

УДК 544.344.015.35:544.344.3:[546.73+546.76+546.77]

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Co–Cr–Mo ПРИ 1375 К С СОДЕРЖАНИЕМ КОБАЛЬТА БОЛЕЕ 50 АТ.%

Р.Х. Шаипов, Э.Ю. Керимов, Е.М. Слюсаренко

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

Комплексом методов физико-химического анализа в кобальтовом угле (более 50 ат.% Co) трехкомпонентной системы Co–Cr–Mo при 1375 К установлены три трехфазных равновесия: ϵ -Co + γ -Co + μ , γ -Co + μ + R и γ -Co + σ + R.

Ключевые слова: диаграмма фазовых равновесий, кобальт, хром, молибден.

подавляющее большинство исследований в области химии твердого тела основано на диаграммах фазовых равновесий, включающих все компоненты исследуемой системы. Сведения о ее строении крайне важны для прогнозирования возможности создания того или иного материала. Интерес к изучению и разработке новых суперсплавов, в том числе кобальтовых, не ослабевает по сей день. Отличительной особенностью литейных и деформируемых кобальтовых сплавов является более высокая температура плавления и, соответственно, более пологая кривая длительной прочности, что обеспечивает им работоспособность по напряжению вплоть до температур, более высоких, чем у сплавов на основе никеля и железа, а также стойкость против горячей коррозии в загрязненных газовых средах газотурбинных двигателей вследствие более высокого содержания хрома.

Цель данной работы – определение границ твердого раствора на основе кобальта с кубической структурой в трехкомпонентной системе Co–Cr–Mo при 1375 К.

Двойные диаграммы фазовых равновесий Cr–Mo, Co–Cr и Co–Mo

В системе Cr–Mo при 1375 К существует неограниченная растворимость компонентов друг в друге в жидком и твердом состоянии [1]. Интерметаллические соединения отсутствуют.

В системе Co–Cr взаимодействие кобальта с хромом при 1375 К приводит к образованию одного интерметаллического соединения $\text{Cr}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$ (σ -фаза, структурный тип $\text{Cr}_{0,49}\text{Fe}_{0,51}$, пространственная группа $P4_2/mnm$ (136)). По данным работы [2], при 1102°C кобальт растворяет до 36,6 ат.% Cr, а хром растворяет до 23,4 ат.% Co. Фаза $\text{Cr}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$ содержит от 37,9 до 49,3 ат.% Co.

По данным работ [3, 4] в системе Co–Mo при 1375 К наблюдается существование трех фаз: $\text{Co}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}$, Co_7Mo_6 , и $\text{Co}_{0,35}\text{Mo}_{0,65}$. Фаза $\text{Co}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}$ (ϵ -фаза, структурный тип Mg, пространственная группа $P6_3/mmc$, 194) распадается по эвтектоидной реакции на γ -твердый раствор на основе Co и фазу Co_7Mo_6 (μ -фаза, структурный тип W_6Fe_7 , пространственная группа $R-3m h$, 166) при 1025°C. Фаза $\text{Co}_{0,35}\text{Mo}_{0,65}$ (σ -фаза, структурный тип $\text{Cr}_{0,49}\text{Fe}_{0,51}$, пространственная группа $P4_2/mnm$, 136) распадается по эвтектоидной реакции на β -твердый раствор на основе молибдена и μ -фазу (Co_7Mo_6) при 1000°C. Растворимость кобальта в молибдене при 1102°C достигает 0,4 ат.%, а растворимость молибдена в кобальте – 12,8 ат.%; μ -фаза содержит от 50,7 до 58,6 ат.% Co [3].

Методика эксперимента

Для приготовления сплавов использовали кобальт чистотой не менее 99,99 мас.%, хром и молибден чистотой не менее 99,95 мас.%. Сплавы готовили в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона с многократным переплавом. Полученные сплавы отжигали в печах сопротивления при температуре 1375 ± 5 К в течение 400 ч. Гомогенизирующий отжиг проводили в вакуумированных двойных кварцевых ампулах, между которыми помещали циркониевую стружку для поглощения кислорода.

Концентрацию элементов в сплавах 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. Для получения изображения использовали детектор обратно рассеянных электронов (QBSD).

Результаты исследования и их обсуждение

Для определения равновесий в системе Co–Cr–Mo были исследованы одиннадцать сплавов. Определены концентрация элементов в сплавах, количественное содержание элементов в фазах сплавов и фазовый состав сплавов (таблица). Микроструктура сплавов приведена на рис. 1–3. По результатам проведенных исследований построено изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий системы Co–Cr–Mo при 1375 К, представленное на рис. 4.

В системе Co–Cr–Mo при 1375 К установлено существование тройного соединения *R*, которое представляет собой фазу *R*, (пространственная группа

$R\bar{3}$, № 148, символ Пирсона *hR53*, структурный тип *R*(Co,Cr,Mo)), впервые определенную в системе Co–Cr–Mo при 1200°C [4]. Составы фаз в трехфазных сплавах № 6 и № 8 (таблица) определяют положение двух трехфазных равновесий на изотермическом сечении $\gamma\text{-Co} + \mu + R$ и $\gamma\text{-Co} + \sigma + R$, что согласуется с данными работ [4, 5].

В сплаве № 1 в равновесии находятся два твердых раствора на основе двух полиморфных модификаций кобальта (гранцентрированной кубической и гексагональной плотноупакованной), а значит в этой области существует равновесие $\epsilon\text{-Co} + \gamma\text{-Co} + \mu$.

Таким образом, комплексом методов физико-химического анализа в кобальтовом углу трехкомпонентной системы Co–Cr–Mo при 1375 К установлены три трехфазных равновесия: $\epsilon\text{-Co} + \gamma\text{-Co} + \mu$, $\gamma\text{-Co} + \mu + R$ и $\gamma\text{-Co} + \sigma + R$.

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

Номер сплава	Концентрация элементов в сплавах, ат. %			Фазовый состав сплавов	Концентрация элементов в фазах, ат. %		
	Cr	Co	Mo		Cr	Co	Mo
1	0,0	83,1	16,9	$\gamma\text{-Co}$	0,0	85,5	14,5
				$\epsilon\text{-Co}$	0,0	82,8	17,2
2	0,0	62,0	38,0	$\epsilon\text{-Co}$	0,0	78,7	21,3
				μ	0,0	54,7	45,3
3	4,8	60,3	34,9	$\gamma\text{-Co}$	5,9	76,8	17,3
				μ	4,6	51,9	43,5
4	9,9	58,5	31,6	$\gamma\text{-Co}$	11,9	74,1	14,0
				μ	9,1	49,3	41,6
5	15,3	56,3	28,4	$\gamma\text{-Co}$	17,7	72,3	10,0
				μ	12,1	48,9	39,0
6	19,1	59,6	21,3	$\gamma\text{-Co}$	20,9	70,0	9,1
				μ	18,5	49,6	31,9
				<i>R</i>	20,9	70,0	9,1
7	25,5	57,3	17,2	$\gamma\text{-Co}$	25,7	66,6	7,7
				<i>R</i>	23,2	47,5	29,3
8	29,0	57,7	13,3	$\gamma\text{-Co}$	26,4	66,2	7,4
				σ	33,1	49,8	17,1
				<i>R</i>	24,5	46,4	29,1
9	38,8	52,8	8,4	$\gamma\text{-Co}$	30,1	65,3	4,6
				σ	40,4	48,0	11,6
10	49,5	50,5	0,0	$\gamma\text{-Co}$	54,3	45,7	0,0
				σ	40,3	59,7	0,0
11	19,8	47,0	33,2	μ	15,4	45,7	38,9
				<i>R</i>	21,1	46,4	32,5

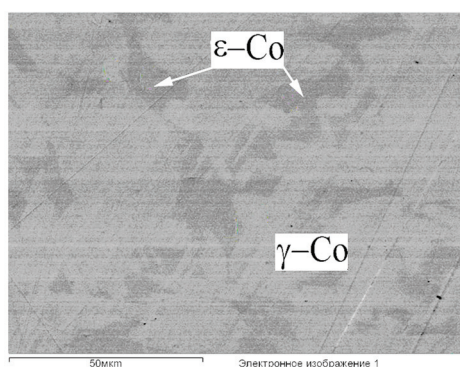


Рис. 1. Микроструктура сплава № 1

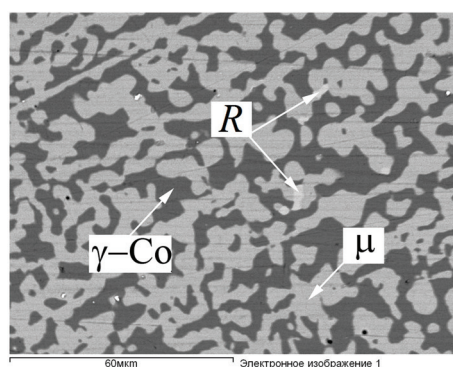


Рис. 2. Микроструктура сплава № 6

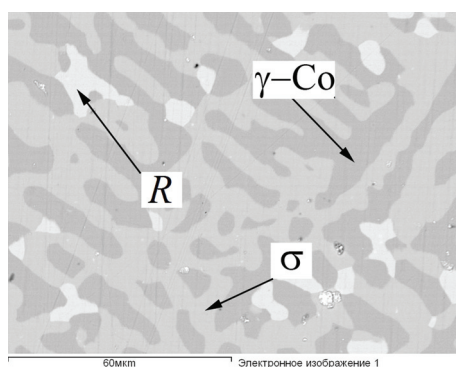


Рис. 3. Микроструктура сплава № 8

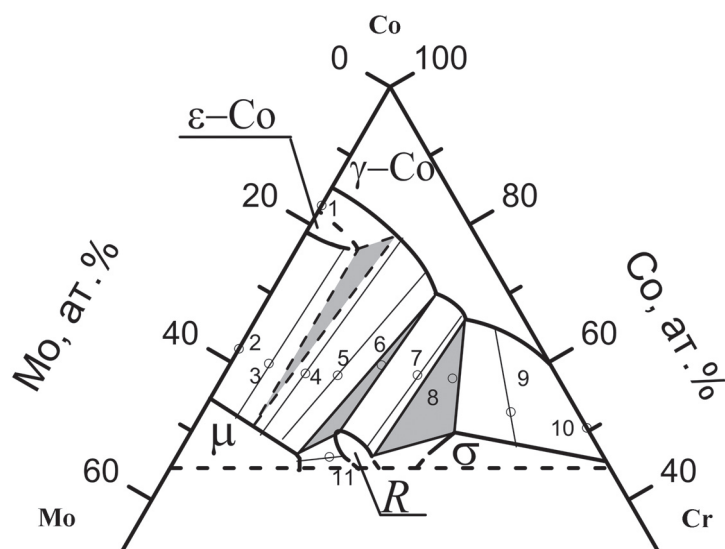


Рис. 4. Изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий системы Co-Cr-Mo при 1375 K

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Venkatraman M., Neumann J.P. // Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd ed. /Ed. T.B. Massalski. Ohio. 1990. 2. P. 1293.
2. Ishida K., Nishizawa T. // Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd ed. /Ed. T.B. Massalski. Ohio. 1990. 2. P. 1179.
3. Lamoreaux R.H., Brewer L. // Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd ed. /Ed. T.B. Massalski. Ohio. 1990. 2. P. 1208.
4. Rideout S., Manly W.D., Kamen E.L., Lement B.S., Beek P.A. // Intermediate Phases in Ternary Alloy Systems of Transition Elements, Trans. AIME. 1951. 191. P. 872.
5. Gupta K.P. // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2005. 26. № 1. P. 87.

Поступила в редакцию 15.06.13

**PHASE EQUILIBRIA IN THE TERNARY SYSTEM Co–Cr–Mo AT 1375 K WITH
A COBALT CONCENTRATION MORE THAN 50 AT.%**

R.Kh. Shaipov, E.Yu. Kerimov, E.M. Slyusarenko

(Division of General Chemistry)

In cobalt angle (more 50 at. % Co) of the ternary system Co–Cr–Mo at 1375 K there phase equilibria ε -Co + γ -Co + μ , γ -Co + μ + R and γ -Co + σ + R have been determined by complex of the methods of physico-chemical analysis.

Key words: phase diagram, cobalt, chromium, molybdenum.

Сведения об авторах: *Шаипов Рамиль Хайдарович* – аспирант химического факультета МГУ (shaipov-gamil@mail.ru); *Керимов Эльшат Юсифович* – докторант, доцент кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (eukr@yandex.ru); *Слюсаренко Евгений Михайлович* – вед. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (slusarenko@laincom.chem.msu.ru).