

УДК 544.344.015.3:544.344.3:[546.73+546.74+546.76]

## ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СЕЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМЫ Co–Ni–Cr ПРИ 1375 К

Р.Х. Шаипов, Э.Ю. Керимов, А.В. Леонов, Е.М. Слюсаренко

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

Методом равновесных сплавов построено изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий системы Co–Ni–Cr при 1375 К. Установлено существование трехфазного равновесия  $\beta_{Cr} + \gamma + \sigma$  в системе Co–Ni–Cr при 1375 К.

**Ключевые слова:** диаграмма фазовых равновесий, метод равновесных сплавов, кобальт, никель, хром, электронно-зондовый микроанализ, растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ.

В последнее время значительно возрос интерес к разработке суперсплавов на основе кобальта. Отличительными особенностями литейных и деформируемых кобальтовых сплавов являются более высокая температура плавления и, соответственно, более пологие кривые длительной прочности, что обеспечивает им работоспособность при более высокой температуре, 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 [1, 2].

В основе подавляющего большинства исследований в области химии твердого тела находятся диаграммы фазовых равновесий, включающие все компоненты исследуемой системы. Сведения о ее строении являются крайне важными для прогнозирования возможности создания того или иного материала. Однако до сих пор не исследованы даже тройные системы кобальта с потенциальными легирующими элементами.

Цель данной работы – исследование взаимодействия кобальта с никелем и хромом и по-

строение изотермического сечения диаграммы фазовых равновесий Co–Ni–Cr при 1375 К.

### Диаграммы состояния двухкомпонентных систем, составляющих трехкомпонентную систему Co–Ni–Cr

Двухкомпонентные системы Co–Ni, Ni–Cr и Co–Cr, входящие в состав трехкомпонентной системы Co–Ni–Cr, исследованы достаточно подробно [3–5]. При 1375 К в этих системах присутствуют только три фазы:  $Cr_{0,6}Co_{0,4}$  ( $\sigma$ -фаза), твердый раствор на основе кобальта и никеля ( $\gamma$ -фаза), а также твердый раствор на основе хрома ( $\beta_{Cr}$ -фаза), данные об областях гомогенности и структуре которых представлены в табл. 1 [3–5].

### Экспериментальная часть

Для приготовления исследуемых сплавов использовали кобальт электролитический (чистота не менее 99,99 мас.%), хром (чистота не менее 99,95 мас.%), никель (чистота не менее 99,95 мас.%). Сплавы готовили в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона с многократным переплавом. Сплавы

Таблица 1

Данные о структуре фаз, существующих при 1375 К в двухкомпонентных системах, составляющих трехкомпонентную систему Co–Ni–Cr

Фаза	Символ Пирсона	Пространственная группа	Структурный тип	Система	Состав фазы	Ссылка
$\beta_{Cr}$	<i>cI2</i>	<i>Im-3m</i> , № 229	W	Cr–Ni	0–11,1 ат.% Ni,	[4]
				Co–Cr	0–23,5 ат.% Co	[3]
$\gamma$	<i>cF4</i>	<i>Fm-3m</i> , № 225	Cu	Co–Ni	непрерывный ряд твердых растворов	[5]
$\sigma$	<i>tP30</i>	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i> , № 136	$Cr_{0,49}Fe_{0,51}$	Co–Cr	50,8–62,2 ат.% Cr	[3]

гомогенизировались при  $1375 \pm 5$  К в печах электросопротивления в течение 700 ч. Гомогенизирующий отжиг проводили в вакуумированных двойных кварцевых ампулах, между которыми помещали циркониевую стружку.

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 15 кВ. Изображение получали, используя детектор обратно рассеянных электронов (QBSD).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом порошка на автодифрактометре «STOE STADI-P» в геометрии на пропускание (Ge-монокристалл, излучение  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ , линейный PSD, интервал углов  $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ , шаг 0,01, время экспозиции 10 с на точку), а также на дифрактометре «ДРОН-4» с использованием  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения (Ge-монокристалл, интервал углов  $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ , шаг 0,1, время экспозиции 10 с на точку). Для идентификации фаз и расчета параметров решетки использовали программное обеспечение STOE WinXPOW (Version 1.06 (17-Aug-1999) Copyright (C) 1999 STOE & Cie GmbH).

### Результаты и их обсуждения

Для определения равновесий в системе Co–Ni–Cr были исследованы 10 сплавов. Концентрация элементов в этих сплавах, количественное содержание элементов в фазах сплавов и фазовый состав сплавов представлены в табл. 2. Микрострук-

тура сплавов приведена на рис. 1, 2. Методами электронной микроскопии (РЭМ), электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) и рентгенофазового анализа (РФА) было установлено, что сплавы № 1–4 содержат две фазы:  $\beta$ -твердый раствор на основе хрома и  $\sigma$ -фазу (рис. 1, а). Состав фаз приведен в табл. 2.

Сплавы № 5 и № 10 также содержат две фазы:  $\beta_{\text{Cr}}$  и  $\gamma$  (рис. 1, б; табл. 2).

Результаты исследования сплава № 6 методами РЭМ и ЭЗМА представлены в табл. 2 и на рис. 2, а. Анализ результатов исследования показал, что в данном сплаве в равновесии находятся фазы  $\beta_{\text{Cr}}$ ,  $\gamma$  и  $\sigma$ . Существование трехфазного равновесия  $\beta_{\text{Cr}} + \gamma + \sigma$  подтверждено также рентгенофазовым анализом.

Сплавы № 7–9 по данным, полученным методами РЭМ, ЭЗМА и РФА содержат двухфазную область  $\gamma + \sigma$  (рис. 2, б; табл. 2).

По результатам проведенных исследований построено изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий трехкомпонентной системы Co–Ni–Cr при 1375 К, представленное на рис. 3. В системе Co–Ni–Cr при 1375 К существует одно трехфазное равновесие:  $\beta_{\text{Cr}} + \gamma + \sigma$ . Содержание хрома в  $\sigma$ -фазе двойной системы Co–Cr при 1375 К изменяется от 54,3 до 69,7 ат.%. Растворимость никеля в  $\sigma$ -фазе системы Co–Cr при 1375 К составляет 23,9 ат.%. Растворимость никеля и кобальта в хrome составляет 12,1 и 20,2 ат.% соответственно.

### Выводы

1. В системе Co–Ni–Cr при 1375 К установлено существование одного трехфазного равновесия  $\beta_{\text{Cr}} + \gamma + \sigma$ .
2. Тройные соединения в системе Co–Ni–Cr при 1375 К не обнаружены.

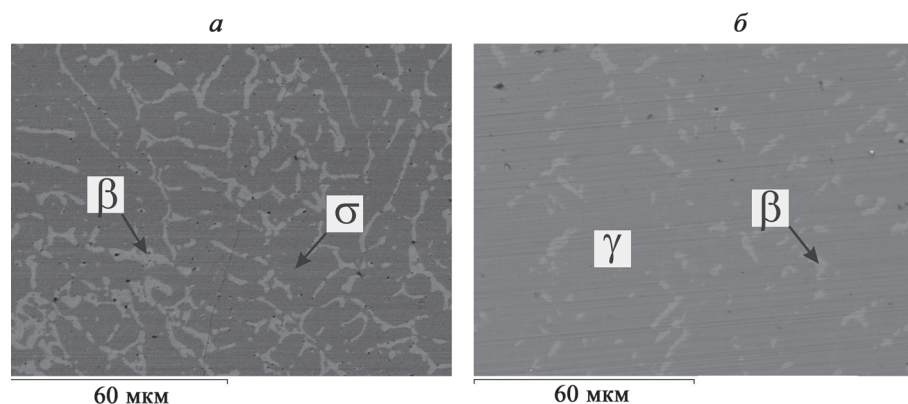


Рис. 1. Микроструктура сплавов № 2 (а) и № 5 (б)

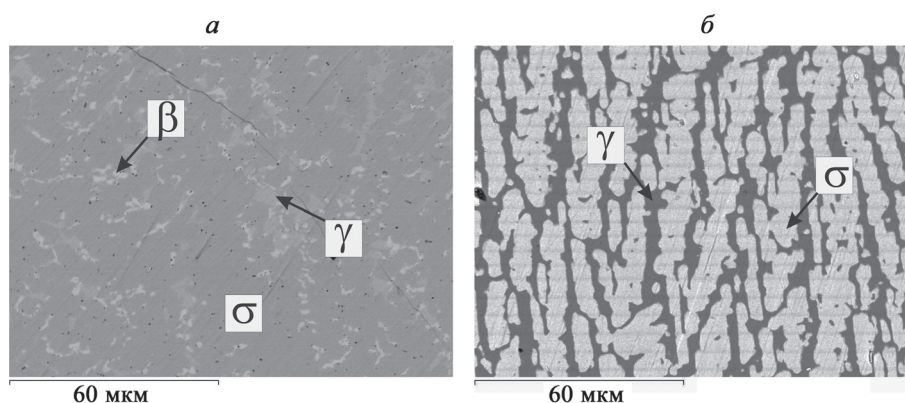


Рис. 2. Микроструктура сплавов № 6 (а) и № 7 (б)

Таблица 2

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

Номер сплава	Концентрация элементов в сплавах, ат.%			Фазовый состав сплавов	Концентрация элементов в фазах, ат.%			Структурный тип	Параметры ячейки, Å	
	Co	Ni	Cr		Co	Ni	Cr		a	c
1	21,6	0,0	78,4	$\beta_{Cr}$	20,2	0,0	79,8	W	–	–
				$\sigma$	30,3	0,0	69,7	$Cr_{0,49}Fe_{0,51}$	–	–
2	22,2	7,8	70,0	$\beta_{Cr}$	79,3	3,9	16,8	W	–	–
				$\sigma$	23,7	8,1	68,2	$Cr_{0,49}Fe_{0,51}$	–	–
3	16,8	15,1	68,1	$\beta_{Cr}$	11,1	8,2	80,7	W	2,875(9)	–
				$\sigma$	17,4	16,8	65,8	$Cr_{0,49}Fe_{0,51}$	8,789(5)	4,554(1)
4	14,2	18,2	67,6	$\beta_{Cr}$	9,5	9,3	81,2	W	–	–
				$\sigma$	15,2	19,8	65,0	$Cr_{0,49}Fe_{0,51}$	–	–
5	4,4	33,4	62,2	$\beta_{Cr}$	3,9	11,2	84,9	W	2,873(1)	–
				$\gamma$	4,3	49,8	45,9	Cu	3,586(2)	–
6	11,8	26,9	61,3	$\beta_{Cr}$	7,6	10,1	82,3	W	2,874(3)	–
				$\sigma$	13,9	23,9	62,2	$Cr_{0,49}Fe_{0,51}$	8,788(1)	4,555(2)
				$\gamma$	9,9	47,3	42,8	Cu	3,546(9)	–
7	23,6	25,1	51,3	$\sigma$	23,9	18,8	57,3	$Cr_{0,49}Fe_{0,51}$	8,777(6)	4,551(6)
				$\gamma$	24,5	35,1	40,4	Cu	3,576(1)	–
8	38,4	13,1	48,5	$\sigma$	55,9	10,2	33,9	$Cr_{0,49}Fe_{0,51}$	–	–
				$\gamma$	43,4	14,7	41,9	Cu	–	–
9	50,9	0,0	49,1	$\sigma$	45,7	0,0	54,3	$Cr_{0,49}Fe_{0,51}$	–	–
				$\gamma$	59,8	0,0	40,2	Cu	–	–
10	0,0	28,4	71,6	$\beta_{Cr}$	0,0	12,1	87,9	W	2,872(1)	–
				$\gamma$	0,0	53,3	46,7	Cu	3,571(2)	–

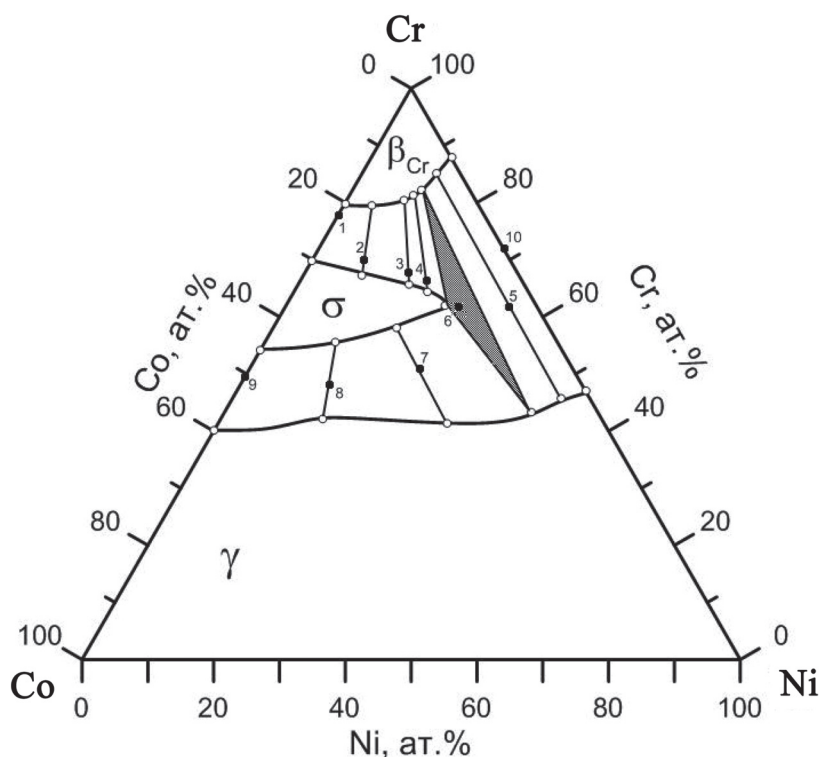


Рис. 3. Изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий трехкомпонентной системы Co–Ni–Cr при 1375 К с нанесенными на нее номерами сплавов согласно данным табл. 2

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reed R.C. The Superalloys. Fundamentals and Applications. Cambridge, 2006.
2. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. / Под ред. Ч.Т. Симса, Н.С. Столоффа, У.К. Хагеля. Кн. 1. М., 1995. С. 128.
3. Ishida K., Nishizawa T. // Binary Alloy Phase Diagrams. Vol. 2. Ed. T.B. Massalski. Ohio, 1990. P. 1179.
4. Nash P. // Binary Alloy Phase Diagrams. Vol. 2. Ed. T.B. Massalski. Ohio, 1990. P. 1298.
5. Ishida K., Nishizawa T. // Binary Alloy Phase Diagrams. Vol. 2. Ed. T.B. Massalski. Ohio, 1990. P. 1214.

Поступила в редакцию 06.12.14

### ISOTHERMAL SECTION OF THE PHASE DIAGRAM OF THE TERNARY SYSTEM Co–Ni–Cr AT 1375 K

R.Kh. Shaipov, E.Yu. Kerimov, A.V. Leonov, E.M. Slyusarenko

(Department of General Chemistry)

**Isothermal section of the phase diagram of the ternary system Co–Ni–Cr at 1375 K has been constructed by means of equilibrium alloys. The existence of three-phase equilibrium  $\beta_{Cr} + \gamma + \sigma$  has been established in the Co–Ni–Cr system at 1375 K.**

**Key words:** phase diagram, equilibrium alloys, cobalt, nickel, chromium, electron probe microanalysis, scanning electron microscopy, X-ray analysis.

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