

УДК 544.3 :669-14.293

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $Y_2O_3$ С РАСПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ Nb–Si

© 2013 г. А.К. Зайцев, И.Л. Светлов, Ю.И. Фоломейкин,  
А.О. Родин, Б.С. Бокштейн

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва  
ГНЦ «Всероссийский институт авиационных материалов» (ВИАМ), г. Москва

Проведено термодинамическое моделирование взаимодействия иттриевой керамики с расплавами на основе Nb–Si, легированными Ti, Cr, Hf и Al. Показано, что результатом их химического взаимодействия является образование твердого оксида гафния ( $HfO_2$ ), а остальные элементы в нем практически не участвуют. В ходе моделирования выявлено, что основным механизмом взаимодействия является восстановление иттрия при его переходе из керамики в металлический раствор, в котором содержание Y зависит от температуры, состава и количества металлической фазы.

**Ключевые слова:** термодинамическое моделирование, сплавы Nb–Si–Hf, оксид иттрия ( $Y_2O_3$ ), растворение, керамика, композит.

The thermodynamic modeling of interaction of yttrium ceramic with Nb–Si based molten alloys alloyed with Ti, Cr, Hf, Al has been performed. Formation of solid  $HfO_2$  oxide is shown to be the result of such interaction, and other elements are not involved practically in the chemical interaction. It is found in the course of modeling that yttrium reduction due to ceramic dissolution in the molten metallic solution is the main mechanism of interaction. The Y content in the solution depends on the temperature, metallic phase composition, and quantity.

**Key words:** thermodynamic modeling, Nb–Si–Hf alloys, hafnium, yttrium oxide, dissolution, ceramic, composite.

### ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературные композиты на основе системы Nb–Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> являются весьма перспективными жаропрочными материалами, обладающими необходимым набором термодинамических и механических характеристик, включая высокие значения температуры солидуса и жаропрочности, а также малую плотность [1, 2]. К их недостаткам можно отнести низкую жаростойкость и небольшую вязкость разрушения при комнатной температуре. Однако согласно результатам, полученным в [3, 4], легирование композитов такими элементами, как Ti, Hf, Cr и Al, увеличивает жаростойкость и позволяет варьировать механические свойства, причем как улучшая, так и ухудшая их. Поэтому с точки зрения состава композита необходим поиск оптимальной системы легирования [5]. Концентрации основных легирую-

щих элементов (Si, Ti и Al) практически неизменны и равны примерно, ат.%<sup>1</sup>: 15 Si, 20–23 Ti и 1–2 Al, а содержания хрома и гафния могут варьироваться в довольно широких пределах: 2–17 % Cr и 2–9 % Hf [3, 5, 6].

Учитывая высокие температуры плавления и химическую активность расплавов с керамическими материалами, технологии получения слитков и изготовления деталей из Nb–Si-композитов значительно сложнее используемых в современном промышленном производстве жаропрочных материалов. Речь в первую очередь идет о получении керамических материалов, инертных к ниобиевым

<sup>1</sup> Здесь и далее имеются в виду ат.%, если не указано иное.

**Зайцев А.К.** – канд. техн. наук, доцент кафедры физической химии НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-45-53.

**Родин А.О.** – канд. физ.-мат. наук, доцент той же кафедры. E-mail: rodin@misis.ru

**Бокштейн Б.С.** – докт. физ.-мат. наук, профессор той же кафедры. E-mail: bokst@misis.ru.

**Светлов И.Л.** – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. ВИАМ (105005, г. Москва, ул. Радио, 17). E-mail: i.svetlov2010@yandex.ru.

**Фоломейкин Ю.И.** – канд. техн. наук, зав. сектором ВИАМ.

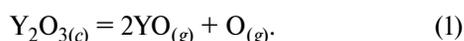
расплавам при  $t = 1800\div 1900$  °С. По сложившимся представлениям наиболее перспективным материалом для изготовления плавильных тиглей и литейных форм для данных сплавов является оксид иттрия ( $Y_2O_3$ ). Он и был использован для выплавки подобных композитов [7–9].

В работе [8] массивный тигель с полусферическим дном (массой 2,4 кг, внутренним диаметром ~90 мм, глубиной ~120 мм) применяли для переплава сплава 41Nb–16Si–22Ti–17Cr–2Al–2Hf массой 3 кг в индукционной печи в атмосфере Ar (0,05 МПа). Продолжительность выдержки в нем расплава при  $t = 1750$  °С составляла  $\tau = 5, 10$  и 15 мин. Авторы [9] использовали цилиндрический тигель малого размера (диаметр 15 мм, длина 180 мм) из  $Y_2O_3$  для проведения направленной кристаллизации сплава 52Nb–16Si–22Ti–2Cr–2Al–6Hf в печи Бриджмена в атмосфере Ar (0,05 МПа). Исходные образцы имели диаметр 14 мм и длину 140 мм. Температура расплава была 1850 и 1900 °С, время выдержки — 20 и 35 мин.

Главный практический вывод этих работ заключался в успешном применении керамических изделий из  $Y_2O_3$ . Однако в обоих исследованиях отмечено взаимодействие расплавов с оксидом иттрия, выражающееся в образовании  $HfO_2$  в объеме и на поверхности слитков.

Более детально этот вопрос изучен в [9]. Методами РЭМ показано, что на межфазной поверхности расплав–оксид иттрия формируется слой продуктов реакции, который идентифицирован как  $HfO_2$  с остаточным содержанием  $Y_2O_3$ . Отмечено, что его толщина увеличивается с ростом температуры и времени выдержки. Минимальное ее значение ( $t = 1850$  °С,  $\tau = 20$  мин) оценивается ~2 мкм, а максимальное (1900 °С, 35 мин) — 8÷9 мкм (а в отдельных местах до 10 мкм).

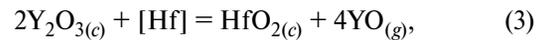
Авторы [9] предложили механизм взаимодействия  $Y_2O_3$  и расплава с образованием  $HfO_2$ , который сводится к следующему. При высокой температуре имеет место частичная диссоциация твердого  $Y_2O_3$ :



Высокоактивный атомарный кислород мгновенно реагирует с гафнием металлического расплава с образованием твердого реакционного слоя:



Таким образом, предложенный процесс можно описать результирующей реакцией



$$K_p = \frac{P_{YO}^4}{a_{[Hf]}}$$

где  $K_p$  — константа равновесия;  $P_{YO}$  — парциальное давление  $YO_{(g)}$ ;  $a_{[Hf]}$  — активность Hf в металлическом расплаве. В уравнениях (1)–(3), как и далее, индекс (с) обозначает самостоятельную конденсированную фазу, а (l) и (g) — жидкое и газообразное состояния вещества соответственно; заключение элемента в квадратные скобки — его нахождение в металлическом жидком растворе.

Отметим, что в перечисленных работах предложенный механизм взаимодействия не обоснован какими-либо термодинамическими расчетами.

Альтернативный механизм образования  $HfO_2$  можно описать реакцией



$$K_p = \frac{a_{[Y]}^{4/3}}{a_{[Hf]}}$$

На возможность ее протекания указывают результаты химического анализа [8] для переплавленных в  $Y_2O_3$ -тигле 4 проб металла, в которых обнаружено ~0,005 % [Y]. По данным о массе, форме и размерах слитка, зная толщину образующегося на поверхности расплав–тигель слоя  $HfO_2$ , можно рассчитать концентрацию иттрия, переходящего в металл по реакции (4). В «мягких» условиях плавки [9] (6 % Hf,  $t = 1850$  °С,  $\tau = 20$  мин) толщина слоя  $HfO_2$  составляет ~2 мкм, а в еще более «мягком» режиме [10] (2 % Hf, 1750 °С, до 15 мин) ее можно принять равной 1 мкм, и оценка концентрации [Y] в металле дает значение 0,007 %.

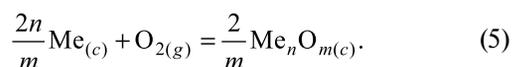
Цель настоящей работы — комплексное термодинамическое моделирование (ТДМ) взаимодействия оксида иттрия с расплавами Nb–Si и выявление доминирующего механизма процесса.

## МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ТДМ

Основой ТДМ взаимодействия в сложных многокомпонентных и многофазных системах является расчет их равновесного состава на базе поиска экстремума функции состояния, которая определяется условиями постоянства параметров системы. Для рассмотренных далее условий ( $P = \text{const}$  и  $t = \text{const}$ ) это минимум изменения энергии Гиббса.

Все расчеты выполнены с использованием программного комплекса ИВТАНТЕРМО [10], который включает базу данных термодинамических свойств индивидуальных веществ, модуль расчета сложных химических равновесий, модуль обработки и визуализации результатов.

Начальный этап анализа поставленной задачи проведен по расчетам значений стандартного изменения энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ) и константы равновесия ( $K_p$ ) реакций образования наиболее устойчивых оксидов для компонентов сплава Nb—Si, а также  $Y_2O_{3(c)}$  и  $YO_{(g)}$ . Для сравнения устойчивости оксидов указанные величины должны быть рассчитаны на 1 моль кислорода, т.е. соответствовать стехиометрии реакции



Результаты рис. 1 показывают, что рассмотренные металлы по возрастанию устойчивости конденсированных оксидов образуют следующий ряд: Cr → Nb → Si → Al → Ti → Hf → Y. Таким образом, среди компонентов сплава Nb—Si наибольшим сродством к кислороду обладает гафний. Отметим, что характеристики газообразного  $YO_{(g)}$  сопоставимы со значениями наименее устойчивого конденсированного  $Cr_2O_{3(c)}$ .

В таблице приведены значения  $\Delta G^0$  и  $\lg K_p$  для реакций (3) и (4), отвечающих двум возможным механизмам образования  $HfO_2$ . Из ее данных следует, что реакция (3) практически термодинамически запрещена, а для (4) значения константы равновесия относительно малы и при  $t = 1800 \div 1900$  °C имеют порядок  $10^{-3}$ . Однако движущей силой для возможного развития реакции (4) является отсутствие иттрия в исходном расплаве. Тем не менее окончательные выводы о характере взаимодействия  $Y_2O_3$  с распла-

#### Значения $\Delta G^0$ и $K_p$ реакций (3) и (4)

Реакция	$t$ , °C	$\Delta G^0$ , кДж/моль <sub>Hf</sub>	$\lg K_p$
(3)	1700	1142,5	-30,24
	1800	1078,8	-27,18
	1900	1015,2	-24,40
	2000	951,8	-21,87
(4)	1700	127,77	-3,38
	1800	124,90	-3,15
	1900	121,63	-2,92
	2000	118,13	-2,71

вами Nb—Si можно сделать только по результатам ТДМ.

Моделирование проведено для взаимодействия в атмосфере Ar при давлении 0,5 атм и варьировании температуры в интервале 1700—2000 °C. Состав моделируемой системы задавали числом молей компонентов сплава Nb—Si, соответствующих их концентрации (в ат.%). В качестве базового был принят состав 40Nb—23Ti—16Si—10Cr—2Al—9Hf с повышенным содержанием Hf. Отметим, что это соответствует массе сплава 7,45 кг.

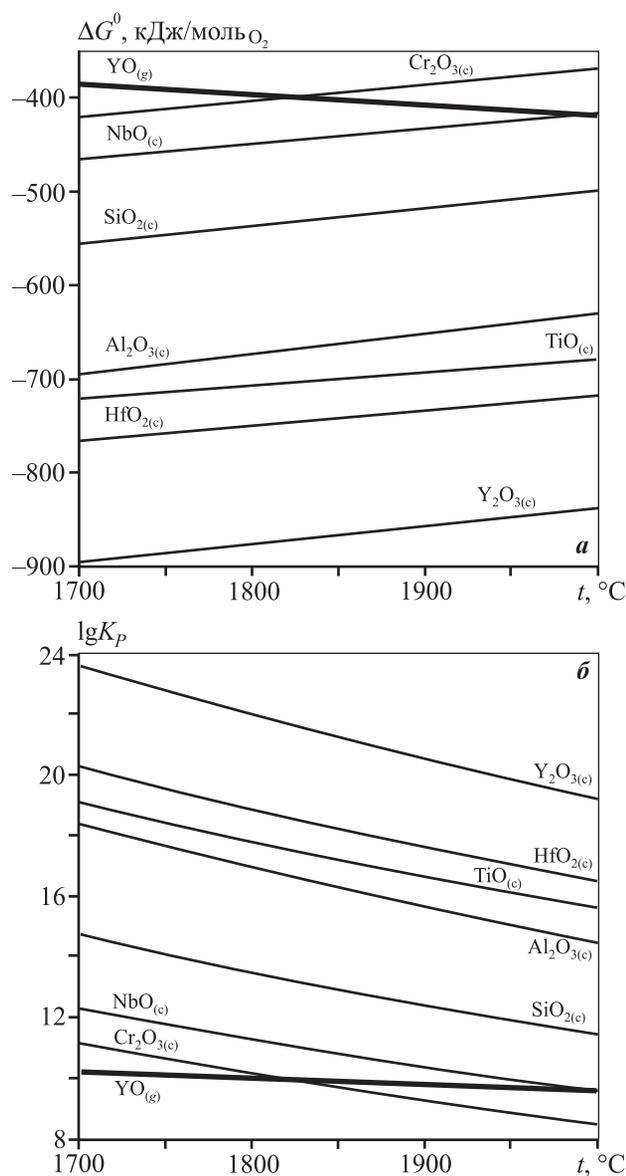
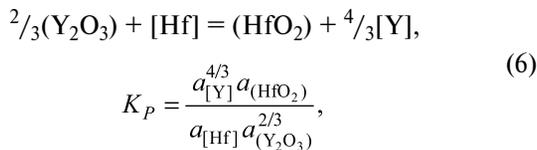


Рис. 1. Температурные зависимости стандартных изменений энергии Гиббса (а) и констант равновесия (б) реакций образования конденсированных оксидов и газообразного  $YO_{(g)}$  в расчете на 1 моль  $O_{2(g)}$

С учетом ТДМ взаимодействия на поверхности расплав—оксид и малой толщины слоя продуктов (по данным [9], не более 10 мкм) количество металла должно быть в большом избытке по отношению к  $Y_2O_3$ . Оценка показывает, что при геометрических параметрах тигля и массы расплава, использованных в работе [8], на образование слоя  $HfO_2$  по реакции (4) расходуется менее 0,001 моль  $Y_2O_3$  на каждый 1 мкм толщины слоя.

При ТДМ учитывали возможность формирования всех конденсированных и газообразных оксидов Cr, Nb, Si, Al, Ti, Hf, и Y, существующих в базе данных ИВТАНТЕРМО. Образование этими металлами раствора (р-р I) описывали моделью идеального раствора, т.е. активность металла была равна его мольной доле:  $a_{[Hf]} = X_{[Me]}$ .

Согласно фазовой диаграмме  $Y_2O_3-HfO_2$  [11] оба оксида имеют заметную взаимную растворимость. В интервале  $t = 1700-2000$  °С в  $HfO_2$  растворяется более 50 мол.%  $Y_2O_3$ , а растворимость  $HfO_2$  в  $Y_2O_3$  достигает 30 мол.%. В соответствии с этим были использованы две модели расчетов: в первой из них все оксиды являются самостоятельными фазами, а во второй —  $Y_2O_3$  и  $HfO_2$  образуют идеальный раствор (р-р II). Тогда реакция (4) приобретает вид



где  $a_{(HfO_2)}$  и  $a_{(Y_2O_3)}$  — активности  $HfO_2$  и  $Y_2O_3$  в оксидном растворе II.

С учетом идеальности растворов I и II выражения для констант равновесия реакций (4) и (6) выглядят следующим образом:

$$K_P = \frac{X_{[Y]}^{4/3}}{X_{[Hf]}}, \quad (7)$$

$$K_P = \frac{X_{[Y]}^{4/3} X_{(HfO_2)}}{X_{[Hf]} X_{(Y_2O_3)}^{2/3}}. \quad (8)$$

Как видно, соотношение количеств металла и  $Y_2O_3$  влияет на равновесную концентрацию [Y] только в модели 2.

Основные результаты расчета системы 40Nb—23Ti—16Si—10Cr—2Al—9Hf + 0,1 $Y_2O_3$  + Ag по модели I представлены на рис. 2. Единственным компонентом сплава, взаимодействующим с  $Y_2O_3$ , является гафний. Оксиды других металлов не образуются.

По мере роста температуры число молей  $Y_2O_3$  закономерно уменьшается, а  $HfO_2$  и восстановленного [Y] — увеличивается в строгом соответствии со стехиометрией и температурной зависимостью константы равновесия реакции (4). Одновременно повышается равновесная концентрация растворенного в металле [Y]: от ~0,065 % при  $t = 1700$  °С до 0,16 % при 2000 °С. Отметим, что доля  $YO_{(g)}$  в газовой фазе составляет  $10^{-9}-10^{-8}$  %.

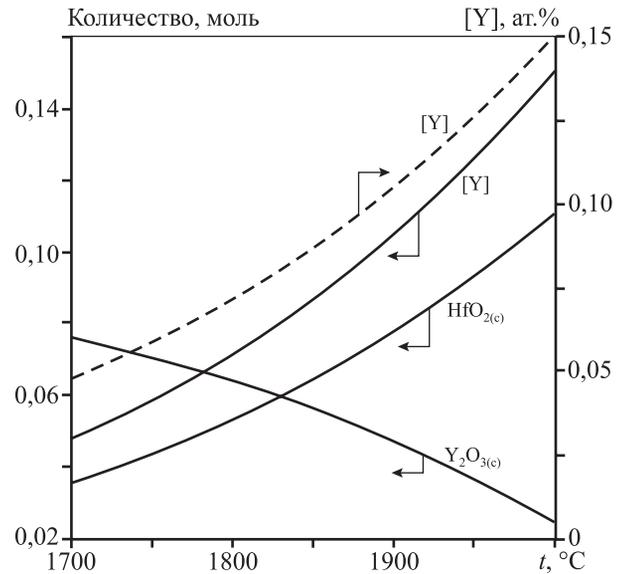


Рис. 2. Результаты термодинамического моделирования системы 40Nb—23Ti—16Si—10Cr—2Al—9Hf (идеальный р-р I) + 0,1 $Y_2O_3$  + Ag

Модель I: все конденсированные оксиды — самостоятельные фазы

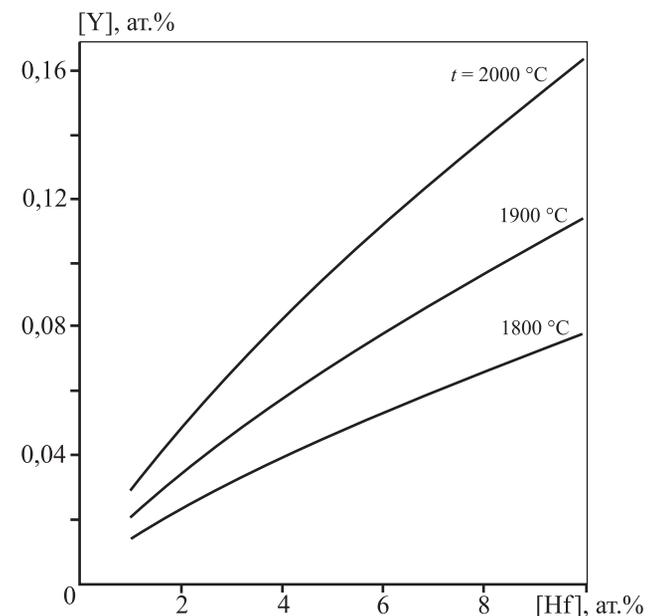


Рис. 3. Взаимосвязь равновесных концентраций [Y] и [Hf] в идеальном растворе при расчетах в модели I

Как следует из формулы (7), содержание [Y] в металле пропорционально концентрации  $[Hf]^{3/4}$ , т.е. зависимость более слабая, чем прямая. Это подтверждают расчетные данные на рис. 3.

Основные результаты расчетов систем  $40Nb-23Ti-16Si-10Cr-2Al-9Hf + nY_2O_3 + Ag$  по модели 2 представлены на рис. 4. Равновесная концентрация [Y] закономерно падает со снижением толщины слоя взаимодействия (с уменьшением числа молей

$Y_2O_3$ ) и становится меньше, чем по модели 1, т.е. равновесной по реакции (4). При этом следует особо указать, что остаточная концентрация  $Y_2O_3$  в оксидном растворе снижается до нескольких процентов. Таким образом, тонкий прилегающий к расплаву слой взаимодействия по своему составу будет всегда близок к чистому  $HfO_2$ .

## ВЫВОДЫ

1. Проведенное термодинамическое моделирование однозначно доказывает, что взаимодействие  $Y_2O_3$  с расплавами Nb—Si, легированными Ti, Cr, Al, Hf, практически ограничивается взаимодействием только с одним компонентом сплавов — гафнием.

2. Процесс взаимодействия керамики с расплавом сводится к частичному восстановлению и переходу в металлический расплав иттрия и сопровождается образованием  $HfO_2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного контракта от 18 августа 2011 г. № 16.513.12.3009.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bewlay B.P., Jackson M.R., Gigliotti M.F.X. // Intermetallic Compounds, Principles and Practice / Eds. J.H. Westbrook, R.I. Fleischer. Ames: Wiley, 2002. Vol. 3. P. 541—560.
2. Ji-Cheng Zhao, Bewley B.P., Peluso L.A. // Structural Intermetallics. 2001. P. 583—592.
3. Shi Yu Qu, Ya Fang Han, Yong Wang Kang // Sci. China Ser.: Technol. Sci. 2009. Vol. 52, № 1. P. 37.
4. Subramanian P.R., Mendiratta M.G., Dimiduk D.M. // JOM. 1996. Vol. 48, № 1. P. 33.
5. Jackson M.R., Bewley B.P., Rowe R.G. et al. // Ibid. P. 39.
6. Tanaka R., Kasama A., Fujikura M. et al. // Proceedings of the International Gas Turbine Congress. Ames: Wiley, 2003. P. 1—5.
7. Sekido N., Kimura Y., Miura S. et al. // J. Alloys Compd. 2006. Vol. 425. P. 223.
8. Gao M., Jia L., Tang X. et al. // China Foundry. 2011. Vol. 8, № 2. P. 273.
9. Ma L.M., Yuan S.N., Cui R.J. et al. // Inter. J. Ref. Met. Hard Mater. 2012. Vol. 30. P. 96.
10. Иориш В.С., Белов Г.В., Юнгман В.С. Программный комплекс ИВТАНТЕРМО для Windows и его использование в прикладных термодинамических расчетах: Препр. изд. № 8-415. М.: ОИВТ РАН, 1998.
11. Stacy D.W., Wilder D.R. // J. Amer. Ceram. Soc. 1975. Vol. 58. P. 285—288.

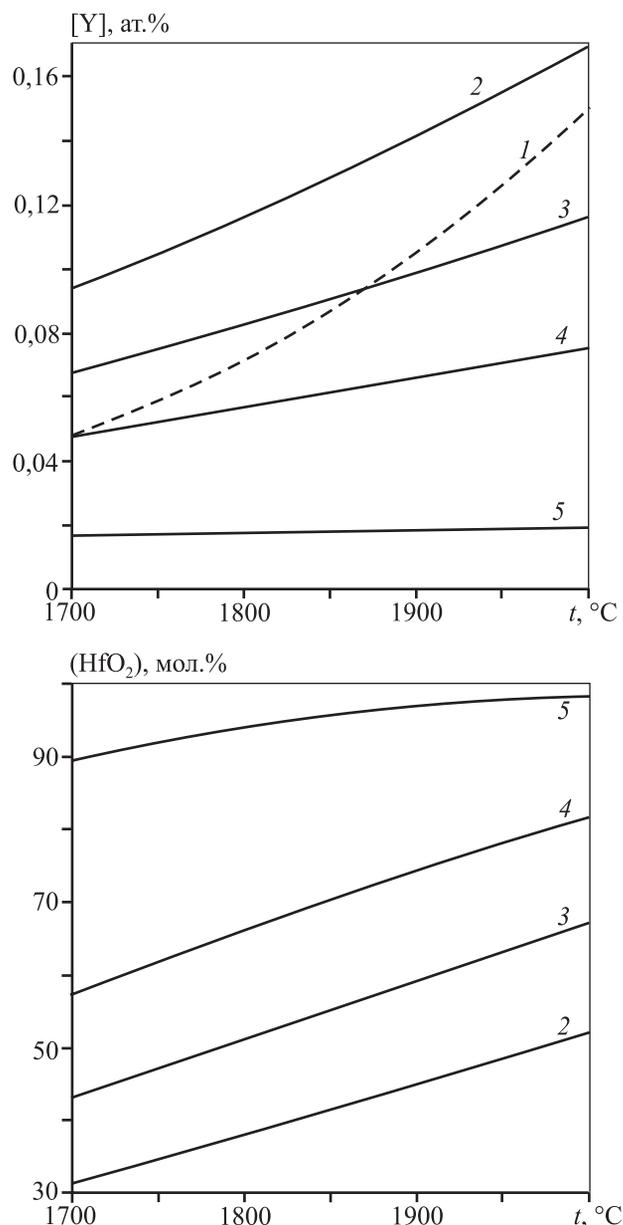


Рис. 4. Результаты термодинамического моделирования системы  $40Nb-23Ti-16Si-10Cr-2Al-9Hf$  (идеальный р-р I) +  $nY_2O_3 + Ag$

I — модель 1,  $n = 0,1$ ; 2–5 — модель 2: конденсированные  $Y_2O_3$  и  $HfO_2$  образуют идеальный р-р II:  $n = 0,2$  (2),  $0,1$  (3),  $0,05$  (4) и  $0,01$  (5)