

УДК 544.344.015.35:544.344.3:[546.76+546.883+546.719]

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СЕЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМЫ Cr–Ta–Re ПРИ 1375 К

Ю.В. Балыкова, С.В. Николаев, Э.Ю. Керимов, Е.М. Слюсаренко

(кафедра общей химии, e-mail: slusarenko@laincom.chem.msu.ru)

Методом равновесных сплавов и диффузионных пар построено изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий системы Cr–Ta–Re при 1375 К. Установлено существование следующих четырех трехфазных равновесий в системе Cr–Ta–Re при 1375 К: $\alpha\text{-Re} + \sigma + \chi$; $\chi + \sigma + \beta\text{-Ta}$; $\sigma + \beta\text{-Ta} + \beta\text{-Cr}$; $\beta\text{-Cr} + \beta\text{-Ta} + \lambda$.

Ключевые слова: хром, тантал, рений, фазовые равновесия.

Развитие современных промышленных технологий сопряжено с необходимостью создания новых жаропрочных и жаростойких материалов. В состав таких материалов часто входят металлы, повышающие их высокотемпературные характеристики, такие как хром, улучшающий жаростойкость, тантал, обеспечивающий упрочнение твердого раствора, и рений, увеличивающий прочность и пластичность переходных металлов [1, 2].

Разработка жаропрочных и жаростойких материалов, а также прогнозирование изменения их свойств в процессе эксплуатации во многом основаны на данных о строении диаграмм состояния многокомпонентных систем переходных металлов. Однако информация о строении диаграммы фазовых равновесий системы Cr–Ta–Re, перспективной для создания жаропрочных материалов, практически отсутствует.

Цель данной работы – построение изотермического сечения диаграммы фазовых равновесий трехкомпонентной системы Cr–Ta–Re при 1375 К комплексом методов физико-химического анализа.

Двойные диаграммы фазовых равновесий Cr–Re, Cr–Ta и Re–Ta

В системе Cr–Re при 1375 К хром растворяет до 36,1 ат.% рения, а рений растворяет до 3,3 ат.% хрома. Фаза Cr₂Re₃ (структурный тип Cr_{0,49}Fe_{0,51}, *tP30*; пространственная группа *P4₂/mnm* (136)) содержит от 58,6 до 66,3 ат.% рения [3].

В системе Cr–Ta при 1375 К тантал растворяет до 4,3 ат.% хрома и практически не растворяется в хrome, фаза $\lambda\text{-TaCr}_2$ (структурный тип MgCu₂, *cF24*; пространственная группа *Fd-3m O2* (227)) содержит от 33,0 до 36,0 ат.% тантала [4].

В системе Re–Ta образуется соединение Ta_{0,3}Re_{0,7} (структурный тип Mn, *cI58*; пространственная группа

I-43m (217)), растворяющее от 20,5 до 35,6 ат.% Ta; при 1375 К тантал растворяет до 45,5 ат.% рения, а рений растворяет до 2,8 ат.% тантала [5].

Экспериментальная часть

Для приготовления сплавов использовали хром чистотой не менее 99,95 мас.%; тантал и рений чистотой не менее 99,80 мас.%.

Сплавы готовили в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона с многократным переплавом. Сплавы гомогенизировали при 1375±5 К в печах электросопротивления в течение 2000 ч. Гомогенизирующий отжиг проводили в вакуумированных двойных кварцевых ампулах, между которыми помещали циркониевую стружку.

Для изготовления диффузионной пары использовали метод наплавки на рениевую пластинку танталхромового сплава Ta₂₀Cr₈₀ в вакуумной дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона. Диффузионную пару отжигали при 1375 К в печах электросопротивления последовательно в течение 576, 1024 и 1444 ч.

Концентрацию элементов в сплавах, концентрационное распределение элементов в переходной зоне диффузионной пары и количественное содержание элементов в фазах сплавов исследовали методом электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) на приборе «LEO EVO 50 XVP», снабженном энергодисперсионным анализатором «Inca Energy 450» («Oxford instruments»).

Микроструктуру образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе «LEO EVO 50 XVP» при ускоряющем напряжении 20 кВ. Изображение получали, используя детектор обратно рассеянных электронов (QBSD).

Для проведения рентгенофазового анализа образцы сплавов измельчали до состояния мелкодисперсного порошка в агатовой ступке. Полученный порошок, запаиванный в вакуумированную кварцевую ампулу, выдерживали в печах электросопротивления при 800 К в течение 1 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) сплавов проводили методом порошка на дифрактометре «STOE STADI P» с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения. Дифрактометр оборудован изогнутым по Иоганну Ge(111) монохроматором и линейным детектором PSD. Для обработки результатов использовали программное обеспечение WinXpoe Software Manual STOE&CIE GmbH 2003 [6].

Результаты и их обсуждение

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Cr–Ta–Re при 1375 К исследовали методом равновесных сплавов и диффузионных пар.

При исследовании методами РЭМ и ЭЗМА диффузионной пары, составленной из рения и двухфазного сплава системы Cr–Ta (фазовый состав $(\beta\text{-Cr})+\lambda$, концентрация элементов в сплаве 20 ат.% тантала, 80 ат.% хрома), было установлено, что после 1024 и 1444 ч отжига состав диффузионной зоны не изменяется.

Диффузионная зона после 1444 ч отжига представляла собой последовательность слоев фаз следующего состава (рис. 1):



На основе анализа строения диффузионной зоны было установлено, что два твердых раствора на основе тантала и на основе хрома находятся в равновесии друг с другом.

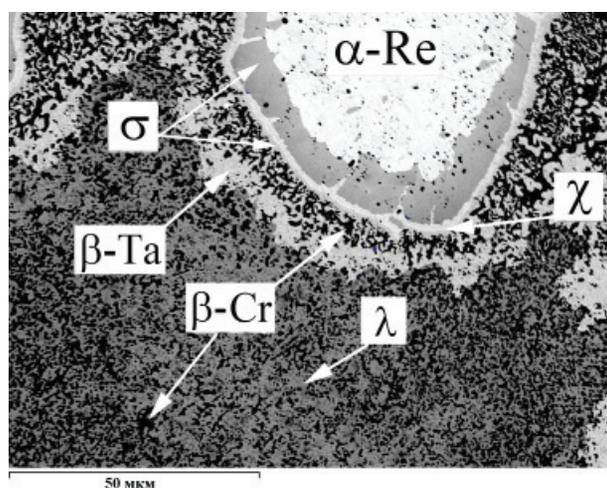


Рис. 1. Микроструктура диффузионной пары Re + Ta20Cr80

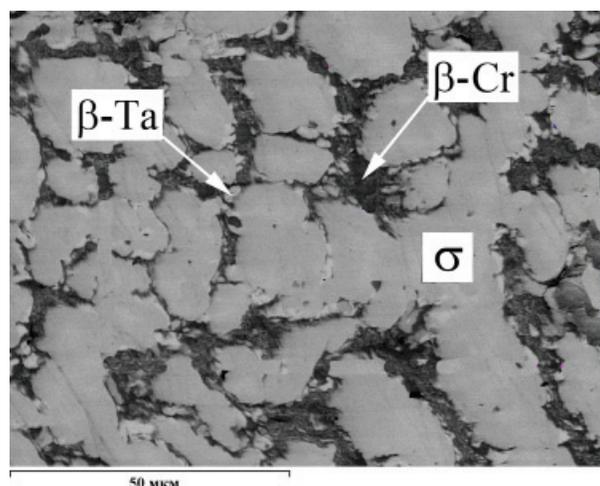


Рис. 2. Микроструктура сплава № 3

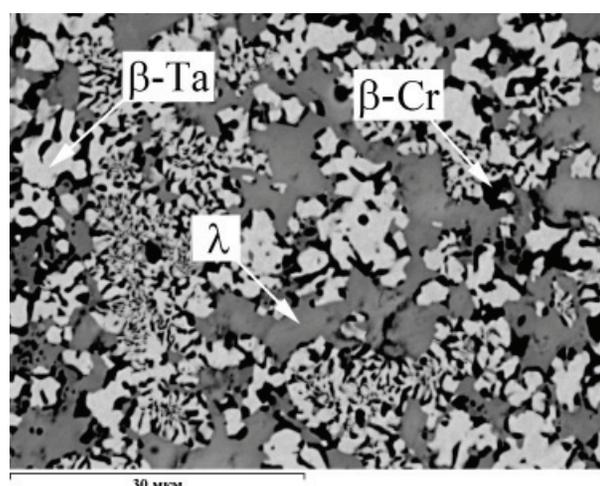


Рис. 3. Микроструктура сплава № 5

Наличие границащих между собой слоев фаз σ и χ в диффузионной зоне образца Re + Ta20Cr80 указывает на существование двух трехфазных равновесий Re + σ + χ и σ + χ + $\beta\text{-Ta}$. В диффузионной зоне максимальное содержание хрома в слое χ -фазы составило 21,2 ат. %.

Для определения фазовых равновесий в системе Cr–Ta–Re при 1375 К были исследованы 15 сплавов. Концентрация элементов в этих сплавах, фазовый состав и концентрация элементов в фазах представлены в табл. 1. Микроструктуры трехфазных сплавов № 3 и № 5 приведены на рис. 2, 3 соответственно. При исследовании сплавов №№ 6, 7, 10–15, подвергнутых гомогенизирующему отжигу при 1375 К в течение 500 ч, в области между твердым раствором на основе тантала и фазой Лавеса наблюдалось образование помимо ожидаемых фаз (для сплавов № 10–16 – двухфазной области $\beta\text{-Ta} + \lambda$ или λ -фазы, для сплавов № 6 и № 7 – двухфазной области $\beta\text{-Ta} + \lambda$)

Таблица 1

Концентрация элементов в сплавах, концентрация элементов в фазах сплавов и фазовый состав сплавов системы Cr-Ta-Re, гомогенизированных при 1375 К в течение 2000 ч*

Номер сплава	Концентрация элементов в сплавах, ат.%			Фазовый состав сплавов	Концентрация элементов в фазах, ат.%			Структурный тип	Количество фазы, %	Параметры ячейки, Å	
	Cr	Ta	Re		Cr	Ta	Re			<i>a</i>	<i>c</i>
1	5,6	28,7	65,7	χ	5,6	28,7	65,7	Mn	–	9,6860(3)	–
2	2,9	40,4	56,7	β-Ta	3,2	49,1	47,7	W	–	3,172(07)	–
				χ	2,7	35,4	61,9	Mn	–	9,7455(14)	–
3	40,0	15,2	44,8	β-Ta	5,7	48,6	45,7	W	–	3,149(8)	–
				β-Cr	73,3	1,4	25,3	W	–	2,841(15)	–
				σ	29,4	16,4	54,2	Cr _{0,49} Fe _{0,51}	–	9,4236(20)	4,7467(23)
4	46,0	8,4	45,6	β-Cr	68,8	1,5	29,7	W	–	2,854(11)	–
				σ	32,7	12,8	54,5	Cr _{0,49} Fe _{0,51}	–	9,4461(15)	4,7478(11)
5	50,2	24,1	25,7	β-Ta	8,8	50,6	40,6	W	–	3,170(4)	–
				β-Cr	81,1	1,1	17,8	W	–	2,886(11)	–
				λ	44,3	32,0	23,7	MgCu ₂	–	7,0552(17)	–
								MgZn ₂	–	4,9881(11)	8,1635(25)
								<i>c/a</i> = 1,6366			
6	20,1	57,1	22,8	β-Ta	10,8	62,7	26,5	W	–	3,1846(8)	–
				λ	54,5	35,7	9,8	MgCu ₂	–	7,021(22)	–
								MgZn ₂	–	4,9513(12)	8,1235(11)
τ	41,8	52,9	5,3	Fe ₃ W ₃ C	–	11,4873(5)	–				
7	52,3	47,7	0,0	Ta	4,4	95,6	0,0	W	–	3,2964(11)	–
				λ	62,9	37,1	0,0	MgCu ₂	–	6,9944(6)	–
								MgZn ₂	–	4,9456(6)	8,0824(12)
τ	47,9	52,1	0,0	Fe ₃ W ₃ C	–	11,4991(7)	–				
8	66,6	19,5	13,9	β-Cr	88,1	1,6	10,3	W	–	2,886(4)	–
				λ	53,2	30,7	16,1	MgCu ₂	–	7,0612(19)	–
								MgZn ₂	–	4,9527(3)	8,1263(6)
								<i>c/a</i> = 1,6408			

Окончание табл. 1

Номер сплава	Концентрация элементов в сплавах, ат.%			Фазовый состав сплавов	Концентрация элементов в фазах, ат.%			Структурный тип	Количество фазы, %	Параметры ячейки, Å	
	Cr	Ta	Re		Cr	Ta	Re			<i>a</i>	<i>c</i>
9	76,2	17,5	6,3	β-Cr	94,9	1,1	4,0	W		2,894(14)	
				λ	59,9	31,3	8,8	MgCu ₂	–	6,9738(7)	–
								MgZn ₂	–	4,9306(4)	8,0550(10)
								<i>c/a</i> = 1,6337			
10	44,7	33,9	21,4	λ	44,7	33,9	21,4	MgCu ₂	22	7,0708(7)	
								MgZn ₂	78	4,9990(4)	8,2118(6)
								<i>c/a</i> = 1,6427			
				τ	53,9	16,5	29,6	Fe ₃ W ₃ C	–	11,5465(8)	–
11	45,5	34,4	20,1	λ	45,5	34,4	20,1	MgCu ₂	23	7,0700(16)	–
								MgZn ₂	77	4,9850(4)	8,1861(8)
								<i>c/a</i> = 1,6421			
				τ	41,7	37,3	21,0	Fe ₃ W ₃ C	–	11,4417(5)	–
12	49,2	34,1	16,7	λ	49,2	34,1	16,7	MgCu ₂	21	7,039(3)	–
								MgZn ₂	79	4,9758(6)	8,1675(10)
								<i>c/a</i> = 1,6414			
				τ	50,5	31,7	17,8	Fe ₃ W ₃ C	–	11,5071(10)	–
13	55,2	34,4	10,4	λ	55,2	34,4	10,4	MgCu ₂	19	7,0067(16)	–
								MgZn ₂	81	4,9527(3)	8,1263(6)
								<i>c/a</i> = 1,6408			
				τ	35,3	64,7	0,0	Fe ₃ W ₃ C	–	11,4835(8)	–
14	60,6	34,7	4,7	λ	60,6	34,7	4,7	MgCu ₂	28	6,9808(20)	–
								MgZn ₂	72	4,9338(7)	8,1046(10)
								<i>c/a</i> = 1,6427			
				τ	51,6	46,7	1,7	Fe ₃ W ₃ C	–	11,4641(7)	–
15	65,9	34,1	0,0	λ	65,9	34,1	0,0	MgCu ₂	86	6,9546(9)	–
								MgZn ₂	14	4,9167(4)	8,0379(9)
								<i>c/a</i> = 1,6348			
				τ	50,7	49,3	0,0	Fe ₃ W ₃ C	–	11,4413(3)	–

* Концентрации элементов в фазе τ получены для сплавов, отожженных при 1375 К в течение 500 ч.

еще третьей фазы (τ), содержащей от 35,3 до 53,9 ат.% хрома и от 0,0 до 29,6 ат.% рения. Рентгенографическое исследование позволило отнести указанную фазу к структурному типу Fe_3W_3C . Данная фаза начинает распадаться при увеличении длительности отжига (свыше 1500 ч). Анализ двойной диаграммы системы Cr-Ta [4] указывает на существование в этой области составов эвтектики, кристаллизующейся при 1965°C. Образование метастабильной фазы со структурой Fe_3W_3C в результате специфической кристаллизации эвтектического расплава в указанной области составов можно объяснить очень малой подвижностью атомов тантала при 1375 К.

Методом РФА было установлено, что в сплавах № 5–15 индицируются отражения, относящиеся к структурным типам $MgCu_2$ и $MgZn_2$. Такая ситуация может иметь место в двух случаях: либо имеется смесь нескольких фаз, либо образуется политип. Поскольку методами РЭМ и ЭЗМА не удалось установить фазовую границу между этими структурами, то можно сделать предположение о существовании политипа фазы Лавеса, имеющего единую область гомогенности на изотермическом сечении диаграммы фазовых равновесий системы Cr-Ta-Re при 1375 К. На основании анализа рентгенограмм удалось количественно оценить содержание обеих структур в сплавах. При увеличении концентрации рения содержание кубической фазы Лавеса уменьшается с 80–86% (при отсутствии рения в двухкомпонентных сплавах) до 19–23% (в трехкомпонентных сплавах).

Исследования сплавов № 10–15, имеющих близкие значения концентрации тантала (33,9–34,7 ат.%

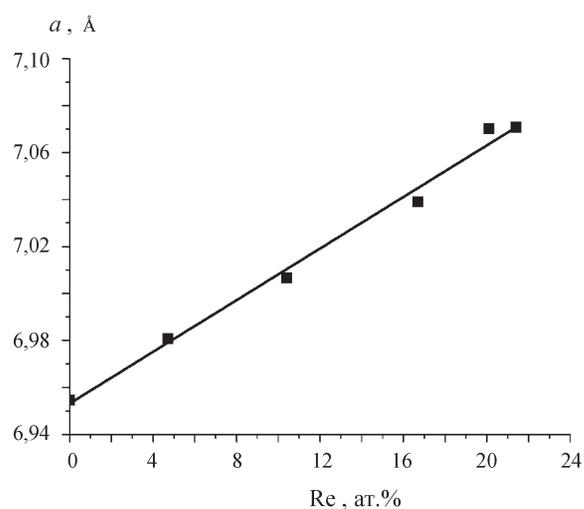


Рис. 4. Зависимость параметра a элементарной ячейки структуры $MgCu_2$ фазы Лавеса от концентрации рения в однофазных образцах № 10–15

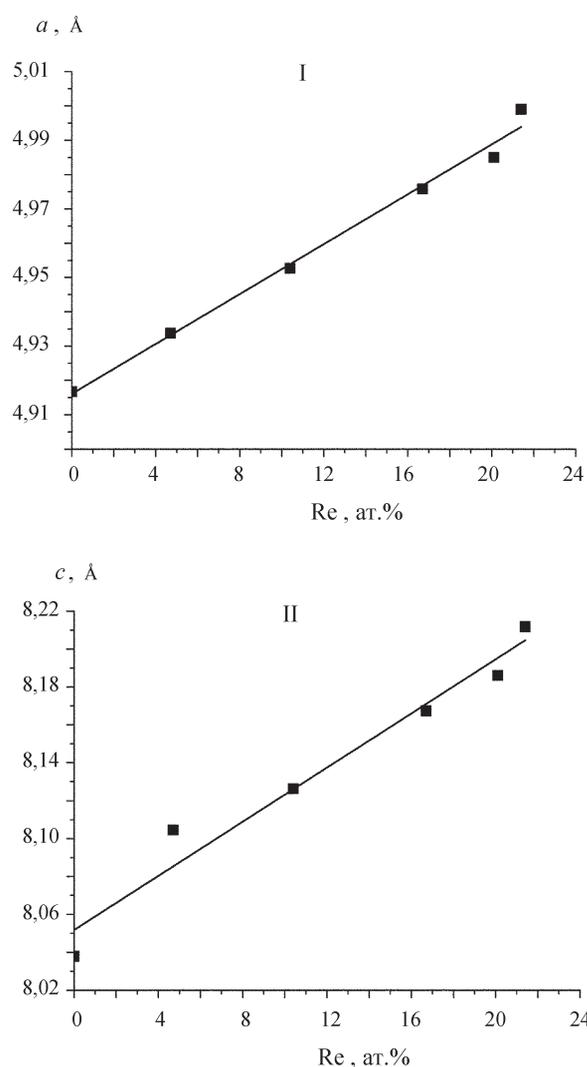


Рис. 5. Зависимость параметров элементарной ячейки структуры $MgZn_2$ фазы Лавеса от концентрации рения в однофазных образцах № 10–15: I – для параметра a ; II – для параметра c

тантала), содержание рения в которых варьировалось от 0,0 до 21,4 ат.% показали, что все они однофазны и представляют собой фазу λ - $TaCr_2$, которая растворяет до 23,7 ат.% рения. Зависимости параметров элементарной ячейки обеих структур фаз Лавеса от концентрации рения в однофазных образцах № 10–15 представлены на рис. 4, 5. Коэффициенты зависимости $y = \alpha + \beta C_{Re}$, где y – параметр элементарной ячейки (Å); α и β – коэффициенты уравнения; C_{Re} – концентрация рения (ат.%), даны в табл. 2. Параметры обеих структур фазы Лавеса линейно увеличиваются с ростом концентрации рения, атомы которого имеют больший размер.

В гексагональной структуре с увеличением концентрации атомов рения соотношение осей c/a уве-

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты уравнения, описывающего зависимость параметров элементарной ячейки обеих структур фаз Лавеса от концентрации рения в однофазных образцах № 10–15

Структура	Параметр элементарной ячейки	Коэффициенты уравнения $y = \alpha + \beta C_{\text{Re}}$				Коэффициент корреляции
		α		β		
		значение	стандартная ошибка	значение	стандартная ошибка	
MgCu ₂	<i>a</i>	6,9532	0,0037	0,0055	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,995
MgZn ₂	<i>a</i>	4,9161	0,0026	0,0036	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,994
	<i>c</i>	8,0517	0,0100	0,0072	$6,9 \cdot 10^{-4}$	0,977

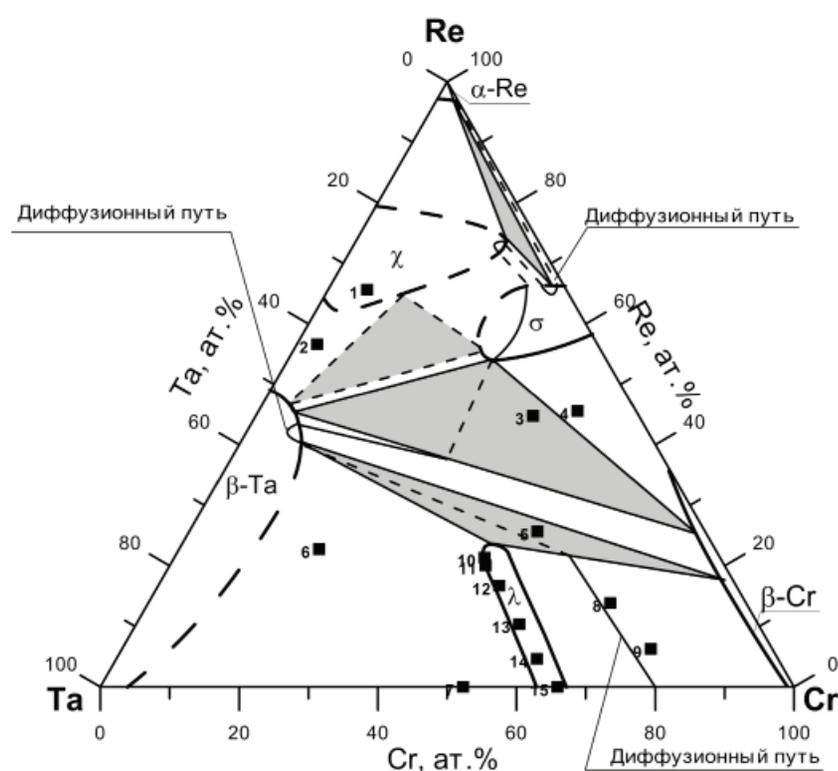


Рис. 6. Изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий трехкомпонентной системы Cr–Ta–Re при 1375 К с нанесенными на нее концентрациями элементов в сплавах и диффузионным путем

личивается, что указывает на процесс упорядочения расположения атомов рения в структуре.

На основе полученных экспериментальных данных было построено изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий трехкомпонентной системы Cr–Ta–Re при 1375 К, приведенное на рис. 6.

Таким образом, в трехкомпонентной системе Cr–Ta–Re при 1375 К установлено существование четырех трехфазных равновесий:

1) $\alpha\text{-Re} + \sigma + \chi$;

2) $\chi + \sigma + \beta\text{-Ta}$;

3) $\sigma + \beta\text{-Ta} + \beta\text{-Cr}$;

4) $\beta\text{-Cr} + \beta\text{-Ta} + \lambda$.

Выводы

1. Впервые комплексом методов физико-химического анализа исследовано взаимодействие тантала с хромом и рением при 1375 К, установлен состав фаз в равновесных сплавах и построено изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий Cr–Ta–Re при 1375 К. Установлено существование четырех

трехфазных равновесий: $\alpha\text{-Re} + \sigma + \chi$; $\chi + \sigma + \beta\text{-Ta}$; $\sigma + \beta\text{-Ta} + \beta\text{-Cr}$; $\beta\text{-Cr} + \beta\text{-Ta} + \lambda$. Растворимость рения в $\lambda\text{-TaCr}_2$ составляет 23,7 ат. %.

2. Установлено, что в области первичной кристаллизации тантала, содержащей от 35,3 до 53,9 ат. % хрома и от 0,0 до 29,6 ат. % рения переход сплавов в равновесное состояние осуществляется через образование метастабильной фазы переменного состава (структурный тип $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$).

3. Рентгенофазовые исследования сплавов в области фазы Лавеса показали, что в двойной фазе Лавеса индицируются как кубическая, так и гексагональная модификации. По мере увеличения концентрации рения в фазе (до 23,7 ат. %) содержание кубической модификации фазы уменьшается. Увеличение соотношения осей c/a в гексагональной модификации при увеличении концентрации рения указывает на упорядочение расположения атомов рения в структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00977).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. Кн. 1 / Под ред. Ч.Т. Симса, Н.С. Столофа, У.К. Хагеля. М., 1995. С. 128.
2. Тылкина М.А., Савицкий Е.М. // Рений в новой технике. Ч. 2. М., 1970. С. 5.
3. Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Поварова К.Б. // ЖНХ. 1959. 4. № 8. С. 873.
4. Venkatraman M., Neumann J.P. // Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. T.B. Massalski. Ohio, 1990. 2. P. 1338.
5. Brophy J.H., Schwarzkopf P., Wulff J. // Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. 1960. 218. P. 910.
6. Stoe Winxpow. Stoe & Cie GmbH. Germany. Darmstadt, 1999.

Поступила в редакцию 25.03.13

ISOTHERMIC CROSS-SECTION OF PHASE DIAGRAM OF Cr–Ta–Re SYSTEM AT 1375 K

Yu.V. Balykova, S.V. Nikolaev, E.Yu. Kerimov, E.M. Slyusarenko

(Division of General Chemistry)

The isothermic cross-section of the phase equilibria diagram of the Cr–Ta–Re system at 1375 K has been constructed by means of the methods of equilibrium alloys and diffusion couples. Four three-phase equilibria $\alpha\text{-Re} + \sigma + \chi$, $\chi + \sigma + \beta\text{-Ta}$, $\sigma + \beta\text{-Ta} + \beta\text{-Cr}$ and $\beta\text{-Cr} + \beta\text{-Ta} + \lambda$ have been determined in the Cr–Ta–Re system at 1375 K.

Key words: chromium, tantalum, rhenium, phase equilibria.

Сведения об авторах: Балькова Юлия Валентиновна – мл. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ; Николаев Семён Владимирович – аспирант химического факультета МГУ (semen-nikolaev@inbox.ru); Керимов Эльшат Юсифович – докторант, доцент кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук, доцент (eukr@yandex.ru); Слюсаренко Евгений Михайлович – вед. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (slusarenko@laincom.chem.msu.ru).