

УДК 539.219.3

НОВАЯ ФАЗА ЛАВЕСА В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ НИОБИЙ–ХРОМ–РЕНИЙ

Ю.В. Балыкова, А.В. Князев*, Э.Ю. Керимов*, К.Б. Калмыков, Е.М. Слюсаренко

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

В системе ниобий–хром–рений определена новая тройная фаза Лавеса $Nb(Cr,Re)_2$ с гексагональной структурой (структурный тип $MgZn_2$). Фаза содержит от 6 до 33 ат.% рения.

Ключевые слова: ниобий, хром, рений, диаграмма состояния, равновесные сплавы.

Введение

Развитие современного материаловедения и новых технологий вызывает необходимость создания материалов, обладающих комплексом необходимых свойств, таких, как высокая прочность, жаропрочность, коррозионная стойкость, электро- и теплопроводность, износостойкость и т.д. На однофазных сплавах редко удается добиться оптимального сочетания требуемых свойств, и в настоящее время большая часть исследований сосредоточена в области многофазных систем.

В конце 60-х годов интерес к материалам на основе рениевых сплавов резко возрос после того, как авторы работы [1] показали, что рений в несколько раз повышает жаропрочность никельхромовых сплавов. При этом их пластичность и деформируемость не уменьшаются, а температура рекристаллизации повышается, что позволяет увеличить рабочую температуру сплава. Кроме того, оказалось, что рений повышает прочность и пластичность переходных металлов V–VI групп, и это позволило создать новый класс тугоплавких материалов.

Характер физико-химического взаимодействия в материале, его свойства определяются равновесной диаграммой фазовых равновесий, которая включает все компоненты, входящие в состав материала. Сведения о ее строении крайне важны для прогнозирования возможности создания того или иного материала. Несмотря на интенсивные исследования диаграмм фазовых равновесий на основе рения, до сих пор не изучены некоторые тройные системы, что препятствует разработке новых тугоплавких матери-

алов с высокими показателями жаростойкости и жаропрочности.

Цель данной работы – исследование взаимодействия рения с ниобием и хромом в ранее неизученной системе Nb–Cr–Re и определение состава и структуры фаз в сплавах при 1375 К комплексом методов физико-химического анализа.

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

При 1375 К в каждой системе образуется по одному интерметаллическому соединению: χ -фаза в системе Nb–Re, кубическая фаза Лавеса в системе Nb–Cr и σ -фаза в системе Cr–Re. Фаза χ существует в широком концентрационном интервале (63–87 ат.% Re). Растворимость рения в ниобии составляет 44 ат.%. Растворимость ниобия в рении незначительна (< 2%) [2]. В системе Cr–Re σ -фаза при 1375 К содержит от 58 до 66 ат.% Re [2]. Растворимость рения в хrome достигает 33 ат.%, хрома в рении – 7 ат.% [3]. Взаимодействие ниобия с хромом приводит к образованию фазы Лавеса $NbCr_2$ с кубической структурой $MgCu_2$ (λ_1), содержащей 33–37 ат.% Nb. В хrome растворяется до 6 ат.% Nb, а в ниобии до 15 ат.% Cr.

Фаза σ изоструктурна соединению σ -FeCr, для которого отношение длин ребер тетрагональной элементарной ячейки c/a равно 0,52. Элементарная ячейка σ -фазы содержит 30 атомов [4]. Эти фазы отличаются большой твердостью и хрупкостью, и их образование в сплавах существенно изменяет механи-

* Пензенский государственный педагогический университет им. В. Г. Белинского.

ческие свойства. Обычно σ -фазы реализуются при значении электронной концентрации 6–8 электрон/атом. Отношение атомных радиусов r_a/r_b лежит в довольно широком диапазоне (0,929–1,090).

Фаза χ , изоструктурная α -Mn, образуется во многих системах рения с переходными металлами. Фазы этого типа кристаллизуются в кубической решетке, элементарная ячейка которой содержит 58 атомов. Характерной особенностью фаз типа χ является то, что, в отличие от фаз типа σ , в образовании структуры χ -фазы главная роль принадлежит размерному фактору, а не фактору электронной концентрации [5]. Это существенно влияет как на физико-химические свойства χ -фаз, так и на их поведение в трех- и многокомпонентных системах на основе рения. С металлами VB группы (размерный фактор $> 4\%$) χ -фаза образуется по перитектической реакции, а в случае металлов VIB группы (Mo, W) χ -фаза образуется по перитектоидной реакции (размерный фактор 2%). С металлами IVB группы наблюдается перитектический характер образования χ -фазы, что не противоречит сказанному выше, так как размерный фактор $> 4\%$ [5].

Шесть металлов (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) образуют 15 двойных диаграмм состояния, из которых в 11 системах элементы неограниченно растворимы друг в друге. В системе (Cr–W) при 1375 К наблюдается ограниченная растворимость компонентов, а в трех системах образуются фазы Лавеса AB_2 (Ta–V; Ta–Cr; Nb–Cr). Фазы Лавеса (AB_2) имеют кристаллическую структуру трех различных типов: кубическую $MgCu_2$ (λ_1) и гексагональные $MgZn_2$ (λ_2) и $MgNi_2$ (λ_3) [5].

Известно, что для реализации того или иного типа структуры фаз Лавеса важное значение имеют как размерный фактор ($r_a/r_b = 1,225$), так и значение электронной концентрации. Установлено, что высоким значениям электронной концентрации соответствует, как правило, структура $MgZn_2$, низким – структура типа $MgCu_2$. Фазы типа $MgNi_2$ реализуются при промежуточных значениях электронной концентрации.

Следует отметить, что, несмотря на многочисленные исследования, посвященные изучению этих диаграмм, структурный тип фаз Лавеса в них остается дискуссионным. В различных условиях образуется или фаза Лавеса со структурой $MgCu_2$, или смесь фаз со структурами $MgCu_2$ и $MgZn_2$.

Экспериментальная часть

Для получения образцов использовали рений марки Re-0, ниобий и тантал электронно-лучевой плавки, хром электролитический.

Сплавы готовили в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона с восьмикратным переплавом. Полученные сплавы отжигали в печах сопротивления при температуре 1375 ± 5 К в течение 500 ч.

Отожженные образцы монтировали в обоймы с помощью сплава Вуда, затем шлифовали на наждачной бумаге различной зернистости и полировали на алмазных пастах различной абразивности.

Микроструктуру сплавов исследовали на сканирующем электронном микроскопе “LEO EVO 50XVP” при ускоряющем напряжении 20 кВ с использованием детектора обратно рассеянных электронов “QBSD”.

Количественный состав фаз определялся с помощью энергодисперсионного спектрометра “INCA ENERGY 500” при том же ускоряющем напряжении.

Структуру фаз в сплавах определяли на автоматизированном для порошков дифрактометре “STOE STADI P” с использованием излучения $CuK_{\alpha 1}$. 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.

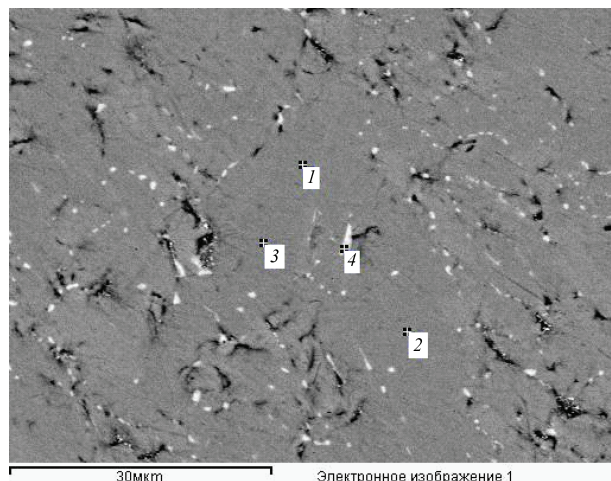
Результаты и их обсуждение

Для определения равновесий между фазами диаграммы состояния системы Nb–Cr–Re и структуры

Таблица 1

Брутто-состав выплавленных сплавов в системе Re–Cr–Nb

Номер сплава	Концентрация элементов в сплаве, ат.%		
	Re	Cr	Nb
1	0	65	35
2	5	61	34
3	15	55	30
4	25	48	27
5	38	40	22



Номер спектра	Концентрация элементов в фазах, ат.%		
	Cr	Nb	Re
1	64,81	35,19	0,00
2	65,43	34,57	0,00
3	65,41	34,59	0,00
4	35,98	64,02	0,00
Вид фазы на электронном изображении	Среднее значение концентрации элементов в фазах, ат.%		
	Cr	Nb	Re
Темная фаза	65,22	34,78	0,00
Белая фаза	54,06	45,94	0,00

Рис. 1. Микроструктура и состав фаз в сплаве № 1

фазы Лавеса были исследованы 6 сплавов, состав которых приведен в табл. 1. Результаты исследования приведены на рис. 1–7.

Сплав № 1 (рис. 1) практически точно соответствует по составу фазе Лавеса $NbCr_2$. Небольшой избыток Nb выделяется в виде частиц с размером менее 1 микрона, состав которых определить невозможно. Рентгеноструктурный анализ (рис. 2) показывает, что матрица представляет собой кубическую фазу Лавеса λ_1 (структурный тип $MgCu_2$).

Сплав № 2 (рис. 3), легированный 5 ат.% Re, совпадает по микроструктуре со сплавом № 1. Избыточный ниобий выделяется в виде микронных частиц, но матрица оказывается неоднородной. Наблюдается ее самопроизвольный распад на две фазы, которые отличаются по содержанию рения. Рентгеноструктурный анализ указывает, что фазы отличаются и по структуре. Фаза с большим содержанием рения имеет гексагональную структуру типа $MgZn_2$, а фаза с меньшим содержанием рения — кубическую структуру типа $MgCu_2$.

Сплав № 3 (рис. 4) имеет матрицу, также распавшуюся на две фазы Лавеса: кубическую и гексаго-

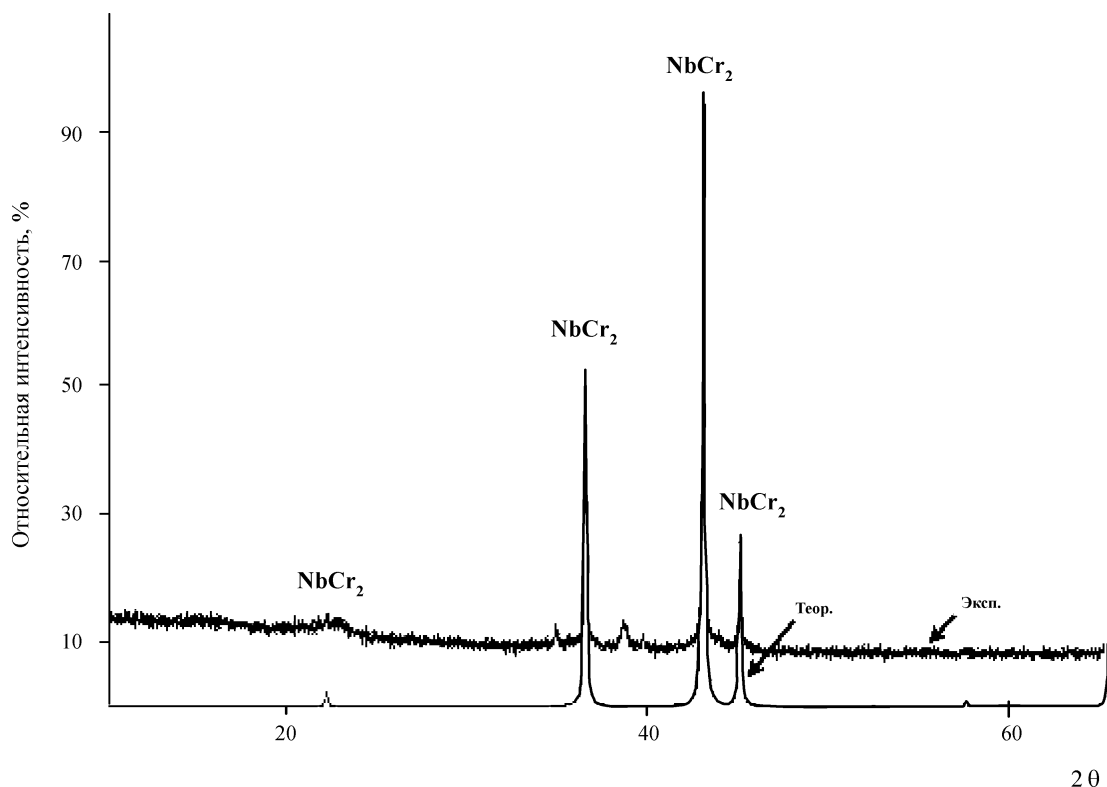
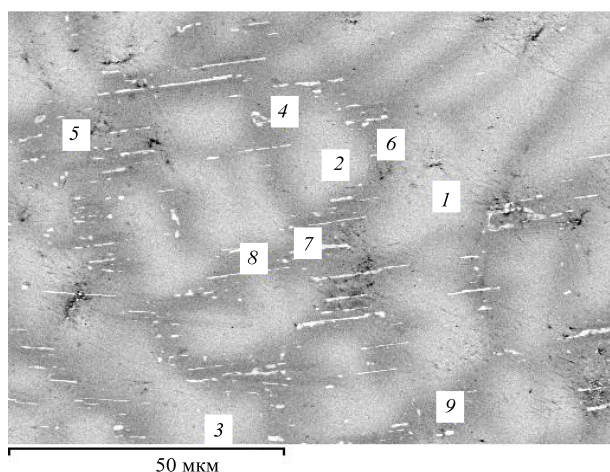


Рис. 2. Дифрактограмма сплава № 1 с наложенной на нее теоретической дифрактограммой фазы $NbCr_2$ (тип $MgCu_2$)



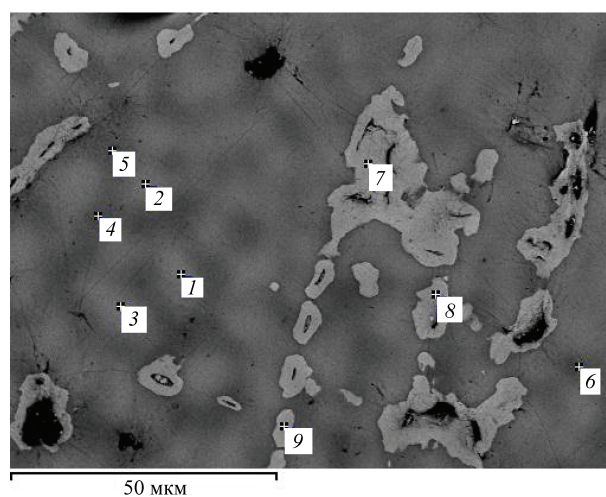
№ спектра	Концентрация элементов в фазах, ат.%		
	Cr	Nb	Re
1	60,43	35,57	4,00
2	60,72	35,08	4,20
3	61,12	35,10	3,78
4	63,43	35,39	1,18
5	62,99	35,74	1,27
6	64,80	34,65	0,55
7	33,56	66,44	0,00
8	29,64	68,11	2,25
9	31,55	67,52	0,93
Вид фазы на электронном изображении	Среднее значение концентрации элементов в фазах, ат.%		
	Cr	Nb	Re
Светлая фаза	60,76	35,25	3,99
Темная фаза	63,74	35,26	1,00
Белая фаза	31,58	67,36	1,06

Рис. 3. Микроструктура и состав фаз в сплаве № 2

нальную. Рентгеноструктурный анализ подтверждает разделение матрицы на две фазы. Выделения ниобия в матрице имеют размеры, достаточные для определения количественного состава. Ниобий содержит до 6 ат.% хрома и до 12 ат.% рения. Так как ниобий находится в равновесии с обеими фазами Лавеса, составы всех трех фаз определяют положение трехфазного равновесия λ_1 - λ_2 -Nb на диаграмме состояния Nb-Cr-Re.

Сплав № 4 (рис. 5) имеет такую же матрицу, как в сплаве № 3, но кубическая фаза Лавеса в нем практически отсутствует. Разница концентраций рения в различных областях матрицы составляет 3–4 ат.%. В отличие от сплава № 3, сплав № 4 содержит избыточный хром. В выделениях хрома растворено 6 ат.% ниобия и 12–14 ат.% рения. Рентгенограмма сплава показана на рис. 7.

Сплав № 5 (рис. 6) является трехфазным. В матрице, состоящей из гексагональной фазы Лавеса (структурный тип $MgZn_2$), находятся выделения хро-



Номер спектра	Концентрация элементов в фазах, ат.%		
	Cr	Nb	Re
1	52,73	34,23	13,04
2	52,40	35,01	12,58
3	54,76	32,87	12,37
4	59,70	33,86	6,44
5	60,63	33,23	6,14
6	59,47	34,39	6,14
7	3,97	84,41	11,63
8	6,08	81,98	11,95
9	6,18	82,83	10,99
Вид фазы на электронном изображении	Среднее значение концентрации элементов в фазах, ат.%		
	Cr	Nb	Re
Светлая фаза	53,30	34,04	12,66
Темная фаза	59,93	33,83	6,24
Белая фаза	5,41	83,07	11,52

Рис. 4. Микроструктура и состав фаз в сплаве № 3

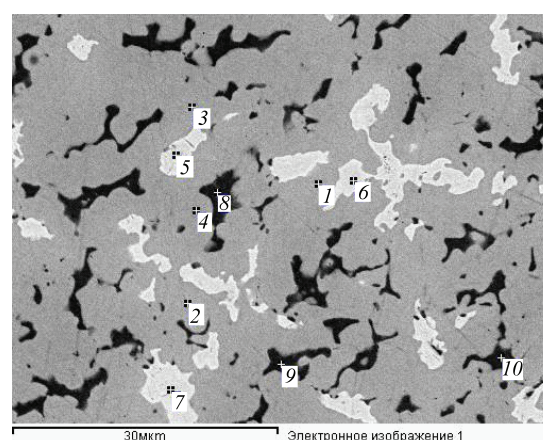
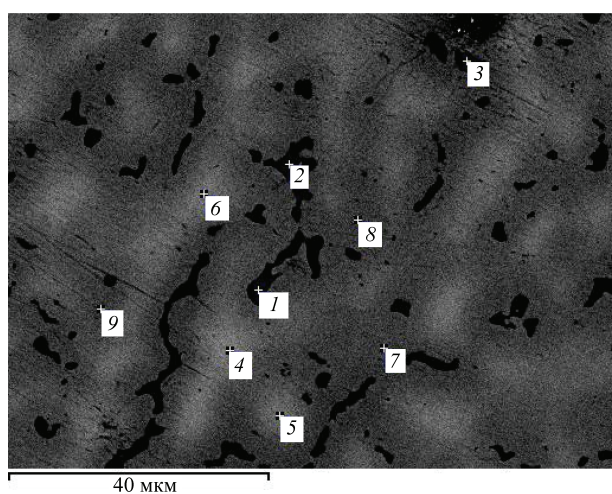
ма, содержащего до 6 ат.% Nb и 17–20 ат.% Re, а также частицы σ -фазы. Следует отметить, что белые области (рис. 6), с максимальным содержанием Re, не являются чисто σ -фазой, а представляют собой смесь двух фаз $\sigma + \lambda_2$ ($NbCr_2$), кристаллизующихся из эвтектического расплава.

Таким образом, обнаружена новая тройная фаза Лавеса $Nb(Cr,Re)_2$ (λ_2 -фаза) с гексагональной структурой (тип $MgZn_2$), которая растворяет от 5 до 33 ат.% рения. В обеих фазах Лавеса рений в структуре замещает атомы хрома. Атомы рения больше атомов хрома, поэтому с увеличением содержания рения в фазах параметры элементарных ячеек увеличиваются (см. табл. 2). Определенные составы и параметры структуры новой фазы были использованы для моделирования теоретической рентгенограммы фазы. На рис. 7 показаны теоретическая и экспериментальная рентгенограммы фазы $Nb(Cr,Re)_2$ в сплаве № 4. Наблюдается очень хорошее совпадение, следовательно, существование новой фазы можно считать доказанным.

Таблица 2

Зависимость параметров структуры фаз Лавеса от концентрации рения

Номер сплава	Структура фазы	Концентрация рения в фазе, ат. %	Параметры решетки		
			<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>
1	MgCu ₂	0,0000	6,9972		
2	MgCu ₂	3,9900	7,0140		
3	MgCu ₂	6,2400	7,0209		
3	MgZn ₂	12,66	4,9580	8,1041	1,6346
4	MgZn ₂	22,12	5,0096	8,2172	1,6403
5	MgZn ₂	26,12	5,0200	8,2431	1,6421



Номер спектра	Концентрация элементов в фазах, ат. %		
	Cr	Nb	Re
1	85,77	2,32	11,90
2	74,59	11,54	13,87
3	84,79	3,75	11,47
4	42,71	34,39	22,90
5	44,99	33,48	21,53
6	44,50	33,57	21,92
7	49,80	31,78	18,42
8	48,92	32,41	18,67
9	48,65	32,59	18,77
Вид фазы на электронном изображении	Среднее значение концентрации элементов в фазах, ат. %		
	Cr	Nb	Re
Черная фаза	81,72	5,87	12,41
Светлая фаза	44,07	33,81	22,12
Темная фаза	49,12	32,26	18,62

Номер спектра	Концентрация элементов в фазах, ат. %		
	Cr	Nb	Re
1	40,21	32,36	27,42
2	40,77	32,47	26,76
3	40,85	34,01	25,14
4	42,53	32,32	25,15
5	36,02	26,33	37,65
6	35,26	26,08	38,66
7	34,12	28,17	37,72
8	75,72	6,35	17,93
9	81,62	1,77	16,62
10	73,82	6,8	19,38
Вид фазы на электронном изображении	Среднее значение концентрации элементов в фазах, ат. %		
	Cr	Nb	Re
Светлая фаза	41,09	32,79	26,12
Белая фаза	35,13	26,86	38,01
Черная фаза	77,05	4,97	17,98

Рис. 5. Микроструктура и состав фаз в сплаве № 4

Рис. 6. Микроструктура и состав фаз в сплаве № 5

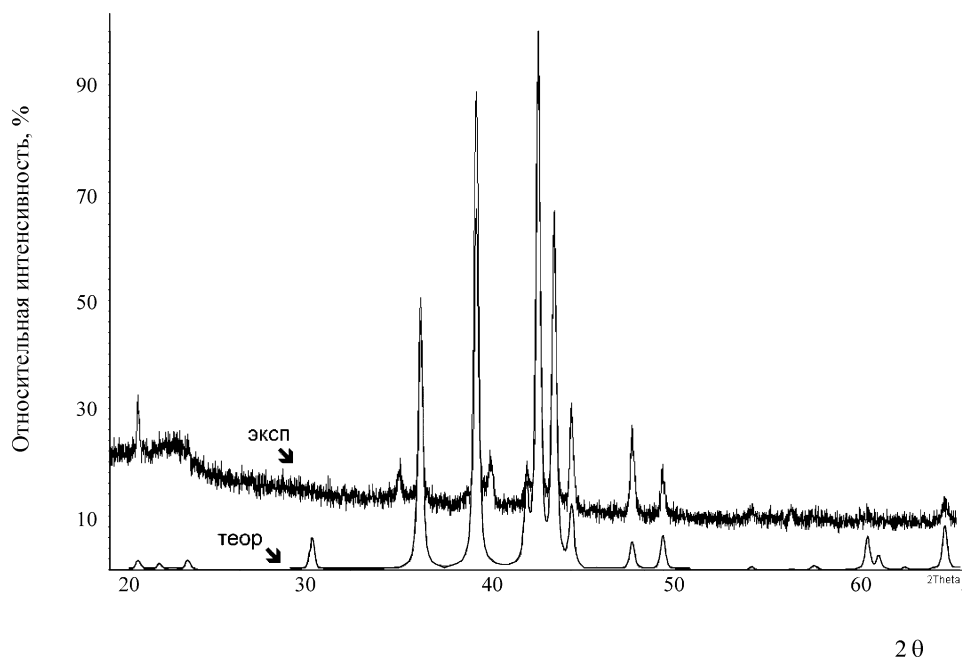


Рис. 7. Экспериментальная (сплав № 4) и теоретическая дифрактограммы тройной фазы Лавеса $\text{Nb}(\text{Cr}, \text{Re})_2$ (тип MgZn_2)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тылкина М.А., Савицкий Е.М. // Рений в новой технике. Ч.2. М., 1970. С. 5.
2. Massalski T.B. // Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd ed. Ohio, 1990. P.432.
3. Эллиот Р.П. // Структура двойных сплавов. М., 1970. С. 456.
4. Немец Я. // Физико-химия твердого тела / Под ред. Б. Сталинского. М., 1972. С. 7.
5. Пирсон У. // Кристаллохимия и физика металлов. Ч. II. М., 1977. С. 477.

Поступила в редакцию 12.03.2009

NEW LAVES PHASE IN THE TERNARY SYSTEM NB–CR–RE

Yu.V. Balykova, A.B. Knyasev, E.Yu. Kerimov, K.B. Kalmykov, E.M. Slyusarenko

(Division of General Chemistry)

New ternary Laves phase $\text{Nb}(\text{Cr}, \text{Re})_2$ with the hexagonal structure (structural type MgZn_2) in the system Nb–Cr–Re had been determined. The phase contains 6–33% at. Re.

Key words: niobium, chromium, rhenium, phase diagrams, equilibrium alloys.

Сведения об авторах: Балькова Юлия Валентиновна – мл. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ (slusarenko@laincom.chem.msu.ru); Князев Андрей Вадимович – студент естественно-географического факультета Пензенского государственного педагогического университета им.В.Г. Белинского (a-knyazev2007@yandex.ru); Керимов Эльшат Юсифович – зав. кафедрой химии и теории и методики обучения химии Пензенского государственного педагогического университета им. В.Г. Белинского, канд. хим. наук (eukr@yandex.ru); Калмыков Константин Борисович – вед. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (kalmykov@laincom.chem.msu.ru); Слюсаренко Евгений Михайлович – вед. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (slusarenko@laincom.chem.msu.ru).