

УДК 544.344.015.3:544.344.3:546.76:546.882:546.719

## ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СЕЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМЫ Cr-Nb-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-Nb-Re при 1375 К. Установлено существование следующих четырех трехфазных равновесий в системе Cr-Nb-Re при 1375 К:  $\sigma + \lambda + \beta\text{-Cr}$ ;  $\chi + \beta\text{-Nb} + \lambda$ ;  $\sigma + \chi + \lambda$ ;  $\alpha\text{-Re} + \chi + \sigma$ .

**Ключевые слова:** хром, ниобий, рений, фазовые равновесия.

Для развития авиакосмической техники, машино- и судостроения, энергетики и других отраслей требуются материалы, обладающие высокими характеристиками жаропрочности и жаростойкости. Их получение – одна из актуальных проблем современного материаловедения [1, 2]. Для ее решения необходимо исследовать диаграммы состояния многокомпонентных систем переходных металлов.

Известно, что рений повышает прочность и пластичность переходных металлов V–VI групп [1]. Это свойство рения позволило создать новый класс тугоплавких материалов.

Одной из перспективных систем для создания жаропрочных материалов является система хром–ниобий–рений. Исследования сплавов этой системы проводили неоднократно [3–5], однако приведен анализ только лишь отдельных сплавов системы в области существования фазы Лавеса.

Цель данной работы – построение с помощью комплекса методов физико-химического анализа изотермического сечения диаграммы фазовых равновесий трехкомпонентной системы Cr–Nb–Re при 1375 К.

### Двойные диаграммы фазовых равновесий Cr–Re, Cr–Nb и Nb–Re

В системе Cr–Re при 1375 К хром растворяет до 36,1 ат.% рения, а рений растворяет до 3,4 ат.% хрома. Фаза  $\text{Cr}_2\text{Re}_3$  (структурный тип  $(\text{Cr}_{0,49}\text{Fe}_{0,51})$ , tP30, 136; пространственная группа P42/mnm (136)) содержит от 58,5 до 66,3 ат.% рения [6–9].

Система Cr–Nb содержит  $\lambda_1$ -фазу  $\text{NbCr}_2$  (структурный тип  $\text{MgCu}_2$ , cF24, 227; пространственная группа Fd-3m O2 (227); параметры решетки  $a = 0,6991$  нм,  $V = 0,34168$  нм<sup>3</sup>) и высокотемпературную  $\lambda_2$ -фазу (тип  $\text{MgZn}_2$ , hP12, 194; пространственная группа P63/mmc (194); параметры решетки  $a = 0,4931$  нм,  $c = 0,8123$  нм,  $V = 0,17105$  нм<sup>3</sup>,  $c/a =$

1,647), существующую на диаграмме при температуре выше 1580°C [10, 11]. При 1375 К ниобий растворяет до 3,7 ат.% хрома, а хром растворяет до 1,5 ат.% ниобия [11]. Фаза  $\text{NbCr}_2$  содержит от 32,8 до 37,7 ат.% ниобия.

В системе Nb–Re при 1375 К ниобий растворяет до 43,8 ат.% рения, а рений растворяет до 1 ат.% ниобия. Фаза  $\chi\text{-NbRe}_3$  (структурный тип Mn, cI58, 217; пространственная группа I-43m (217); параметры решетки  $a = 0,9693$  нм,  $V = 0,91070$  нм<sup>3</sup>) содержит от 63,4 до 86,9 ат.% рения [12–15].

### Экспериментальная часть

Для приготовления сплавов и диффузионных пар использовали хром электролитический, ниобий электронно-лучевой плавки и рений вакуумной плавки.

Сплавы готовили в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона с двенадцатикратным переплавом. Сплавы гомогенизировали при  $1375 \pm 5$  К в печах электросопротивления в течение 1200 ч. Гомогенизационный отжиг проводили в вакуумированных двойных кварцевых ампулах, между которыми помещали циркониевую стружку.

Диффузионные пары готовили методом наплавки на рениевые пластины (5×5×4 мм) ниобий-хромовых сплавов в вакуумной дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона. Были приготовлены две диффузионные пары: 1) Re–Nb50Cr50; 2) Re–Nb25Cr75. Диффузионные пары отжигали при 1375 К в печах электросопротивления последовательно в течение 256, 576 и 1024 ч.

Брутто-состав сплавов, концентрационное распределение элементов в переходных зонах диффузионных пар 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 в случае получения хрупких сплавов измельчали до состояния мелкодисперсного порошка в агатовой ступке, а в случае получения пластичных сплавов натирали алмазным напильником порошок, а затем измельчали в агатовой ступке. Далее порошок, запаянный 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 идентификации фаз и расчета параметров решетки использовали программное обеспечение STOE WinXPOW v. 1.06 [16].

### Результаты и их обсуждение

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Cr–Nb–Re при 1375 К исследовали методом равновесных сплавов и диффузионных пар. При исследовании методами РЭМ и ЭЗМА диффузионной пары, составленной из двухфазного сплава системы Nb–Cr (фазовый состав  $(\beta\text{-Nb})+\lambda$ , брутто-состав 50 ат.% ниобия, 50 ат.% хрома), было установлено, что после 576 и 1024 ч отжига состав диффузионной зоны не изменяется. Диффузионная зона после 1024 ч отжига представляет собой последовательность слоев фаз следующего состава (рис. 1, а):



Диффузионная пара, составленная из однофазного сплава системы Nb–Cr (фазовый состав  $\lambda$ , брутто-состав 25 ат.% ниобия, 75 ат.% хрома), также достигает квазиравновесного состояния, и после 1024 ч отжига диффузионная зона представляет собой последовательность слоев фаз следующего состава (рис. 1, б):



Исследование диффузионных пар, использовавшихся в основном для выбора составов сплавов, позволило получить большой объем информации и обнаружить одно трехфазное равновесие ( $\alpha\text{-Re} + \chi + \sigma$ ), которое не было установлено при использовании метода равновесных сплавов.

Для подтверждения данных, полученных методом диффузионных пар, были исследованы сплавы. Их брутто-состав, фазовый состав и концентрация элементов в фазах представлены в таблице. Микроструктура сплавов приведена на рис. 2. Диффузионные пути, полученные при исследовании диффузионных пар, показаны на рис. 3.

В работах [3–5] приведены данные об обнаружении в трехкомпонентной системе Cr–Nb–Re при температуре 1375 К тройной гексагональной фазы Лавеса  $\lambda\text{-Nb}(\text{Re}, \text{Cr})_2$  (структурный тип  $\text{MgZn}_2$ , hP12, 194, пространственная группа P63/mmc (194), в элементарной ячейке находятся 4 атома ( $Z = 4$ ), параметры кристаллической решетки  $a = 4,9580(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,1041(7) \text{ \AA}$ ), изоморфной высокотемпературной  $\lambda_2$ -фазе системы Nb–Cr, существующей на диаграмме данной системы выше 1580°C [10, 11], а также о существовании в системе кубической  $\lambda_1$ -фазы  $\text{NbCr}_2$  (структурный тип  $\text{MgCu}_2$ ).

При более детальном изучении сплавов, отожженных при 1375 К в течение 1200 ч, методом РФА с помощью методики, приведенной в [17, 18], было уста-

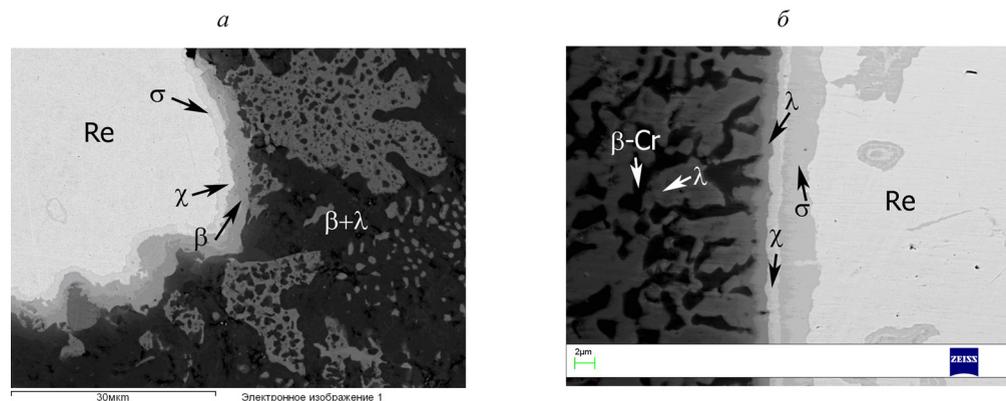


Рис. 1. Микроструктура диффузионной пары: а – Re–Nb50Cr50, б – Re–Nb25Cr75

новлено, что в сплавах №№ 1–4 индицируются отражения, относящиеся к структурным типам  $MgCu_2$  и  $MgZn_2$ . Такая ситуация может иметь место в двух случаях: либо имеется смесь двух фаз, либо образуется политип. Поскольку методами РЭМ и ЭЗМА не удалось установить фазовую границу между двумя структурами, то можно сделать предположение о существовании политипа фазы Лавеса. В нашей работе приведена единая область гомогенности фазы Лавеса на изотермическом сечении диаграммы фазовых равновесий системы Cr–Nb–Re при 1375 К.

Построенное по результатам исследования изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий системы Cr–Nb–Re при 1375 К с нанесенными на нее

диффузионными путями и брутто-составом сплавов приведено на рис. 3.

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

- 1)  $\sigma + \lambda + \beta\text{-Cr}$ ;
- 2)  $\chi + \beta\text{-Nb} + \lambda$ ;
- 3)  $\sigma + \chi + \lambda$ ;
- 4)  $\alpha\text{-Re} + \chi + \sigma$ .

Максимальная растворимость рения в  $\lambda$ -фазе составляет 33,2 ат.%. Максимальная растворимость ниобия в  $\sigma$ -фазе составляет 20,0 ат.%. Максимальная растворимость хрома в  $\chi$ -фазе составляет 12,7 ат.%.

Концентрация элементов в сплавах, концентрация элементов в фазах сплавов и фазовый состав сплавов системы Cr–Nb–Re при 1375 К

Номер сплава	Концентрация элементов в сплавах, ат.%			Фазовый состав сплавов	Концентрация элементов в фазах, ат.%			Структурный тип	Параметры ячейки, Å	
	Cr	Nb	Re		Cr	Nb	Re		a	c
1	47,6	45,2	7,2	$\beta\text{-Nb}$	6,4	82,6	11,0	W	–	–
				$\lambda$	56,9	36,8	6,3	$MgCu_2$	7,0191	–
								$MgZn_2$	4,9634	8,1279
2	48,7	31,5	19,8	$\beta\text{-Cr}$	85,8	2,3	11,9	W	–	–
				$\lambda$	47,4	32,3	20,3	$MgCu_2$	7,0871	–
								$MgZn_2$	5,0086	8,2175
3	41,1	24,7	34,2	$\lambda$	42,1	31,8	26,1	$MgCu_2$	7,1050	–
								$MgZn_2$	5,0200	8,2431
				$\sigma\text{-Cr}_2\text{Re}_3$	34,4	16,2	49,4	$Cr_{0,49}Fe_{0,51}$	9,3034	4,8463
				$\beta\text{-Cr}$	79,0	2,8	18,2	W	–	–
4	29,6	45,3	25,1	$\beta\text{-Nb}$	14,8	55,3	29,9	W	–	–
				$\lambda$	43,9	35,8	20,3	$MgCu_2$	7,0684	–
								$MgZn_2$	5,0125	8,2245
5	4,7	46,1	49,2	$\chi\text{-NbRe}_3$	3,5	37,0	59,5	Mn	9,714	–
				$\beta\text{-Nb}$	5,5	52,5	42,0	W	–	–
6	16,8	41,2	42,0	$\chi\text{-NbRe}_3$	11,2	34,7	54,1	Mn	–	–
				$\beta\text{-Nb}$	13,7	48,6	37,7	W	–	–
				$\lambda$	32,1	34,7	33,2	–	–	–
7	19,2	20,3	60,5	$\chi\text{-NbRe}_3$	12,7	19,3	68,0	Mn	–	–
				$\lambda$	36,8	31,1	32,1	–	–	–
				$\sigma\text{-Cr}_2\text{Re}_3$	31,7	20,0	48,3	$Cr_{0,49}Fe_{0,51}$	–	–

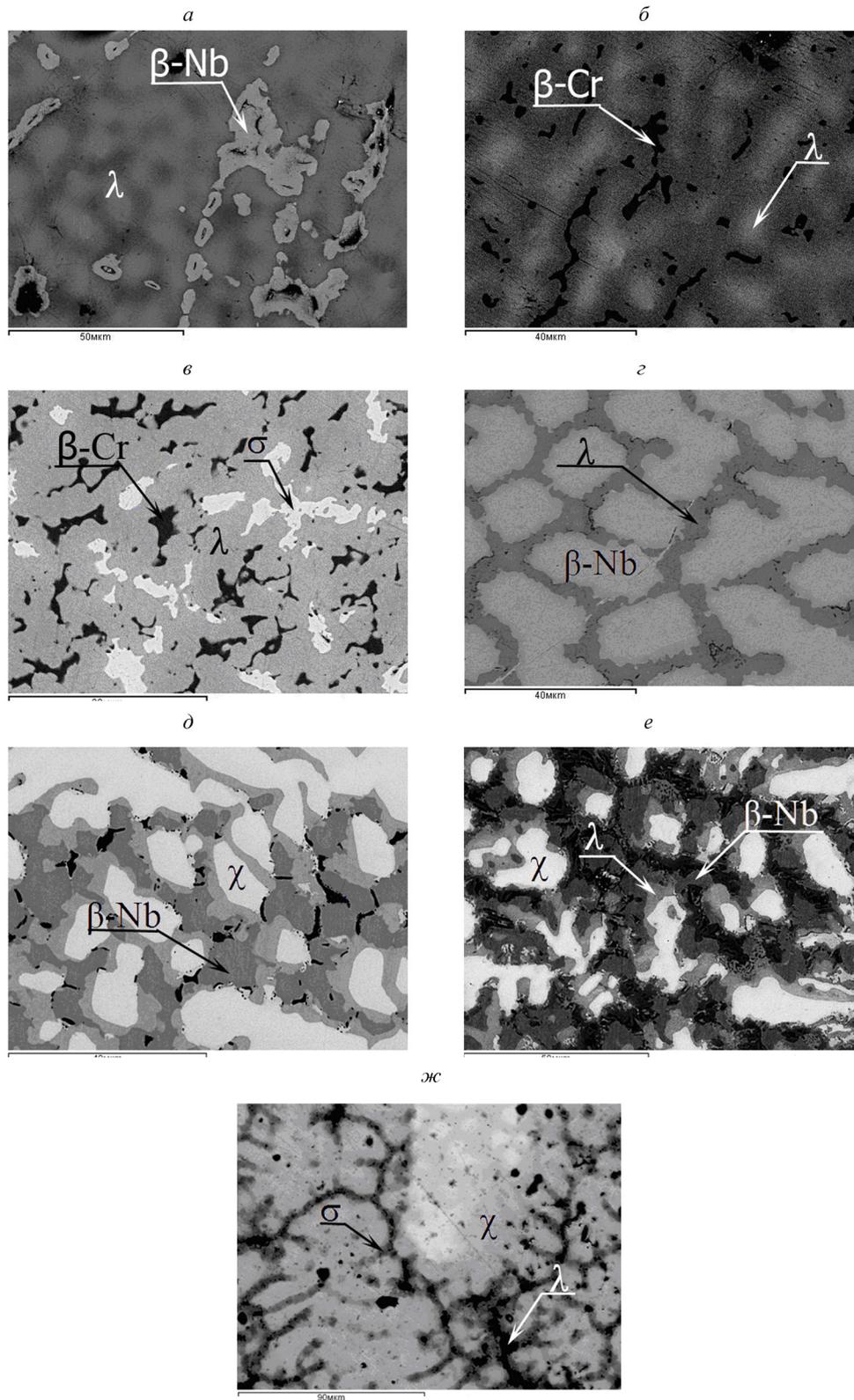


Рис. 2. Микроструктура сплавов: *a* – № 1, *б* – № 2, *в* – № 3, *г* – № 4, *д* – № 5, *е* – № 6, *ж* – № 7

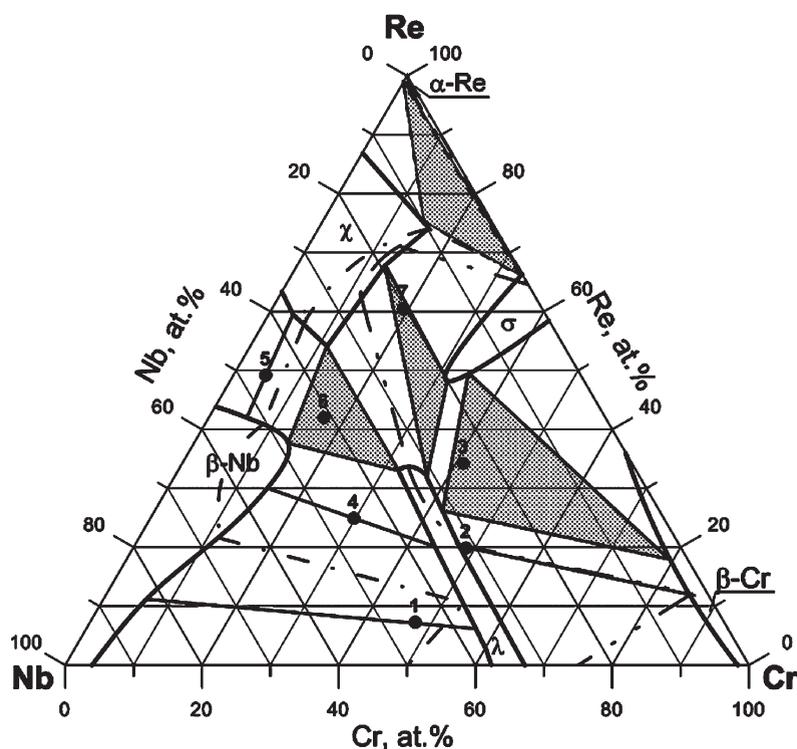


Рис. 3. Изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий трехкомпонентной системы Cr-Nb-Re при 1375 К с нанесенными на нее диффузионными путями и брутто-составом сплавов

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тылкина М.А., Савицкий Е.М. // Рений в новой технике. Ч. 2. М., 1970. С. 5.
2. Слюсаренко Е.М., Софьин М.В., Частухин А.Е. // Рений, молибден, вольфрам – перспективы производства и промышленного применения. Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. М., 1998. С. 163.
3. Балыкова Ю.В., Князев А.В., Керимов Э.Ю., Калмыков К.Б., Слюсаренко Е.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. **51**. С. 375.
4. Балыкова Ю.В., Князев А.А., Керимов Э.Ю., Калмыков К.Б., Слюсаренко Е.М. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2009. **651**. С. 3.
5. Пермякова А.В., Князев А.А., Балыкова Ю.В., Керимов Э.Ю., Калмыков К.Б., Слюсаренко Е.М. // Инновационная деятельность предприятий по исследованию, обработке и получению современных конструкционных материалов и сплавов. Тез. докл. Междунар. науч. конф. М., 2009. С. 252.
6. Savitskii E.M., Tylkina M.A., Povarova K.B. // Russ. J. Inorganic Chemistry. 1959. **4**. P. 873.
7. Spooner F.J., Wilson C.G. // Acta Crystallographica. 1964. **17**. P. 1533.
8. Tuganbaev M.L., Sokolovskaya E.M., Kazakova E.F. // Russ. Metallurgy. 1988. **1**. P. 208.
9. Venkatraman M., Neumann J.P. // Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. T.B. Massalski. 2<sup>nd</sup> ed. Ohio, 1990. **2**. P. 1319.
10. Blazina Z., Trojko R. // J. Less-Common Metals. 1986. **119**. P. 297.
11. Venkatraman M., Neumann J.P. // Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. T.B. Massalski. 2<sup>nd</sup> ed. Ohio, 1990. **2**. P. 1298.
12. Knapton A.G. // J. Less-Common Metals. 1959. **1**. P. 480.
13. Levesque P., Bekebrede W.R., Brown H.A. // Transactions of the American Society for Metals. 1961. **53**. P. 215.
14. Massalski T.B. // Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. T.B. Massalski. 2<sup>nd</sup> ed. Ohio, 1990. **3**. P. 2756.
15. Steadman R., Nuttall P.M. // Acta Crystallographica. 1964. **17**. P. 62.
16. STOE WINXPOW. Stoe & Cie GmbH. Germany. Darmstadt, 1999.

Поступила в редакцию 14.06.12

## ISOTHERMIC CROSS-SECTION OF A PHASE EQUILIBRIA DIAGRAM OF THE CR-NB-RE SYSTEM AT 1375 K

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

*(Division of General Chemistry)*

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

**Key words:** *chromium, niobium, rhenium, phase equilibria.*

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