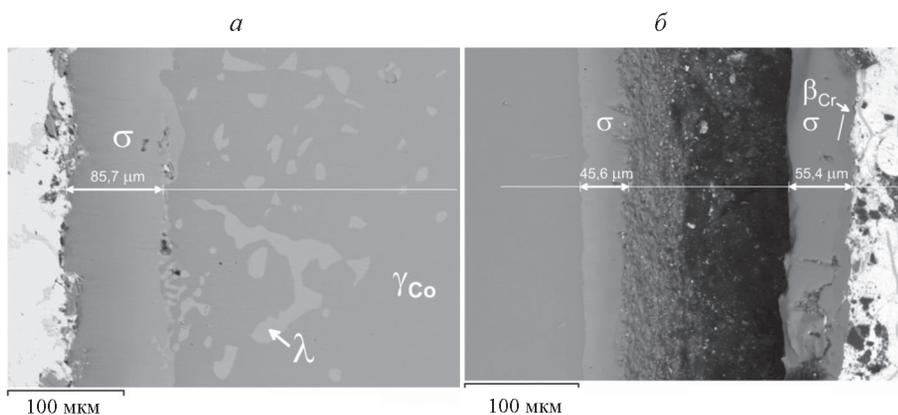


Рис. 4. Поверхность сплава Co87,0Nb5,1Re7,9 после восстановления и насыщения хромом в течение 48 ч (а); участок сплава Co87,0Nb5,1Re7,9 после восстановления в случае предварительно снятого наружного слоя окисленной зоны (б)

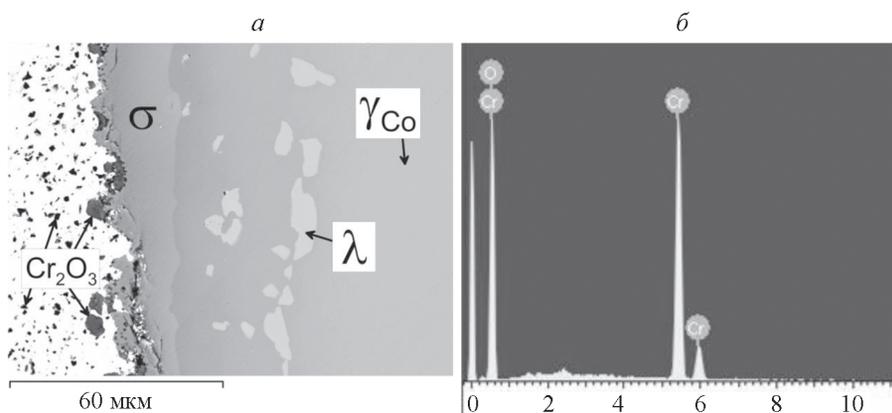


Рис. 5. Окисление восстановленной и насыщенной хромом поверхности сплава состава Co87,0Nb5,1Re7,9

Наблюдалось образование тех же трех слоев, что и в случае первого окисления (рис. 3, а). На дифрактограммах (рис. 3, б) показаны пики, соответствующие оксиду кобальта (структурный тип NaCl) и тройных оксидов Ta₂Co₄O₉, или Nb₂Co₄O₉.

Таким образом, восстановление внешнего слоя приводит сначала к образованию чистого кобальта (через 1 ч), а при более длительных отжигах (24 и 48 ч) образуется твердый раствор хрома в кобальте. Необходимую для получения сплошного защитного слоя Cr₂O₃ концентрацию хрома на поверхности удалось достигнуть при совместном с хромом отжиге при 1375 К окисленных кобальтовых сплавов в течение 48 ч (рис. 4, а). В этом случае на поверхности сплава наблюдалось образование сплошного слоя σ-фазы, где концентрация хрома повышалась от 33,7 на границе с γCo-твердым раствором до

65,5 ат.% на поверхности, что соответствует фазовым равновесиям в трехкомпонентной системе Co–Cr–Re при 1375 К [23]. Несмотря на то, что σ-фаза является хрупкой, такая высокая концентрация хрома в ней позволяет обеспечить защиту поверхности в течение длительного времени, пока кислород не достигнет наружного слоя γCo-фазы, где содержание хрома составляет ~32 ат.%, что достаточно для образования сплошного слоя оксида хрома(III). Участки поверхности сплава, где наружный слой окисленной зоны состава CoO в ходе подготовки к анализу был отделен, восстанавливались до σ-фазы и твердого раствора на основе хрома с содержанием основного компонента ~82 ат.%, располагающегося на поверхности. На рис. 4, б представлена микроструктура такого участка сплава состава Co87,0Nb5,1Re7,9 после восстановления. Скол вдоль σ-фазы произошел по причине ее высокой

хрупкости. Характер химических процессов, происходящих при окислении, восстановлении и насыщении хромом поверхности кобальтового сплава, оказался идентичным при замене ниобия на тантал. После 48 ч отжига с хромом слой рения полностью исчезает благодаря интенсивному росту σ -фазы, растворимость рения в которой может достигать ~60 ат.% [23].

Повторное окисление после восстановления и насыщения хромом в течение 48 часов привело к образованию на наружной поверхности сплава слоя Cr_2O_3 (рис. 4, а), что подтверждается методом ЛРСА (рис. 5, б). На представленной микроструктуре образца слой оксида хрома(III) оказался разрушенным на отдельные фрагменты при проведении пробоподготовки, в частности при полировке обоймы. Таким образом, нам удалось достигнуть такой концентрации хрома на поверхности кобальт-ниобий-рениевого и кобальт-тантал-рениевого сплава, которая позволяет обеспечить сплавам устойчивость к высокотемпературному окислению на воздухе в диапазоне температур до 1200 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rösler J., Mukherji D., Baranski T. // *Advanced Engineering Materials*. 2007. Vol. 9. N 10. P. 876.
2. Suzuki A., Pollock T.M. // *Acta Materialia*. 2008. Vol. 56. N 6. P. 1288.
3. Makineni S.K., Samanta A., Rojhirunsakool T., Alam T., Nithin B., Singh A.K., Banerjee R., Chattopadhyay K. // *Acta Mater*. 2015. Vol. 97. P. 29.
4. Zenk C.H., Povstugar I., Li R., Rinaldi F., Neumeier S., Raabe D., Göken M. // *Acta Materialia*. 2017. T. 135. C. 244.
5. Cao B., Zhao Y., Yang T., Liu C.T. // *Advanced Engineering Materials*. 2021. Vol. 23. N 10. P. 2100453.
6. Cao B.X., Xu W.W., Yu C.Y., Wu S.W., Kong H.J., Ding Z.Y., Zhangab T.L., Luana J.H., Xiaoe B., Jiaog Z.B., Liuh Y., Yangab T., Liu C.T. // *Acta Materialia*. 2022. Vol. 229. P. 117763.
7. Fedorayev I.I. et al. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2024. Vol. 121. P. 106630.
8. Федораев И.И., Гусев Д.И., Керимов Э.Ю., Слюсаренко Е.М. / Сб. Химия твердого тела и функциональные материалы, 2022 и XIV симпозиум «Термодинамика и материаловедение». Мат-лы XII Всерос. конф. Екатеринбург, 2022. С. 362.
9. Li L., Wang C., Chen Y., Yang S., Yang M., Zhang J., Lu Y., Han J., Liu X. // *Intermetallics*. 2019. Vol. 115. P. 106612.
10. Федораев И.И., Керимов Э.Ю., Слюсаренко Е.М. / Сб. Химия твердого тела и функциональные материалы, 2022 и XIV симпозиум «Термодинамика и материаловедение». Мат-лы XII Всерос. конф. Екатеринбург, 2022. С. 365.
11. Irving G.N. // *Corrosion Science*. 1975. Vol. 15. N. 5. P. 337.
12. Gorr B., Wang L., Burk S., Azim M., Majumdar S., Christ H.-J., Mukherji D., Rösler J., Schliephake D., Heilmaier M. // *Intermetallics*. 2014. Vol. 48. P. 34.
13. Zhang X., Yang S., Zhao C., Lu Y., Liu X., Wang C. // *J. Phase Equilibria and Diffusion*. 2013. Vol. 34. N 4. P. 313.
14. Villars P., Prince A., Okamoto H. *American society for metals*. 1995. P. 10.
15. Туганбаев М.Л., Соколовская Е.М., Казакова Е.Ф. // *Изв. Академии наук СССР*. 1988. № 1. С. 208.
16. Емлин Б.И., Гасик М.И. *Справочник по электрохимическим процессам*. М., 1978. 288 с.
17. Fedorayev I.I., Kerimov E.Yu., Sulyanov S.N., Leonov A.V., Slyusarenko E.M. // *J. Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 814. P. 1.
18. Fedorayev I.I., Kerimov E.Yu., Sulyanov S.N., Leonov A.V., Slyusarenko E.M. // *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2019. Vol. 65. P. 244.
19. Федораев И.И., Керимов Э.Ю., Слюсаренко Е.М. / Сб. Химия твердого тела и функциональные материалы, 2022 и XIV симпозиум «Термодинамика и материаловедение». Мат-лы XII Всерос. конф. Екатеринбург, 2022. С. 359.
20. Reed R.C. *The superalloys: fundamentals and applications*. Cambridge, 2008.

Выводы

1. Установлено, что полное восстановление кобальта из оксида кобальта(II) парами хрома происходит уже через 1 ч совместного отжига при 1375 К окисленных сплавов и пластинок хрома.
2. Показано, что через 24 ч восстановления и насыщения хромом при 1375 К окисленных кобальтовых сплавов концентрация хрома на их поверхности достигает ~12 ат.%.
3. При восстановлении хромом из газовой фазы окисленной поверхности кобальтовых сплавов, легированных рением, под слоем кобальта образуется сплошной слой твердого раствора на основе рения.
4. Восстановление и насыщение хромом окисленной поверхности сплавов кобальта с ниобием, танталом и рением способствует образованию дисперсных частиц устойчивых оксидов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , располагающихся под слоем рения.
5. По истечении 48 ч восстановления и насыщения хромом окисленной зоны сплавов наблюдается образование сплошного слоя σ -фазы, а концентрация хрома на поверхности сплава достигает 65,5 ат.%.

21. Rodriguez-Carvajal J. //satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr. Toulouse, 1990. Vol. 127.
22. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Изд.2, перер. и доп. // СПб., 1991.
23. Туганбаев М.Л., Соколовская Е.М., Казакова Е.Ф. // Изв. Академии наук СССР. 1988. № 1. P. 208.

Информация об авторах

Иван Игоревич Федораев – науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (ioann.gomei@yandex.ru);

Леонид Ильич Бахратов – студент Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Москва, Россия, (l_bakhratov@mail.ru);

Наталья Евгеньевна Дмитриева – ст. препод. кафедры общей химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (nnn19@yandex.ru).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 07.06.2023;
одобрена после рецензирования 16.03.2024;
принята к публикации 25.03.2024.