

Микроструктура и коррозионная стойкость сплавов Mo – 15 ат. % Si – РЗЭ (Sc, Nd) на воздухе и в паровоздушной среде

**Л. Ю. Удоева, Р. И. Гуляева, А. В. Ларионов,
С. Н. Агафонов, С. Н. Тюшняков**

Исследовано влияние РЗЭ, в частности Sc и Nd, на структурно-фазовое состояние и поведение при окислении в сухом и влажном воздухе высокотемпературного композита Mo – Si доэвтектического состава, кристаллизация которого из расплава протекает с образованием двухфазного естественного (*in situ*) композита. Образцы модельных сплавов с различной концентрацией РЗЭ получены вакуумно-дуговой плавкой шихты, состоящей из бинарного сплава Mo – 15 Si (ат. %) и добавок легирующих элементов. По данным рентгеновской дифракции и электронной микроскопии определен фазовый состав, выявлены особенности микроструктуры и характер распределения легирующих компонентов в металл-силицидных композитах Mo – Mo₃Si, содержащих от 0,5 до 3,0 ат. % Sc или Nd. Методами термического анализа (дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) и дифференциальным термическим анализом (ДТА)) оценена коррозионная стойкость сплавов Mo – 15 ат. % Si – РЗЭ (Sc, Nd) при непрерывном нагреве до 700 и 850 °С на воздухе и в паровоздушной среде. Показано, что микролегирование сплава Mo – 15 ат. % Si скандием или неодимом в пределах 0,5 ат. % ведет к снижению скорости окисления при нагреве на воздухе до 850 °С. Повышение концентрации легирующих элементов до 3,0 ат. % РЗЭ при окислении на воздухе отрицательно влияет на коррозионную стойкость образцов, причем окисление сплавов с неодимом протекает с более высокой скоростью, чем со скандием. В паровоздушной среде при неизотермическом нагреве сплав, легированный скандием, окисляется медленнее, чем бинарный, а образец с неодимом, наоборот окисляется с гораздо большей скоростью по сравнению с сухим воздухом.

Ключевые слова: сплавы молибден-кремний, легирование, скандий, неодим, микроструктура, коррозия, воздух, водяной пар.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-9-19-33

Введение

Современное развитие авиационной, космической, газотурбинной, ядерной и др. техники требует использования новых тугоплавких и термостойких материалов взамен никелевым суперсплавам. Особое внимание исследователей уделено разработке композитов на основе Mo – Si, благодаря их высокотемпературной прочности, высокому сопротивлению ползучести и низкому коэффициенту термического расширения. Из основных недостатков этих сплавов можно отметить их ограниченную сопротивляемость окислению при температурах выше 500 – 700 °С и пониженную

пластичность при комнатной температуре [1, 2]. Наибольший интерес представляют композиты на основе Mo₅Si₃ [3], имеющего наивысшую температуру плавления, и более устойчивого к окислению — MoSi₂ [4 – 6]. Сведения о свойствах и поведении в окислительных средах Mo₃Si и сплавов системы Mo – Si доэвтектического состава крайне ограничены [7 – 9]. Увеличение пластичности силицида молибдена зависит от количества Mo и размера кристаллитов, регулировать который можно путем легирования, например, редкоземельными элементами, влияющими на процессы формирования микроструктуры сплавов. Кроме того, малые добавки РЗЭ способны подавлять сегрегацию кислорода

на границах зерен, способствуя повышению резистентности сплавов к окислению [10]. Легирование сплавов редкими металлами способствует измельчению зерна, модификации дисперсных выделений, удалению вредных примесей с границ зерен и фаз [1, 11, 12].

Цель настоящей работы — исследование влияния скандия и неодима на фазообразование, формирование микроструктуры и коррозионную стойкость доэвтектических композитов Mo – Mo₃Si при неизотермическом окислении в сухой и влажной кислородсодержащей атмосфере.

Материалы и методика эксперимента

Для оценки влияния концентрации легирующих элементов на структуру и фазовый состав сплава Mo – 15 ат. % Si были приготовлены модельные образцы, содержащие по расчетам (номинальный состав) около 0,5; 2,0 и 3,0 ат. % Sc или Nd. Состав легированных модельных сплавов обеспечивал формирование естественных (*in situ*) композитов, состоящих из твердого раствора Mo_{ss}, силицида Mo₃Si и третьей составляющей, содержащей силициды PЗЭ. Для синтеза образцов модельных сплавов использован метод вакуумно-дуговой плавки. Предварительно был получен бинарный сплав Mo – 15 ат. % Si массой около 1 кг в печи С-3443. Далее из измельченного базового сплава (БС) добавлением расчетного количества легирующих металлов выплавлены образцы трехкомпонентных сплавов. Плавку проводили в лабораторной печи 5SA (Centorr/Vacuum Industries) в атмосфере гелия на медном поду с применением нерасходуемого вольфрамового электрода. Слитки массой 10 – 12 г подвергали 4-х кратному переделу для гомогени-

зации химического состава. Для синтеза использовали металлы (Mo, Sc и Nd) чистотой 99,9 % и полупроводниковый кремний. Потери при плавке составили для образцов со скандием в среднем 0,7, а с неодимом — 1,9 и 2,2 %, соответственно, что отразилось в отклонении содержания легирующих элементов от номинального состава (табл. 1).

Ранее в [10] при термических исследованиях (ДСК) сплава Mo – 15 ат. % Si в интервале 810 – 860 °С был выявлен экзотермический эффект, отнесенный к процессам упорядочения и рекристаллизации структуры композита, поэтому для стабилизации структурно-фазового состояния выплавленные образцы модельных сплавов подвергли термообработке при 900 °С в течение 100 ч в вакуумированных (~10⁻² Па) кварцевых ампулах. Для связывания остаточного кислорода в ампулы добавляли кусочки титановой губки. Термообработку вели в режиме 10-кратного термодублирования (нагрев – охлаждение) с выдержкой по 10 ч при 900 °С.

Фазовый состав исходных сплавов и продуктов термообработки определяли методом порошковой рентгеновской дифракции (РФА). Съемку проводили при комнатной температуре на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (Cu K_α-излучение, графитовый монохроматор). Для идентификации фаз по данным рентгеновской дифракции использовали базу данных ICDD PDF4 [13]. Расчет параметров элементарных ячеек (ЭЯ) выполнен с помощью программы Dicvol 04 (Fullprof).

Исследования микроструктуры и рентгено-спектральный микроанализ (РСМА) отожженных модельных сплавов Mo – 15 ат. % Si, легированных PЗЭ, проведены на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU Tescan и энерго-диспер-

Таблица 1

Химический состав модельных образцов сплава Mo – 15 ат. % Si, легированного скандием и неодимом

Table 1

Chemical composition of Mo – 15 at. % Si alloy model samples doped with scandium and neodymium

Наименование образца	Состав сплавов, ат. %					
	Номинальный			По результатам химического анализа		
	Mo	Si	PЗЭ	Mo	Si	PЗЭ
БС	84,76	15,24	—	85,17	14,83	—
БС – 0,5 Sc	84,41	15,08	0,51	85,14	14,55	0,31
БС – 2,0 Sc	83,18	14,95	1,87	83,95	14,36	1,69
БС – 3,0 Sc	82,41	14,81	2,78	83,66	13,87	2,47
БС – 0,5 Nd	84,31	15,16	0,53	83,67	15,88	0,44
БС – 2,0 Nd	83,28	14,97	1,75	82,10	16,26	1,64
БС – 3,0 Nd	82,32	14,80	2,88	80,17	17,35	2,48

сионном рентгеновском спектрометре X-Max 80 Oxford Instrument.

Изучение коррозионной стойкости модельных сплавов выполнено на термоанализаторе NETZSCH STA 449 PC Luxx. Эксперименты проведены методами совмещенной термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДСК или ДТА) в алуновых тиглях в динамическом режиме в условиях непрерывного нагрева образцов до 700 и 850 °C со скоростью 10 °C/мин. Все эксперименты осуществляли в потоке синтетического воздуха — смеси аргона с кислородом (20 % O₂ и 80 % Ar), что гарантировало постоянство состава окисляющей среды и исключало влияние на процесс газов-примесей (CO₂, H₂O, H₂, CH₄ и пр.), содержащихся в атмосферном воздухе. При определении численных значений температур использованы стандартные функции и настройки программного пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis [14].

Для оценки влияния водяного пара на коррозионную стойкость сплавов использован термоанализатор NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, позволяющий проводить измерения в атмосфере, содержащей водяной пар. Анализ образовавшихся газов выполнен на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403C Aeolos сопряженном с термоанализатором. Для создания паровоздушной среды использовали синтетический воздух (смесь N₂ и O₂) с добавлением водяного пара, вводимого в реакционную зону при разогреве выше 150 °C. Расход паровоздушной смеси составлял 60 мл/мин при содержании в ней 20,2 % H₂O, 16,8 % O₂ и 63,0 % N₂. Модельные сплавы нагревали в алуновых тиглях до 700 °C с постоянной скоростью 10 °C/мин. Образцы массой 140 – 180 мг имели форму дисков диаметром 4,80 – 5,25 мм и толщиной 0,86 – 0,94 мм, площадь поверхности которых рассчитывали по измерениям, сделанным с помощью микрометра.

Результаты экспериментов и их обсуждение

При изучении влияния концентрации PЗЭ на микроструктуру и фазовый состав сплавов Mo – 15 Si, легированных Sc или Nd, использованы образцы, отожженные в режиме термоциклирования. Установлено, что в результате циклической термообработки меняется морфология дендритов Mo_{ss}, только в бинарном сплаве они приобретают округлую форму, повышая однородность структуры образца (рис. 1). Сплавы со Sc и Nd после термоциклирования сохраняют мелкозернистость и дендритно-ячеистое строение микрострукту-

ры исходных образцов. Объемное отношение фаз Mo_{ss}/Mo₃Si в сплаве БС после циклической обработки снижается с 0,98 до 0,62. В легированных образцах процесс рекристаллизации после циклической термообработки проявляется более сдержанно, но тенденция увеличения доли силицидной фазы сохраняется, а влияние PЗЭ на объемное отношение Mo_{ss}/Mo₃Si в сплавах снижается в ряду от Sc к Nd. Увеличение доли Mo₃Si в базовом сплаве связано, вероятно, с перераспределением избытка кремния между пересыщенным твердым раствором Mo_{ss} и силицидной фазой, а в легированных образцах — со стабилизацией состава третьей фазы, содержащей все три компонента сплавов Mo – Si – PЗЭ. По данным РФА в результате отжига модельных сплавов в них не происходит формирования новых соединений и значительных изменений параметров ЭЯ основных фаз, что свойственно сплавам с неупорядоченной структурой, в которых миграция атомов осуществляется без изменений кристаллической решетки или при ее слабом искажении.

По результатам РФА, на дифрактограммах порошков изучаемых сплавов Mo – 15 Si – PЗЭ наблюдается уширение пиков, соответствующих металлическому молибдену, что подтверждает образование твердого раствора на основе молибдена с компонентами сплава (Si и/или PЗЭ). Кроме основных фаз — Mo_{ss} и Mo₃Si, в образце с неодимом отмечено присутствие в следовых количествах NdSi. Есть вероятность образования в системе Mo – Si – Sc третьей структурной составляющей — сложных силицидов Sc₂Mo₃Si₄ и твердых растворов замещения на основе Sc₅Si₃ с общей формулой Sc_{5-x}Mo_xSi₃ (0 ≤ x ≤ 2), идентификация которых на дифрактограммах затруднена из-за низкого содержания и совпадения характеристических полос спектра с рефлексами Mo_{ss} и Mo₃Si. Судя по величине параметров кристаллической решетки (табл. 2), фазовые составляющие бинарного сплава представляют собой твердые растворы: металлическая фаза имеет элементарную ячейку кубической сингонии меньшего размера (3,1335 Å), а силицидная (также кубическая) — большего (4,9012 Å), чем соответствующие чистые соединения — Mo (3,1472 Å) и Mo₃Si (4,8900 Å) [15]. С повышением концентрации Sc и Nd значения параметров ЭЯ твердого раствора Mo_{ss} становятся ближе к чистому металлу, а на размеры решетки Mo₃Si введение PЗЭ в интервале рассмотренных концентраций практически не влияет (табл. 2).

Следует отметить, что влияние PЗЭ на структуру сплава БС проявляется уже при их малых

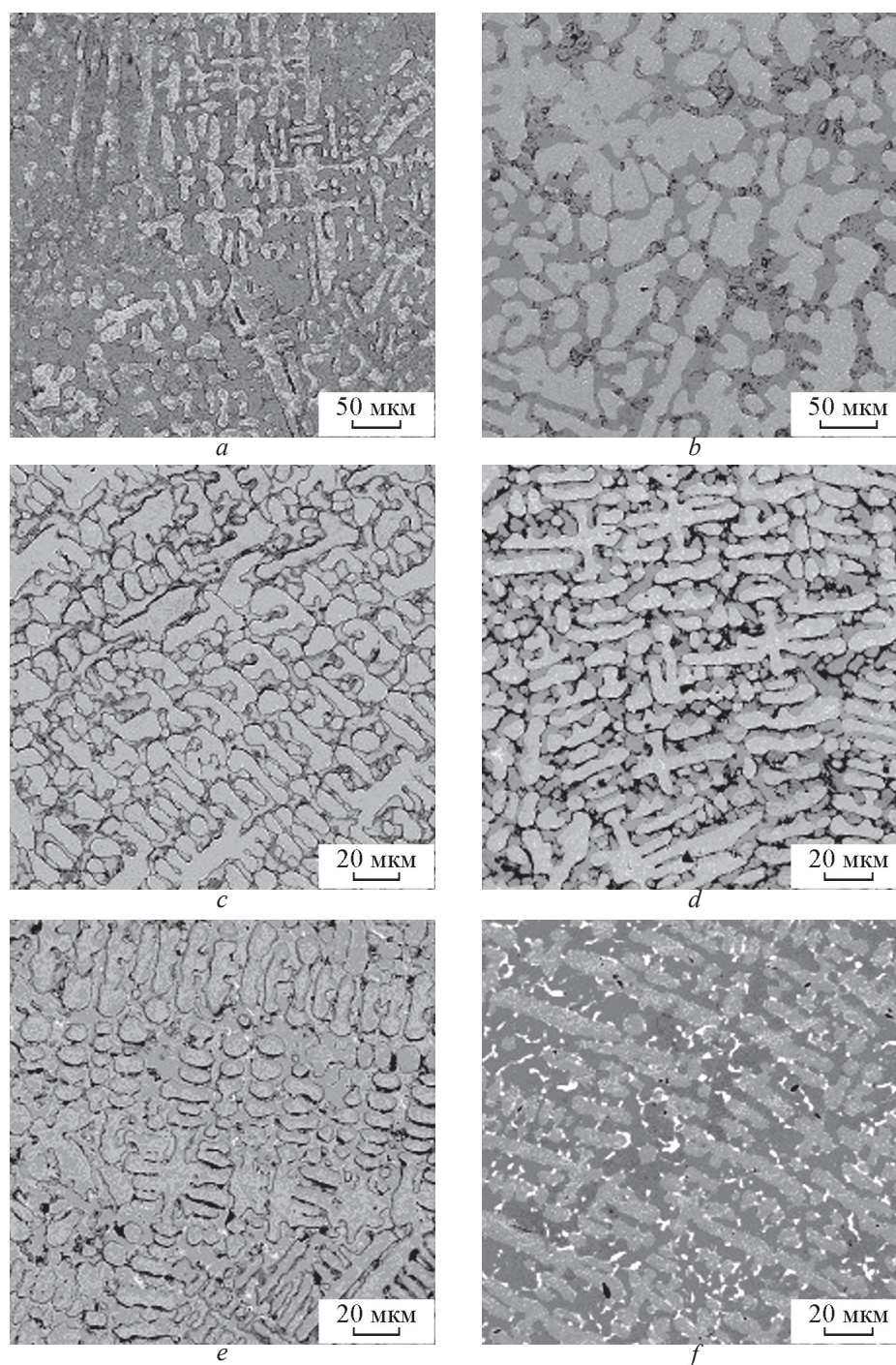


Рис. 1. Микроструктура сплавов на основе Mo – 15 ат. % Si, легированных РЗЭ (~ 3 ат. %), до и после циклической термообработки: *a, b* — БС; *c, d* — сплав со Sc; *e, f* — сплав с Nd; *a, c, e* — исходные сплавы; *b, d, f* — сплавы после термообработки.

Fig. 1. Microstructure of alloys based on Mo – 15 at. % Si doped with REE (~ 3 at. %), before and after cyclic heat treatment: *a, b* — BA; *c, d* — the alloy with Sc; *e, f* — the alloy with Nd; *a, c, e* — initial alloys; *b, d, f* — alloys after heat treatment.

Таблица 2

Фазовый состав отожженных модельных образцов и параметры элементарной ячейки основных фазовых составляющих (по данным РФА)

Table 2

Phase composition of annealed model samples and unit cell parameters of the main phase components (according to XRD data)

Сплавы	Фазовый состав	Содержание РЗЭ, ат. %	Параметры ЭЯ основных фаз			
			Mo _{ss}		Mo ₃ Si	
			<i>a</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>a</i> , Å	<i>V</i> , Å ³
БС	Mo ₃ Si, Mo _{ss} , SiO ₂ (следы)	—	3,1335	30,77	4,9012	117,74
БС – Sc	Mo ₃ Si, Mo _{ss} , SiO ₂ (следы)	0,5	3,1307	30,68	4,9036	117,91
		2,0	3,1375	30,88	4,9027	117,84
		3,0	3,1413	31,00	4,9020	117,79
		0,5	3,1346	30,80	4,9028	117,85
БС – Nd	Mo ₃ Si, Mo _{ss} , NdSi	2,0	3,1351	30,81	4,9014	117,75
		3,0	3,1368	30,86	4,9015	117,76
	Литературные данные [15] Mo, Mo ₃ Si		3,1472	31,173	4,8900	116,930

добавках, в частности, на увеличение отношения Mo_{ss}/Mo₃Si, объемная доля которых оценена по площади поверхности шлифа, занимаемой каждой из структурных составляющих. Так, в отожженных образцах с 0,5 ат. % РЗЭ объемное отношение металл/силицид увеличивается в 1,3 – 1,7 раза по сравнению с бинарным сплавом (табл. 3). Доля металлической фазы возрастает симбатно увеличению концентрации РЗЭ, причем в большей степени эффект выражен в сплавах со скандием.

Таблица 3

Объемное соотношение Mo_{ss}/Mo₃Si в отожженных образцах БС с различным содержанием Sc и Nd (по данным электронной микроскопии)

Table 3

Mo_{ss}/Mo₃Si volume ratio in annealed BA samples with different Sc and Nd contents (according to electron microscopy)

Образец	Площадь фазы, %			Mo _{ss} /Mo ₃ Si
	Mo _{ss}	Mo ₃ Si	Силицид РЗЭ	
Сплав Мо – 15 ат. % Si (БС)				
БС	38,4	61,6	—	0,62
Сплавы БС – Sc				
БС – 0,5 Sc	46,8	52,9	0,3	0,88
БС – 2,0 Sc	48,5	47,4	4,1	1,02
БС – 3,0 Sc	50,9	36,0	13,1	1,41
Сплавы БС – Nd				
БС – 0,5 Nd	51,2	48,1	0,7	1,06
БС – 2,0 Nd	54,4	42,5	2,9	1,28
БС – 3,0 Nd	55,9	36,7	7,4	1,52

На представленных по данным электронной микроскопии картах фаз (рис. 2а, 2б, 2с) видно, что третья структурная составляющая в образцах с 0,5 и 2,0 ат. % Sc кристаллизуется точно в виде частиц микронных размеров и локализована преимущественно в силицидной фазе Mo₃Si, занимая от 0,30 – 0,49 об. % сплава. Только в сплаве БС – 3,0 Sc ее выделения по границам металла и силицида молибдена становятся непрерывными и разделяют крупные частицы силицидной фазы Mo₃Si на более мелкие. В образцах с Nd (рис. 3а, 3б, 3с) третья фаза кристаллизуется независимо от его содержания в сплавах в виде отдельных частиц между зернами основных составляющих микроструктуры или дискретных выделений вдоль междокристаллитных границ.

Для определения формы нахождения и характера распределения легирующих элементов Sc и Nd в зависимости от их концентрации в сплавах проведен количественный локальный анализ структурных составляющих модельных образцов. Изображения микроструктуры образцов (рис. 2д, 2е, 2ф и рис. 3д, 3е, 3ф) получены в отраженных электронах в режиме высокого разрешения при увеличении (2000 – 4000). Выбранные для РСМА участки микроструктур, судя по суммарным спектрам, имеют состав, близкий к результатам химического анализа образцов. По данным элементного анализа структурных составляющих образцов сплавов Mo – 15 Si, легированных Sc или Nd (независимо от концентрации РЗЭ), содержание Si в твердом растворе Mo_{ss} не превышает 2,0 масс. % (табл. 4, 5).

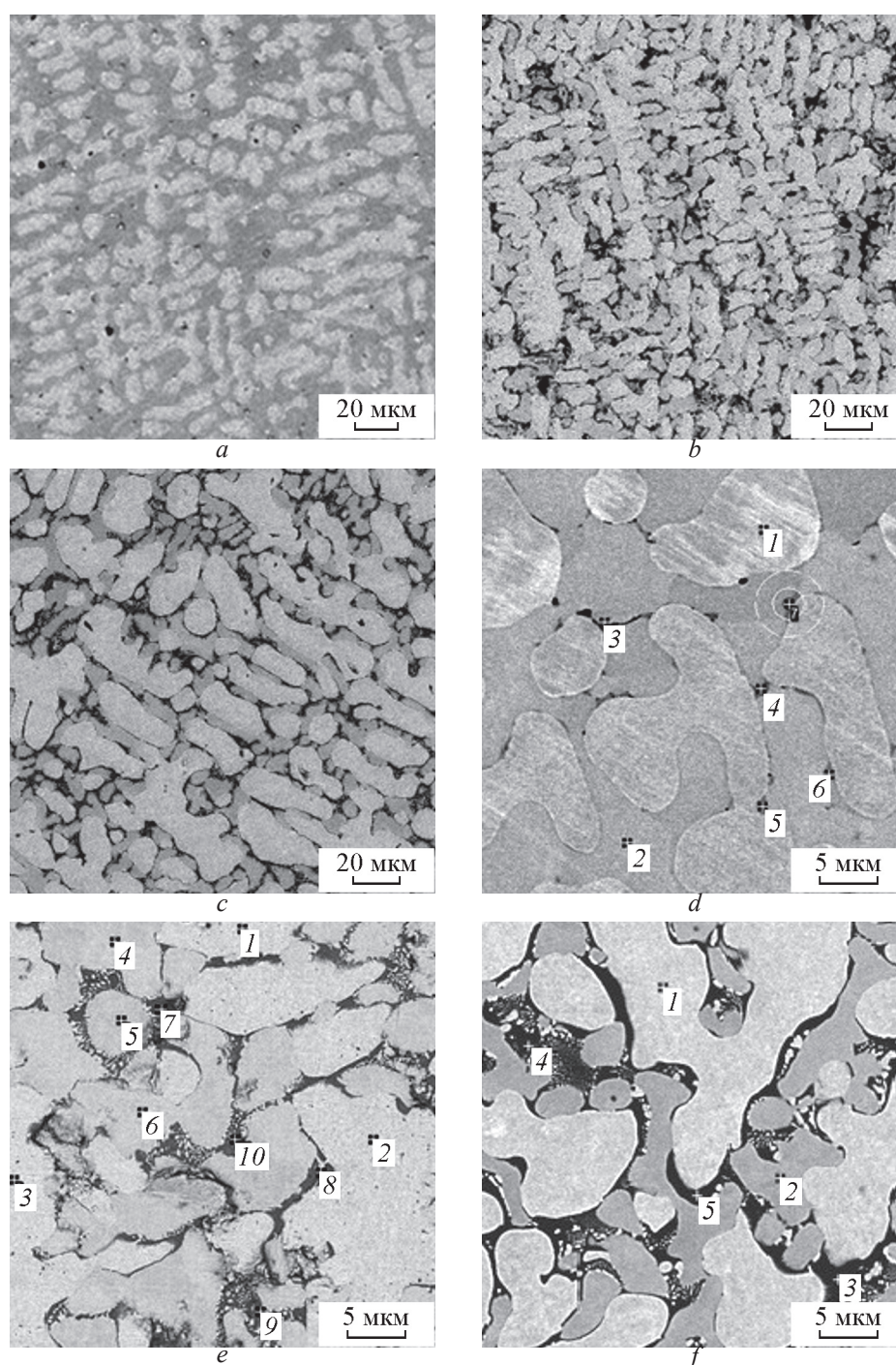


Рис. 2. Карта фаз и точки зондирования микроструктуры модельных сплавов с различным содержанием скандия: *a, d* — БС – 0,5 Sc; *b, e* — БС – 2,0 Sc; *c, f* — БС – 3,0 Sc.

Fig. 2. Phase map and probing points of microstructure of model alloys with different scandium contents: *a, d* — BA – 0.5 Sc; *b, e* — BA – 2.0 Sc; *c, f* — BA – 3.0 Sc.

Таблица 4

Результаты PCMA структурных составляющих сплавов, легированных Sc в точках локального зондирования (рис. 2)

Table 4

XRSM results of structural components of alloys doped with Sc in local probing points (Fig. 2)

Спектр	Среднее содержание, масс. %			Рациональный фазовый состав, масс. %
	Mo	Si	Sc	
Сплав БС – 0,5 Sc (рис. 2d)				
Суммарный	94,50	5,32	0,18	
1	97,90	2,00	0,10	твердый p-p Mo _{ss} Mo ₃ Si 23 Sc ₂ Mo ₃ Si ₄ + 77 Mo _{ss}
2, 3	91,86	7,74	0,40	
4 – 7	90,01	5,18	4,81	
Сплав БС – 2,0 Sc (рис. 2e)				
Суммарный	93,66	5,29	1,05	
1 – 3	98,60	1,40	–	твердый p-p Mo _{ss} Mo ₃ Si 73 Sc ₂ Mo ₃ Si ₄ + 27 Mo _{ss}
4 – 6	92,22	7,56	0,22	
7 – 10	66,60	16,81	16,59	
Сплав БС – 3,0 Sc (рис. 2f)				
Суммарный	92,84	5,46	1,70	
1	98,15	1,85	–	твердый p-p Mo _{ss} Mo ₃ Si 77 Sc ₂ Mo ₃ Si ₄ + + 23 Mo _{ss}
2	90,90	8,73	0,37	
3 – 5	67,03	17,64	15,33	

В сплавах с Nd силицидная составляющая близка к стехиометрическому составу Mo₃Si (8,9 масс. % Si), а в образцах со скандием (0,5 и 2,0 ат. % Sc), напротив, имеется некоторый дефицит кремния (не более 1,3 масс. %) (табл. 5). Как упоминалось ранее, легирующие элементы концентрируются в третьей структурной составляющей. Она представляет собой двухфазную псевдоэвтектику сложного силицида Sc₂Mo₃Si₄ с твердым раствором Mo_{ss}, а в сплавах с неодимом — это твердый раствор на основе NdSi, что согласуется с результатами РФА.

С увеличением содержания Sc в третьей составляющей сплава меняется отношение фаз — массовая доля Sc₂Mo₃Si₄ возрастает с 23 до 77 %. На состав твердого раствора NdSi, то есть на растворимость в нем Mo, концентрация неодима в образцах влияет незначительно (табл. 5). Присутствие PЗЭ в основных фазах, а именно, в твердом растворе Mo_{ss} и силицидной фазе отмечено только в образцах со Sc.

Таблица 5

Результаты PCMA структурных составляющих сплавов, легированных Nd, в точках локального зондирования (рис. 3)

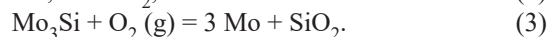
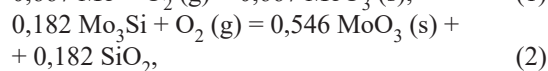
Table 5

XRSM results of structural components of alloys doped with Nd in local probing points (Fig. 3)

Спектр	Среднее содержание, масс. %			Рациональный фазовый состав
	Mo	Si	Nd	
Сплав БС – 0,5 Nd (рис. 3d)				
Суммарный	94,19	5,31	0,50	
1 – 3	98,00	2,00	—	твердый p-p Mo _{ss}
4, 5	91,67	8,33	—	Mo ₃ Si
6 – 8	7,47	15,52	77,01	твердый p-p NdSi
Сплав БС – 2,0 Nd (рис. 3e)				
Суммарный	91,88	5,64	2,48	
1, 2	98,39	1,61	—	твердый p-p Mo _{ss}
3, 4	91,56	8,44	—	Mo ₃ Si
5 – 7	5,03	16,20	78,77	твердый p-p NdSi
Сплав БС – 3,0 Nd (рис. 3f)				
Суммарный	89,83	5,49	4,68	
1, 2	98,50	1,50	–	твердый p-p Mo _{ss}
3, 4	91,54	8,46	–	Mo ₃ Si
5, 6	4,44	16,15	79,41	твердый p-p NdSi

Для оценки влияния легирования Sc и Nd на коррозионную стойкость сплава Mo – 15 Si, модельные образцы с добавками PЗЭ подвергли не-изотермическому окислению в потоке воздуха со скоростью нагрева 10 °C/мин. В результате термических исследований поведения базового сплава показано (рис. 4, 5), что его масса начинает возрастать с 300 °C, и максимум её прироста достигает 11,61 мг/см² при 825 °C. Дальнейший нагрев ведет к снижению массы, что может быть связано с активной сублимацией образовавшегося оксида MoO₃ [2]. Процесс окисления сопровождается сложным экзотермическим эффектом с началом при 768 °C и максимумами при 775 и 800 °C.

По данным РФА окисленного образца окалина на его поверхности состоит из MoO₃, SiO₂ и следов Mo₄O₁₁ — промежуточной фазы в цепи превращения Mo в MoO₃. Образование продуктов окисления БС в условиях непрерывного нагрева в потоке воздуха протекает с большим экзотермическим эффектом по реакциям:



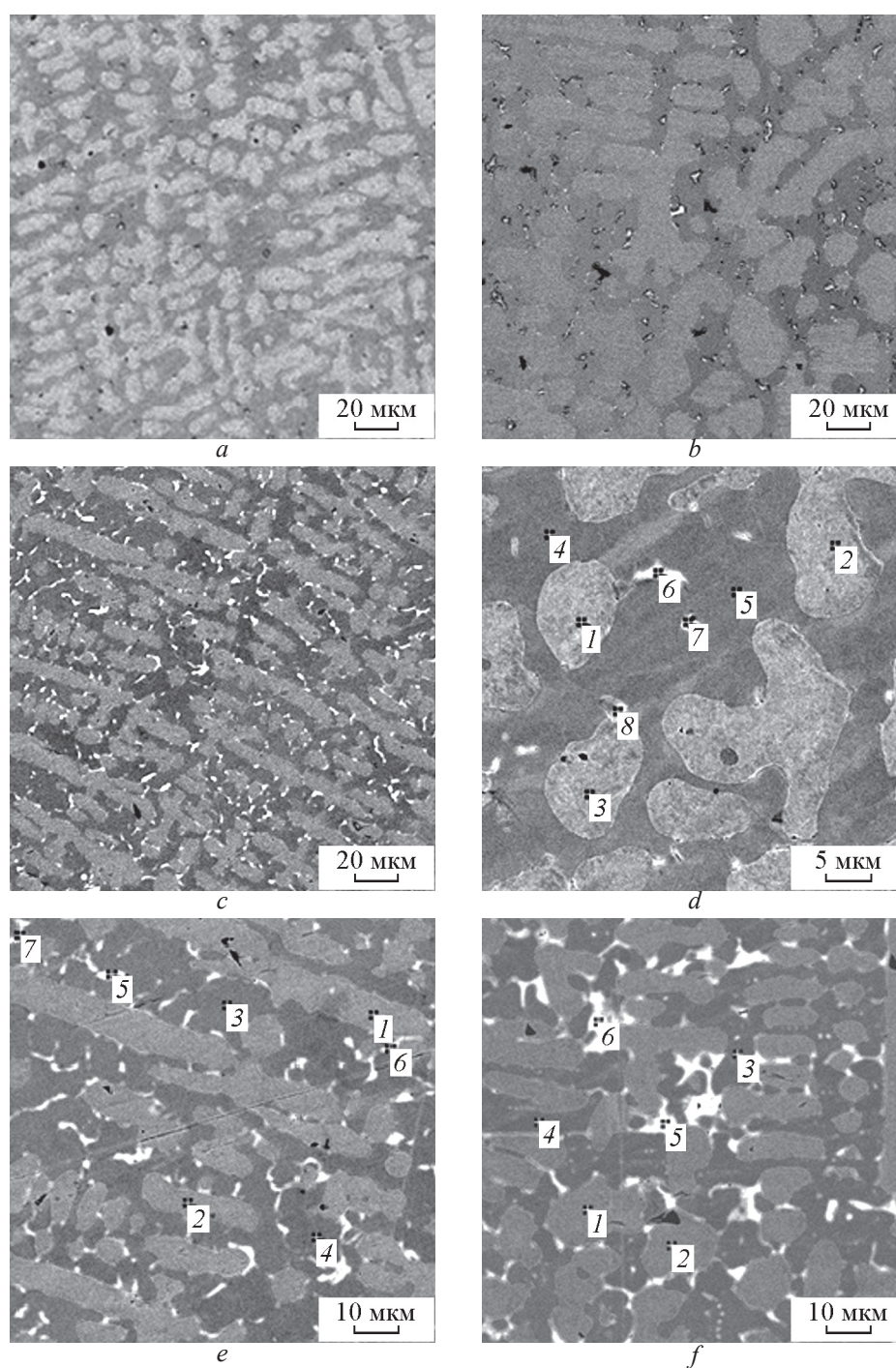


Рис. 3. Карта фаз и точки зондирования микроструктуры модельных сплавов с различным содержанием неодима: *a, d* — БС – 0,5 Nd; *b, e* — БС – 2,0 Nd; *c, f* — БС – 3,0 Nd.

Fig. 3. Phase map and probing points of the microstructure of model alloys with different neodymium contents: *a, d* — BA – 0.5 Nd; *b, e* — BA – 2.0 Nd; *c, f* — BA – 3.0 Nd.

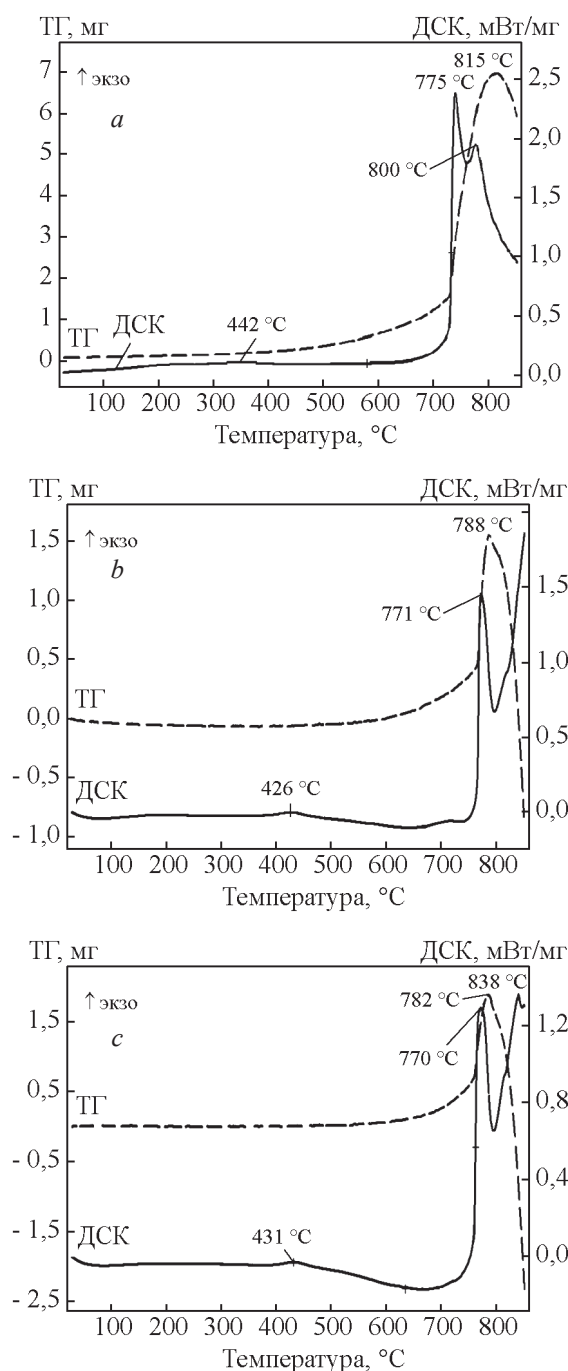


Рис. 4. Изменение массы (ТГ) и теплового потока (ДСК) при нагреве (10 °С/мин) сплавов: *a* — БС, *b* — БС – 0,5 Sc, *c* — БС – 0,5 Nd, в токе воздуха.

Fig. 4. Change in mass (TG) and heat flux (DSC) during heating (10 °C/min) of the alloys: *a* — BA, *b* — BA – 0.5 Sc, *c* — BA – 0.5 Nd, in air stream.

Изменение энтальпии реакций (1) – (3) при 700 °С составляет значения –448,48, –545,75 и –801,5 кДж/моль O₂, соответственно [16]. Следует

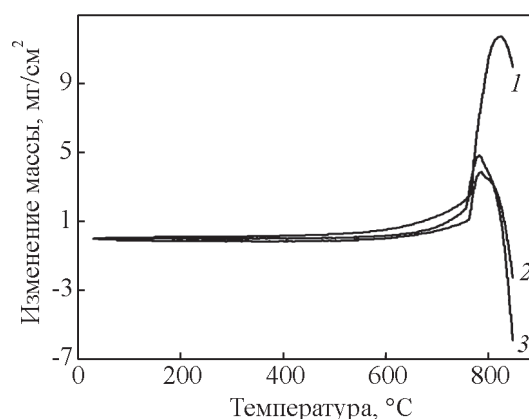
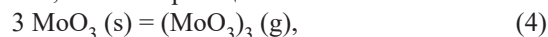


Рис. 5. Изменение массы при нагреве сплавов: 1 — БС, 2 — БС – 0,5 Sc, 3 — БС – 0,5 Nd, со скоростью 10 °С/мин в потоке воздуха

Fig. 5. Mass change during heating of the: 1 — BA, 2 — BA – 0.5 Sc, 3 — BA – 0.5 Nd, alloys at the rate of 10 °C/min in air stream.

отметить приоритетность окисления Mo₃Si с образованием металлического Mo по реакции (3), протекающей с наименьшим изменением энергии Гиббса ($\Delta G_{700} = -632,74$ кДж/моль O₂). В интервале температур 700 – 850 °С оксид MoO₃ сублимирует [17, 18], вызывая ускорение процесса “катастрофического” разрушения (пестинга) сплавов системы Mo – Si, согласно реакции:



которая конкурирует с окислением фазовых составляющих сплава.

Термический анализ микролегированных образцов БС – 0,5 Sc и БС – 0,5 Nd выявил аналогичный базовому сплаву характер изменения кривых ТГ и ДСК при нагреве в потоке воздуха (рис. 4). Начало окисления сплавов с добавками РЗЭ наблюдается с 350 °С, и до 760 °С их масса непрерывно растет. Дальнейший подъем температуры до 784 – 787 °С ведет к резкому повышению скорости прироста массы образцов и последующему ее снижению. На кривой изменения теплового потока (ДСК) окисление сплавов сопровождается двояким экзотермическим эффектом с началом при 760 °С и максимумом при 770 °С. Максимум второго экзоэффекта для БС – 0,5 Nd переместился на 63 °С выше, чем у базового сплава, а для образца со скандием он находится за пределами исследуемого интервала температур. Несмотря на аналогичное поведение легированных образцов при окислении и практически одинаковую температуру перехода от прироста массы к ее потере (785 °С), масса

сплава БС – 0,5S с возрастает в меньшей степени (рис. 5). В сравнении же с бинарным сплавом даже малые легирующие добавки Sc и Nd ведут к заметному снижению прироста массы образцов в области 400 – 750 °С: максимальный прирост массы сплава БС составил 11,61 мг/см², а легированных образцов со Sc и Nd — всего 3,7 и 4,8 мг/см², соответственно. Несмотря на снижение температуры перегиба кривой изменения массы, связанной с испарением MoO₃, для образцов с добавками легирующих элементов процесс окисления в области средних температур протекает гораздо медленнее, чем для бинарного сплава, что вероятно, обусловлено изменением структурно-фазового состояния сплава Mo – 15 Si при легировании — уменьшением дисперсности структуры и увеличением отношения Mo_{ss}/Mo₃Si. Например, при 690 °С скорость окисления сплавов БС – 0,5 Sc и БС – 0,5 Nd составила, соответственно, 0,0017 и 0,0044 (мг/см²)/мин, что на 2 порядка ниже, чем для сплава БС – 0,1049 (мг/см²)/мин (табл. 6).

Таблица 6

Скорость окисления сплавов БС, БС – 0,5 Sc и БС – 0,5 Nd в интервале 500 – 700 °С при нагреве в потоке воздуха

Table 6

Oxidation rate of the BA; BA – 0.5 Sc and BA – 0.5 Nd alloys in 500 – 700 °C temperature range during heating in air stream

Температура, °С	Скорость окисления сплавов, 10 ² (мг/см ²)/мин		
	БС	БС – 0,5 Nd	БС – 0,5 Sc
500	0,94	0,31	—
600	3,19	0,39	0,18
690	13,16	0,44	0,17

Таким образом, микролегирование сплава Mo – 15 ат. % Si скандием и неодимом (около 0,5 ат. %) в условиях неизотермического нагрева в потоке сухого воздуха обеспечивает значительное снижение скорости окисления на фоне некоторого смещения точки активной сублимации MoO₃ в область более низких температур.

Нагрев сплавов с содержанием легирующих элементов около 3 ат. % до 700 °С (рис. 6a) также протекает с приростом массы, причем скорость окисления образцов БС – 3,0 Sc и БС – 3,0 Nd в интервале 500 – 700 °С отличается значительным повышением в сравнении со сплавами с малыми добавками РЗЭ — образцами БС – 0,5 Sc и БС – 0,5 Nd (табл. 7). Наибольшей скоростью окисления (0,266 (мг/см²)/мин) при 690 °С харак-

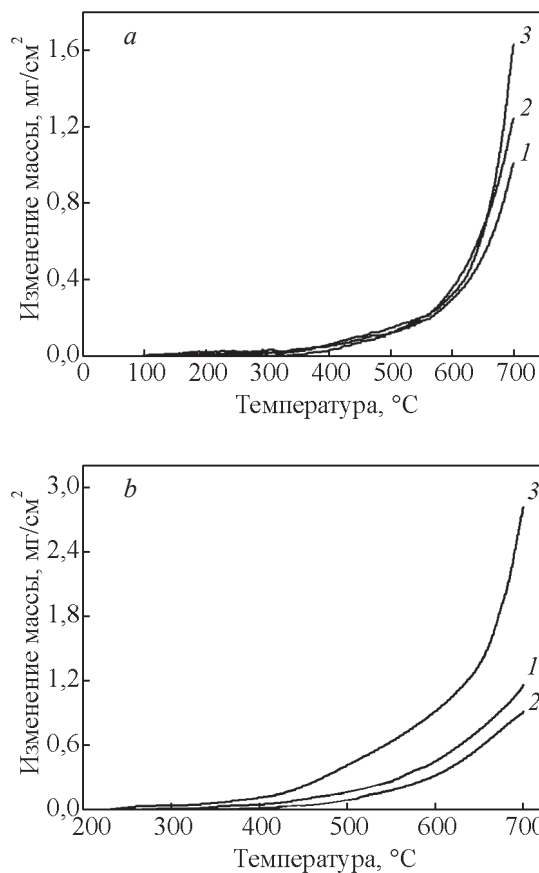


Рис. 6. Изменение массы при нагреве сплавов: 1 — БС, 2 — БС – 3,0 Sc, 3 — БС – 3,0 Nd; а — в потоке воздуха, б — в потоке паровоздушной смеси.

Fig. 6. Mass change during heating alloys of: 1 — BA, 2 — BA – 3.0 Sc, 3 — BA – 3.0 Nd; а — in air stream, б — in the vapor-air mixture stream.

теризуется сплав с неодимом. Фазовый состав поверхности окисленных образцов идентичен: MoO₃, SiO₂, Mo₄O₁₁, а также фазы основы сплавов — Mo и Mo₃Si (рис. 7). Интенсивность рефлексов последних на дифрактограммах сплава БС – 3,0 Sc выше, чем у сплава БС – 3,0 Nd, что свидетельствует о формировании более тонкого слоя окалины на поверхности образца со скандием.

Изменения массы, установленные в ходе нагрева образцов в потоке влажного воздуха (20,2 % H₂O и 16,8 % O₂) до 700 °С (рис. 6b, табл. 7), показывают различное влияние окислительной атмосферы и легирующих металлов на поведение сплавов. Скорости окисления образца БС при нагреве в потоках воздуха и паровоздушной смеси до 600 °С сопоставимы, а при дальнейшем нагреве процесс

Таблица 7

Скорость окисления сплавов БС, БС – 3,0 Nd и БС – 3,0 Sc в интервале 500 – 700 °С при нагреве в потоке воздуха и паровоздушной смеси

Table 7

Oxidation rate of BA, BA – 3.0 Nd and BA – 3.0 Sc alloys in 500 – 700 °C temperature range during heating in air stream and in the vapor-air mixture

Температура, °С	Скорость окисления сплавов, 10 ² (мг/см ²)/мин					
	Воздух			Паровоздушная смесь		
	БС	БС – 3,0 Nd	БС – 3,0 Sc	БС	БС – 3,0 Nd	БС – 3,0 Sc
500	0,94	1,22	1,28	0,47	4,35	3,33
600	3,19	3,39	4,22	4,80	6,55	3,53
690	13,16	26,59	14,16	9,90	45,29	6,28

протекает медленнее в присутствии водяного пара (табл. 7).

По данным масс-спектрометрии в составе газовой фазы присутствует водород, что согласуется с

результатами [19, 20], полученными при окислении молибдена во влажной окислительной атмосфере:

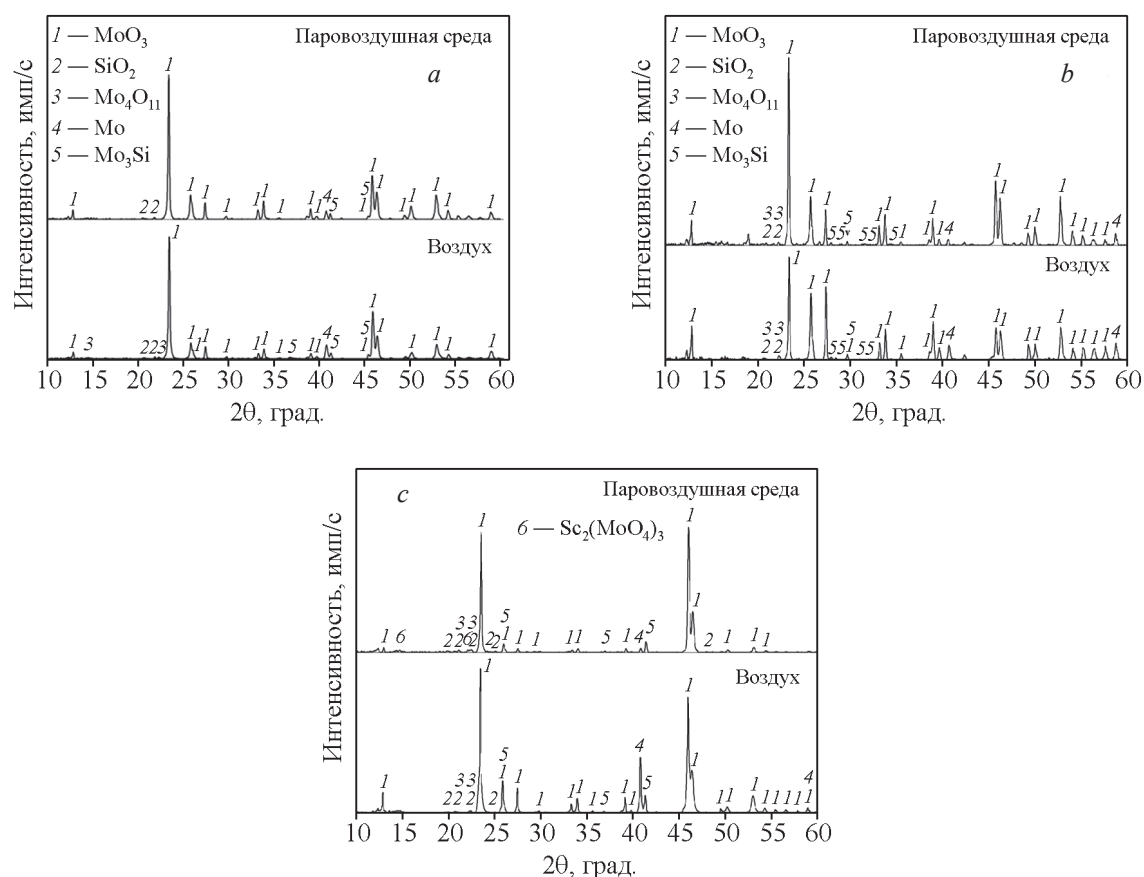
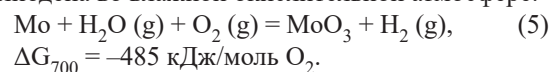
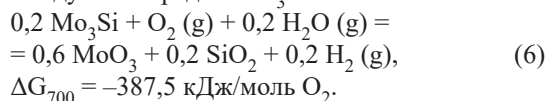


Рис. 7. Дифрактограммы продуктов окисления поверхности образцов: *a* — БС, *b* — БС – 3,0 Nd, *c* — БС – 3,0 Sc, при нагреве в потоках сухого воздуха и паровоздушной смеси.

Fig. 7. Diffraction patterns of surface oxidation products samples of: *a* — BA, *b* — BA – 3.0 Nd, *c* — BA – 3.0 Sc, during heating in dry air and the vapor-air mixture streams.

С образованием водорода может окисляться в паровоздушной среде и Mo_3Si :



Появление восстановителя в продуктах взаимодействия положительно влияет на резистентность к коррозии базового сплава и образца БС – 3,0 Sc, скорость окисления которых при нагреве до 690 °С в паровоздушном потоке гораздо ниже (в 1,3 и 2,3 раза, соответственно), чем в потоке сухого воздуха. На повышение устойчивости к окислению сплава со Sc, возможно, влияет появление в окалине наряду с SiO_2 молибдата $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ (рис. 6), образование которого снижает содержание свободного легколетучего MoO_3 и затрудняет диффузию кислорода к реакционной поверхности. В случае со сплавом БС – 3,0 Nd наблюдается обратный эффект — во всем температурном интервале скорость его окисления выше в присутствии водяных паров. Такое поведение образца БС – 3,0 Nd может быть обусловлено высокой реакционной способностью Nd и выявленными структурными особенностями легированного им сплава, а именно, точечным распределением силицидной фазы неодима по структуре в отличие от формирования непрерывных выделений силицида скандия по границам зерен твердого раствора Mo_{ss} и Mo_3Si .

Выводы

Влияние РЗЭ на структуру исследуемых двухфазных композитов $\text{Mo} - \text{Mo}_3\text{Si}$ проявляется в формировании третьей составляющей, содержащей легирующие элементы и компоненты основы, которая кристаллизуется по эвтектическому типу из силицида РЗЭ и твердого раствора Mo_{ss} . Соотношение последних и их распределение по структуре зависит от концентрации РЗЭ в сплавах.

При концентрации в сплавах Sc и Nd 3 ат. % выделения третьей силицидной фазы концентрирующей РЗЭ и расположенной по границам частиц твердого раствора и силицида молибдена, становятся регулярными. В сплаве со Sc они непрерывны и разделяют крупные частицы Mo_3Si на более мелкие, а в образцах с Nd — кристаллизуются в виде узких дискретных участков по межкристаллитным границам.

Микролегирование сплава $\text{Mo} - 15 \text{ ат. \% Si}$ скандием или неодимом в пределах 0,5 ат. % положительно влияет на резистентность сплава к окислению в потоке воздуха. Несмотря на некоторое понижение температуры активной сублимации

оксида MoO_3 , введение РЗЭ приводит к снижению скорости окисления при нагреве до 850 °С. Введение 3 ат. % РЗЭ в сплав $\text{Mo} - 15 \text{ ат. \% Si}$ снижает его коррозионную стойкость, причем окисление сплавов с неодимом протекает с более высокой скоростью, чем со скандием.

Скорости окисления сплава $\text{Mo} - 15 \text{ ат. \% Si}$ при нагреве в сухом и влажном воздухе достаточно близки. Введение до 3 ат. % Sc снижает скорость окисления сплава в паровоздушной смеси более чем в 2 раза, а сплав с 3 ат. % Nd, наоборот, корродирует гораздо быстрее во влажном воздухе, чем в сухом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00648.

Литература

1. Батиенков Р.В., Большакова А.Н., Ефимочкин И.Ю. Проблема низкотемпературной пластичности молибдена и сплавов на его основе (обзор). Труды ВИАМ, 2018, № 3 (63), с. 12 – 17.
2. Vasudevan A.K., Petrovic J.J. A comparative overview of molybdenum disilicide composites. *Materials Science and Engineering: A*, 1992, v. 155, no. 1 – 2, p. 1 – 17.
3. Chen H., Ma Q., Shao X., Ma J., Wang C., Huang B. Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of $\text{Mo}_3\text{Si}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ composite. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, v. 592, p. 12 – 18.
4. Samadzadeh M., Oprea C., Karimi Sharif H., Troczynski T. Comparative studies of the oxidation of MoSi_2 based materials: Low-temperature oxidation (300 – 900 °C). *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2017, v. 66, p. 11 – 20.
5. Cai Z., Liu S., Xiao L., Fang Z., Li W., Zhang B. Oxidation behavior and microstructural evolution of a slurry sintered Si – Mo coating on Mo alloy at 1650 °C. *Surface and Coatings Technology*, 2017, v. 324, p. 182 – 189.
6. Hansson K., Halvarsson M., Tang J.E., Pompe R., Sundberg M., Svensson J.-E. Oxidation behaviour of a MoSi_2 – based composite in different atmospheres in the low temperature range (400 – 550 °C). *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, v. 24, no. 3, p. 3559 – 3573.
7. Rosales I., Schneibel J.H. Stoichiometry and mechanical properties of Mo_3Si . *Intermetallics*, 2000, v. 8, no. 8, p. 885 – 889.
8. Rosales I., Martinez H., Bahena D., Ruiz J.A., Guardian R., Colin J. Oxidation performance of Mo_3Si with Al additions. *Corrosion Science*, 2009, v. 51, no. 3, p. 534 – 538.
9. Ochiai S. Improvement of the oxidation-proof property and the scale structure of Mo_3Si intermetallic alloy

- through the addition of chromium and aluminum elements. *Intermetallics*, 2006, v. 14, no. 10 – 11, p. 1351 – 1357.
10. Удоева Л.Ю., Чумарев В.М., Ларионов А.В., Жидовинова С.В., Тюшняков С.Н. Влияние редкоземельных элементов на структурно-фазовое состояние *in situ* композитов Mo – Si – X (X = Sc, Y, Nd). *Перспективные материалы*, 2017, № 7, с. 24 – 33.
 11. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий. *Авиационные материалы и технологии*, 2013, № S2, с. 3 – 10.
 12. Сидоров В.В., Мин П.Г., Артеменко Ю.В. Влияние редкоземельных элементов на стойкость монокристаллов жаропрочного сплава ВЖЛ738М к хлоридной коррозии. *Коррозия: материалы и защита*, 2018, № 11, с. 1 – 7.
 13. Powder Diffraction File – 4 (PDF4+), International Centre for Diffraction Data (ICDD) (2015).
 14. NETZSCH Proteus Software. Thermal Analysis. Version 4.8.3.
 15. Gokhale A.B., Abbaschian G.J. The Mo – Si (Molybdenum – Silicon) system. *Journal of Phase Equilibria*, 1991, v. 12, no. 4, p. 493 – 498.
 16. Roine A. HSC 6.0 Chemistry. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database and Flowsheet simulation. Pori: Outokumpu research Oy, 2006, 448 p.
 17. Chattopadhyay K., Mitra R., Ray K.K. Nonisothermal and isothermal oxidation behavior of Nb – Si – Mo alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2008, v. 39, no. 3, p. 577 – 592.
 18. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И. Диаграммы состояний молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск: Наука, 1978, 320 с.
 19. Nelson A.T., Sooby E.S., Kim Y.-J., Cheng B., Maloy S.A. High temperature oxidation of molybdenum in water vapor environments. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, v. 448, no. 1 – 3, p. 441 – 447.
 20. Hansson K., Tang J.E., Halvarsson M., Pompe R., Sundberg M., Svensson J.-E. The beneficial effect of water vapour on the oxidation at 600 and 700 °C of a MoSi₂ – based composite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, v. 25, no. 1, p. 1 – 11.
 3. Chen H., Ma Q., Shao X., Ma J., Wang C., Huang B. Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of Mo₃Si₃ – Al₂O₃ composite. *Materials Science and Engineering A*, 2014, vol. 592, pp. 12 – 18.
 4. Samadzadeh M., Oprea C., Karimi Sharif H., Troczynski T. Comparative studies of the oxidation of MoSi₂ based materials: Low-temperature oxidation (300 – 900 °C). *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2017, vol. 66, pp. 11 – 20.
 5. Cai Z., Liu S., Xiao L., Fang Z., Li W., Zhang B. Oxidation behavior and microstructural evolution of a slurry sintered Si – Mo coating on Mo alloy at 1650 °C. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 324, pp. 182 – 189.
 6. Hansson K., Halvarsson M., Tang J.E., Pompe R., Sundberg M., Svensson J.-E. Oxidation behaviour of a MoSi₂ – based composite in different atmospheres in the low temperature range (400 – 550 °C). *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, vol. 24, no. 3, pp. 3559 – 3573.
 7. Rosales I., Schneibel J.H. Stoichiometry and mechanical properties of Mo₃Si. *Intermetallics*, 2000, vol. 8, no. 8, pp. 885 – 889.
 8. Rosales I., Martinez H., Bahena D., Ruiz J.A., Guardian R., Colin J. Oxidation performance of Mo₃Si with Al additions. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, no. 3, pp. 534 – 538.
 9. Ochiai S. Improvement of the oxidation-proof property and the scale structure of Mo₃Si intermetallic alloy through the addition of chromium and aluminum elements. *Intermetallics*, 2006, vol. 14, no. 10 – 11, pp. 1351 – 1357.
 10. Udoeva L.YU., Chumarev V.M., Larionov A.V., Zhidovinova S.V., Tyushnyakov S.N. Influence of rare earth elements on the structural-phase state of Mo – Si – X (X = Sc, Y, Nd) *in situ* composites. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2018, vol. 9, no. 2, pp. 257 – 263.
 11. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Vershkov A.V. Redkie metally i redkozemel'nye elementy – materialy sovremennykh i budushchikh vysokikh tekhnologij [Rare metals and rare earths – materials of modern and future high technologies]. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii — Aviation materials and technology*, 2013, no. S2, pp. 3 – 10.
 12. Sidorov V.V., Min P.G., Artemenko Yu.V. Vliyanie redkozemel'nykh elementov na stojkost' monokristallov zharoprochnogo splava VZHL738M k khloridnoj korrozii [Effect of rare-earth elements on single crystal resistance of VZHL738M superalloy to chloride corrosion]. *Korroziya: materialy i zashchita — Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2018, no. 11, pp. 1 – 7.
 13. Powder diffraction file – 4 (PDF4+), International Centre for diffraction data (ICDD), 2015.
 14. NETZSCH Proteus Software, Thermal analysis, version 4.8.3.

References

1. Batiakov R.V., Bol'shakova A.N., Efimochkin I.Yu. Problema nizkotemperaturnoj plastichnosti molibdena i spлавov na ego osnove (obzor) [The problem of low-temperature plasticity of molybdenum and alloys based on it (review)]. *Trudy VIAM — Proceedings of VIAM*, 2018, no. 3 (63), pp. 12 – 17.
2. Vasudevan A.K., Petrovic J.J. A comparative overview of molybdenum disilicide composites. *Materials Science and Engineering A*, 1992, vol. 155, no. 1 – 2, pp. 1 – 17.

15. Gokhale A.B., Abbaschian G.J. The Mo – Si (Molybdenum – Silicon) system. Journal of Phase Equilibria, 1991, vol. 12, no. 4, pp. 493 – 498.
16. Roine A. HSC 6.0 chemistry. Chemical reactions and equilibrium software with extensive thermochemical database and Flowsheet simulation. Pori: Outokumpu research Oy, 2006, 448 p.
17. Chattopadhyay K., Mitra R., Ray K.K. Nonisothermal and isothermal oxidation behavior of Nb – Si – Mo alloys. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, vol. 39, no. 3, pp. 577 – 592.
18. Mokhosoev M.V., Alekseev F.P., Lutsyk V.I. *Diagrammy sostoyaniy molibdatnykh i vol'framnykh sistem* [State diagrams of molybdate and tungstate systems]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1978, 320 p.
19. Nelson A.T., Sooby E.S., Kim Y.-J., Cheng B., Maloy S.A. High temperature oxidation of molybdenum in water vapor environments. Journal of Nuclear Materials, 2014, vol. 448, no. 1 – 3, pp. 441 – 447.
20. Hansson K., Tang J.E., Halvarsson M., Pompe R., Sundberg M., Svensson J.-E. The beneficial effect of water vapour on the oxidation at 600 and 700 °C of a MoSi₂ – based composite. Journal of the European Ceramic Society, 2005, vol. 25, no. 1, pp. 1 – 11.

Статья поступила в редакцию — 9.01.2020 г.
после доработки — 4.03.2020 г.
принята к публикации — 5.03.2020 г.

Удоева Людмила Юрьевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области химии и металлургии сплавов редких металлов. E-mail: lyuid@yandex.ru.

Гуляева Роза Иосифовна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области термического анализа и калориметрии. E-mail: gulroza@mail.ru.

Ларионов Алексей Валерьевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области восстановительных процессов в металлургии сплавов и лигатур на основе редких тугоплавких металлов. E-mail: a.v.larionov@ya.ru.

Агафонов Сергей Николаевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области восстановительных процессов в металлургии редких тугоплавких металлов. E-mail: agafonovS@yandex.ru.

Тюшняков Станислав Николаевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области восстановительных процессов в металлургии цветных и редких металлов. E-mail: tyushnyakov.sn@gmail.com.

Microstructure and corrosion resistance of Mo – 15 at. % Si – REE (Sc, Nd) alloys in air and vapor-air medium

L. Yu. Udoeva, R. I. Gulyaeva, A. V. Larionov, S. N. Agafonov, S. N. Tyushnyakov

The research results of the REEs effect, in particular, Sc and Nd, on the structural-phase state and behavior of a high-temperature Mo – Si composite with a hypereutectic composition, which crystallizes from the melt with the formation of a two-phase natural (*in situ*) composite during oxidation in dry and moist air were presented. Samples of model alloys with different REE concentrations were obtained by vacuum-arc melting of a mixture consisting of the Mo – 15 Si (at. %) binary alloy and additives of alloying elements. Phase composition, microstructure features and distribution pattern of alloying components in Mo – Mo₃Si metal-silicide composites containing from 0,5 to 3,0 at. % Sc or Nd were identified by X-ray diffraction and electron microscopy. Corrosion resistance of Mo – 15 at. % Si – REE (Sc, Nd) alloys during continuous heating to 700 and 850 °C in air and in a vapor-air medium was evaluated by thermal analysis methods (DSC and DTA). It was shown that microalloying of the Mo – 15 at. % Si with scandium or neodymium within 0,5 at. % leads to decrease in the oxidation rate when heated in air to 850 °C. Increasing the concentration of alloying elements to 3,0 at. % REE during oxidation in air adversely affects the corrosion resistance of samples, moreover the oxidation of alloys with neodymium proceeds at a higher rate than with scandium. During non-isothermal heating in a vapor-air medium, the alloy doped with scandium oxidizes more slowly than the binary one, and the sample with neodymium, by way of contrast, oxidizes at a much higher rate compared to dry air.

Keywords: molybdenum-silicon alloys, alloying, scandium, neodymium, microstructure, corrosion, air, water vapor.

Udoeva Liudmila — Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (101, Amundsen str., Ekaterinburg, Russia, 620016), PhD (Eng), senior researcher; specialist in the field of chemistry and metallurgy of rare metal alloys. E-mail: lyuud@yandex.ru.

Gulyaeva Roza — Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (101, Amundsen str., Ekaterinburg, Russia, 620016), PhD (Chem.), senior researcher; specialist in the field of thermal analysis and calorimetry. E-mail: gulroza@mail.ru.

Larionov Aleksei — Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (101, Amundsen str., Ekaterinburg, Russia, 620016), PhD (Eng), senior researcher; specialist in the field of reduction processes in the metallurgy of alloys and ligatures based on rare refractory metals. E-mail: a.v.larionov@ya.ru.

Agafonov Sergey — Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (101, Amundsen str., Ekaterinburg, Russia, 620016), PhD (Eng), senior researcher; specialist in the field of reduction processes in the metallurgy of rare refractory metals. E-mail: agafonovS@yandex.ru.

Tyushnyakov Stanislav — Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (101, Amundsen str., Ekaterinburg, Russia, 620016), PhD (Eng), senior researcher; specialist in the field of reduction processes in the metallurgy of non-ferrous and rare metals. E-mail: tyushnyakov.sn@gmail.com.