

М. А. Тесля, Є. В. Солодкий

*Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"***ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ БІНАРНОЇ Cr-Ta ЛІГАТУРИ**

Проведено термодинамічну оцінку та дослідження закономірностей фазоутворення в системі Cr-Ta під час сумісного відновлення оксидів Cr_2O_3 та Ta_2O_5 вуглецем за температури 1000 °C. Показано, що в присутності відновника (вуглецю) теплова енергія спрямовується на відновлення оксидів Cr_2O_3 та Ta_2O_5 . Це перешкоджає реакції між відновленими металами та як наслідок лімітує утворення стабільних фаз Cr_2Ta . Встановлено, що застосування способу сумісного відновлення не тільки сприяє формуванню стабільного твердого розчину Cr-Ta, а й зменшує середній розмір частинок відновленого порошку до 2 мкм.

Ключові слова: відновлення, жароміцні сплави, інтерметаліди, карботермія, молібденові сплави, порошкова металургія, фази Лавеса.

М. А. Teslya, E. V. Solodkyi

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF OBTAINING BINARY Cr-Ta LIGATURE

Thermodynamic assessment and study of phase formation patterns in the Cr-Ta system during the simultaneous carbothermal reduction of Cr_2O_3 and Ta_2O_5 oxides with carbon at a temperature of 1000 °C were carried out. It is shown that in the presence of a reducing agent (carbon), thermal energy is directed to the reduction of Cr_2O_3 and Ta_2O_5 oxides. This prevents the reaction between the reduced metals and, as a result, limits the formation of stable Cr_2Ta phases. It was established that the use of the adjacent reduction method not only contributes to the formation of a stable Cr-Ta solid solution, but also reduces the average particle size of the reduced powder to 2 μm .

Keywords: reduction, heat-resistant alloys, intermetallics, carbothermy, molybdenum alloys, powder metallurgy, Laves phases.

Постановка проблеми. Сучасні матеріалознавчі дослідження направлені на пошук ефективних рішень у питаннях розробки деталей машинобудування, що володіють високою стійкістю до зносу та втоми. Однією з галузей, що потребує розробки альтернативних матеріалів, є виробництво лопаток газо-турбінних двигунів. Традиційно для виготовлення деталей даного типу використовують сплави на основі нікелю, що відрізняються відмінною корозійною стійкістю і здатні витримувати нагрів до 1150 °C [1]. Проте, відповідно до результатів проведеного моделювання підвищення робочої температури згорання палива всередині двигуна може значно підвищити ефективність його роботи [2].

Альтернативним підходом до виробництва газотурбінних лопаток є виготовлення композиційних матеріалів, що складаються з тугоплавкого каркасу та легкоплавкої складової, яка під час нагрівання до критичної температури випаровується. Такі матеріали можуть ефективно працювати у температурному діапазоні до 1500 °C, проте їх повторне використання неможливе через незворотні втрати матеріалу [3]. Водночас високотемпературні керамічні матеріали та композити, що здатні працювати за температур до 3000 °C володіють низькою пластичністю, тріщиностійкістю, ударною в'язкістю та стійкістю до термоциклічних навантажень [4]. Саме тому сьогодні використання високотемпературної кераміки вкрай обмежене у вузлах, які окрім високих температур піддаються також циклічним механічним навантаженням.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Використання сплавів на основі тугоплавких металів, що володіють достатнім рівнем механічних властивостей, корозійною стійкістю та жароміцністю може не тільки забезпечити високу температуру експлуатації, а й значно продовжити тривалість роботи окремих вузлів та деталей [2]. Серед тугоплавких металів за комплексом фізико-механічних властивостей перспективним є використання молібдену, який попри високу температуру плавлення ($T_{\text{пл}} = 2623$ °C) схильний до взаємодії з киснем з утворенням леткого оксиду MoO_3 за температур понад 400 °C [5].

Зважаючи на високу температуру плавлення у сучасній практиці виробництво деталей з молібдену або сплавів на його основі здійснюється переважно методами порошкової металургії [6]. Застосування такого підходу дозволяє не тільки формувати вироби з тугоплавких металів, а й сприяє рівномірному розподіленню легуючих елементів в об'ємі сплаву.

Рівномірний розподіл легуючих елементів в структурі є особливо актуальним завданням в контексті отримання сплавів на основі молібдену, які з метою підвищення окисної стійкості

додатково легують такими елементами, як хром і тантал. В роботах [7–9] показано, що за наявності у структурі сплаву фаз твердого розчину Мо-Ta-Cr в умовах підвищених температур формується щільний оксидний шар складу CrTaO_4 , який перешкоджає активному окисненню молібдену. За рахунок утворення плівки CrTaO_4 на поверхні молібденового сплаву вдається забезпечити стабільну роботу деталей за температур до 1200 °C.

Натомість під час виготовлення сплаву Мо-Ta-Cr із суміші чистих порошків в мікроструктурі відслідковуються включення фази Лавеса – Cr_2Ta , яка не тільки перешкоджає утворенню оксидної плівки CrTaO_4 через високу термодинамічну стабільність, а й додатково знижує пластичність отриманого сплаву [10]. Саме тому технологія виготовлення сплавів молібдену, легованих хромом та танталом потребує удосконалення з метою отримання контрольованої структури з мінімальним вмістом фази Лавеса Cr_2Ta .

В практиці порошкової металургії досить ефективним є спосіб відновлення оксидів металів, який дозволяє не тільки контролювати хімічний склад і фізико-технологічні властивості порошків, а й сприяє зменшенню середнього розміру частинок [11]. В роботах [12, 13] показано, що для відновлення оксиду хрому досить ефективним є використання вуглецю як відновника через високу стабільність сполуки Cr_2O_3 . Аналогічно для відновлення оксиду танталу Ta_2O_5 використання вуглецю як відновника є доцільним за умови точного контролю вмісту вуглецю у суміші [14].

Постановка завдань. Виходячи з вище викладеного в роботі поставлено мету – провести термодинамічну оцінку можливості отримання твердого розчину Cr-Ta внаслідок суміжного відновлення відповідних оксидів вуглецем та дослідити мікроструктуру і хімічний склад отриманих порошків.

Викладення основного матеріалу. В роботі було проведено дослідження закономірностей структуроутворення у процесі суміжного відновлення Cr_2O_3 і Ta_2O_5 вуглецем. Для попередньої оцінки можливості хімічних реакцій в системі було проведено термодинамічні розрахунки ймовірних процесів, які базувалися на загальних принципах взаємодії оксидів з відновником (вуглецем), відновлених металів з вуглецем та відновлених металів між собою. Таким чином в роботі для термодинамічної оцінки процесів розглядали такі хімічні реакції:



Для оцінки ймовірності проходження кожної із зазначених реакцій було проведено розрахунки залежності вільної енергії Гіббса від температури згідно рівняння:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^*,$$

де ΔH_0^0 – тепловий ефект реакції за 298 K;

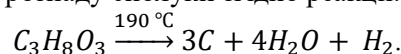
ΔS_T^* – зміна стандартної ентропії системи.

Розрахунки проводились за допомогою програмного забезпечення FactSage. Вихідні дані щодо ентальпії та ентропії утворення окремих сполук у температурному діапазоні від 20 °C до 1000 °C були автоматично опрацьовані з наукової бази даних програмного забезпечення FactSage. Відповідно до проведених розрахунків побудовано діаграму залежності вільної енергії Гіббса від температури для можливих реакцій в системі Cr_2O_3 - Ta_2O_5 -C (рис. 1).

Згідно базовим уявленням термодинаміки найімовірнішими вважаються реакції, для яких характерним є найменше значення вільної енергії Гіббса. З рисунку 1 видно, що за температури понад 600 °C в системі найбільш ймовірними є реакції відновлення оксиду танталу, формування карбіду танталу та відновлення оксиду хрому. Натомість реакція між відновленими металами з утворенням фази Лавеса Cr_2Ta є найменш ймовірною за даних умов. Це підтверджує гіпотезу, що за присутності відновника енергія від підведеного тепла перерозподілятиметься на процеси відновлення, що в свою чергу значно лімітуватиме реакцію між чистими металами.

З метою дослідження структури порошку після суміжного відновлення оксидів було виготовлено суміш 25,6 мас. % Cr_2O_3 + 74,4 мас. % Ta_2O_5 , що відповідає 50 ат. % Cr + 50 ат. % Ta після відновлення.

Як джерело вуглецю використовували $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (гліцерин) з метою рівномірного розподілу атомарного вуглецю в системі після розпаду сполуки згідно реакції:



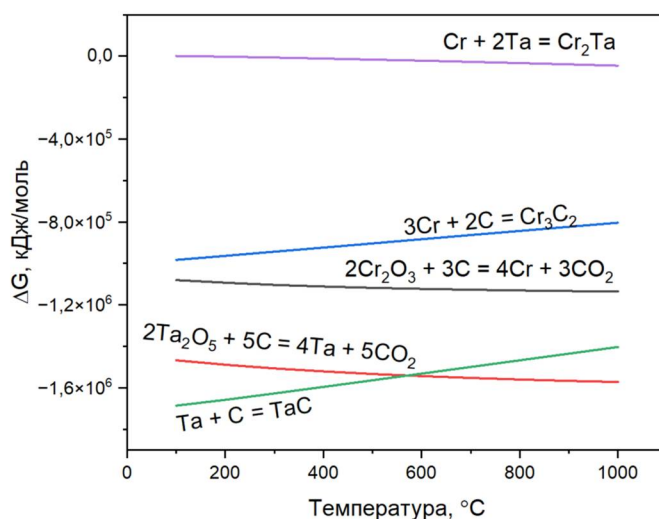


Рис. 1. Залежність вільної енергії Гіббса від температури для реакцій 1-5

Кількість гліцерину була розрахована виходячи з реакцій 1-2 для забезпечення повного відновлення оксидів та обмеження можливості проходження реакцій 3 та 4 з утворенням карбідів. Відновлення досліджуваної суміші порошок оксидів проводили в середовищі аргону в умовах нагрівання від кімнатної температури до 1500 °C зі швидкістю 1 °C/хв. Після досягнення максимальної температури порошок піддавали ізотермічній витримці протягом 30 хв.

З метою встановлення температурних меж та інтенсивності проходження хімічних реакцій в системі було проведено дослідження за методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Цей метод допомагає встановити наявність ендо- та екзотермічних реакцій в системі шляхом фіксування зміни теплових потоків впродовж нагрівання. Вимірювання проводили за допомогою диференціально скануючого калориметра DSC PT1600 (Linseis Messgeraete, Vielitzerstr, Germany). За результатами дослідження побудовано криву в координатах тепловий потік (мВт/мг) – час (с) при зміні температури від кімнатної до 1500 °C (рис. 2).

З рисунку 2 видно, що на початкових етапах нагрівання при досягненні температури 190 °C відбувається розкладання гліцерину з виділенням води та водню. За таких температур вода починає активно випаровуватися, поглинаючи теплову енергію, тому на кривій бачимо локальний мінімум в околі 200 °C. Подальше зростання теплового потоку з досягненням максимуму в точці 7500 с свідчить про інтенсифікацію відновних процесів, які супроводжуються активним виділенням CO₂. На проміжку від 600 °C до 1400 °C крива має спадаючий характер, що свідчить про згасання інтенсивності відновних реакцій. Після досягнення температури 1400 °C на кривій бачим утворення невеликого піку, що може свідчити про зменшення системою вільної енергії шляхом утворення конгломератів. Цей процес досягає максимуму внаслідок нагріву до 1500 °C та сповільнюється при ізотермічній витримці.

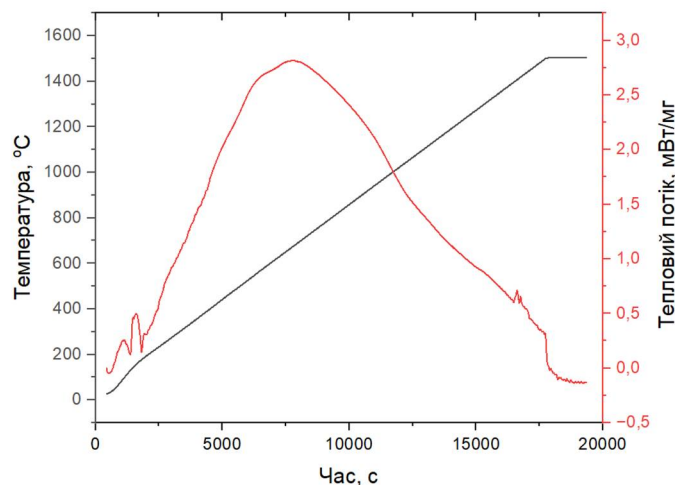


Рис. 2. Зміна теплового потоку в системі Cr₂O₃-Ta₂O₅- C₃H₈O₃ при нагріванні до 1500 °C

Макроаналіз порошку після відновлення показав, що відновлення пройшло достатньо ефективно, про що свідчить зміна кольору порошку з зеленого (Cr_2O_3) на сріблястий. З метою детального аналізу мікроструктури та хімічного складу суміші після відновлення, порошок досліджували методами електронної скануючої мікроскопії. Дослідження проводили за допомогою електронного мікроскопу Axia ChemiSEM, обладнаного енергодисперсійним аналізатором. Результати дослідження мікроструктури отриманого порошку зображено на рисунку 3, а.

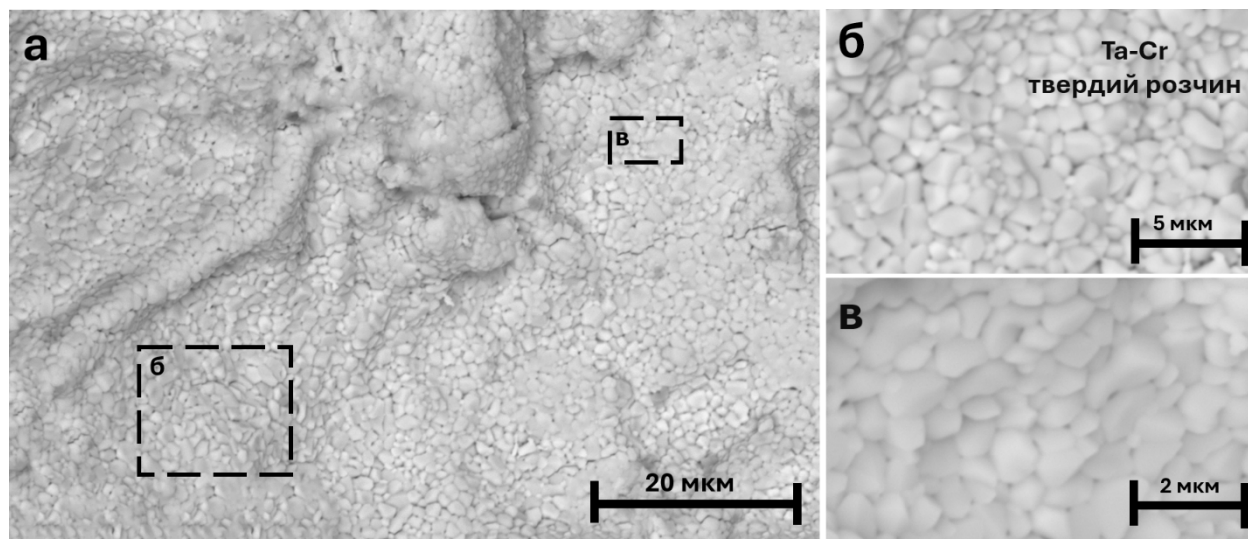


Рис. 3. Мікроструктура порошку складу Cr-Ta після відновлення вуглецем:
(а) загальний вигляд частинок порошку; (б) та (в) зеренна структура хром-тантал

З рисунку 3 б, в бачимо, що структура порошку є однорідною і переважно складається з крупних конгломератів, які є скупченням відновлених металевих частинок розміром 1-2 мкм. Це узгоджується з теоретичними даними щодо процесу відновлення, згідно яких у процесі відновлення порошки додатково подрібнюються за рахунок декількох факторів. З одного боку відновлення оксиду металу супроводжується зміною типу і параметрів кристалічної ґратки (табл. 1). Не когерентність ґраток оксиду і чистого металу виникають внутрішні напруження, що можуть спричинити руйнування матеріалу. Описане явище інтенсифікується за рахунок різної кінетики відновлення частинки.

З іншого боку подрібнення порошку в процесі відновлення може бути зумовлено активним газовиділенням, що супроводжує хімічну реакцію. Для досліджуваної системи $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-C}$ під час взаємодії оксидів з відновником характерне виділення газу CO_2 , який провокує утворення пор, що в подальшому може спричиняти руйнування цілісності частинки як концентратор механічних та термодинамічних напружень.

Табл. 1

Параметри кристалічної ґратки оксидів та чистих металів

Параметр	Cr_2O_3	Cr	Ta_2O_5	Ta
Тип кристалічної ґратки	Тригональна	ОЦК	Орторомбічна	Тетрагональна
a	4,953 Å	2,885 Å	3,82 Å	10,22 Å
b	4,953 Å	2,885 Å	3,89 Å	10,22 Å
c	13,578 Å	2,885 Å	12,97 Å	5,30 Å
Джерело	[12]	[12]	[14]	[14]

Описані процеси спричиняють формування пористої крихкої структури, яка під дією високих температур може формувати конгломерати з дрібнодисперсних частинок. Контроль розміру порошку після відновлення здійснюється шляхом регулювання температури та часу ізотермічної витримки.

Висновки. В роботі проведено термодинамічний аналіз процесів суміжного відновлення оксидів хрому та танталу вуглецем. Відповідно до отриманих результатів встановлено, що в процесі суміжного відновлення теплова енергія перерозподіляється в системі на відновлення оксидних сполук, що перешкоджає реакції між відновленими металами з утворенням Лавес-фази Cr_2Ta . Дослідження мікроструктури порошку після відновлення показало характерне зменшення

середнього розміру частинок порошку до 2 мкм, що пояснюється розповсюдженням тріщин частинкою внаслідок утворення газової пористості та концентрації термомеханічних напружень всередині частинки. Додаткова ізотермічна витримка сприяє утворенню конгломератів з відновлених частинок. Однорідність мікроструктури після відновлення може свідчити про утворення стабільного твердого розчину Cr-Ta, необхідного для ефективного легування сплавів на основі молібдену для підвищення їх корозійної стійкості.

Література

1. Reed, R. C (2008). The Superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge: Cambridge University Press. ISBN 9780521070119.
2. D. D. Richter and M. L. Mobley, "The hotter the Engine, the Better," Science (1979), vol. 326, no. 5956, pp. 1067–1068, Nov. 2009, doi: 10.1126/science.1179117.
3. Дурягіна З. А. Сплави з особливими властивостями / З.А. Дурягіна, О. Я. Лизун, В. Л. Пілюшенко. — Л. : Вид-во НУ «Львівська політехніка», 2007. — 236 с.
4. Guo-Jun Zhang, Wei-Ming Guo. Ultrahigh temperature ceramics (UHTCs) based on ZrB₂ and HfB₂ systems: Powder synthesis, densification and mechanical properties / Guo-Jun Zhang, Wei-Ming Guo, De-Wei Ni and Yan-Mei Kan // Journal of Physics: Conference Series. – 2009. – Vol. 176. – P. 12-41.
5. Applications of Molybdenum Metal and its Alloys. Second, completely revised edition 2013 // IMOА. — ISBN 978-1-907470-30-1
6. Research progress and development of strengthening-toughening methods for molybdenum alloys prepared by powder metallurgy / Y. Wei [et al] // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – P. 177099.
7. S. Zhang et al., "Microstructure, elastic/mechanical and thermal properties of CrTaO₄: A new thermal barrier material?," Journal of Advanced Ceramics, vol. 13, no. 3, pp. 373–387, Mar. 2024, doi: 10.26599/JAC.2024.9220862.
8. S. Schellert, B. Gorr, S. Laube, A. Kauffmann, M. Heilmaier, and H. J. Christ, "Oxidation mechanism of refractory high entropy alloys Ta-Mo-Cr-Ti-Al with varying Ta content," Corros Sci, vol. 192, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109861.
9. S. Schellert et al., "Formation of rutile Cr, Ta, TiO₂ oxides during oxidation of refractory high entropy alloys in Ta-Mo-Cr-Ti-Al system," Corros Sci, vol. 211, no. 110885, 2023.
10. F. Stein and A. Leineweber, "Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties," Mar. 01, 2021, Springer. doi: 10.1007/s10853-020-05509-2.
11. Степанчук А.М. Теоретичні та технологічні основи отримання порошків металів, сплавів та тугоплавких сполук: Підручник / А.М. Степанчук. – Київ: НТУУ "КПІ", 2006. – С. 226–316
12. Simonov, V.K., Grishin, A.M. Thermodynamic analysis and the mechanism of the solid-phase reduction of Cr₂O₃ with carbon: Part 1. Russ. Metall. 2013, 425–429 (2013). <https://doi.org/10.1134/S0036029513060153>.
13. Аналіз можливостей інтенсифікації твердофазного відновлення Cr₂O₃ вуглецем / О. М. Гришин, А. А. Надточій, Н. М. Великонська // Теорія і практика металургії. – 2019. – Вип. 6. – С. 5–12.
14. Hamilton, C. B. and Wilhelm, H. A. (1961) "The Preparation of Tantalum Metal by the Carbon Reduction of Tantalum Pentoxide," Proceedings of the Iowa Academy of Science, 68(1), 189-201.

Рецензент: Втерковський Михайло Ярославович, PhD, асистент КПІ ім. Ігоря Сікорського, НН ІМЗ ім. Є. О. Патона, каф. ВТМ та ПМ