

## Спрощений метод визначення координат евтектик квазібінарних сплавів потрійних систем

Г. П. Кисла, кандидат технічних наук

Національний технічний університет України "КПІ", Київ

*В роботі показано, що в сплавах однієї природи хімічного зв'язку між елементами системи існує залежність між параметрами евтектик квазібінарних сплавів потрійних систем, що спрощує можливість їх визначення для сплавів, які досліджуються.*

Експериментальні методи побудови діаграм стану є досить трудомісткими. Тому багато авторів, що досліджують евтектичні бінарні і квазібінарні сплави, намагаються розробити спрощені методи побудови діаграм стану евтектичних систем, які б дозволяли наближено визначити координати евтектичної точки, що зменшує кількість експериментів. Визначення координат евтектик є не тільки трудомістким, а для високотемпературних компонентів і недостатньо точним у зв'язку з вимірюванням температури оптичним пірометром. Завдання ускладнюється тим, що є дві взаємно пов'язані невідомі – склад і температура плавлення евтектики. За таких обставин навіть наближене визначення вказаних параметрів значно полегшує завдання побудови діаграми стану.

Теоретичні основи побудови діаграм стану двокомпонентних евтектичних систем ґрунтовно розроблені Дж. В. Гіббсом [1 – 3]. У цих системах компоненти повністю змішуються (розчиняються) у рідкому стані і слабо розчиняються або зовсім не розчиняються у твердому. Вони є найпростішим типом бінарних систем. Відповідно до правила фаз Гіббса евтектичний сплав системи, що кристалізується, має у рівновазі  $n+1$  фазу, а саме, рідину і дві тверді фази.

Те, що у квазібінарних сплавах потрійних систем сполуки ведуть себе, як прості компоненти у бінарних системах, підтверджується тим, що температури плавлення евтектики і температури плавлення компонентів у евтектичних системах є залежними, як це вперше показано в роботі [4], де відношення подвійної температури плавлення евтектики  $2T_E$  до суми температур плавлення компонентів  $(T_A + T_B)$  прийнято за параметр стійкості системи.

В даній роботі проаналізовано координати евтектичних точок тридцяти п'яти простих евтектичних систем (без систем, де утворюються сполуки), поданих у довіднику Хансена і Андерко [5]. Для цих систем відношення температури плавлення евтектики  $T_E$  до суми температур плавлення компонентів  $T_A$  і  $T_B$  виявилось постійною величиною, яка дорівнює  $0,374 \pm 0,034$ :

## Методи дослідження та контролю якості металів

$$T_E / (T_A + T_B) = \text{Const} \quad (1)$$

Константа (1) систем оксид – метал, карбід – метал, нітрид – метал, борид – метал є різною. За її середнім значенням можна уточнити температури плавлення евтектик даної системи сплавів. Так у системах оксид – метал вона дорівнює  $0,401 \pm 0,014$  (табл. 1). Ці сплави займають особливе місце серед конструкційних жароміцних матеріалів, оскільки можуть працювати в окислювальному середовищі газотурбінних двигунів при температурах до  $1600 - 1650$  °С.

Таблиця 1

Жароміцні евтектичні сплави систем оксид – метал

Сплави	Вміст оксиду, % (по масі)	Температура плавлення евтектики $T_E, K^*$	Температура плавлення оксиду $T_{пл}^O, K$	Температура плавлення металу $T_{пл}^M, K$	Константа рівняння (1)
$Al_2O_3 - Cr$	78,0	1910/1805	2316	2176	0,425
$Cr_2O_3 - Cr$	80,0	1930/1921	2604	2176	0,404
$Cr_2O_3 - Mo$	13,9	2130/2208	2604	2890	0,388
$ZrO_2 - V$	1,5	2170/2154	3170	2190	0,405
$ZrO_2 - Ta$	4,0	2470/2588	3170	3270	0,385

\*У знаменнику наведені уточнені значення температур плавлення евтектик

Константа (1) в евтектичних системах карбід – метал дорівнює  $0,249 \pm 0,008$  (табл. 2).

Таблиця 2

Жароміцні евтектичні сплави систем карбід – метал

Сплави	Вміст карбиду, % (по масі)	Температура плавлення евтектики $T_E, K^*$	Температура плавлення карбиду $T_{пл}^K, K$	Температура плавлення металу $T_{пл}^M, K$	Константа рівняння (1)
$NbC - Ni$	9,8	1328/1407	3750	1728	0,242
$TaC - Co$	20,8	1420/1520	4150	1767	0,241
$TiC - Co$	9,5	1360/1333	3420	1767	0,262
$TiC - Ni$	4,5	1307/1323	3420	1728	0,254
$ZrC - Co$	12,3	1370/1430	3800	1767	0,246

\*У знаменнику наведені уточнені значення температур плавлення евтектик

Константа за рівнянням (1) у системах нітрид – метал дорівнює  $0,363 \pm 0,033$ . Нітриди перехідних металів, як і карбіди, також утворюють евтектичні сплави, температури плавлення евтектик у яких достатньо високі (табл. 3) [6].

Таблиця 3

Жароміцні евтектичні сплави систем нітрид – метал

Сплави	Вміст нітриду, % (по масі)	Температура плавлення евтектики $T_E, K^*$	Температура плавлення нітриду $T_{пл}^N, K$	Температура плавлення металу $T_{пл}^M, K$	Константа рівняння (1)
TiN – V	9	1870/2057	3478	2190	0,33
TiN – Nb	10	2350/2258	3478	2742	0,378
ZrN – V	9,3	1795/1975	3250	2190	0,33
ZrN – Nb	11,5	2435/2175	3250	2742	0,406
HfN – V	16,7	1815/1976	3255	2190	0,333
HfN – Mo	6,4	2470/2230	3255	2890	0,402

\*У знаменнику наведені уточнені значення температур плавлення евтектик

Константа за рівнянням (1) у системах диборид – метал дорівнює  $0,364 \pm 0,006$ . Бориди перехідних металів з металами утворюють більше двадцяти евтектичних систем. Як конструкційні матеріали вони використовуються перш за все в атомній енергетиці, оскільки їхні евтектичні сплави мають достатньо високі температури плавлення, а бор є ефективним поглиначем нейтронів. Вони використовуються також у машинобудуванні в якості антифрикційних матеріалів з високою зносостійкістю для виготовлення сопел, труб для перекачки і розпилення пульп (табл. 4) [6].

Таблиця 4

Жароміцні евтектичні сплави систем борид – метал

Сплави	Вміст бориду, % (по масі)	Температура плавлення евтектики $T_E, K^*$	Температура плавлення бориду $T_{пл}^B, K$	Температура плавлення металу $T_{пл}^M, K$	Константа рівняння (1)
TiB <sub>2</sub> – Mo	25,6	2185/2235	3250	2890	0,356
ZrB <sub>2</sub> – Mo	26,7	2320/2257	3310	2890	0,374
ZrB <sub>2</sub> – W	79	2520/2537	3310	3660	0,366
ZrB <sub>2</sub> – Zr	53,2	1950/1979	3310	2128	0,359
HfB <sub>2</sub> – Mo	15,7	2340/2333	3520	2890	0,365

\*У знаменнику наведені уточнені значення температур плавлення евтектик

Серед потрійних систем тугоплавких сполук відомо досить багато таких, що мають діаграми стану, в яких перетини між певними сполуками відповідають будові подвійних сплавів з евтектиками, тобто є системами квазібінарними. До таких систем відносяться потрійні системи нітридів, карбідів, боридів з диборидами, карбідів з карбідами, тугоплавкими металами: MeN – MeB<sub>2</sub> [8], LaB<sub>6</sub> – MeB<sub>2</sub> [4], B<sub>4</sub>C – MeB<sub>2</sub> [9, 10], SiC – MeB<sub>2</sub> [11], SiC – MeC [12]. Для всіх цих систем відношення температур плавлення евтектики до суми

## Методи дослідження та контролю якості металів

температур плавлення компонентів є різним, але для одного типу систем воно є постійним.

Для всіх раніше досліджених квазібінарних систем гексаборид лантану – дибориди константа у рівнянні (1) дорівнює  $0,444 \pm 0,006$  (табл. 5).

Таблиця 5

Значення константи у системах  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  [7]

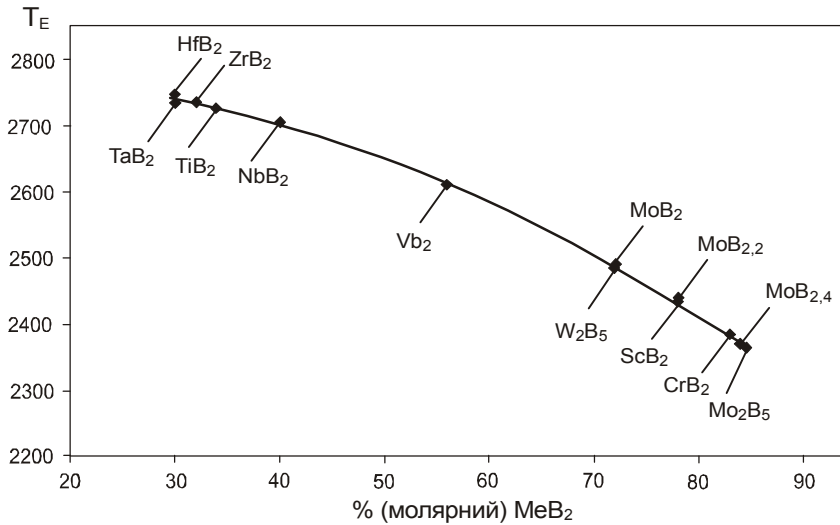
Сплави	Вміст $\text{MeB}_2$ , % молярний	Температура плавлення евтектики $T_E$ , К*	Температура плавлення $\text{MeB}_2$ , $T_{\text{пл}}$ , К	Температура плавлення $\text{LaB}_6 + \text{MeB}_2$ , $T_{\text{пл}}^M$ , К	Константа рівняння (1)
$\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$	25,2	2710/2708	3250	6100	0,444
$\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$	32,5	2740/2735	3310	6160	0,445
$\text{LaB}_6 - \text{HfB}_2$	22,3	2750/2828	3520	6370	0,432
$\text{LaB}_6 - \text{VB}_2$	56	2600/2606	3020	5870	0,442
$\text{LaB}_6 - \text{NbB}_2$	40	2710/2739	3320	6170	0,439
$\text{LaB}_6 - \text{TaB}_2$	30	2730/2755	3370	6220	0,438
$\text{LaB}_6 - \text{CrB}_2$	83	2380/2362	2470	5320	0,445
$\text{LaB}_6 - \text{MoB}_2$	72	2490/2442	2650	5500	0,452
$\text{LaB}_6 - \text{ScB}_2$	78	2420/2384	2520	5370	0,45
$\text{LaB}_6 - \text{Mo}_2\text{B}_5$	83,5	2360/2335	2410	5260	0,448
$\text{LaB}_6 - \text{W}_2\text{B}_5$	72	2488/2437	2640	5490	0,451
*У знаменнику наведені уточнені значення температур плавлення евтектик					

Рівняння (1) дає можливість наближено визначати температуру плавлення евтектик квазібінарних сплавів  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  потрійних систем, але не дає змоги будувати їхні діаграми стану.

В даній роботі для сплавів  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  потрійної системи  $\text{La} - \text{Me} - \text{B}$  пропонується новий метод визначення координат евтектик для недосліджених систем за допомогою координат досліджених систем.

Лінія ліквідусу, як відомо, в залежності від теплоти плавлення має різну кривину. Для усіх сплавів  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  вона безперечно визначається теплою плавлення матричної фази  $\text{LaB}_6$ . Це дає підстави стверджувати, що для всіх сплавів  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  повинна існувати загальна залежність для координат евтектик. Отже маємо усі підстави для побудови графічної залежності в координатах температура плавлення евтектики – молярний вміст  $\text{MeB}_2$  у сплаві за даними досліджених і визначених нами координат евтектик сплавів гексабориду лантану з диборидами молібдену в області гомогенності, дибориду скандію, бориду молібдену  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  і бориду вольфраму  $\text{W}_2\text{B}_5$  (рисунок).

Як видно з рисунка, координати евтектик сплавів одного типу (гексаборид лантану – ізоструктурні бориди) мають чітку залежність між температурою плавлення евтектик  $T_E$  і молекулярним вмістом фаз. Отже у



Залежність температури плавлення евтектики від вмісту бориду.

будь-яких системах з однією матричною фазою за даними встановлених експериментально координат евтектик трьох – чотирьох сплавів можна побудувати графічну залежність: температура плавлення евтектики – молярний склад. Потім для недослідженої системи даного типу можна визначити температуру плавлення евтектики за встановленим постійним відношенням температури плавлення евтектики до суми температур плавлення компонентів (1) і, поєднавши її з кривою залежності температури евтектики від молярного складу, можна визначити молярний склад евтектики у недослідженій системі.

Запропонована методика прогнозування координат евтектичної точки недосліджених сплавів є загальною для будь-яких систем одного типу кристалічної структури, наприклад, гексаборидів рідкоземельних металів та гексабориду ітрію і диборидів. Всього може бути таких сплавів гексаборидів і диборидів 144.

Таким чином показано, що температура плавлення евтектики залежить від температури плавлення компонентів і у сплавах одного типу хімічного зв'язку її відношення до суми температур плавлення компонентів є постійною величиною –  $T_E / (T_A + T_B) = \text{Const}$ . За середнім значенням константи у сплавах одного типу хімічного зв'язку можна уточнити температуру плавлення евтектики сплаву, що досліджується.

Встановлено залежність температури плавлення евтектики у сплавах  $LaV_6 - MeB_2$  від вмісту диборидів і показано, що за встановленими координатами евтектик у трьох – чотирьох таких сплавах за графіком і визначеною температурою плавлення евтектики за константою (1) можна встановити хімічний склад евтектики досліджуваних квазібінарних сплавів потрійних систем.

## Література

1. Флемингс М. Процессы затвердевания. – М.: Мир, 1977. – 423 с.

2. Поверхности раздела в металлических композитах / Под ред. И. Л. Светлова. – М.: Мир, 1978. – 438 с.
3. Чалмерс Б. Теория затвердевания. – М.: Металлургия, 1968. – 421 с.
4. Орданьян С.С. О закономерностях взаимодействия в системах  $\text{LaB}_6 - \text{M}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$  // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. – 24, № 2. – С. 235 – 238.
5. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1962. – 1488 с.
6. Кислый П.С., Боднарук Н.И., Боровикова М.С. Керметы. – Київ: Наук. думка, 1985. – 270 с.
7. Лобода П.І., Кисла Г.П., Богомол Ю.І. Кристалізація, структура і властивості спрямовано закристалізованих сплавів псевдобінарних систем боридів // Теория и практика металлургии. – 2006. – № 4 – 5. – С. 123 – 125.
8. Орданьян С.С., Чутов В.Д. Взаимодействие в системах  $\text{ZrN} - \text{ZrB}_2$  и  $\text{HfN} - \text{HfB}_2$  // Неорганические материалы. – 1984. – 20, № 12. – С. 1979 – 1982.
9. Орданьян С.С. О закономерностях взаимодействия в системах  $\text{B}_4\text{C} - \text{MeB}_2$  // Огнеупоры. – 1993. – № 5. – С. 15 – 17.
10. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. – Челябинск: Металлургия, 1989. – 367 с.
11. Орданьян С.С.. Закономерность взаимодействия в системах  $\text{SiC} - \text{MeB}_2$  // Журнал прикладной химии. – 1993. – 66, № 11. – С. 2439 – 2444.
12. Орданьян С.С., Вихман С.В., Унрод В.И. О взаимодействии в системах  $\text{SiC} - \text{MeC}$  // Журнал прикладной химии. – 2000. – 73, № 12. – С. 1021 – 1924.

Одержано 03.02.14

**Г. П. Кислая**

**Упрощенный метод определения координат эвтектик  
в квазибинарных сплавах тройных систем**

**Резюме**

В работе показано, что в сплавах одной природы химической связи между элементами системы существует зависимость между параметрами эвтектик квазибинарных сплавов тройных систем, что упрощает возможность их определения для исследуемых сплавов.

**G. P. Kisla**

**Simplified method of determining the eutectic coordinates  
in quasibinary alloys of triple systems**

**Summary**

It is shown that in the alloys with the same nature of chemical bond a dependence between the parameters of eutectic in quasibinary alloys of triple systems exist that makes it easier to determine the parameters for alloys under investigation.