

УДК 669.011.17

ОБЛАСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ σ -ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Co–Cr–Ni–V ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 800°C

Е.Г. Кабанова, Г.П. Жмурко, В.Н. Кузнецов, А.В. Леонов

(кафедра общей химии; e-mail: kabanova@general.chem.msu.ru)

В настоящей работе с использованием микроструктурного, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального методов анализа проведено исследование фазовых равновесий в системе Co–Cr–Ni–V при температуре 800°C. Построены сечения изотермического тетраэдра с постоянным содержанием ванадия 10 и 20 ат. %.

Сплавы на основе никеля и кобальта, легированные хромом и ванадием, находят широкое применение в качестве жаропрочных конструкционных материалов. Однако в процессе длительной эксплуатации в этих сплавах при высокой температуре из гомогенного твердого раствора возможно выделение σ -фазы, обладающей высокой хрупкостью и твердостью, и как следствие резкое изменение физико-механических характеристик сплавов. Поэтому изучение свойств, условий образования и границ существования σ -фаз в многокомпонентных металлических системах представляет значительный практический интерес. В настоящей работе область существования σ -фазы изучали в четырехкомпонентной системе Co–Cr–Ni–V при температуре 800°C и содержании ванадия 10 и 20 ат. %.

Двойные и тройные системы, ограничивающие четырехкомпонентную систему Co–Cr–Ni–V, изучены достаточно подробно [1–10]. Во всех тройных системах при температуре, близкой к 800°C, реализуются фазовые равновесия с участием γ -твердого раствора с ГЦК структурой на основе кобальта и никеля, β -твердого раствора с ОЦК структурой на основе Cr и V, а также σ -фазы. В тройных системах Co–Cr–V и Co–Ni–V области существования σ -фаз простираются от стороны Co–V до стороны Co–Cr [8] и Ni–V [9] соответственно; в системе Co–Cr–Ni область гомогенности σ -фазы проникает в тройную систему от стороны Co–Cr до 18 ат. % никеля [7], в системе Cr–Ni–V от стороны Ni–V до 32 ат. % хрома [10]. При содержании ванадия более 20 ат. % в фазовых равновесиях принимают участие интерметаллические соединения Co_3V , Ni_3V и Ni_2V . Однако области гомогенности этих соединений в тройных системах очень невелики [9, 10].

В настоящей работе изучены и построены два сечения изотермического тетраэдра Co–Cr–Ni–V с

постоянным содержанием ванадия 10 и 20 ат. %. Для этой цели было синтезировано 16 и 24 сплава соответственно. Поскольку основной интерес в настоящем исследовании уделялся фазовым равновесиям с участием σ -фазы, составы синтезируемых сплавов выбирались вблизи ее предполагаемой области гомогенности. Сплавы выплавляли в электродуговой печи в атмосфере очищенного аргона, а затем отжигали при температуре 800°C в течение 1200 ч с последующей закалкой в холодную воду. Полученные образцы исследовали с помощью микроструктурного, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального методов анализа.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре “ДРОН-4” с использованием CuK_α -излучения. Расшифровку полученных рентгенограмм и расчет параметров элементарных ячеек фаз проводили с помощью программы STOE. Результаты рентгенографического исследования представлены в табл. 1.

Методом локального рентгеноспектрального анализа были исследованы сплавы, принадлежащие областям двух- и трехфазных равновесий. Составы фаз определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа “JSM-820” (“JOEL”) с энергодисперсионной приставкой AN 10/85S (“LINK”). Ускоряющее напряжение на катоде 15 кВ. В качестве аналитических использовались следующие линии характеристического излучения: $K_\alpha(\text{Co})$, $K_\beta(\text{Cr})$, $K_\alpha(\text{Ni})$ и $K_\beta(\text{V})$. Обработка результатов проводилась по программе ZAF. Результаты локального рентгеноспектрального анализа представлены в табл. 2. В некоторых случаях составы всех равновесных фаз определить не удалось из-за их малого содержания и мелкозернистой структуры. Поэтому надежно были установлены только составы σ -фазы и определены направления конод двухфазных равновесий. Следует отметить, что в четвер-

ной системе равновесные составы фаз не всегда находятся в плоскости сечения.

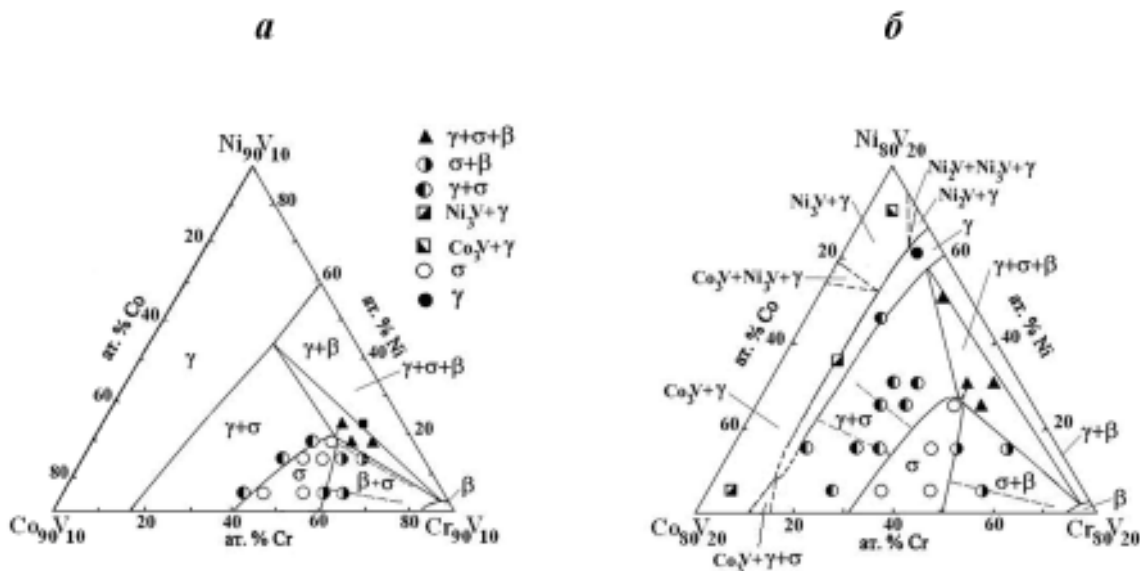
Характер фазовых равновесий в системе Ni–Co–Cr–V с содержанием ванадия 10 и 20 ат.%, установленный с помощью рентгенофазового и локального рентгеноспектрального методов анализа, подтвердили исследования микроструктуры. Микроструктуру сплавов изучали на микроскопе “Versamet-2” при увеличении в 150–600 раз. Для выявления фазового контраста применялось химическое травление поверхности образцов.

Сечения изотермического тетраэдра Co–Cr–Ni–V с содержанием ванадия 10 и 20 ат.% представлены на рисунке. При содержании 10 ат.% ванадия сечение в целом аналогично строению тройной системы Co–Cr–Ni при 800°C, установленному ранее [7]. Оно характеризуется обширной областью γ -твердого раствора на основе кобальта и никеля, введение ванадия приводит к некоторому увеличению области гомогенности σ -фазы в четырехкомпонентной системе, максимальная растворимость никеля в ней соответствует 20,5 ат.%. Направлена область гомогенности σ -фазы к метастабильной σ -фазе грани Cr–Ni–V.

Растворимость Co и Ni в ОЦК-фазе незначительна. Как видно из результатов рентгенофазового анализа (табл. 1), параметры решетки ОЦК-фазы во всех двухфазных и трехфазных образцах остаются практически постоянными и близкими к значению периода решетки чистого хрома (2,8888 Å).

Положение трехфазной области, соответствующей равновесию ОЦК+ГЦК+ σ , установлено с учетом соотношения интенсивностей реперных линий на рентгенограммах трехфазных образцов $\text{Co}_{13,5}\text{Cr}_{54}\text{Ni}_{22,5}$, $\text{Co}_{13,5}\text{Cr}_{58,5}\text{Ni}_{18}$ и $\text{Co}_9\text{Cr}_{63}\text{Ni}_{18}$ и по определенной локальным рентгеноспектральным анализом растворимости никеля в σ -фазе (табл. 2).

Сечение системы Co–Cr–Ni–V при содержании ванадия 20 ат.% представлено на рисунке б. В области, богатой хромом, оно аналогично сечению при содержании ванадия 10 ат.%. ОЦК-твердый раствор имеет незначительную область гомогенности: параметры решетки ОЦК-фазы близки к параметрам решетки соответствующих сплавов системы Cr–V. Растворимость никеля в σ -фазе достигает ~27 ат.%. На сечении системы Co–Cr–Ni–V при 20 ат.% ванадия присутствует также протяженная область гомогенности γ -фазы с ГЦК-структурой, которая проникает в четырехкомпонентную систему со стороны Cr–Ni–V до 50–55 ат.% Co. По результатам рентгенофазового анализа сплавов $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Ni}_{45}\text{V}_{20}$ и $\text{Co}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Ni}_{15}\text{V}_{20}$ можно судить о глубине проникновения ГЦК-фазы в изотермический тетраэдр при содержании ванадия 20 ат.%. Рентгенограммы этих образцов были идентичны и содержали по две системы отражений: наиболее интенсивные линии на них соответствовали симметрии гранцентрированной кубической структуры. Присутствие второй фазы σ определялось по наличию очень слабых рефлексов ее реперных линий.



Сечения четырехкомпонентной системы Co–Cr–Ni–V при 800°C с постоянным содержанием ванадия, ат.%: а – 10, б – 20

Таблица 1

Фазовый состав и параметры решетки фаз

Состав сплава	Фазовый состав	ГЦК	ОЦК	σ-фаза	
		<i>a</i> , Å	<i>a</i> , Å	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å
Co ₉ Cr ₆₃ Ni ₁₈ V ₁₀	ГЦК+ОЦК+σ	3,569(1)	2,883(1)	8,814(1)	4,546(2)
Co ₉ Cr ₅₈ Ni _{22,5} V ₁₀	ГЦК+ОЦК	3,577(1)	2,888(1)	–	–
Co _{13,5} Cr ₅₄ Ni _{22,5} V ₁₀	ГЦК+ОЦК+σ	3,570(1)	2,888(1)	8,820(1)	4,538(1)
Co _{13,5} Cr _{58,5} Ni ₁₈ V ₁₀	ГЦК+ОЦК+σ	3,567(1)	2,884(1)	8,819(2)	4,552(2)
Co _{13,5} Cr ₆₃ Ni _{13,5} V ₁₀	ОЦК+σ	–	2,886(1)	8,820(2)	4,569(2)
Co ₁₈ Cr _{58,5} Ni _{13,5} V ₁₀	ОЦК+σ	–	2,883(1)	8,818(2)	4,550(2)
Co ₁₈ Cr ₅₄ Ni ₁₈ V ₁₀	ОЦК+σ	–	–	8,806(2)	4,548(2)
Co _{22,5} Cr _{49,5} Ni ₁₈ V ₁₀	ГЦК +σ	3,575(1)	–	8,805(2)	4,543(2)
Co _{22,5} Cr ₅₄ Ni _{13,5} V ₁₀	σ-фаза	–	–	8,795(1)	4,549(2)
Co _{22,5} Cr ₆₃ Ni _{4,5} V ₁₀	ОЦК+σ	–	2,885(1)	8,819(1)	4,549(1)
Co ₂₇ Cr _{58,5} Ni _{4,5} V ₁₀	ОЦК+σ	–	2,885(1)	8,819(1)	4,550(1)
Co ₂₇ Cr ₄₉ Ni _{13,5} V ₁₀	σ-фаза	–	–	8,786(1)	4,541(1)
Co _{31,5} Cr ₄₅ Ni _{13,5} V ₁₀	ГЦК +σ	3,564(1)	–	8,785(2)	4,533(1)
Co _{31,5} Cr ₅₄ Ni _{4,5} V ₁₀	σ-фаза	–	–	8,781(2)	4,538(1)
Co _{40,5} Cr ₄₅ Ni _{4,5} V ₁₀	σ-фаза	–	–	8,760(2)	4,537(2)
Co ₄₅ Cr _{40,5} Ni _{4,5} V ₁₀	ГЦК +σ	3,564(1)	–	8,773(1)	4,544(1)
Co ₅ Cr ₅ Ni ₇₀ V ₂₀	ГЦК+Ni ₃ V	3,559(1)	Ni ₃ V	3,543(1)	7,202(4)
Co ₅ Cr ₁₅ Ni ₇₀ V ₂₀	ГЦК	3,554(1)	–	–	–
Co ₅ Cr ₂₅ Ni ₇₀ V ₂₀	ГЦК+ОЦК+σ	3,556(1)	2,890(1)	очень	мало
Co ₂₀ Cr ₁₅ Ni ₄₅ V ₂₀	ГЦК +σ	3,574(1)	–	8,801(1)	4,536(1)
Co ₃₅ Cr ₁₀ Ni ₃₅ V ₂₀	ГЦК+ Co ₃ V	3,570(1)	Co ₃ V	5,012(3)	12,18(2)
Co ₂₅ Cr ₂₅ Ni ₃₀ V ₂₀	ГЦК +σ	3,559(1)	–	8,828(3)	4,547(2)
Co ₂₀ Cr ₃₀ Ni ₃₀ V ₂₀	ГЦК +σ	3,553(1)	–	8,832(1)	4,555(1)
Co ₁₀ Cr ₄₀ Ni ₃₀ V ₂₀	ГЦК+ОЦК+σ	3,5247	2,894(2)	8,859(2)	4,554(1)
Co ₅ Cr ₄₅ Ni ₃₀ V ₂₀	ГЦК+ОЦК+σ	3,523(1)	2,8957	очень	мало

Продолжение табл. 1

Состав сплава	Фазовый состав	ГЦК	ОЦК	σ-фаза	
		<i>a</i> , Å	<i>a</i> , Å	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å
Co ₃₀ Cr ₂₅ Ni ₂₅ V ₂₀	ГЦК + σ	3,526(1)	–	8,805(2)	4,560(2)
Co ₂₅ Cr ₃₀ Ni ₂₅ V ₂₀	ГЦК + σ	3,529(1)	–	8,805(1)	4,556(2)
Co ₁₅ Cr ₄₀ Ni ₂₅ V ₂₀	σ-фаза	–	–	8,838(1)	4,557(1)
Co ₁₀ Cr ₄₅ Ni ₂₅ V ₂₀	ГЦК+ОЦК+σ	3,558(1)	2,888(1)	8,834(1)	4,569(1)
Co ₅₀ Cr ₁₅ Ni ₁₅ V ₂₀	ГЦК+ σ	3,5524	–	очень	мало
Co ₄₀ Cr ₂₅ Ni ₁₅ V ₂₀	ГЦК+ σ	3,537(1)	–	8,817(1)	4,549(1)
Co ₃₅ Cr ₃₀ Ni ₁₅ V ₂₀	ГЦК+ σ	3,542(1)	–	8,811(2)	4,560(2)
Co ₂₅ Cr ₄₀ Ni ₁₅ V ₂₀	σ-фаза	–	–	8,822(1)	4,550(1)
Co ₂₀ Cr ₄₅ Ni ₁₅ V ₂₀	ОЦК+σ	–	2,894(1)	8,835(7)	4,558(4)
Co ₁₀ Cr ₅₅ Ni ₁₅ V ₂₀	ОЦК+σ	–	2,8957	8,841(1)	4,555(1)
Co ₇₀ Cr ₅ Ni ₅ V ₂₀	ГЦК+ Co ₃ V	3,5244	Co ₃ V	4,979(1)	12,296
Co ₅₀ Cr ₂₅ Ni ₅ V ₂₀	ГЦК + σ	3,5296	–	8,802(1)	4,543(1)
Co ₄₀ Cr ₃₅ Ni ₅ V ₂₀	σ-фаза	–	–	8,804(2)	4,541(2)
Co ₃₀ Cr ₄₅ Ni ₅ V ₂₀	σ-фаза	–	–	8,831(1)	4,551(1)
Co ₂₀ Cr ₅₅ Ni ₅ V ₂₀	ОЦК+σ	–	2,894(1)	8,856(3)	4,563(1)

Положение трехфазной области ОЦК + ГЦК + σ было установлено по результатам локального рентгеноспектрального и рентгенофазового анализов трехфазных образцов Co₅Cr₂₅Ni₇₀V₂₀, Co₁₀Cr₄₀Ni₃₀V₂₀, Co₅Cr₄₅Ni₃₀V₂₀ и Co₁₀Cr₄₅Ni₂₅V₂₀.

В результате упорядочения γ-твердого раствора на стороне Co₈₀V₂₀-Ni₈₀V₂₀ изоконцентрационного треугольника появляются области двухфазного равновесия γ + Co₃V и γ + Ni₃V.

Область, соответствующая трехфазному равновесию Ni₃V + Ni₂V + γ, приведена на сечении с содержанием ванадия 20 ат.% ориентировочно, на основании результатов исследования тройной системы Cr-Ni-V [10]. Трехфазная область Ni₃V + Co₃V + γ нанесена на изоконцентрационное сечение с учетом

результатов рентгенографических исследований по разрезу Co₃V – Ni₃V, выполненных в работе [9]. Хотя авторы [9] ошибочно полагали, что указанные соединения образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов, при соотношении Ni:Co = 3:1 на кривых зависимости параметров решетки наблюдался резкий излом. Такая зависимость позволила предположить, что в этой области составов в действительности существует двухфазная область Co₃V + Ni₃V.

Таким образом, при сравнении сечений изотермического тетраэдра Co-Cr-Ni-V при содержании ванадия 10 и 20 ат.% видно, что увеличение содержания ванадия приводит к увеличению области существования σ-фазы от 18 [7] до 27 ат.% Ni.

Т а б л и ц а 2

Результаты локального рентгеноспектрального анализа сплавов системы Co–Cr–Ni–V

Состав сплава по шихте, ат.%				Фазовый состав	Состав фазы	Состав фазы, ат.%			
Co	Cr	Ni	V			Co	Cr	Ni	V
Сплавы с содержанием ванадия 10 ат.%									
13,5	54	22,5	10	$\beta+\gamma+\sigma$	σ -фаза	16,08	54,14	19,0	10,78
13,5	63	13,5	10	$\beta+\sigma$	σ -фаза	16,13	54,33	17,24	12,3
22,5	63	4,5	10	$\beta+\sigma$	σ -фаза	24,18	60,301	5,64	9,87
22,5	49,5	18	10	$\gamma+\sigma$	σ -фаза	21,7	50,6	16,5	11,2
31,5	45	13,5	10	$\gamma+\sigma$	σ -фаза	29,05	47,6	12,5	10,85
Сплавы с содержанием ванадия 20 ат.%									
35	10	35	20	$\text{Co}_3\text{V}+\gamma$	Co_3V	42,9	8,0	19,2	28,9
10	40	30	20	$\beta+\gamma+\sigma$	σ -фаза	11,4	39,7	27,1	21,8
30	25	25	20	$\gamma+\sigma$	σ -фаза	25,1	35,7	20,8	18,4
35	30	15	20	$\gamma+\sigma$	σ -фаза	34,0	34,5	12,9	18,6
					ГЦК-фаза	35,4	18,3	23,1	22,2
20	55	5	20	$\beta+\sigma$	σ -фаза	23,62	50,18	5,72	20,5

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishida K., Nishizawa T.* // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. **11**. P. 357.
2. *Massalski T.B.* // Binary Alloy Phase Diagrams. Ohio, 1986.
3. *Smith J.F.* // J. Phase Equilibria. 1991. **12**. P. 324.
4. *Nash P.* // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. **7**. P. 465.
5. *Lee B.-J.* // Z. Metallkde. 1992. **83**. P. 292.
6. *Smith J.F., Carlson O.N., Nash P.G.* // Phase diagrams of binary nickel alloys / Ed. P. Nash. Ohio, 1986. P. 361.
7. *Жмурко Г.П., Кабанова Е.Г., Кузнецов В.Н., Леонов А.В.* // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. **49**. С.283.
8. *Кузнецов В.Н., Жмурко Г.П., Тойбаев Ж.Н. и др.* // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. **42**. С. 121.
9. *Koester W., Sperner F.* // Z. Metallkde. 1957. **43**. P. 540.
10. *Kodentsov A.A., Dunaev S.F., Slusarenko E.M.* // J. Less-Common Met. 1987. **135**. P. 15.

Поступила в редакцию 31.03.08

THE FIELD OF EXISTENCE OF THE σ -PHASE OF THE Co–Cr–Ni–V QUATERNARY AT 800°C

E.G. Kabanova, G.P. Zhmurko, V.N.Kuznetsov, A.V. Leonov

The field of existence of the σ -phase and phase equilibria with its participation on the sections of the Co–Cr–Ni–V quaternary with 10 and 20 at. % V at 800°C were studied using metallography, XRD and EPMA.