

УДК 541.121:536.7:669.23'26'292

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Co–Cr–V

В. Н. Кузнецов, Г. П. Жмурко, Ж. Н. Тойбаев, К. Б. Калмыков, Л. М. Азиева, Л. С. Гузей

(кафедра общей химии)

Методом диффузионных пар исследованы фазовые равновесия в системе Co–Cr–V при 1423 К. С использованием литературных термодинамических описаний систем Co–Cr и Cr–V, а также полученного авторами настоящей работы описания системы Co–V выполнен расчет фазовых равновесий в данной тройной системе. Проанализировано влияние различных приближений при построении модели σ -фазы на результаты расчета.

Целью настоящей работы явилось исследование фазовых равновесий и определение области стабильности σ -фазы в тройной системе кобальт–хром–ванадий при температуре 1423 К. Сплавы этих металлов представляют большой интерес как с практической точки зрения, являясь основой многих жаропрочных и магнитных материалов, так и с теоретической, как типичный пример системы с широкой областью существования σ -фазы.

Экспериментальные данные по исследованию тройной системы Co–Cr–V до настоящего времени отсутствовали. Строение граничных двойных систем Co–V и Co–Cr аналогично, т. е. в них реализуется одна и та же последовательность фаз: γ -твердый раствор на основе кобальта, σ -фаза и β -твердый раствор на основе ОЦК компонента

(Cr или V). В системе Cr–V образуется непрерывный ряд твердых растворов. Естественно было предположить, что строение тройной системы будет простым с той же последовательностью фаз (γ , σ , β).

Взаимодействие элементов в системе Co–Cr–V было исследовано кинетическим методом диффузионных пар с использованием микроструктурного, дюрометрического и локального рентгеноспектрального методов анализа. Образцы для исследования получали соединением кобальта с однофазными сплавами системы Cr–V. Были получены и исследованы пары составов Co–Cr₇₀V₃₀ и Co–Cr₁₅V₈₅.

Распределение элементов в диффузионных зонах приготовленных пар исследовали после изотермического отжига при температуре 1423 К.

Составы равновесных фаз γ , σ и β в системе Co–Cr–V при 1423 К

Состав пары	γ -фаза, ат.%			σ -фаза, ат.%			β -фаза, ат.%		
	Co	Cr	V	Co	Cr	V	Co	Cr	V
Co Cr ₇₀ V ₃₀	63,0	26,1	10,9	50,4	36,2	13,4	–	–	–
Co Cr ₁₅ V ₈₅	67,5	4,7	27,8	59,1	5,8	35,1	–	–	–
Co Cr ₇₀ V ₃₀	–	–	–	29,7	51,7	18,5	22,3	60,4	17,2
Co Cr ₁₅ V ₈₅	–	–	–	28,2	12,3	59,3	17,6	15,7	66,6

Строение переходных зон обеих диффузионных пар было аналогичным. В этих зонах последовательно реализовались три фазы: γ -твердый раствор на основе кобальта, σ -фаза и β -фаза на основе хрома и ванадия. Все эти фазы обладали различной твердостью: наибольшей обладала σ -фаза ($\sim 330\text{--}350$ кг/мм²), значения твердости γ -фазы составляли 185–195 кг/мм², β -фазы – $\sim 147\text{--}163$ кг/мм².

Анализ диффузионных путей и концентрационных кривых элементов в переходных зонах позволил получить коноды двухфазных областей $\gamma + \sigma$ и $\sigma + \beta$ системы Co–Cr–V и построить изотермическое сечение данной системы при температуре 1423 К (рис. 1). Составы равновесных γ -, σ - и β -фаз приведены в таблице.

Из рис. 1 видно, что область гомогенности σ -фазы в тройной системе несколько расширяется по сравнению с граничными двойными системами (22 ат.% в системе Co–V и 11,5 ат.% в системе Co–Cr) и достигает максимальной ширины на изоконцентрате 10 ат.% хрома.

В качестве исходных данных для термодинамического расчета системы Co–Cr–V были использованы литературные модельные описания систем Co–Cr и Cr–V [1, 2], а также описание системы Co–V, выполненное авторами данной работы на основании экспериментальных исследований фазовых границ [3–5] и термодинамических свойств [6].

Термодинамические свойства ГЦК-(γ -) и ОЦК-(β -) фаз тройной системы определяли, пользуясь экстраполяцией описания соответствующих фаз в двойных системах с по-

мощью встроенной в программу *Thermo-Calc* модели Муггиану. Дополнительные поправки на тройные взаимодействия не вводили.

Модель σ -фазы записывали в виде: $(A, A')_4 B_8 (A, A', B)_{18}$, где А – Cr, А' – V, а В – Co. В отличие от моделей твердых растворов, которые в принципе могут быть записаны только на основе граничных двойных систем, для записи модели σ -фазы помимо параметров моделей σ -фаз двойных систем необходима оценка параметров стабильности тройных квазикомпонентов $Co_8Cr_{18}V_4$ и $Co_8V_{18}Cr_4$.

Простейшим способом оценки этих величин можно считать предположение, что их энтальпии, энтропии и, следовательно, энергии Гиббса образования линейно связаны со значениями этих же величин для квазикомпонентов σ -фаз в ограничивающих двойных системах.

Результаты пробного расчета с линейно интерполированными параметрами стабильности тройных квазикомпонентов σ -фазы $Co_8Cr_{18}V_4$ и $Co_8V_{18}Cr_4$ оказались неудовлетворительными (рис. 2). На рассчитанном сечении области σ -фаз из двойных граничных систем оказались изолированными и разделенными областью $\gamma + \beta$.

На основании вышесказанного для оценки параметров стабильности тройных квазикомпонентов значения их энтальпии и энтропии образования варьировали так, чтобы зависимость энтальпии, энтропии, а следовательно, и энергии Гиббса превращения ОЦК-фазы в σ -фазу на разрезе $x_{Co} = 0,5$, соединяющем середины областей устойчивости σ -фаз в граничных двойных системах, от концентрации

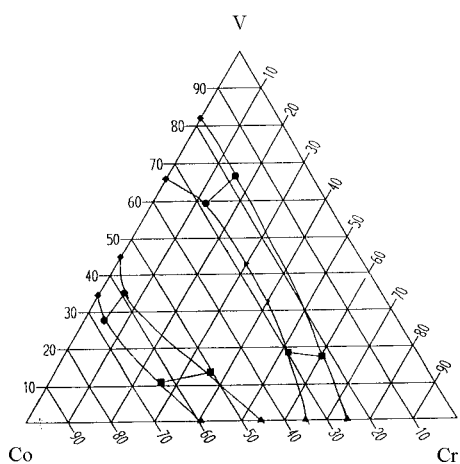


Рис. 1. Экспериментальные точки и изотермическое сечение системы Co–Cr–V при 1423 К

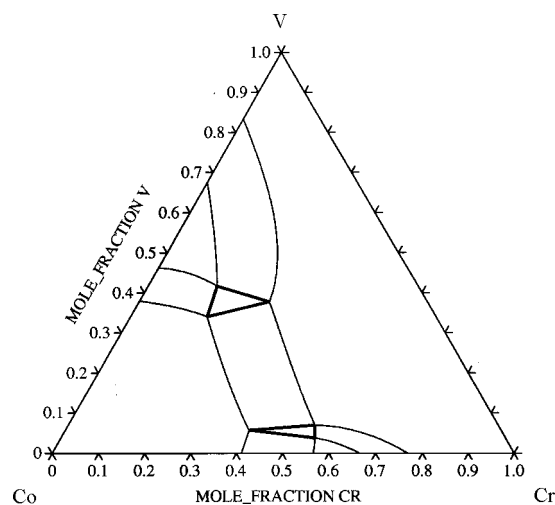


Рис. 2. Рассчитанное в первом приближении изотермическое сечение системы Co–Cr–V при 1423 К

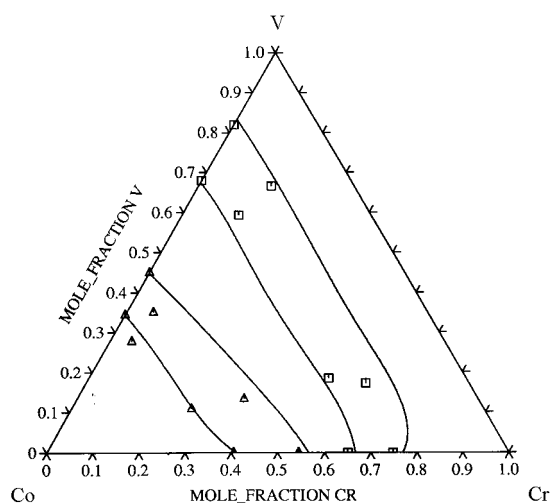


Рис. 3 Сопоставление рассчитанного (сплошные линии) изотермического сечения системы Co–Cr–V при 1423 К с экспериментальным (точки)

ванадия стала практически линейной. После этого был выполнен расчет изотермического сечения при 1423 К, результаты которого приведены на рис. 3 в сопоставлении с экспериментальными данными настоящей работы.

Из рис. 3 видно, что полученные модели фаз довольно хорошо воспроизводят практически все фазовые границы. Несколько худшее согласие получено для границы $\sigma/(\gamma+\sigma)$, для которой протяженность области σ -фазы на рассчитанной диаграмме меньше, чем на экспериментальной. Можно также отметить некоторое расхождение в начальном наклоне границы β -фазы в области, прилегающей к системе Co–Cr. Тем не менее, учитывая, что при расчете не использовались экспериментальные данные по тройной системе, результаты моделирования можно считать в целом удовлетворительными.

Все параметры моделей фаз системы приведены в Приложении в виде листинга, полученного в системе Thermo-Calc.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Параметры моделей фаз системы Co–Cr–V

ALL DATA IN SI UNITS

FUNCTIONS VALID FOR 298.15<T< 6000.00 K UNLESS OTHER LIMITS STATED

BCC_A2

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

ADDITIONAL CONTRIBUTION FROM MAGNETIC

ORDERING

Magnetic function below Curie Temperature

+1-.905299383*TAO**(-1)-.153008346*TAO**3-

-00680037095*TAO**9-.00153008346*TAO**15

Magnetic function above Curie Temperature

-.0641731208*TAO**(-5)-.00203724193*TAO**(-15)

-4.27820805E-04*TAO**(-25)

2 SUBLATTICES, SITES 1: 3

CONSTITUENTS: CO,CR,V : VA

G(BCC_A2,CO:VA;0)-H298(HCP_A3,CO;0) = +GCOBCC

TC(BCC_A2,CO:VA;0) = 1450

BMAGN(BCC_A2,CO:VA;0) = 1.35

G(BCC_A2,CR:VA;0)-H298(BCC_A2,CR;0) = +GHSERCR

TC(BCC_A2,CR:VA;0) = -311.5

BMAGN(BCC_A2,CR:VA;0) = -.01

G(BCC_A2,V:VA;0)-H298(BCC_A2,V;0) = 298.14<T< 4000.00:

+GHSERVZ

L(BCC_A2,CO,CR:VA;0) = +24357-19.797*T

L(BCC_A2,CO,CR:VA;1) = -2010

L(BCC_A2,CO,V:VA;0) = -29242.08+7.8648*T

TC(BCC_A2,CO,V:VA;0) = -1450

BMAGN(BCC_A2,CO,V:VA;0) = -1.35

L(BCC_A2,CR,V:VA;0) = -9874-2.6964*T

L(BCC_A2,CR,V:VA;1) = -1720-2.5237*T

FCC_A1

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

ADDITIONAL CONTRIBUTION FROM MAGNETIC

ORDERING

Magnetic function below Curie Temperature

+1-.860338755*TAO**(-1)-.17449124*TAO**3-

-.00775516624*TAO**9-.0017449124*TAO**15

Magnetic function above Curie Temperature

-.0426902268*TAO**(-5)-.0013552453*TAO**(-15)

-2.84601512E-04*TAO**(-25)

2 SUBLATTICES, SITES 1: 1

CONSTITUENTS: CO,CR,V : VA

G(FCC_A1,CO:VA;0)-H298(HCP_A3,CO;0) = +GCOFCC

TC(FCC_A1,CO:VA;0) = 1396

BMAGN(FCC_A1,CO:VA;0) = 1.35

G(FCC_A1,CR:VA;0)-H298(BCC_A2,CR;0) = +GCRFCC

TC(FCC_A1,CR:VA;0) = -1109

BMAGN(FCC_A1,CR:VA;0) = -2.46
 G(FCC_A1,V:VA;0)-H298(BCC_A2,V;0) =
 298.14<T< 4000.00: +7500+1.7*T+GHSERVZ
 L(FCC_A1,CO,CR:VA;0) = +2085-11.876*T
 TC(FCC_A1,CO,CR:VA;0) = -1795
 L(FCC_A1,CO,V:VA;0) = 298.14<T< 4000.00: -
 -48523.62+7.6667*T
 L(FCC_A1,CO,V:VA;1) = 298.14<T< 4000.00: -
 -25037.05+19.511*T
 TC(FCC_A1,CO,V:VA;0) = -2407.36
 TC(FCC_A1,CO,V:VA;1) = -1111.36
 BMAGN(FCC_A1,CO,V:VA;0) = -2.4
 BMAGN(FCC_A1,CO,V:VA;1) = -1.2
 L(FCC_A1,CR,V:VA;0) = -9874-2.6964*T
 L(FCC_A1,CR,V:VA;1) = -1720-2.5237*T
 SIGMA
 EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
 3 SUBLATTICES, SITES 8: 4: 18
 CONSTITUENTS: CO : CR,V : CO,CR,V
 G(SIGMA,CO:CR:CO;0)- 26 H298(HCP_A3,CO;0)-4
 H298(BCC_A2,CR;0) = +26*GCOFCC+4*GHSERCR-
 -4420+11.383*T
 G(SIGMA,CO:V:CO;0)- 26 H298(HCP_A3,CO;0)-4
 H298(BCC_A2,V;0)=298.14<T<4000.00:
 +26*GHSERCO+4*GHSERVZ+52386.55-85*T
 G(SIGMA,CO:CR:CR;0)- 8 H298(HCP_A3,CO;0)-22
 H298(BCC_A2,CR;0) = +8*GCOFCC+22*GHSERCR+37051-
 -152.525*T
 G(SIGMA,CO:V:CR;0)-8 H298(HCP_A3,CO;0)-18
 H298(BCC_A2,CR;0)-4 H298(BCC_A2,V;0) =
 +8*GHSERCO+18*GHSERCR+4*GHSERVZ-30000-153.7*T

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jansson B. Internal report [Royal Technological Institute, Stockholm]. 1987. Цит. по ссылке в базе данных BINFREE, распространяемой с академической версией программы Thermo-Calc.
2. Lee B.-J. // Z. Metallkd. 1992. **83**. S. 292.

G(SIGMA,CO:CR:V;0)-8 H298(HCP_A3,CO;0)-4
 H298(BCC_A2,CR;0)-18 H298(BCC_A2,V;0) =
 +8*GHSERCO+4*GHSERCR+18*GHSERVZ-40000+27.2*T
 G(SIGMA,CO:V:V;0)- 8 H298(HCP_A3,CO;0)- 22
 H298(BCC_A2,V;0) = 298.14<T< 4000.00:
 +8*GHSERCO+22*GHSERVZ-231166.11-40*T
 L(SIGMA,CO:V:CO,V;0) = 298.14<T< 4000.00: -
 1011730+475*T
 SYMBOL VALUE/FUNCTION
 R 8.3145100E+00
 GHSERCO
 298.14<T< 1768.00: +310.241+133.36601*T-25.0861*T*LN(T)-
 -0.02654739*T**2-1.7348E-07*T**3+72527*T**(-1)
 1768.00<T< 6000.00: -17197.666+253.28374*T-40.5*T*LN(T)
 +9.3488E+30*T**(-9)
 GCOBCC +2938-.7138*T+GHSERCO
 GHSERVZ
 298.14<T< 790.00: -7930.43+133.346053*T-24.134*T*LN(T)-
 .003098*T**2+1.2175E-07*T**3+69460*T**(-1)
 790.00<T< 2183.00: -7967.842+143.291093*T-
 -25.9*T*LN(T)+6.25E-05*T**2-6.8E-07*T**3
 2183.00<T< 4000.00: -41689.864+321.140783*T-
 -47.43*T*LN(T)+6.44389E+31*T**(-9)
 GHSERCR
 298.14<T< 2180.00: -8856.94+157.48*T-
 -26.908*T*LN(T)+.00189435*T**2-1.47721E-
 06*T**3+139250*T**(-1)
 2180.00<T< 6000.00: -34869.344+344.18*T-50*T*LN(T)-
 -2.88526E+32*T**(-9)
 GCRFCC +7284+.163*T+GHSERCR
 GCOFCC +427.59-.615248*T+GHSERCO

3. Smith J.F. // Journal of Phase Equilibria. 1991. **12**. P. 324.
4. Köster W., Schmid H. // Arch. Eisenhüttenwesen. 1955. **26**. S. 421.
5. Köster W., Schmid H. // Z. Metallkd. 1955. **46**. S. 195.
6. Spencer P.J., Putland F.H. // J. Chem. Thermodynamics. 1976. **8**. P. 551.