

УДК 621.762.242

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВОГО СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Cr_2Ta

© 2023 г. А. М. Гурьянов^{1, 2, *}, С. Н. Юдин^{1, 2}, А. В. Касимцев^{1, 2}, С. С. Володько^{1, 2},
И. А. Алимов^{1, 2}, Е. В. Евстратов³

¹Тульский государственный университет, пр. Ленина, 92, Тула, 300012 Россия

²ООО “Метсинтез”, Красноармейский пр., 25, Тула, 300034 Россия

³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: alex19021861@gmail.com

Поступила в редакцию 22.02.2023 г.

После доработки 08.04.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

Работа демонстрирует результаты исследования кинетики гидридно-кальциевого синтеза интерметаллида Cr_2Ta и влияние на нее различных технологических параметров. Обнаружена аномальная кинетика образования Cr_2Ta , при которой наблюдается взрывной характер прироста фазы при достижении определенной температуры синтеза. Определена кажущаяся энергия активации гидридно-кальциевого синтеза интерметаллида Cr_2Ta , равная ~291 кДж/моль, которая близка энергии активации гетеродиффузии различных фаз Лавеса (Cr_2Ti , Cr_2Nb , Co_2Nb , Fe_2Ti). На основе полученных результатов предложен механизм гидридно-кальциевого синтеза Cr_2Ta . Показана перспективность гидридно-кальциевого синтеза для получения тугоплавких интерметаллидов. Дальнейшие работы в данном направлении позволят получать порошок высокого качества, а также компактные изделия из него.

Ключевые слова: синтез, гидридно-кальциевое восстановление, Cr_2Ta , диффузия, механизм, свойства

DOI: 10.31857/S0002337X23050056, **EDN:** ZETAXB

ВВЕДЕНИЕ

Для работы конструкций и различных механизмов при повышенных температурах используются жаропрочные сплавы. От таких материалов как правило ожидают высокой температуры плавления, прочности и твердости при гомологических температурах не менее $(0.5-0.6)T_{\text{пл}}$ [1], большого модуля упругости, высоких параметров сопротивления ползучести и жаростойкости. С этой точки зрения сплавы на основе тугоплавких интерметаллидов являются перспективными материалами для работы в условиях высоких температур [2–5]. К настоящему времени обнаружено и описано уже более 200 тугоплавких интерметаллидных соединений [6] с температурой плавления выше 1500°C. Особый интерес среди тугоплавких интерметаллидов представляет соединение Cr_2Ta и композит на его основе типа $\text{Cr}_2\text{Ta}-\text{Cr}(\text{Ta})$, т.к. они являются сплавами на основе хрома, который среди известных материалов обладает наилучшей жаростойкостью и коррозионной стойкостью в продуктах сгорания топлива при 1100–1350°C [7, 8]. При этом очевидно, что жаропрочные свойства композита $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{Ta}$ бу-

дут определяться свойствами тугоплавкого интерметаллида Cr_2Ta . В связи с этим получение и изучение свойств этого соединения является актуальной задачей.

Ранее наш коллектив провел обзор немногочисленных данных по свойствам фазы Лавеса Cr_2Ta и методам ее получения [9]. Кроме этого, были изучены возможности синтеза этой фазы металлургическим методом из оксидного сырья. Экспериментально установлено, что восстановление оксидов Cr_2O_3 и Ta_2O_5 гидридом кальция позволяет получать продукт с содержанием до 95 мас. % фазы Cr_2Ta . В настоящей работе мы продолжили изучать сплавообразование соединения Cr_2Ta при гидридно-кальциевом восстановлении оксидного сырья.

Основной целью работы являлось исследование кинетики и механизма синтеза соединения Cr_2Ta .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидридно-кальциевое восстановление. Для получения порошков интерметаллида Cr_2Ta исполь-

зовали реакционную смесь, состоящую из оксида Cr_2O_3 (марка ОПХ-1, ≥ 99 мас. %, ГОСТ 2912-79, средний геометрический размер частиц 2.54 мкм), оксида Ta_2O_5 (марка 2, ≥ 99.8 мас. %, ТУ 1764-348-00545484-95, средний геометрический размер частиц 2.80 мкм) и гидрида CaH_2 (> 93 мас. %, ТУ 14-1737-76). Шихту смешивали в барабанном смесителе до однородного состояния в течение 30 мин. Состав шихты отвечал получению 50 г сплава состава (мас. %): 35.30 Cr + 64.70 Ta, что отвечает концентрации элементов (Cr, Ta) в середине области гомогенности фазы Cr_2Ta [10].

Полученную шихту засыпали в капсулу из углеродистой стали (0.24–0.26 мас. % C) с внутренним диаметром 36 мм, уплотняли (плотность шихты составляла 1.6–1.8 г/см³) и загружали в контейнер из жаростойкой хромоникелевой стали с внутренним диаметром 110 мм. Далее контейнер герметично закрывали крышкой, продували аргоном (высший сорт, точка росы не выше -70°C , содержание кислорода не более 0.0003 об. %, азота не более 0.004 об. %, ГОСТ 10157-79) и создавали вакуум до уровня остаточного давления газов 1.33 Па. После этого подавали аргон (чистота 99.996 об. %) до избыточного давления. Скорость нагрева составляла 10–15 $^\circ\text{C}/\text{мин}$. После выдержки контейнер охлаждался вместе с печью до температуры 900 $^\circ\text{C}$ со средней скоростью 22 $^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температуру контролировали термопарой, установленной рядом с внешней стенкой контейнера.

Удаление кальция и оксида кальция из продуктов реакции восстановления ($\text{Cr}_2\text{Ta} + \text{CaO} + \text{Ca}$) осуществляли при помощи гидрометаллургической обработки. Для этого полученные продукты реакции (спек) измельчали и загружали в емкость с водой. После завершения гашения в раствор добавляли соляную кислоту. Кислотную обработку проводили до pH не более 2–3 в течение 1 ч. Далее отмытый от оксида кальция продукт промывали водой до pH 7 (нейтральная среда). Затем порошки сушили в вакуумном шкафу при температуре 60 $^\circ\text{C}$ и просеивали.

При планировании экспериментов изучали влияние следующих технологических факторов гидридно-кальциевого процесса на фазовый состав синтезированных порошков Cr_2Ta : температура восстановления (970, 1000, 1020, 1050, 1100, 1150 и 1200 $^\circ\text{C}$), время восстановления (0, 2, 4 и 6 ч) и количество экспериментов, выполненных в одной и той же стальной (~0.26 мас. % C) капсуле (до 8 экспериментов).

Синтез порошков при варьировании температуры и времени восстановления осуществлялся всегда в новых стальных (0.26 мас. % C) реакционных капсулах. При установлении влияния количества экспериментов, выполненных в одной и

той же капсуле, температура и время синтеза составляли 1200 $^\circ\text{C}$ и 6 ч.

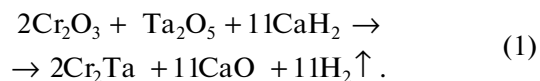
Методики исследования. Рентгенофазовый анализ проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Для обработки спектров использовали пакет программ [11], где реализован упрощенный метод Ритвельда [12], позволивший определить объемные доли фаз и их периоды решетки. Относительные ошибки определения долей фаз – 5 об. %, периодов решетки – $\Delta a/a = 0.0015$. Порошки Cr_2Ta , полученные при варьировании $t_{\text{восст}}$ и $\tau_{\text{восст}}$, перед рентгенофазовым анализом подвергали вакуумному отжигу при температуре 700 $^\circ\text{C}$, 20 мин под вакуумом не хуже 5×10^{-5} мм рт. ст. для удаления растворенного водорода.

Интегральную концентрацию примесей внедрения (O, N, C) оценивали на оборудовании фирмы Лесо по стандартным методикам: ТС-600 (кислород и азот), CS-600 (углерод).

Структуру порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM7600F (JEOL, Japan) с системой микрорентгеноспектрального анализа (EDX, Oxford Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакцию получения Cr_2Ta гидридно-кальциевым восстановлением оксидов Cr_2O_3 и Ta_2O_5 можно представить в следующем виде:



В действительности реакция (1) является суммой нескольких превращений: разложение гидрида кальция на Ca и H_2 ($t > 345^\circ\text{C}$ [13]) \rightarrow плавление Ca ($t_{\text{пл}} > 800^\circ\text{C}$; примеси снижают $t_{\text{пл}}$ Ca) \rightarrow восстановление оксидов до чистых металлов (Cr и Ta) \rightarrow взаимодействие восстановленных металлов с формированием интерметаллида ($2\text{Cr} + \text{Ta} \rightarrow \text{Cr}_2\text{Ta}$). Восстановитель CaH_2 в практике металлургического синтеза всегда применяют с некоторым избытком, т.е. взаимодействие Cr и Ta проходит на фоне существования жидкой фазы кальция. Очевидно, что процесс гидридно-кальциевого восстановления оксидов $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ активирован целым рядом факторов: наличием жидкой фазы Ca (большая площадь контакта восстановитель/оксид; вероятное ускорение массопереноса вещества через жидкую фазу на основе Ca); высокой дисперсностью исходных оксидов и еще большей дисперсностью восстановленного продукта. Это все в совокупности определяет большую контактную площадь соприкосновения восстановленных металлов (Cr, Ta), что в итоге бла-

Таблица 1. Фазовый состав порошков Cr_2Ta , синтезированных при различных температурно-временных условиях гидридно-кальциевого восстановления (рис. 1)

Режим восстановления	Фаза	C, об. %	Периоды решетки, нм
1050°C, 0 ч (новая стальная капсула)	Cr_2Ta (тип C15)	14	$a = 0.6985$
	Cr (тип A2)	19	$a = 0.2882$
	Ta (тип A2)	47	$a = 0.3308$
	Ta(O) (тип A2)	10	$a = 0.3340$
	Ta(Cr) (тип A2)	Следы (<1)	$a \approx 0.3030$
	Ta ₂ O ₅	8	—
	CaTa ₄ O ₁₁	2	—
	Ta ₂ C (тип L'3)	Следы (<1)	—
1150°C, 0 ч (новая стальная капсула)	Cr_2Ta (тип C15)	62	$a = 0.6965$
	Cr (A2)	11	$a = 0.2879$
	Ta (A2)	14	$a = 0.3298$
	Ta(Cr) (A2)	7	$a = 0.3059$
	Ta ₂ C (тип L'3)	4	$a = 0.3105, c = 0.4896$
	TaC (тип B1)	2	$a = 0.4429$
1200°C, 6 ч (в обезуглероженной капсуле)	Cr_2Ta (тип C15)	95	$a = 0.6978$
	Ta(Cr) (тип A2)	3	$a = 0.2995$
	Ta ₂ C (тип L'3)	2	$a = 0.3105, c = 0.4946$
	TaC (тип B1)	Следы (<1)	—
	Cr_2Ta (тип C14)	Следы (<1)	—

гоприятно скажется на диффузионных параметрах взаимодействия.

В работе [9] было установлено, что при температуре гидридно-кальциевого синтеза 1200°C и времени выдержки 6 ч формируются порошки Cr_2Ta с содержанием искомой фазы на уровне 80–95 об. % в зависимости от содержания избытка восстановителя. В настоящем исследовании провели комплексное изучение влияния температуры и времени восстановления на фазовый состав гидридно-кальциевых порошков Cr_2Ta . На рис. 1 показаны экспериментальные ($I_{\text{эксп}}$) и рассчитанные методом Ритвельда ($I_{\text{расчет}}$) рентгеновские профили наиболее типичных порошковых образцов, полученных при различных температурно-временных условиях синтеза, а также 2 θ -положения брэгговских отражений используемых структур.

Расшифровка рентгенограмм, представленных на рис. 1, показана в табл. 1. Видно, что температура и время синтеза оказывают сильное влияние на фазовый состав порошков. Например, при температуре восстановления 1050°C в режиме без выдержки еще сохраняется невосстановленное сырье, содержание целевой фазы не превышает 15 об. %. Повышение температуры синте-

за всего на 100°C (до 1150°C) значительно меняет фазовый состав порошка: фаза Cr_2Ta становится доминантной (~60 об. %), невосстановленные оксиды не обнаруживаются, однако сохраняется высокая доля непрореагировавших металлов (Cr и Ta). Гидридно-кальциевое восстановление смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ при 1200°C в течение 6 ч обеспечивает формирование фактически однофазного порошка Cr_2Ta с содержанием примесных фаз не более 5 об. %, что находится на пределе чувствительности рентгенофазового анализа. Следует отметить, что все синтезированные порошки содержали фазы Ta₂C и/или TaC (табл. 1). Особенности образования карбидов на основе Ta приведены ниже.

Далее при построении различных кинетических и температурных зависимостей фазового состава порошков, а также их преобразования будут использоваться только данные о содержании целевой фазы (Cr_2Ta) с допущением, что остальное относится к сумме примесей, главным образом Cr + Ta + Ta₂C + TaC.

На рис. 2 показана временная зависимость прироста фазы Cr_2Ta при температурах восстановления 1050 и 1200°C. Из рис. 2а видно, что с увеличением времени выдержки при 1050°C ко-

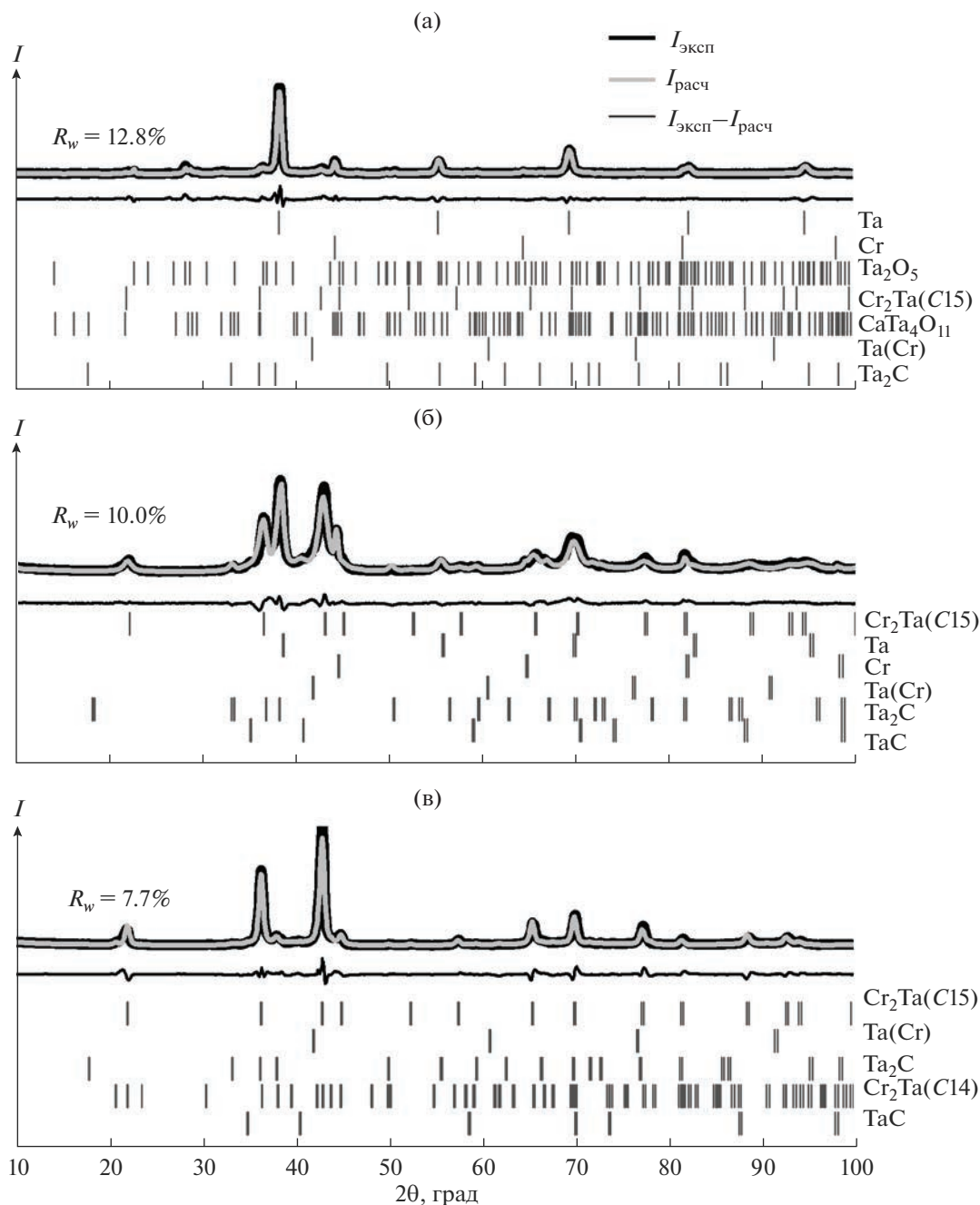


Рис. 1. Рентгенограммы порошков Cr_2Ta , полученных гидридно-кальциевым методом при 1050°C без выдержки (0 ч) (а); 1150°C без выдержки (0 ч) (б); 1200°C, 6 ч (в).

личество фазы Cr_2Ta монотонно возрастает от ~15 до ~80 об. %. Специфическая кинетика прироста фазы Cr_2Ta наблюдается в процессе восстановления при 1200°C. Уже в режиме без выдержки ($\tau_{\text{восст}} = 0$ мин) формируется около 75 об. % Cr_2Ta . Через 2 ч восстановления устанавливается концентрация Cr_2Ta в порошке на уровне 80–85 об. %, которая впоследствии больше не изменяется. Очевидно, что при температуре 1200°C длитель-

ность изотермической выдержки слабо влияет на количество фазы Cr_2Ta , в то время как при температуре 1050°C время восстановления оказывает существенное влияние на прирост фазы Cr_2Ta (рис. 2а).

Используя кинетическую кривую прироста фазы, можно оценить закон и механизм, контролирующий процесс формирования фазы Cr_2Ta при 1050°C (рис. 2а) в ходе гидридно-кальциевого

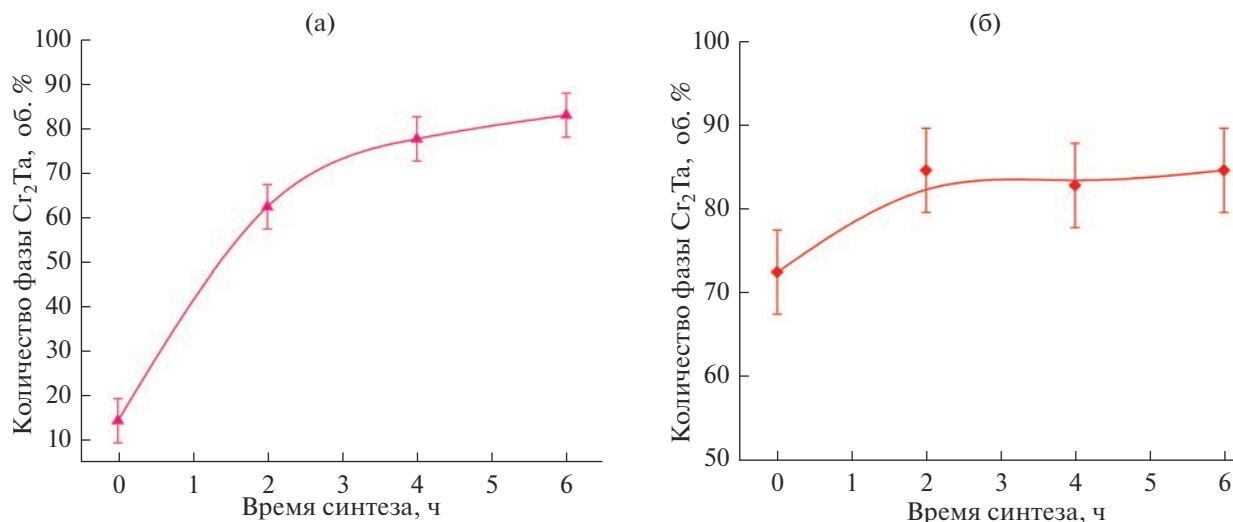


Рис. 2. Кинетика прироста фазы Cr₂Ta при температурах восстановления 1050 (а) и 1200°C (б) (остальное – сумма всех примесных фаз).

восстановления оксидов Cr₂O₃ и Ta₂O₅. Например, широко известно правило корня квадратного из времени реакции [14–16]. Согласно этому правилу, если прирост фазы (ее количество, толщина слоя) прямо пропорционален корню квадратному из времени взаимодействия, то этот процесс контролируется твердофазной диффузией. Результаты перестроений кинетической зависимости прироста Cr₂Ta при температуре 1050°C демонстрируются на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что зависимость хорошо подчиняется правилу корня квадратного из времени. Следовательно, образование Cr₂Ta в условиях гидридно-кальциевого синтеза подчиняется диффузионной кинетике.

На рис. 4 демонстрируются результаты электронно-микроскопических исследований, выполненных на шлифах порошков Cr₂Ta, синтезированных при 1050°C. По данным микрорентгено-спектрального анализа и режима фазового контраста электронного микроскопа на рис. 4а–4в отмечены наблюдаемые фазы в порошках Cr₂Ta. Видно, что после синтеза без выдержки присутствуют остаточные оксиды на основе тантала, а также частицы восстановленных металлов (рис. 4а). С увеличением времени выдержки вплоть до 6 ч оксиды исчезают, порошки состоят только из частиц Cr₂Ta (основная фаза) и остатков непрореагировавших металлов (Cr, Ta), а также растрогов между ними (рисунки 4б и 4в).

Согласно данным микрорентгено-спектрального анализа (рис. 4д и 4е), соединение Cr₂Ta имеет следующий химический состав: Cr + (34.90 ± ± 1.19) ат. %. Та, что практически отвечает середине области существования фазы Cr₂Ta [10].

Твердый раствор Ta(Cr), как правило, располагается в центре частиц Cr₂Ta (рис. 4е), что указывает на диффузионное насыщение частиц восстановленного Ta хромом. В результате на поверхности Ta формируется слой Cr₂Ta, который затем растет в глубь частиц.

Таким образом, рентгенофазовым и электронно-микроскопическим анализами показано, что процесс образования фазы Cr₂Ta в процессе гидридно-кальциевого восстановления Cr₂O₃ и Ta₂O₅ контролируется твердофазной диффузией. Однако при температуре восстановления 1200°C скорость синтеза Cr₂Ta столь высока, что подавляю-

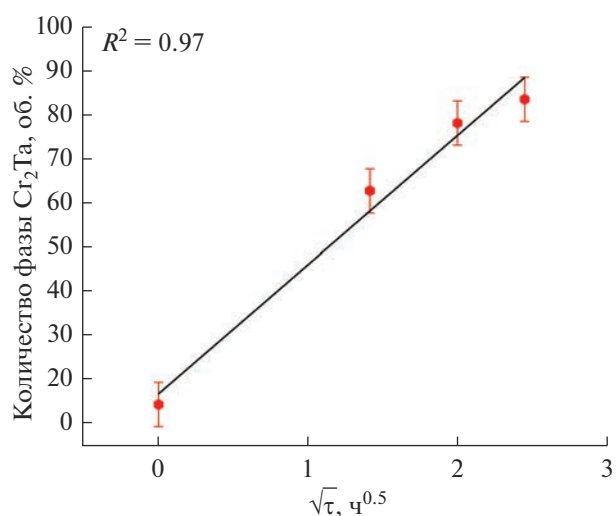


Рис. 3. Зависимость количества фазы Cr₂Ta от корня квадратного из времени гидридно-кальциевого синтеза при 1050°C.

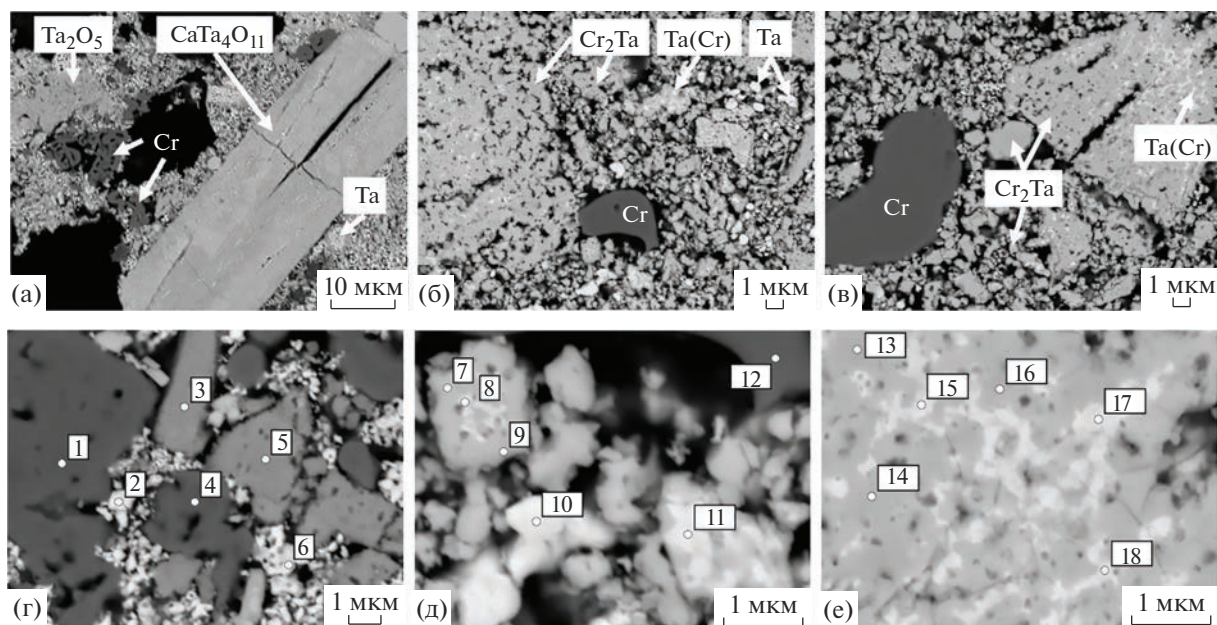


Рис. 4. СЭМ-изображения шлифов порошков (а–в), а также результаты микрорентгеноспектрального анализа (г–е) частиц порошков Cr_2Ta , полученных гидридно-кальциевым методом при температуре 1050°C с выдержкой в течение 0 (а, г), 2 (б, д), 6 ч (в, е): 1 – 100 Cr, 2 – Ta + 28.16 Cr, 3 – O + 22.18 Ca + 14.49 Ta + 1.62 Cr, 4 – Cr + 0.19 Ta, 5 – O + 23.17 Ca + 14.35 Ta + 0.94 Cr, 6 – Ta + 6.29 Cr, 7 – Cr + 32.72 Ta, 8 – Ta + 48.18 Cr, 9 – Cr + 32.79 Ta, 10 – Ta + 10.74 Cr, 11 – Ta + 28.63 Cr, 12 – Cr + 1.31 Ta, 13 – Cr + 35.45 Ta, 14 – Cr + 36.36 Ta, 15 – Ta + 36.33 Cr, 16 – Cr + 38.94 Ta, 17 – Ta + 30.51 Cr, 18 – Ta + 46.56 Cr (в ат. %).

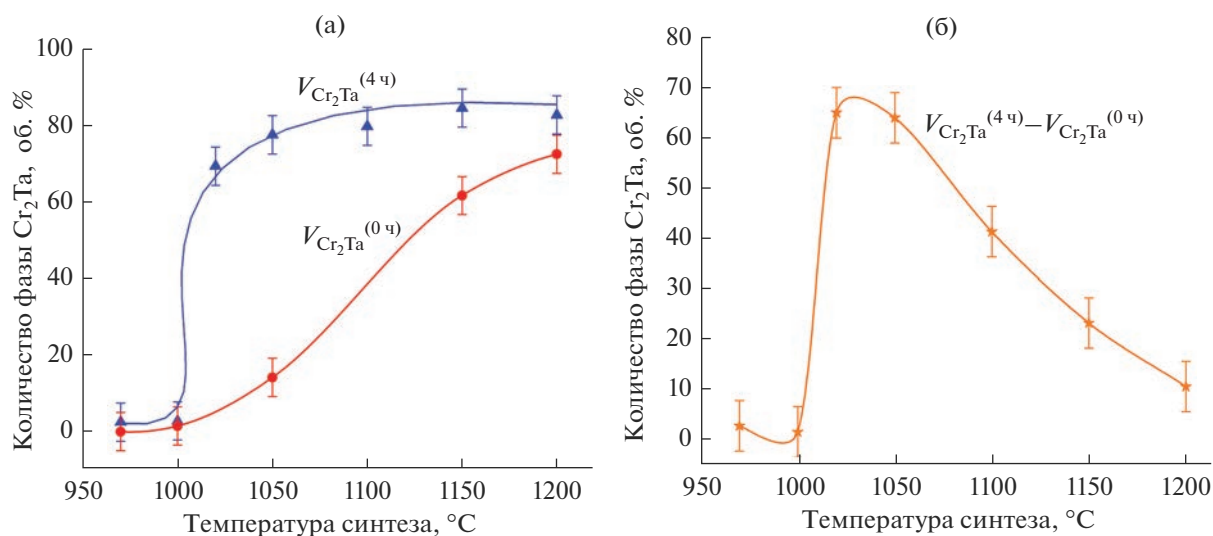


Рис. 5. Влияние температуры восстановления на количество (V) фазы Cr_2Ta , образовавшейся в режимах без выдержки (0 ч) и с выдержкой 4 ч (а); на разницу в количестве фазы Cr_2Ta , образовавшейся в режимах с выдержкой 4 ч и без выдержки (0 ч) (б).

шая доля искомой фазы уже формируется в процессе нагрева (рис. 26). Выдержка же при 1200°C позволяет лишь “добрать” небольшое количество Cr_2Ta в конечном объеме порошка. Чтобы изучить такую особенность гидридно-кальциевого синтеза, построили зависимость количества фазы

Cr_2Ta от температуры восстановления для двух времен выдержки (рис. 5).

Из рис. 5а видно, что после восстановления смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{CaH}_2$ по режиму без выдержки, т.е. в неизотермических условиях синтеза, наблюдается плавный, почти сигмоидальный

прирост фазы Cr_2Ta . Очевидно, что в таких условиях эксперимента фаза Cr_2Ta может формироваться только на этапе нагрева контейнера с шихтой и, возможно, в ходе его охлаждения до 900°C . Если к неизотермическому процессу синтеза Cr_2Ta добавить изотермическую выдержку в течение 4 ч, то характер прироста фазы меняется кардинальным образом.

До температур восстановления $\sim 1000^\circ\text{C}$ количество фазы Cr_2Ta также находится на уровне чувствительности рентгеновского метода, при переходе порога в 1000°C доля фазы Cr_2Ta в порошке резко возрастает до ~ 70 об. % и дальше плавно увеличивается до $80\text{--}85$ об. %, подходя к температуре 1200°C . Таким образом, в процессе выдержки с реакционной смесью $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{CaH}_2$ происходят такие преобразования, которые резко увеличивают скорость образования соединения Cr_2Ta . Сама же выдержка (4 ч) оказывает сильное влияние на количественный прирост фазы Cr_2Ta только в интервале температур $1020\text{--}1050^\circ\text{C}$ (рис. 5б), когда она обеспечивает формирование до $\sim 90\%$ Cr_2Ta относительно его общей доли в синтезированном продукте. Далее роль изотермической выдержки непрерывно снижается. Например, при температуре 1200°C в ходе выдержки в течение 4 ч уже синтезируется только $\sim 12\%$ фазы Cr_2Ta относительно ее полного содержания в готовом порошке. Соответственно, температурная область $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$ является критической с точки зрения динамики образования интерметаллида Cr_2Ta . Иными словами, по достижении некоей температуры восстановления скорость синтеза Cr_2Ta растет настолько быстро, что успевает образоваться максимальное количество фазы уже на этапе нагрева. Поскольку формирование Cr_2Ta контролируется диффузией (рис. 3), такое увеличение интенсивности образования интерметаллида при температурах выше 1000°C , очевидно, может быть связано с дополнительным ростом температуры реакционной смеси сверх той, что сообщается системе при печном нагреве.

Наличие критической температуры восстановления подтверждается следующим фактом. После установки контейнера с реакционной шихтой в печь при температуре около 800°C всегда загорался факел водорода. Когда же температура печи, контролируемая по внешней термопаре, подходила к $980\text{--}1040^\circ\text{C}$ давление водорода в контейнере и, следовательно, интенсивность горения факела резко возрастала. После $1040\text{--}1050^\circ\text{C}$ скорость выделения водорода заметно снижалась. Разложение гидрида CaH_2 — это термоактивируемый процесс. Соответственно, в области температур $980\text{--}1040^\circ\text{C}$ аномально повышалась температура реакционной смеси. Следует отметить, что температурная область интенсивного

выделения (горения) водорода хорошо совпадает с температурной границей скачка количества фазы Cr_2Ta (рис. 5).

Чтобы разобраться с вероятным источником дополнительного тепла в реакционном объеме, провели стандартный термодинамический расчет. Меерсоном Г.А. с соавторами [17] еще в середине XX века было установлено, что восстановителем в гидридно-кальциевом методе является кальций, а не водород, как считалось ранее. В современных исследованиях [18] дополнено, что собственно процесс восстановления начинается активно протекать после плавления кальция. Очевидно, что кальций образуется после термической диссоциации CaH_2 . Разложение гидрида кальция протекает с затратами энергии, необходимыми для разрыва химической связи $\text{Ca}\text{--}\text{H}$. Соответственно, тепловые эффекты для чисто кальциетермических и гидридно-кальциевых процессов будут разными. В табл. 2 сведены результаты стандартного термодинамического расчета реакций восстановления Cr_2O_3 , Ta_2O_5 и синтеза Cr_2Ta для этих двух восстановителей. Однако наибольший интерес в металлотермических процессах представляет такая величина, как удельный тепловой эффект или термичность (q). Именно она показывает теплотворную способность реакционной смеси. Существует эмпирическое правило Жемчужного [18], согласно которому оптимальный диапазон удельного теплового эффекта (термичность) гидридно-кальциевых реакций синтеза составляет величину от ~ 200 до ~ 500 кДж/кг шихты. В этом интервале q процесс протекает спокойно, без взрыва. Если же $q > 500$ кДж/кг шихты, то реакция протекает активно, наблюдается интенсивный разогрев шихты, даже возможен взрыв.

Из табл. 2 видно, что чистый кальций восстанавливает оксиды Cr_2O_3 и Ta_2O_5 с очень большим тепловыделением, соответственно, реакция кальциетермического синтеза Cr_2Ta протекает с высокой термичностью. Очевидно, что такой процесс небезопасен, тепла выделяется столько, что становится возможным взрыв шихты. Из-за того, что CaH_2 является химическим соединением со своей теплотой разложения, реакции с ним протекают более спокойно. Однако все равно гидридно-кальциевое восстановление оксида Cr_2O_3 и синтез Cr_2Ta протекают в режиме интенсивного разогрева (табл. 2). На практике, как это было отмечено выше, при температурах восстановления около 1000°C резко возрастало давление водорода в контейнере.

В технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) есть особое решение при получении низкоэкзотермических сплавов — термически сопряженные реакции. Если тепла при взаимодействии металлических компо-

Таблица 2. Стандартный тепловой эффект и термичность реакций восстановления Cr_2O_3 , Ta_2O_5 и синтеза Cr_2Ta

Реакция	Восстановитель	$\Delta H_{p, 298}^\circ$, кДж	q , $\frac{\text{кДж}}{1 \text{ кг шихты}}$
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Ca} \rightarrow 2\text{Cr} + 3\text{CaO}$	Ca	-765	2810
$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{Ca} \rightarrow 2\text{Ta} + 5\text{CaO}$		-1129	1757
$2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + 11\text{Ca} \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{Ta} + 11\text{CaO}$		-2712	2285
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CaH}_2 \rightarrow 2\text{Cr} + 3\text{CaO} + 3\text{H}_2\uparrow$	CaH ₂	-220	792
$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{CaH}_2 \rightarrow 2\text{Ta} + 5\text{CaO} + 5\text{H}_2\uparrow$		-221	339
$2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + 11\text{CaH}_2 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{Ta} + 11\text{CaO} + 11\text{H}_2\uparrow$		-715	592

Примечание. Стандартная энтальпия образования (кДж/моль): Cr_2O_3 – 1140, Ta_2O_5 – 2046, CaH_2 – 181.5, Cr_2Ta – 26.85 [19, 20];

$\Delta H_{p, 298}^\circ$ – стандартный тепловой эффект реакции (если <0, то экзотермическая реакция),

q – удельный тепловой эффект реакции, приходящийся на 1 кг шихты (левая часть уравнения).

нентов желаемого сплава недостаточно, чтобы инициировать процесс горения, систему дополняют сильной экзотермической реакцией, продукты которой не должны реагировать с получаемым материалом. Например, в работах [21, 22] при СВС металлических высокоэнтропийных сплавов в качестве такой экзотермической реакции используют $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + Q\uparrow$. Тепла выделяется столько, что металлические компоненты сплава CoCrFeNiMn плавятся. В нашем случае таким источником химического тепла, очевидно, выступает реакция $\text{Cr}_2\text{O}_{3\text{ТВ}} + 3\text{Ca}_{\text{ж}} \rightarrow 2\text{Cr}_{\text{ТВ}} + 3\text{CaO}_{\text{ТВ}} + Q\uparrow$.

В первом приближении была определена кажущаяся энергия активации образования Cr_2Ta в ходе гидридно-кальциевого восстановления Cr_2O_3

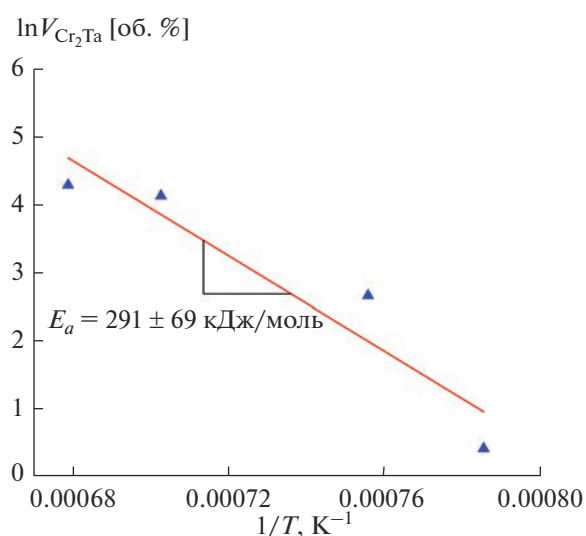


Рис. 6. Расчет кажущейся энергии активации гидридно-кальциевого синтеза фазы Cr_2Ta в интервале температуры 970–1200°C (режимы без выдержки).

и Ta_2O_5 . Для этого температурную зависимость прироста фазы Cr_2Ta для режимов без выдержки (рис. 5а) перестроили в аррениусовских координатах (рис. 6).

Гидридно-кальциевый синтез фазы Cr_2Ta в режимах без выдержки (рис. 6) протекает по одному механизму с энергией активации $E_a = 291 \pm 69$ кДж/моль. Это выражается в том, что зависимость, построенная в аррениусовских координатах, хорошо описывается одной прямой линией с $R^2 = 0.90$. Рассчитанные значения E_a удобно сопоставлять с аналогичными значениями, представленными в литературе и характеризующими те или иные физико-химические процессы и превращения. Например, в табл. 3 показано сравнение рассчитанного значения кажущейся энергии активации синтеза Cr_2Ta с энергиями активации диффузионных процессов в различных фазах Лавеса.

Из табл. 3 видно, что полученное значение E_a по порядку величины соответствует энергиям активации гетеродиффузии в различных фазах Лавеса, особенно для Cr_2Nb . Это дополнительно подтверждает диффузионный контроль образования соединения в условиях гидридно-кальциевого восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$.

Обработка в аррениусовских координатах (рис. 6) позволила составить эмпирическую зависимость количества фазы Cr_2Ta от температуры восстановления:

$$V_{\text{Cr}_2\text{Ta}} = (2.309 \pm 0.491) \times 10^{12} \exp\left(-\frac{(291000 \pm 61000)}{RT}\right), \quad (2)$$

где $V_{\text{Cr}_2\text{Ta}}$ – количество фазы Cr_2Ta , об. %; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура восстановления, К.

Согласно модели (2), при данных условиях синтеза образование 100% фазы Cr_2Ta уже воз-

Таблица 3. Энергия активации гидридно-кальциевого синтеза Cr_2Ta и диффузионных процессов в некоторых фазах Лавеса

Фаза Лавеса	Процесс	E_a , кДж/моль	$t_{пл}$, °C	Источник
Cr_2Ta	Образование Cr_2Ta в условиях гидридно-кальциевого синтеза	291 ± 69	2020	Настоящая работа
Cr_2Nb	Гетеродиффузия (оценка)	291	1770	[23]
Cr_2Ti	Гетеродиффузия	278	1360 ($\text{Cr}_2\text{Ti} \rightarrow \beta\text{-Ti}$)	[24]
Co_2Ta	Гетеродиффузия (1000–1200°C)	186 ± 29	~1800	[25]
Co_2Nb	Диффузия Co в Co_2Nb (870–1250°C)	294.7 ± 5.6	1484	[26]
	Диффузия Nb в Co_2Nb (870–1296°C)	292.0 ± 5.0		
Fe_2Ti	Гетеродиффузия	328	1427	[27]

можно при температуре ~1190°C. Однако, как показывают рис. 5 и 2, этого не наблюдается. Далее предпринята попытка объяснения данного противоречия на основе попадания в порошок технологической примеси, локально изменяющей химический состав сплава.

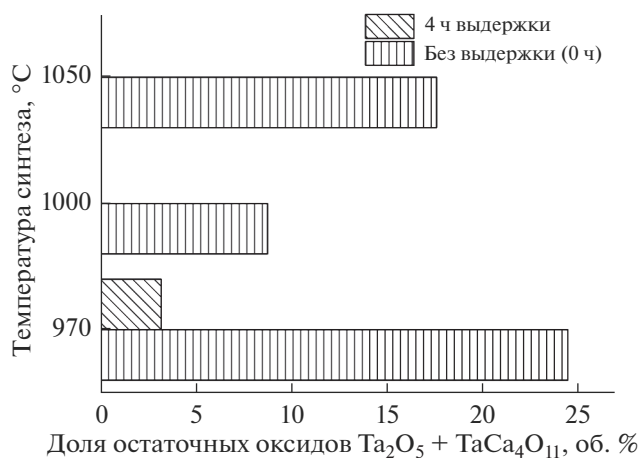
В металлургических процессах важным показателем выступает степень восстановления оксидного сырья, которая количественно определяется концентрацией остаточных оксидов, сохраняющихся после восстановления. На рис. 7 показаны температурно-временные условия экспериментов, при которых наблюдались оксидные фазы в отмытых порошках Cr_2Ta . Стоит отметить, что кислородные соединения на основе Cr рентгенофазовым анализом не обнаружены.

Закономерно, что максимальное количество невосстановленного сырья наблюдается при самой низкой температуре синтеза (970°C). Однако если при 970°C сделать выдержку в течение 4 ч, то доля оксидов в готовых порошках не будет превышать и 5 об. %. В экспериментах без выдержки (0 ч) после восстановления при 1000–1050°C содержание оксидных фаз находится на уровне 10–20 об. %. При более высоких температурах синтеза (>1050°C) процессы восстановления полностью завершаются еще на этапе нагрева шихты. Изотермическая выдержка активно способствует полному протеканию реакций восстановления: — оксиды сохраняются только при температуре синтеза 970°C (рис. 7).

Из данных рентгенофазового анализа (рис. 2) следует, что ни при каких условиях восстановления не достигается 100%-ное содержание фазы Cr_2Ta . В лучшем случае формируется ~85% интерметаллида Cr_2Ta . Если воспользоваться дан-

ными табл. 1, то становится понятным, что существенная часть восстановленного Ta не участвует в реакции образования Cr_2Ta , а тратится на формирование карбидов типа Ta_2C и TaC . В результате формирование фазы Cr_2Ta полностью подавляется.

В настоящей работе каждый вышеописанный эксперимент проводился в новой стальной капсуле, содержащей до 0.26 мас. % C. Вероятно, углерод из стали реагирует с частицами восстановленного Ta, контактирующими со стенкой капсулы. Чтобы проверить эту гипотезу, провели ряд режимов восстановления при максимальных значениях температуры и времени (1200°C и 6 ч), но в одной и той же реакционной капсуле. На рис. 8 демонстрируются результаты экспериментов.

**Рис. 7.** Влияние температурно-временных условий гидридно-кальциевого восстановления на содержание оксидных фаз в порошках Cr_2Ta .

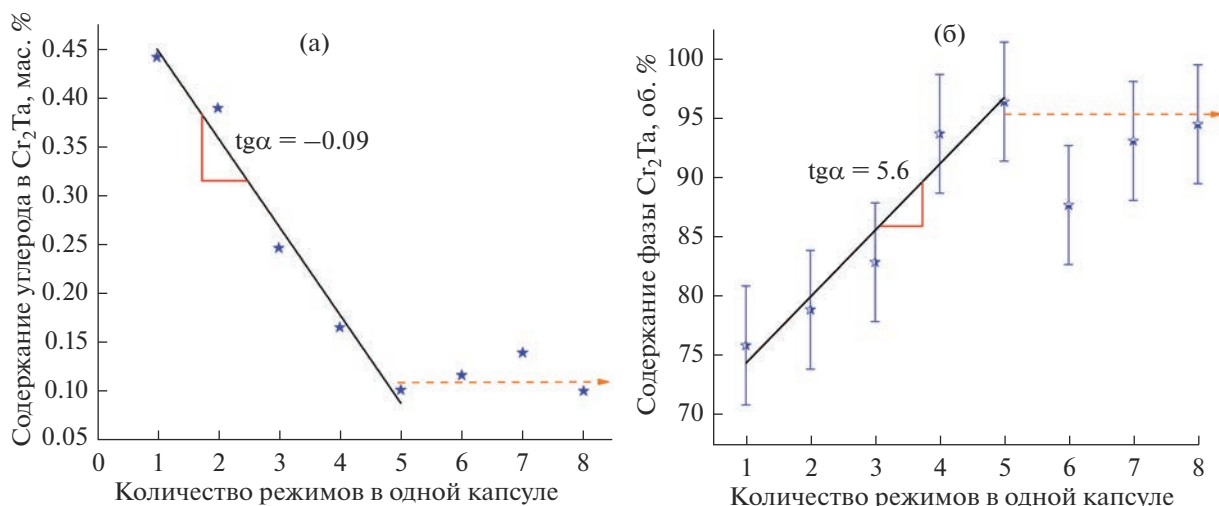


Рис. 8. Влияние количества экспериментов в одной и той же реакционной капсуле на общее содержание углерода в порошках Sr_2Ta (а), содержание фазы Sr_2Ta в синтезированном порошке (б).

Из рис. 8а видно, что при первом режиме восстановления в порошок попадает ~ 0.45 мас. % С. Далее с ростом количества режимов в одной и той же капсуле остаточная концентрация углерода в порошке падает со скоростью ~ 0.1 мас. %/режим и после 5 режимов выходит на установившийся уровень ~ 0.11 мас. % С. С другой стороны, рис. 8б показывает, что с увеличением количества экспериментов, проводимых в одной и той же капсуле, содержание фазы Sr_2Ta только растет и после 5 режимов достигает ~ 95 об. %. Таким образом, содержание Sr_2Ta в порошках находится в обратной корреляционной зависимости от концентрации примеси углерода, а реакционная капсула является основным источником этой примеси. Для того чтобы избежать загрязнения материала углеродом, следует использовать тигли (капсулы), выполненные из чистого железа или тугоплавких металлов (Nb, Ta, Mo) [28–31].

Газовым анализом установлено, что порошки Sr_2Ta , синтезированные при температуре 1200°C в течение 360 мин, содержат 0.20–0.28 мас. % кислорода и 0.05–0.08 мас. % азота.

Морфология металлотермических порошков является существенным признаком, отражающим механизм синтеза. Из данных [32, 33] следует, что ни Ta, ни Sr фактически не растворяются в жидкой фазе Ca. Тогда, учитывая, что образованные фазы Sr_2Ta контролируются твердофазной диффузией Sr в частицы восстановленного тантала (рис. 3 и 4б, 4в), соединение должно будет наследовать форму частиц исходного Ta. На рис. 9 представлена эволюция морфологии частиц порошков Sr_2Ta , синтезированных в течение 4 ч, но при разных температурах.

Стоит отметить, что выделение стрелками тех или иных составляющих структуры синтезиро-

ванных порошков (рис. 9) основано на данных рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов. Из рис. 9а видно, что материал, восстановленный при 970°C , состоит из губчатых агломератов Ta, достаточно крупных частиц Sr овальной или неправильной формы, а также оксидов. С повышением температуры до 1000°C порошок содержит только частицы Sr и танталовую губку. Фазы Sr_2Ta в порошке фактически нет (рис. 5), поэтому ее морфологические признаки выделить невозможно.

Дальнейшее повышение температуры до 1100°C показывает, что порошок состоит из тонких губчатых агломератов и частиц хрома. Если обратиться к рис 5а, то содержание фазы Sr_2Ta в таком порошке уже составляет ~ 80 об. % (на Ta/Ta(Sr) приходится ~ 5 , на Sr – ~ 5 , на карбиды Ta – ~ 9 об. %). Из этого можно сделать вывод, что теперь губчатую морфологию имеет именно интерметаллид Sr_2Ta , т.е. он ее унаследовал от исходного восстановленного Ta (рис. 9а).

Последующий рост температуры восстановления вплоть до 1200°C не приводит к существенному изменению морфологии порошков Sr_2Ta . Единственным следствием повышения температуры синтеза является то, что наблюдается эффект коагуляции губчатых частиц, сопровождающийся их округлением и уменьшением размера межчастичных пустот (см. рис. 9е и 9ж).

В результате проведенного исследования установлено влияние основных технологических параметров гидридно-кальциевого синтеза, в том числе стальной оснастки, на содержание целевой фазы Sr_2Ta в порошках и загрязнение материала углеродом. Показано, что температура процесса должна быть не ниже 1200°C , время восстановления не менее 6 ч, реакционная шихта

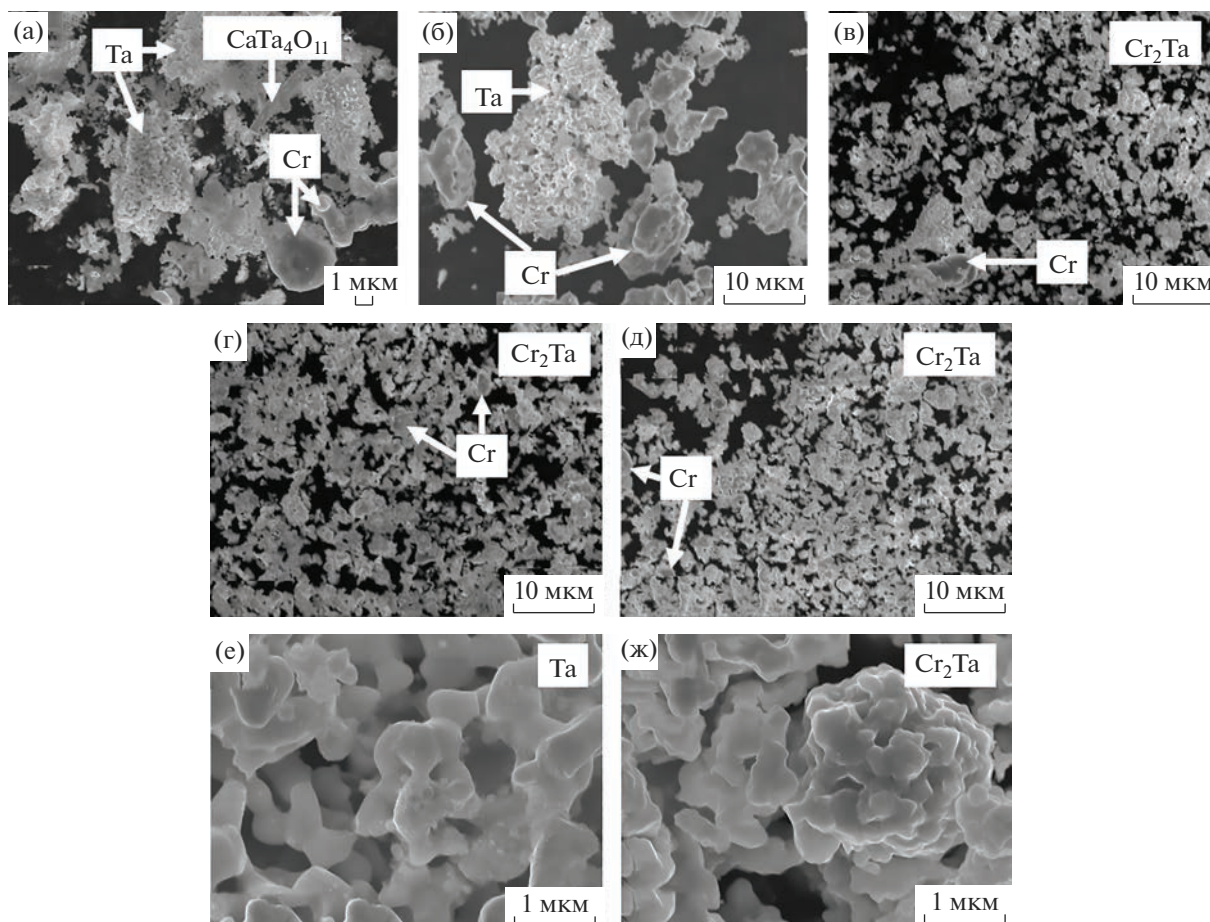


Рис. 9. Морфология частиц порошков Cr_2Ta , синтезированных в течение 4 ч при 970 (а), 1000 (б), 1100 (в), 1150 (г), 1200°C (д); е и ж – увеличенные фотографии губчатых частиц, изображенных на рис. б и д, соответственно.

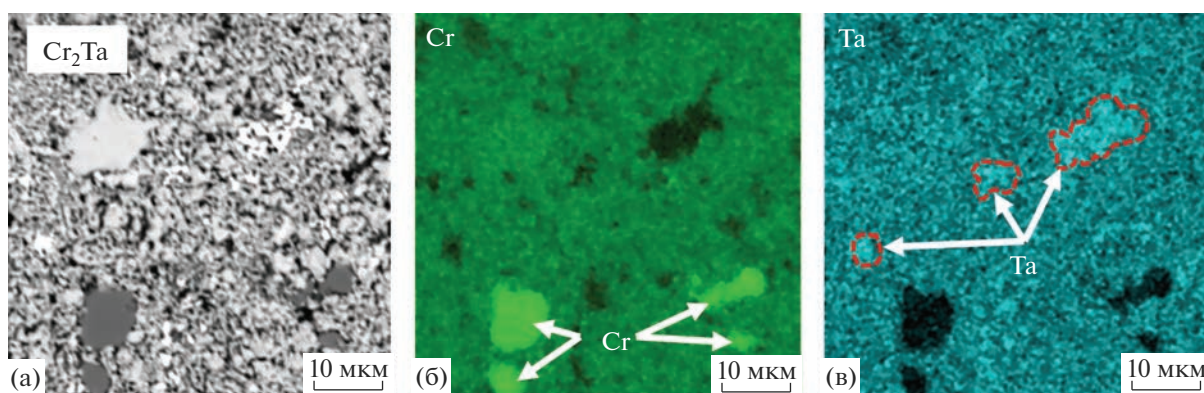


Рис. 10. Картирование химического состава порошка Cr_2Ta , синтезированного при 1200°C в течение 6 ч в стальной капсуле, использованной 5 раз.

$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{CaH}_2$ должна находиться в безуглеродистой металлической оснастке.

На рис. 10 представлено картирование химического состава лучшего порошка Cr_2Ta . В табл. 1 указан фазовый состав этого порошка (1200°C, 6 ч).

Картирование показывает, что соединение Cr_2Ta характеризуется однородным химическим составом (рис. 10). В небольших количествах присутствуют частицы Cr, однако количество хрома ниже предела чувствительности рентгенофазово-

го метода (табл. 1). Также в структуре порошков присутствуют зоны, обогащенные Ta, что, очевидно, связано с твердым раствором Ta(Cr).

Таким образом, был выполнен большой комплекс исследований в области гидридно-кальциевого синтеза Cr₂Ta. Определены механизм образования фазы Cr₂Ta и влияние основных факторов на кинетику сплавообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определено, что в условиях гидридно-кальциевого синтеза фаза Cr₂Ta образуется по механизму твердофазной диффузии с кажущейся энергией активации 291 ± 69 кДж/моль.

Установлен факт резкого ускорения образования фазы Cr₂Ta при увеличении температуры восстановления выше 1000°C. Термодинамическими расчетами показано, что это может быть обусловлено действием химического источника тепла, образующегося при протекании высокоэкзотермической реакции $\text{Cr}_2\text{O}_{3\text{ТВ}} + 3\text{Ca}_{\text{ж}} \rightarrow 2\text{Cr}_{\text{ТВ}} + 3\text{CaO}_{\text{ТВ}}$. Это дополнительно разогревает реакционную смесь, повышая скорость синтеза Cr₂Ta.

Установлено, что частицы восстановленного Ta, контактирующие со стенкой стальной оснастки (капсулы), взаимодействуют с углеродом стали с образованием карбидов Ta₂C и TaC, при этом порошок загрязняется углеродом до уровня ~0.45 мас. %. Многофазовое использование одной и той же оснастки обеспечивает уменьшение остаточной концентрации углерода в порошках до уровня <0.10 мас. %. Показано, что падение концентрации примеси углерода с 0.45 до ~0.10 мас. % сопровождается ростом количества фазы Cr₂Ta в порошках с ~75 до ~95 об. % при температуре синтеза 1200°C и времени восстановления 6 ч.

Определено, что для получения порошка с содержанием фазы Cr₂Ta 95 ± 5 об. % необходимы следующие параметры гидридно-кальциевого синтеза: температура $\geq 1200^\circ\text{C}$, время ≥ 6 ч, оснастка из чистого железа. При этом достигается следующий уровень содержания примесей внедрения (мас. %): O – 0.20–0.28, N – 0.05–0.08, C – <0.10 мас. %.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 22-23-20113 и гранта Комитета Тульской области по науке и инноватике № 3 от 19.04.2022 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bei H., Pharr G.M., George E.P.* A Review of Directionally Solidified Intermetallic Composites for High-Temperature Structural Applications // *J. Mater. Sci.*

2004. V. 39. P. 3975–3984. <https://doi.org/10.1023/B:JMASC.0000031479.32138.84>
2. *Anton D.L., Shah D.M., Duhl D.N., Giamei A.F.* Selecting High-Temperature Structural Intermetallic Compounds: The Engineering Approach // *JOM*. 1989. № 9. P. 12–16. <https://doi.org/10.1007/BF03220324>
3. *Duquette D.J., Stoloff N.S.* Aerospace Applications of Intermetallics // *Key Eng. Mater.* 1992. V. 77–78. P. 289–304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.77-78.289>
4. *Liu C.T.* Recent Advances in Ordered Intermetallics // *Mater. Chem. Phys.* 1995. V. 42. № 2. P. 77–86.
5. *Meier G.H., Pettit F.S.* High Temperature Oxidation and Corrosion of Intermetallic Compounds // *Mater. Sci. Technol.* 1992. V. 8. № 4. P. 331–338. <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.331>
6. *Intermetallic Compounds. Structural Applications of Intermetallic Compounds / Eds. Westbrook J.H., Fleischer R.L.* N. Y.: Wiley, 2000. V. 3. 346 p.
7. *Brady M.P., Tortorelli P.F., Walker L.R.* Correlation of Alloy Microstructure with Oxidation Behavior in Chromia-Forming Intermetallic-Reinforced Cr Alloys // *Mater. High Temp.* 2000. V. 17. № 2. P. 235–241. <https://doi.org/10.1179/mht.2000.17.2.009>
8. *Brady M.P., Zhu J.H., Liu C.T., Tortorelli P.F., Walker L.R.* Oxidation Resistance and Mechanical Properties of Laves Phase Reinforced Cr in-situ Composites // *Intermetallics*. 2000. V. 8. P. 1111–1118. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00046-7](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00046-7)
9. *Юдин С.Н., Касимцев А.В., Володько С.С., Гурьянов А.М.* Металлотермический синтез фазы Лавеса TaCr₂ из оксидного сырья // *Цв. металлы*. 2020. № 11. С. 48–53. <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.11.07>
10. *Venkatraman M., Neumann J.P.* The Cr–Ta (Chromium-Tantalum) System // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1987. V. 8. № 2. P. 112–116. <https://doi.org/10.1007/BF02873190>
11. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* Programs for X-ray Analysis of Polycrystals // *Met. Sci. Heat Treat.* 2000. V. 42. № 8. P. 309–313. <https://doi.org/10.1007/BF02471306>
12. *Rietveld H.M.* A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // *J. Appl. Crystallogr.* 1969. V. 2. № 2. P. 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
13. *Касимцев А.В., Жигунов В.В.* Фазовые и структурные превращения при получении порошков интерметаллидов // *ПМиФП*. 2009. № 3. С. 5–12.
14. *Naoi D., Kajihara M.* Growth Behavior of Fe₂Al₃ during Reactive Diffusion between Fe and Al at Solid-State Temperatures // *Mater. Sci. Eng., A*. 2007. V. 459. № 1–2. P. 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.01.099>
15. *Horiuchi S., Blanchard R.* Boron Diffusion in Polycrystalline Silicon Layers // *Solid-State Electron.* 1975. V. 18. № 6. P. 529–532. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(75\)90029-5](https://doi.org/10.1016/0038-1101(75)90029-5)
16. *Liu J.C., Mayer J.W., Barbour J.C.* Kinetics of NiAl₃ and Ni₂Al₃ Phase Growth on Lateral Diffusion Couples // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. № 2. P. 656–662. <https://doi.org/10.1063/1.341957>

17. *Меерсон Г.А., Колчин О.П.* О механизме восстановления окислов циркония и титана гидридом кальция // Атомная энергия. 1957. Т. 2. Вып. 3. С. 253–259.
18. *Касимцев А.В., Левинский Ю.В.* Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. М.: Издательство МИТХТ, 2012. 247 с.
19. *Dupin N., Ansara L.* Thermodynamic Assessment of the Cr–Ta System // *J. Phase Equilib.* 1993. V. 14. № 4. P. 451–456.
<https://doi.org/10.1007/BF02671963>
20. *Dean J.A.* Lange's Handbook of Chemistry. Fifteenth edition. N. Y.: McGraw-Hill, 1999. 1424 p.
21. *Rogachev A.S., Gryadunov A.N., Kochetov N.A., Schukin A.S., Baras F., Politano O.* High-Entropy-Alloy Binder for TiC-Based Cemented Carbide by SHS Method // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2019. V. 28. № 3. P. 196–198.
<https://doi.org/10.3103/S1061386219030117>
22. *Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Kovalev D.Y., Kovalev I.D., Shchukin A.S., Gryadunov A.N., Baras F., Politano O.* Combustion Synthesis of TiC-based Ceramic-Metal Composites with High Entropy Alloy Binder // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. № 7. P. 2527–2532.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.059>
23. *Vignoul G.E., Tien J.K., Sanchez J.M.* Characterization of the Deformation Behavior of the Cr₂Nb Ordered Intermetallic System // *Mater. Sci. Eng., A.* 1993. V. 170. № 1–2. P. 177–183.
24. *Baumann W., Leineweber A., Mittemeijer E.J.* The Kinetics of a Polytropic Laves Phase Transformation in TiCr₂ // *Intermetallics.* 2011. V. 19. № 4. P. 526–535.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.11.027>
25. *Baheti V.A., Roy S., Ravi R., Paul A.* Interdiffusion and the Phase Boundary Compositions in the Co–Ta System // *Intermetallics.* 2013. V. 33. P. 87–91.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.09.020>
26. *Denkinger M., Mehrer H.* Diffusion in the C15-Type Intermetallic Laves Phase NbCo₂ // *Philos. Mag. A.* 2000. V. 80. № 5. P. 1245–1263.
<https://doi.org/10.1080/01418610008212113>
27. *Wein M., Levin L., Nadiv S.* The Mechanism of Mixing and Reactive Diffusion in Intermetallics (TiFe₂, TiCr₂) // *Philos. Mag. A.* 1978. V. 38. № 1. P. 81–96.
<https://doi.org/10.1080/01418617808239219>
28. *Baba M., Ono Y., Suzuki R.O.* Tantalum and Niobium Powder Preparation from Their Oxides by Calciothermic Reduction in the Molten CaCl₂ // *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. V. 66. № 2–4. P. 466–470.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.042>
29. *Suzuki R.O., Ikezawa M., Okabe T.H., Oishi T., Ono K.* Preparation of TiAl and Ti₃Al Powders by Calciothermic Reduction of Oxides // *Mater. Trans., JIM.* 1990. V. 31. № 1. P. 61–68.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.31.61>
30. *Suzuki R.O., Tatemoto K., Kitagawa H.* Direct Synthesis of the Hydrogen Storage V–Ti Alloy Powder from the Oxides by Calcium Co-Reduction // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 385. № 1–2. P. 173–180.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.137>
31. *Okabe T.H., Fujiwara K., Oishi T., Ono K.* A Fundamental Study on the Preparation of Niobium Aluminide Powders by Calciothermic Reduction // *Metall. Trans. B.* 1992. V. 23. № 4. P. 415–421
<https://doi.org/10.1007/BF02649659>
32. *Wu K.H., Wang Y., Chou K.-C., Zhang G.H.* Low-Temperature Synthesis of Single-Phase Refractory Metal Compound Carbides // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. V. 98. P. 105567.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105567>
33. *Venkatraman M., Neumann J.P.* The Ca–Cr (Calcium–Chromium) System // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1985. V. 6. № 4. P. 335.
<https://doi.org/10.1007/BF02880513>