

## Потрійна евтектика в сплавах кобальту з алюмінієм і вольфрамом

Г.П. Дмитрієва, кандидат технічних наук

В.І. Василенко, кандидат технічних наук

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ

*Досліджено структуру та властивості потрійної евтектики, яка утворюється в результаті рідкофазної реакції кристалізації  $L \leftrightarrow Co + CoAl + Co_7W_6$  при  $1380\text{ }^\circ\text{C}$  в сплавах на основі кобальту в системі  $Co - CoAl - W$  при швидкості охолодження в інтервалі кристалізації близько  $50\text{ K/s}$ . Провідними в структуроутворенні потрійної евтектики виступають обидві інтерметалідні фази, за морфологічними ознаками евтектика належить до аномальних. Для литих сплавів з евтектичною структурою визначені твердість, міцність та жаростійкість при температурі  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .*

Сплави з евтектичною структурою є основою великого класу ливарних матеріалів, що застосовуються у промисловості. Прикладом можуть бути чавуни, сілуміни, нікелеві та кобальтові евтектичні з карбідами сплави та ін [1]. Перевага евтектичних сплавів полягає у високій термічній стабільності евтектичних структур, що утворюються при кристалізації, і можливості використовувати їх без додаткової термообробки.

Тому кожна нова евтектика, винайдена при дослідженні фазових рівноваг та побудові діаграм плавкості сплавів багатокомпонентних металічних систем може виявитися перспективною для подальшого її застосування в металургії. При побудові діаграми плавкості системи  $Al - Co - W$  у частині  $Co - CoAl - W$  було виявлено таку, досі невідому нонваріантну евтектичну реакцію кристалізації  $L \rightarrow Co + CoAl + Co_7W_6$  при  $1380\text{ }^\circ\text{C}$ .

Мета роботи – встановлення фазового складу та характеру структуроутворення потрійної евтектики в сплавах на основі кобальту з алюмінієм і вольфрамом та визначення властивостей евтектичних сплавів, які отримані з кобальту марки КО (99,98 %), алюмінію марки А99,99 та вольфраму промислової чистоти методом електродугової плавки зі швидкістю охолодження в інтервалі кристалізації  $\approx 50\text{ K/s}$ . Сплави отримані в середовищі чистого аргону, гетерованого  $Ti/Zr$ . Дослідження проведено на литих та відпалених зразках методами мікроструктурного (МСА), диференційного термічного (ДТА), локального рентгеноспектрального (ЛРСА), фазового рентгенівського (ФРА) аналізів.

Дані ДТА отримані по термічним кривим нагріву зі швидкістю  $60\text{ K/hv}$  відпалених при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  зразків. Глибоке травлення поверхні зразків для МСА зроблено в суміші  $H_2O + HF + HNO_3$  (з підігрівом) протягом більш, ніж 30 хвилин. Дані ФРА отримані з використанням  $Fe\text{ K}_\alpha$  випромінювання. Дані ЛРСА отримані на приладі Superprobe 733 (JEOL LTD, Tokio, Japan).

Встановлено, що поверхня ліквідусу системи  $Al - Co - W$  в частині  $Co - CoAl - W$  (рис. 1) складається з чотирьох полів первинної кристалізації фаз (твердих розчинів на основі кобальту, вольфраму, сполуки  $CoAl$  та сполуки  $Co_7W_6$ ), межі

## Фазові перетворення

яких визначені за даними металографічного аналізу литих зразків. Означені фази є рівноважними для системи при температурах, вищих за 900 °С [2, 3]. Діаграма плавкості системи [4] характеризується утворенням потрійної евтектики за нонваріантною реакцією  $L \rightarrow Co + CoAl + Co_7W_6$ , якій передують три моноваріантні реакції кристалізації:  $L \rightarrow Co + CoAl$ ,  $L \rightarrow Co + Co_7W_6$  та  $L + W \rightarrow CoAl + Co_7W_6$ . Лінія першої з цих реакцій пролягає між полями первинної кристалізації твердого розчину на базі кобальту та сполуки CoAl і температура її змінюється від 1410 до 1380 °С. Лінія другої пролягає між полями первинної кристалізації твердого розчину на базі кобальту та сполуки  $Co_7W_6$  і температура її знижується з 1470 до 1380 °С. Лінія третьої розділяє поля первинної кристалізації сполук  $Co_7W_6$  та CoAl, а її температура змінюється від 1490 до 1380 °С. Потрійна евтектика утворюється при 1380 °С і склад її за даними ЛРСА відповідає 16,8 ат. % Al – 68,4 ат. % Co – 14,8 ат. % W.

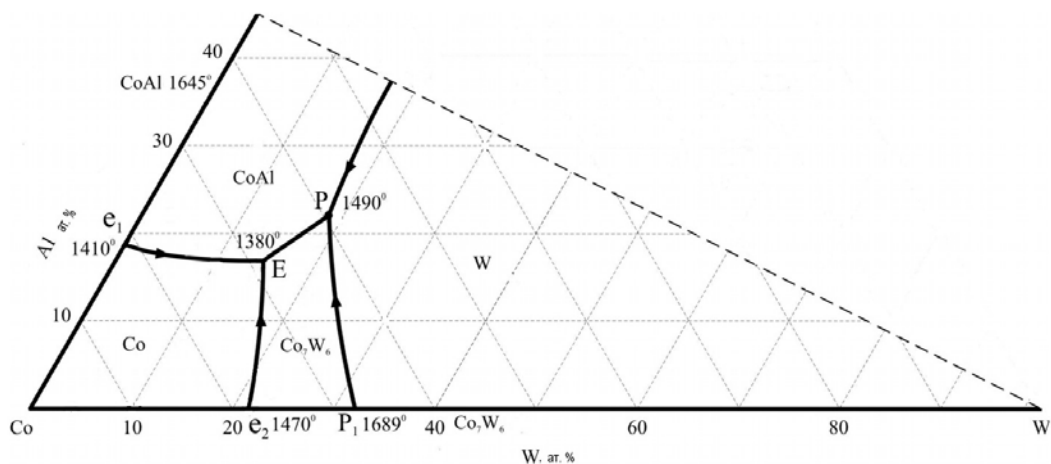


Рис. 1. Проекція поверхні ліквідусу системи Co – CoAl – W.

Хімічний склад фаз, що утворюють потрійну евтектику, визначено методом ЛРСА на литих зразках. Фаза на базі кобальту містить 13,5 ат. % Al і 10 ат. % W, сполука CoAl містить близько 6 ат. % W, а сполука  $Co_7W_6$  містить 3,5 ат. % Al.

Від морфологічних особливостей евтектичних структурних складових залежать властивості ливарних евтектичних сплавів, тому в кожному окремому випадку важливо їх вивчати і кожна інформація про будову вперше отриманої евтектики допомагає встановленню характерних рис кристалізації евтектичної рідини загалом, особливо це стосується потрійних евтектик, про будову яких ще мало відомо.

В бінарних евтектиках одна з фаз виступає провідною, вона зароджує і веде кристалізацію евтектичного бікрystala, має більш складну кристалохімічну природу, ніж ведена [5]. Це ж саме спостерігається за умов евтектичної кристалізації потрійних евтектик, наприклад у сплавах кобальту з двома карбідними фазами [6].

У нашому випадку найбільш складну, ромбоєдричну типу  $Fe_7W_6$ , кристалічну ґратку має сполука  $Co_7W_6$  на відміну від CoAl та кобальту з кубічною ґраткою.

Хімічний склад сплавів, обраних для дослідження морфології потрійної евтектики, знаходиться поблизу складу, позначеного на проекції поверхні ліквідусу точкою E. Кількість металевих компонентів в сплавах змінювали в межах: Al 15 – 20 ат. %, Co 67 – 75 ат. %, W 10 – 16 ат. %.

За результатами дослідження морфології фаз в евтектичних сплавах встановлено, що потрійна евтектика ( $Co + CoAl + Co_7W_6$ ) належить до пластинчастих евтектик з аномальною структурою. Кристалізація евтектики починається з утворення

## Фазові перетворення

базових кристалів провідних фаз: сполуки  $\text{Co}_7\text{W}_6$  розміром в декілька мікрон і таких же малих за розміром кристалів сполуки  $\text{CoAl}$ . На рис. 2 а, б наведено мікроструктуру сплаву, який за складом найбільш наближений до потрійної евтектики. Внаслідок глибокого травлення, при якому розтравлюється твердий розчин на базі кобальту, і при різних збільшеннях видно окремі фрагменти мікроструктури. Зародкові кристали провідних по відношенню до кобальту фаз мають огранену форму. Вони знаходяться в оточенні кобальтової фази, крізь яку проростають у вигляді тонких прожилок, а

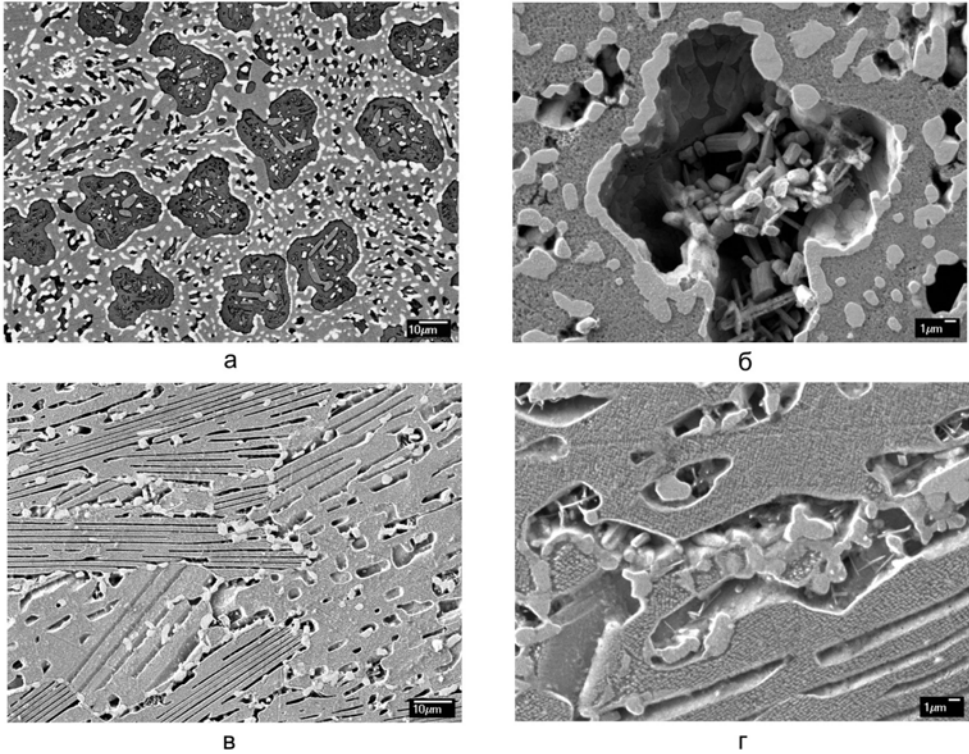


Рис. 2. Структура потрійної евтектики в сплавах системи  $\text{Co} - \text{CoAl} - \text{W}$ . а, б –  $69,9\text{Co} - 15,3\text{Al} - 14,8\text{W}$ , в, г –  $67,8\text{Co} - 18,2\text{Al} - 14\text{W}$ .

надалі відбувається кристалізація усіх трьох фаз (рис. 2 в, г), що зумовлює морфологічні особливості евтектики при обраних в роботі умовах кристалізації сплавів.

Дослідили властивості литих сплавів складу:  $69,9\text{Co} - 15,3\text{Al} - 14,8\text{W}$ ,  $75\text{Co} - 15\text{Al} - 10\text{W}$ ,  $67,8\text{Co} - 18,2\text{Al} - 14\text{W}$ , в структурі яких за даними МСА переважає потрійна евтектика, а також бінарних сплавів евтектичного складу в оточуючих системах  $\text{Co} - \text{Al}$  і  $\text{Co} - \text{W}$ . Твердість литих сплавів з потрійною евтектикою становить близько  $500 \text{HV}_{50}$ . Твердість литого сплаву евтектичного складу в системі  $\text{Co} - \text{Al}$  ( $80\text{Co} - 20\text{Al}$ ) становить  $360 \text{HV}_{50}$ , а твердість литого сплаву евтектичного складу в системі  $\text{Co} - \text{W}$  ( $78\text{Co} - 22\text{W}$ ) становить близько  $700 \text{HV}_{50}$ . Порівняння цих даних свідчить за те, що твердість досліджених сплавів залежить насамперед від вмісту в них вольфраму. Поріг міцності сплавів із структурою потрійної евтектики знаходиться на рівні  $150 - 160 \text{MPa}$  при кімнатній температурі.

Жаростійкість сплавів із структурою потрійної евтектики визначали витриманням зразків безперервно протягом 10 годин при температурі  $1100^\circ\text{C}$  на повітрі і оцінювали за збільшенням маси зразка в перерахунку на одиницю площі поверхні зразка, яка виміряна з точністю до  $0,01 \text{mm}^2$ . Отримані результати свідчать

про те, що жаростійкість досліджених сплавів знаходиться на рівні  $15 \text{ г/м}^2$  в наданих умовах експерименту.

Отримані в роботі дані щодо складу, умов утворення, структури та властивостей потрібної евтектики на базі кобальту з алюмінієм і вольфрамом можуть бути використані в металургії ливарних сплавів, оскільки алюміній і вольфрам належать до найбільш поширених легуючих елементів для кобальтових сплавів.

**Висновки** Сплави системи  $\text{Al} - \text{Co} - \text{W}$  в частині  $\text{Co} - \text{CoAl} - \text{W}$  кристалізуються з утворенням потрібної евтектики за реакцією  $\text{L} \rightarrow \text{Co} + \text{CoAl} + \text{Co}_7\text{W}_6$  при температурі  $1380 \text{ }^\circ\text{C}$ . Провідними фазами структуроутворення потрібної евтектики в умовах охолодження із швидкістю  $\approx 50 \text{ К/с}$  в інтервалі кристалізації є інтерметалідні фази  $\text{CoAl}$  і  $\text{Co}_7\text{W}_6$ . За морфологією фазових складових евтектика належить до аномальних. Сплави із структурою потрібної евтектики мають твердість на рівні  $500 \text{ HV}_{50}$ , міцність на рівні  $160 \text{ МПа}$ , жаростійкість при ізотермічному окисленні при  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  на повітрі протягом 10 годин на рівні  $15 \text{ г/м}^2$ .

## Література

1. Таран-Жовнір Ю.Н. Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. – Київ: Наук. думка, 1998. – 658 с.
2. Дмитрієва Г.П., Черепова Т.С., Шурін А.К. // Металознавство та обробка металів. – 2005. – 4. – С. 3 – 6.
3. Дмитрієва Г.П., Черепова Т.С., Шурін А.К. // Металознавство та обробка металів. – 2006. – 2. – С. 22 – 24.
4. Dmitrieva G., Vasilenko V., Melnik I. // Chem. Met. Alloys. – 2008. – 1. – P. 338 – 342.
5. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Эвтектическая кристаллизация. – М.: Наука, 1981. – 256 с.
6. Шурин А.К., Барабаш О.М., Дмитриева Г.П. // Известия АН СССР. Металлы. – 1974. – 6. – С. 183 – 187.

Одержано 04.03.09

Г.П. Дмитрієва, В.И. Василенко

### Тройная эвтектика в сплавах кобальта с алюминием и вольфрамом Резюме

Построена діаграма плавкості системи  $\text{Al} - \text{Co} - \text{W}$  в частині  $\text{Co} - \text{CoAl} - \text{W}$  і обнаружена нонваріантна чотирьохфазна реакція кристалізації  $\text{L} \rightarrow \text{Co} + \text{CoAl} + \text{Co}_7\text{W}_6$  при температурі  $1380 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ведущими фазами в формуванні структури трійної евтектики виступають інтерметалідні фази  $\text{CoAl}$  і  $\text{Co}_7\text{W}_6$ , а морфологія фазових складових дозволяють віднести її до пластинчатих з аномальною структурою. Для литих евтектичних сплавів определена твердість, прочність, жаростійкість при окисленні на повітрі при температурі  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

G.P. Dmytriyeva, V.I. Vasilenko

### The ternary eutectic in cobalt alloys with aluminum and tungsten

#### Summary

The formation of the ternary eutectic accordingly transformation  $\text{L} \rightarrow \text{Co} + \text{CoAl} + \text{Co}_7\text{W}_6$  in fusion diagram of  $\text{Co} - \text{CoAl} - \text{W}$  system was found at  $1380 \text{ }^\circ\text{C}$ . Based on the microstructure and phase morphology investigation the prevalence of both intermetallic compounds  $\text{CoAl}$  and  $\text{Co}_7\text{W}_6$  in eutectic structure formation at cooling rate of  $50 \text{ К/с}$  was determined. The hardness, strength and heat resistance of eutectic alloys at oxidation under air at  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  are determined.