

УДК 621.792.3:669-492

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ ПРИСУТСТВИЯ КИСЛОРОДА В ПОРОШКОВОМ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЕ Cr_2Ta , СИНТЕЗИРОВАННОМ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫМ МЕТОДОМ¹

©2024 г. Б.А. Румянцев^{1*}, К.В. Григорович^{1*}, Н.А. Андреева^{1*}, С.С. Володько^{2*},
А.В. Касимцев^{2*}, С.Н. Юдин^{2*}, А.М. Гурьянов^{2*}, Е.В. Евстратов^{1*}

^{1*}ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

E-mail: brumyantsev@imet.ac.ru

²ООО «Метсинтез», Тула

Поступила в редакцию 24 июня 2024 г.

После доработки 31 июля 2024 г. принята к публикации 22 августа 2024 г.

Содержание примесей в порошковых материалах — один из ключевых параметров, который необходимо контролировать в процессе производства для обеспечения их высоких эксплуатационных характеристик. В работе проведены исследования форм присутствия кислорода в порошке интерметаллида Cr_2Ta , полученного методом гидридно-кальциевого синтеза. Установлено, что при общем содержании в порошке 0,63 мас.% кислорода основная его доля (около 0,41 мас.%) находится в форме простых оксидов Cr_2O_3 и Ta_2O_5 . Термодинамические расчеты показали присутствие комплексных оксидов $\text{Ta}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$, доля которых около 0,17 мас.%, при этом лишь малая доля (около 0,08 мас.%) содержится в виде адсорбированных газов, органических соединений и влаги. Наличие большого количества Cr_2O_3 и Ta_2O_5 говорит о необходимости оптимизации гидрометаллургической обработки в растворах кислот, что позволит удалить CaO из продуктов реакции.

Ключевые слова: гидридно-кальциевый синтез; Cr_2Ta ; фракционный газовый анализ; кислород; свойства.

На современном этапе развития аэрокосмической и энергетической отраслей перед материаловедцами встает вопрос разработки новых жаропрочных и жаростойких материалов, работоспособных при температуре выше 1200 °С. Обеспечить столь высокие рабочие температуры могут только сплавы на основе тугоплавких металлов [1]. Единственным одновременно жаропрочным и жаростойким металлом является хром, однако его применение в чистом виде имеет ряд недостатков, связанных с высокой хрупкостью [1]. Более того, возможность дальнейшего повышения жаропрочности подобных конструкционных материалов связана с использованием интерметаллидов хрома с тугоплавкими металлами. Так, интерметаллид стехиометрического состава Cr_2Ta (фаза Лавеса) является наиболее жаростойким в продук-

тах сгорания топлива при рабочих температурах 1100—1300 °С [2, 3]. В то же время выплавка подобного сплава связана с определенными трудностями, в их числе сложности попадания в заданный химический состав, подбора футеровки для столь высоких температур процесса и высокая цена чистых шихтовых материалов. С этой точки зрения перспективным является развитие порошкового направления получения интерметаллида Cr_2Ta и композитов на его основе типа $\text{Cr-Cr}_2\text{Ta}$.

В настоящей работе разрабатывается альтернативный подход синтеза тугоплавкого интерметаллида Cr_2Ta , основанный на совместном восстановлении оксидов соответствующих металлов гидридом кальция. Особенностью процесса является то, что в качестве исходных компонентов шихты выступают относительно дешевые оксиды, а температура их восстановления, как правило, не превышает 1200 °С. Ранее было показано [4], что гидридно-кальциевый метод позволяет полу-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 24-23-20104 и гранта Комитета Тульской области по науке и инноватике региона №10 от 10.04.2024.

чать порошок Cr_2Ta с содержанием основной фазы не менее 95%.

Меерсон Г.А. установил [5], что восстановителем в данном методе выступает кальций, а не газообразный H_2 . При этом кальций обладает большой восстановительной способностью, позволяющей восстановить, например, оксиды TiO_2 , ZrO_2 и Nb_2O_5 практически до чистых металлов со следующим остаточным содержанием кислорода, мас. %: до 0,07 в твердом растворе титана [6], до 0,04 в твердом растворе циркония [7] и до 0,01 мас. % Nb_2O_5 [8]. Соответственно есть все основания полагать, что после гидридно-кальциевого восстановления содержание кислорода в Cr_2Ta будет невысоким. Однако на практике показано, что порошковый материал содержит не менее 0,2 мас. % O [9]. В настоящей работе решалась задача определения форм присутствия кислорода в гидридно-кальциевом порошке Cr_2Ta с целью дальнейшей оптимизации технологии синтеза для повышения чистоты материала.

Материалы и методика исследования.
Гидридно-кальциевое восстановление. Для получения порошков интерметаллида Cr_2Ta использовали 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, $\geq 99,8$ мас. %, ТУ 1764-348-00545484—95, средний геометрический размер частиц 2,80 мкм) и гидрида CaH_2 (> 93 мас. %, ТУ 14-1737—76). Гидрид кальция использовали с 20%-ным избытком относительно теоретически необходимого для полного восстановления исходного оксидного сырья. Исходную шихту смешивали в течение 30 мин в барабанном смесителе до однородного состояния. Состав шихты отвечал получению 50 г сплава 35,30 Cr-64,70 Ta (мас. %), соответствующего середине области гомогенности Cr_2Ta [10].

Подготовленную шихту засыпали в капсулу из углеродистой стали с внутренним диаметром 36 мм, уплотняли, после чего капсулу помещали в контейнер из жаростойкой хромоникелевой стали с внутренним диаметром 110 мм. Контейнер герметично закрывали крышкой и создавали вакуум до уровня остаточного давления газов $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст. ($\sim 1,33$ Па). Далее подавали аргон (чистота 99,996 об. %, ГОСТ 10157—79) до избыточного давления. Синтез проводили в шахтной

электропечи по режиму: нагрев со скоростью 10—15 °C/мин до температуры 1200 °C, длительность выдержки 6 ч. После выдержки контейнер охлаждался вместе с печью до температуры 900 °C со средней скоростью 20—25 °C/мин, затем — на воздухе. Температуру контролировали по термопаре, установленной рядом с внешней стенкой контейнера.

Для удаления оксида кальция и кальция из продуктов реакции восстановления ($\text{Cr}_2\text{Ta} + \text{CaO} + \text{Ca}$) проводили гидрометаллургическую обработку. Для этого полученные продукты реакции (спек) измельчали и загружали в емкость с водой. После завершения гашения в раствор добавляли соляную кислоту. Кислотную обработку проводили при pH не более 2—3 в течение 1 ч. Далее отмытый от оксида кальция продукт промывали водой до pH7 (нейтральная среда). Затем порошок сушили в вакуумном шкафу при температуре 60 °C и просеивали.

Методы исследования. Определение общего содержания кислорода и азота проводили на газоанализаторе фирмы LECO TC-600 методом восстановительного плавления в никелевой капсуле в графитовом тигле в токе инертного газа-носителя — гелия. Общее содержание углерода и серы определяли на газоанализаторе фирмы LECO CS-600 методом окислительного плавления в керамическом тигле в индукционной печи в присутствии плавня — смеси металлических вольфрама, железа и олова. Содержание водорода в полученных порошках интерметаллида оценивали на газоанализаторе фирмы LECO RHEN-602 методом восстановительного плавления в никелевой капсуле с оловянным флюсом в графитовом тигле в токе инертного газа-носителя — аргона. Фракционный газовый анализ (ФГА) на содержание кислорода проводили на газоанализаторе фирмы LECO TC-600 методом восстановительного плавления образца в никелевой капсуле в графитовом тигле с заданным линейным режимом нагрева в токе инертного газа-носителя — гелия.

Исследование химического состава проводили на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Plasma 3500 (NCS Testing Technology Co., Ltd). Для растворения образцов в стеклоглелеродных тиглях использовали смесь концентрированных фтороводородной и азотной

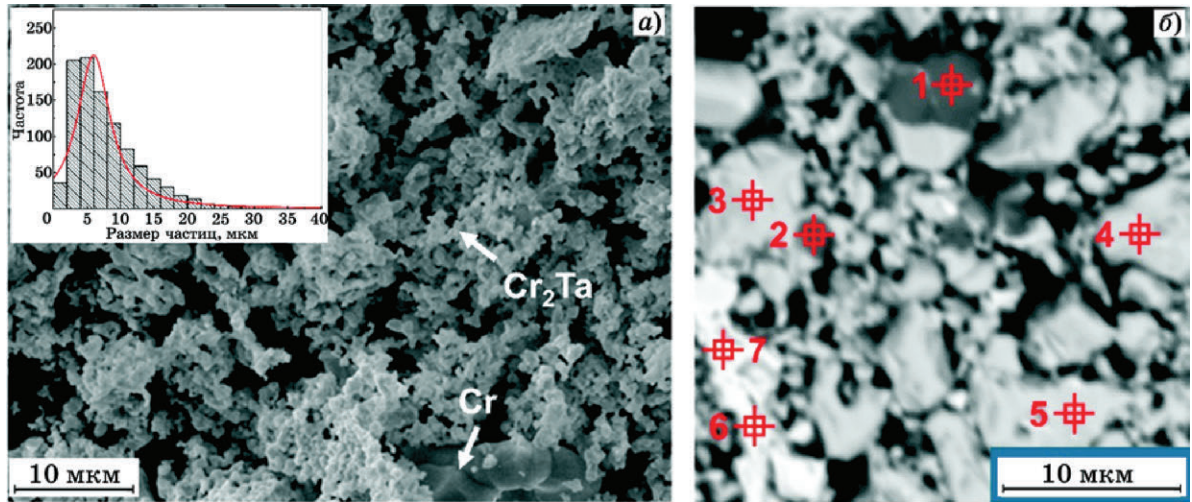
кислот. Удаление фтор-ионов проводили выпариванием раствора с концентрированной серной кислотой. Растворы охлаждали, переводили в мерные колбы и концентрированной серной кислотой доводили объем растворов до метки. Перед проведением замеров растворы разбавляли. В полученных растворах определяли содержание примесных элементов. Калибровку прибора выполняли по растворам проб, имитирующих матричный и кислотный составы.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Для обработки спектров использовали пакет программ [11], где реализован упрощенный (reduced) метод Ритвельда [12], позволивший определить объемные доли фаз и периоды их решеток (абсолютные ошибки определения массовых долей фаз — 3%, периодов решетки Δa — $\pm 0,004 \text{ \AA}$). Морфологию порошков и локальный химический состав частиц изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM7600F (JEOL, Japan), оснащенный приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (EDX, Oxford Instruments). Химический состав частиц оценивали на металлогра-

фических шлифах порошков. Для этого соответствующий порошок смешивали с гранулами токопроводящей смолы и консолидировали с образованием прочной шайбы. Далее на установках MD-Piano (шлифование) и MD-Allegro (полирование) фирмы Struers (Дания) выполняли операции шлифования и полирования шайбы до формирования ровной и гладкой поверхности частиц порошка.

Результаты исследования и их обсуждение. *Исходное состояние гидридно-кальциевого порошка Cr_2Ta .* На фиг. 1 демонстрируются результаты электронно-микроскопического исследования порошка Cr_2Ta , изготовленного гидридно-кальциевым методом. Видно, что порошок отличается сложным мелкодисперсным строением (фиг. 1, а). Наблюдаются губчатые агломераты, образованные мелкими спекшимися частичками. Порошок характеризуется малым размером частиц: основная фракция порошка находится в диапазоне 0—15 мкм с центром при ~5,8 мкм.

По данным рентгеноспектрального микроанализа состав губчатых частиц отвечает интерметаллиду Cr_2Ta . В небольших количествах встречаются почти глобулярные частицы, принадлежащие хрому (см. фиг. 1, а).



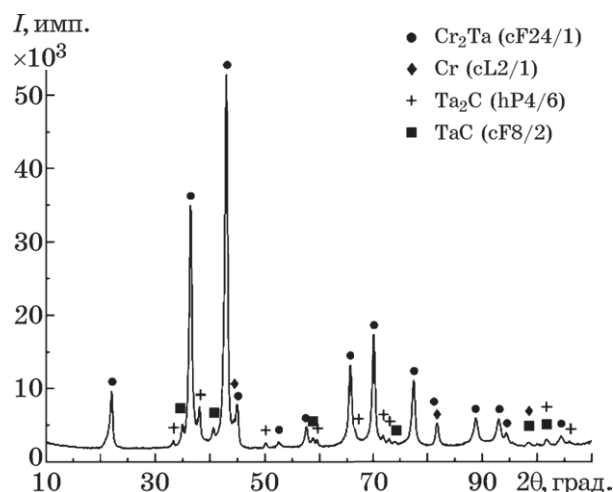
Фиг. 1. Морфология (а) и шлиф (б) частиц порошка Cr_2Ta , синтезированного гидридно-кальциевым методом

Спектр	Состав, ат. %		Фаза
	Cr	Ta	
1	99,4	0,6	Cr
2	99,2	0,8	
3	67,0	33,0	Cr_2Ta
4	65,8	34,2	
5	67,6	32,4	
6	2,0	98,0	Ta (содержит углерод)
7	1,5	98,5	

Более тонкое исследование химического состава частиц проведено на шлифе синтезированного порошка Cr_2Ta (фиг. 1, б). Показано, что подавляющая доля частиц содержит 32—34 ат. % Ta, что отвечает соединению Cr_2Ta . Темно-серые частицы на фиг. 1, б соответствуют почти чистому хрому, в котором растворено <1 ат. % Ta. Согласно бинарной диаграмме состояния Cr-Ta [10] максимальная растворимость тантала в хrome составляет ~4 ат. % при температуре 1760 °C. С понижением температуры растворимость тантала в хrome падает практически до нуля. Также наблюдаются светлые частицы на основе тантала с растворенным углеродом (количественная оценка содержания углерода методом рентгеноспектрального микроанализа весьма ненадежная). Исходя из данных электронной микроскопии (фиг. 1, б), можно считать, что гидридно-кальциевый порошок состоит из интерметаллида Cr_2Ta и небольшого количества непрореагировавших металлов (Cr и Ta).

На фиг. 2 показана рентгенограмма гидридно-кальциевого порошка Cr_2Ta , а в табл. 1 приведены результаты количественного РФА.

Структура порошка представлена в основном низкотемпературной модификацией фазы Cr_2Ta с кубической структурой типа C15 [13]. Однако на рентгенограмме (фиг. 2) наблюдается система рефлексов низкой интенсивности от фаз Cr, Ta_2C и TaC. Наличие карбидов тантала хорошо сходится с данными электронной микроскопии (см. фиг. 1, б), где были обнаружены частицы тантала с повышенным сигналом от атомов углерода. Формирование карбидных фаз может быть связано с взаимодействием частиц восстановленного тантала с углеродом из стальной капсулы, в которую загружается исходная шихта $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{CaH}_2$, как это было показано в работе [14]. Поскольку часть тантала израсходована на взаимодействие с углеродом, то, очевидно, в структуре порошка должен был остаться свободный хром, что и фиксируется на рентгенограмме (см. фиг. 2). Несмотря на то, что металлический хром также является карбидообразующим элементом [15], его карбидов в порошке не наблюдалось. Такой эффект можно попытаться объяснить с позиций термодинамики карбидов тантала и хрома. В работе [16] представлены температурные зависимости свободной энергии Гиббса ΔG для Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , TaC и



Фиг. 2. Рентгенограмма порошка Cr_2Ta , синтезированного гидридно-кальциевым методом

Таблица 1

Результат количественного РФА порошка Cr_2Ta , синтезированного гидридно-кальциевым методом

Фаза	Содержание, мас. %	Период **, Å
Cr_2Ta (тип C15)	93	$a = 6,963$
Cr (тип A2)	2*	$a = 2,880$
Ta_2C (тип L'3)	3*	$a = 3,102; c = 4,911$
TaC (тип B1)	2*	$a = 4,435$

*Содержание фазы на уровне чувствительности рентгеновского метода.

**Абсолютная погрешность оценки $\pm 0,004$ Å.

Ta_2C . Если рассчитать ΔG_T° образования искоемых карбидов при температуре гидридно-кальциевого восстановления 1473 К, то она составит соответственно –5,4; –4,6; –67,5 и –143,0 кДж/моль. Видно, что для системы Cr-Ta-C формирование именно карбидов тантала термодинамически более выгодно, чем для хрома, поскольку оно сопровождается большей убылью свободной энергии.

Согласно результатам количественного РФА (см. табл. 1) в порошке содержится 93 мас. % соединения Cr_2Ta , остальное приходится на фазы Cr, Ta_2C и TaC.

Значение параметра решетки интерметаллида Cr_2Ta полностью отвечает литературным данным (6,961 Å [17]). Стоит отметить, что, судя по значению периода решетки карбида TaC, он является нестехиометрическим и описывается формулой $\text{TaC}_{-0,87}$ [18]. Параметры решетки карбида Ta_2C сопоставимы с литературным аналогом ($a = 3,103$; $c = 4,938$ Å [19]).

Таблица 2

Химический состав порошка Cr_2Ta ,
полученного гидридно-кальциевым методом

Элемент	Содержание, мас. %
Ta	Основа
Cr	$35,16 \pm 0,30^*$
Примеси:	
Ca	$0,10 \pm 0,03$
Hf	$\leq 0,01$
Zr	
V	
Ti	
W	
O	$0,63 \pm 0,03$
N	$0,035 \pm 0,005$
C	$0,12 \pm 0,01$
H	$0,002 \pm 0,001$
S	$0,0066 \pm 0,0001$

*По шихте содержание Cr — $35,30$ мас. %.

Результаты оценки химического состава синтезированного интерметаллида и содержания в нем примесей приведены в табл. 2.

В соответствии с данными табл. 1 химический состав сплава по основным элементам полностью отвечает желаемому (шихтовому) составу. Суммарное содержание примесей тяжелых элементов ($\text{Ca} + \text{Hf} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ti} + \text{W}$) не превышает $0,15$ мас. %, что является типичным значением для кальциетермических (гидридно-кальциевых) порошков [4]. Материал отличается низким содержанием примеси азота как одного из самых вредных элементов в сплавах на основе хрома. Известно, что некоторые фазы Лавеса, например Cr_2Ti , в больших количествах поглощают водород [20—22], что позволяет их рассматривать в качестве сплавов-накопителей водорода [23, 24]. Однако в научно-технической литературе сведения, касающиеся взаимодействия искомой фазы Лавеса Cr_2Ta с водородом, отсутствуют. Вероятно, это связано с низкой растворимостью водорода в ней (см. табл. 2). Высокое содержание углерода ($0,12$ мас. %) в настоящем порошке хорошо коррелирует с наличием фаз TaC и Ta_2C в структуре материала (см. табл. 1). Обращает на себя внимание довольно значительное содержание кислорода ($0,63$ мас. %) в гидридно-кальциевом порошке Cr_2Ta . Маловероятно, что интерметаллидная фаза, имеющая слож-

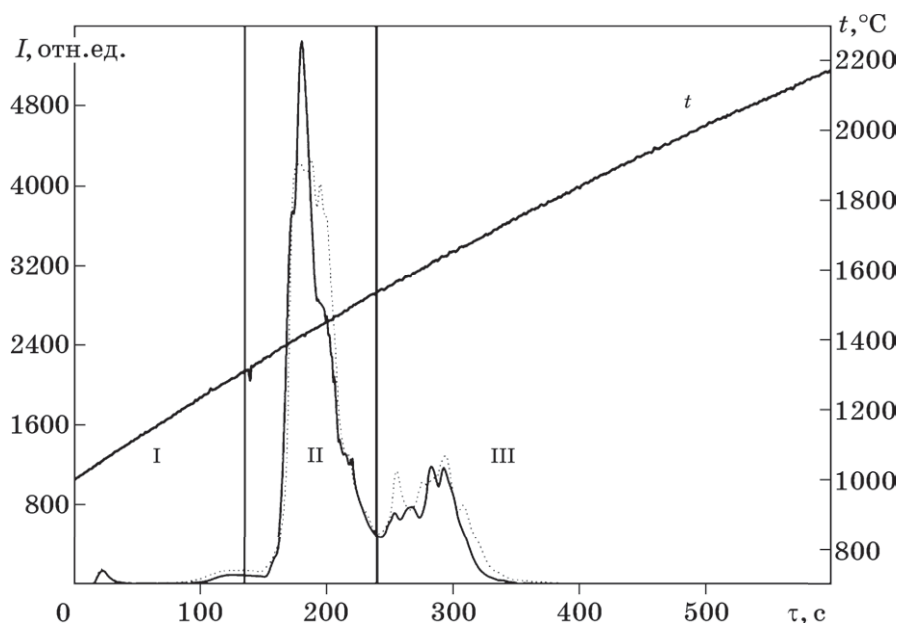
ную кубическую решетку, состоящую из 24 атомов [25], растворила в себе такое большое количество кислорода. Скорее всего, он присутствует в форме определенных оксидов. Чтобы установить природу этих оксидов, был проведен фракционный газовый анализ (ФГА) гидридно-кальциевого порошка Cr_2Ta .

Формы присутствия кислорода в порошке Cr_2Ta . Определение наличия воды в порошке, равно как и выделение различных форм присутствия в них кислорода, возможно с применением метода ФГА. Метод ранее уже был опробован при анализе мелкодисперсных порошков карбидов и интерметаллидов [6, 7].

В работах [6, 8] было установлено, что во время проведения ФГА порошков при линейном нагреве образца в восстановительных условиях в графитовом тигле в токе инертного газа-носителя (гелий) пары воды экстрагируются из образца вплоть до температуры 1127°C (в это время порошок, находящийся в никелевой капсуле, не взаимодействует с углеродом тигля) и улавливаются системой газоочистки прибора. Таким образом, сравнивая результаты ФГА и общего анализа кислорода, можно получить содержание воды в порошке [11].

На фиг. 3 приведены эвалограммы экстракции кислорода в форме CO_2 из образцов порошка Cr_2Ta при заданном их линейном нагреве от 1000 до 2200°C со скоростью нагрева $120^\circ\text{C}/\text{мин}$. Процесс выделения кислорода из образцов порошка Cr_2Ta условно можно разделить на три области (I—III на фиг. 3).

В области I при температурах до 1330 — 1340°C (температура плавления эвтектики Ni-C , красная штрихпунктирная линия на фиг. 3) наблюдается группа из двух небольших пиков экстракции кислорода. Первый пик показывает максимум газовыделения кислорода в форме CO при температурах 1040 — 1050°C . Второй пик выделения кислорода демонстрирует максимум при 1330°C , после чего кривая выходит на «плато» вплоть до расплавления капсулы и начала интенсивного выделения кислорода в жидкой фазе. Наиболее вероятно, что области I выделения кислорода соответствует процесс улетучивания соединений (органических), легко десорбирующихся на поверхности частиц порошка. Это вполне верное предположение, если учесть, что гидридно-кальциевый

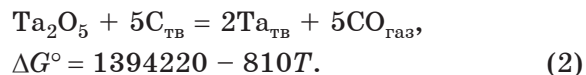
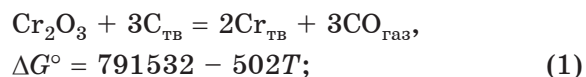


Фиг. 3. Результаты ФГА образца порошка интерметаллида Cr_2Ta по экстракции кислорода в форме CO_2

порошок Cr_2Ta характеризуется достаточно малым размером частиц сильно разветвленной формы (см. фиг. 1, а). Похожая картина наблюдалась также и на других порошках, полученных гидридно-кальциевым методом [6, 7]. Однако в тех работах выделение кислорода происходило при более низких температурах. Скорее всего, это связано с тем, что в данном случае улетучивание таких соединений не зависит от температуры (она достаточна как при 700, так и при 1000 °C). Выделение начинается сразу после попадания образца в тигель и начала анализа, а регистрация пика происходит с задержкой, равной времени пролета кислорода по газовому тракту прибора.

Появление второго пика экстракции кислорода в области I (см. фиг. 3) может быть обусловлено взаимодействием углерода, содержащегося в порошке, с окисленной поверхностью порошка. Данная гипотеза имеет под собой основание, так как в порошке присутствует «внутренний» углерод в форме карбидов Ta_2C и TaC (см. табл. 1). При этом по методике ФГА порошков проба находится в никелевой капсуле, следовательно вплоть до ее плавления контакт углерода тигля и поверхности интерметаллида отсутствует [6].

Гетерогенное восстановление оксидов хрома и тантала твердым углеродом проходит по реакциям [9]:



Расчет температуры начала восстановления твердым углеродом хрома и тантала (реакции (1) и (2)) осуществляется по формуле:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{MeC}} p_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} a_{\text{Me}_x\text{O}_y}}, \quad (3)$$

где a_{MeC} , a_{C} , $a_{\text{Me}_x\text{O}_y}$ — активность веществ в твердом состоянии; R — газовая постоянная; T — температура, К; p_{CO} — парциальное давление оксида углерода.

Поскольку в формуле (3) все вещества являются твердыми, их активность равна единице. В этом случае формула (3) приобретает вид

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln p_{\text{CO}}. \quad (4)$$

Температура начала восстановления

$$T_{\text{н.в}} = \Delta H^\circ / (\Delta S^\circ - 2R \ln p_{\text{CO}}), \quad (5)$$

где ΔH° , ΔS° — энтальпия и энтропия процесса.

Численным решением уравнения (5) для оксидов указанных типов получены значения температуры начала их восстановления (табл. 3).

Результат расчета показывает, что в указанном температурном интервале термодинамически возможно восстановление оксида хрома, для оксида тантала температура

Таблица 3

Температура начала восстановления оксидов «внутренним» углеродом в твердой фазе

Оксид	$t_{н.в.}, ^\circ\text{C}$
Cr_2O_3	1303
Ta_2O_5	1448

слишком низкая. Более того, рассчитанные температуры хорошо коррелируют с реальными результатами экспериментов. Выделение кислорода со стабильной интенсивностью продолжается вплоть до расплавления никелевой капсулы и начала реакций в жидкой фазе.

Следует отметить, что содержание кислорода в области I эвалограммы составляет всего 3,5% общего его содержания, что достаточно мало. Особый интерес представляет интерпретация пиков газовой выделения в жидкой фазе (области II и III на эвалограмме). Первый пик в области II начинается при температурах 1350–1470 °C и заканчивается при 1620–1650 °C. Сразу следует вторая группа пиков (область III), выделение кислорода заканчивается при температуре 1800–1850 °C. Экстракция кислорода в виде СО при температурах выше 1320 °C осуществляется из частиц порошка, находящихся в насыщенном углеродом (графитовый тигель) расплаве никеля (никелевая капсула). В этом случае взаимодействие углерода, растворенного в жидком никеле, в общем виде можно описать следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{[\text{Me}]1\% \text{Ni}}^x p_{\text{CO}}^y}{a_{\text{C}}^y a_{\text{Me}_x\text{O}_y}}, \quad (6)$$

где $a_{\text{Me}_x\text{O}_y}$ — активность оксида металла; a_{C} — активность углерода, растворенного в жидком никеле; ΔG — изменение энергии Гиббса реакции восстановления.

Если за стандартное состояние принять чистый твердый углерод, то его активность (a_{C}) будет равна единице, а поскольку восстанавливается чистый оксид металла, то и его активность ($a_{\text{Me}_x\text{O}_y}$) будет равна единице. В этом случае уравнение (6) преобразуется к виду:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + xRT \ln [\text{Me}] + + 2RT \ln f_{\text{Me}} + yRT \ln p_{\text{CO}}, \quad (7)$$

где f_{Me} — коэффициент активности металла в жидком никеле. Активность рассчитывается с использованием массовых параметров взаимодействия (Σe_{Me}^i), в данном случае рассматривается расплав Ni-Cr-Ta. При этом не учитывается влияние растворенного углерода на коэффициенты активности хрома и тантала. Температурная зависимость параметров взаимодействия в рамках модели регулярного раствора [10] приведена ниже:

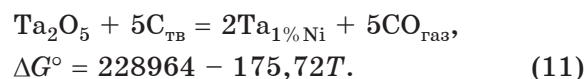
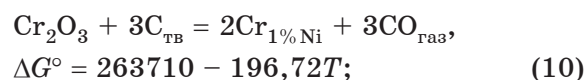
$$\lg f_{\text{Cr}_{\text{Me}}} = \frac{1873}{T} (\Sigma e_{\text{Me}}^i [i]). \quad (8)$$

Таким образом, при совместном решении уравнений (7) и (8) можно получить выражение для температуры начала восстановления конкретного оксида:

$$T_{н.в.}^{\text{Me}_x\text{O}_y} = \frac{\Delta H^\circ + \frac{x}{y} R \cdot 2,3 \cdot 1873 \cdot (\Sigma e_{\text{Me}}^i [i])}{\Delta S^\circ - R \ln p_{\text{CO}} - \frac{x}{y} R \ln [\text{Me}]}, \quad (9)$$

здесь 2,3 — коэффициент перехода от десятичного логарифма к натуральному.

Поскольку основными элементами порошка являются хром и тантал, расчет проведен для этих оксидов с использованием термодинамических данных из работы [9]:



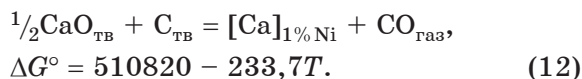
Парциальное давление СО принимали равным 0,185 МПа (1,85 атм), на основе работы [11], авторами которой было установлено, что парциальное давление СО при ФГА стабильно и продиктовано особенностями газовой системы оборудования и не зависит от содержания углерода в образце. Наконец, при расчете параметров взаимодействия исходили из условия, что масса никелевой капсулы постоянна и составляет 0,5 г. Тогда с использованием данных химического анализа (см. табл. 2) можно оценить содержание хрома и тантала в расплаве. В работе анализировались навески порошков ~0,1 г и использованы данные по параметрам взаимодействия из источника [9]. Результат расчета показал, что восстановление оксида хрома может начаться уже при 1157 °C, а оксида тантала — при 1153 °C, т.е. по окончании

эвтектического расплавления никелевой капсулы в присутствии углерода. Таким образом, восстановление оксидов начинается сразу после расплавления никелевой капсулы, что наблюдается на эвалограмме в виде большого пика (область II на фиг. 3).

Задержка пика на эвалограмме обусловлена тем, что начало регистрации сигнала ячейкой прибора происходит с задержкой 10—15 с, что связано с преодолением газом-носителем тракта прибора, включающего разные системы фильтрации газа. Следовательно, при условии нагрева со скоростью 2—2,5 °C/с наблюдаемый график будет давать завышение по температуре начала восстановления 25—30 °C.

Идентификация пика III в температурном интервале выше 1600 °C вызывает затруднения, так как порошок согласно сертификату имеет стехиометрический состав. Однако, исходя из данных работ [6, 7], при получении порошков гидридно-кальциевым методом возможно сохранение в его составе остаточного кальция (см. табл. 2), который может не только присутствовать в материале в виде самостоятельного оксида CaO, но и образовывать комплексные оксиды типа $Ta_xCa_yO_z$, $Cr_xCa_yO_z$. Соответственно задача идентификации форм присутствия кислорода в области III на эвалограмме (см. фиг. 3) сводится к поиску суммарной энергии Гиббса реакции восстановления комплексного оксида и CaO твердым углеродом. При этом для оптимизации оценок сделано допущение, что в порошке могут наблюдаться только оксиды систем Cr-Ca-O и Ta-Ca-O. Кроме того, проверяли вероятность высокотемпературной экстракции кислорода, находящегося в форме тугоплавкого оксида CaO.

На основании полученных данных провели расчет по формуле (9) температуры начала восстановления CaO. При этом использовали следующие параметры взаимодействия для случая 1%-го раствора никеля, принято за стандартный: $e_{Ca}^{Ca} = 0,155$; $e_{Ca}^{Cr} = 0,083$; $e_{Ca}^{Ta} = 0,047$ [9]. Восстановление идет по реакции:

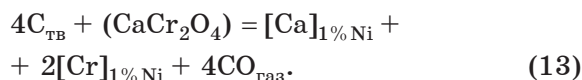


Расчет температуры начала восстановления CaO показал, что оксид кальция начинает восстанавливаться при слишком высокой температуре 2205 °C, которая не соответ-

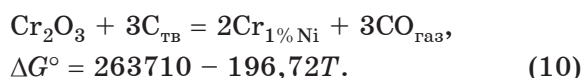
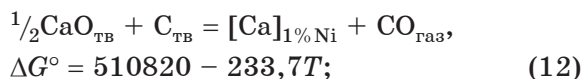
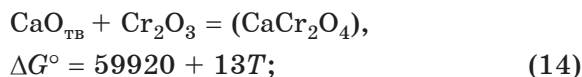
ствует наблюдаемому интервалу выделения кислорода (область III на фиг. 3).

Были проведены расчеты температуры начала образования комплексных хром-кальциевых и тантал-кальциевых оксидов. При этом исходили из предположения, что в составе порошка нет других компонентов, способных образовать оксиды в сколь бы то ни было значимых количествах (см. табл. 2).

Для установления термодинамических зависимостей необходимо вычислить энергию Гиббса реакции:



Для этого необходимо сложить энергии Гиббса следующих реакций (данные по образованию комплексного оксида опубликованы в источнике [12]):



Просуммировав три данные уравнения, получаем суммарную энергию Гиббса, Дж/моль:

$$\Delta G^\circ = 834450 - 409,69T. \quad (15)$$

Дальнейший расчет ведется по преобразованной формуле (9) с учетом добавления еще одного легирующего элемента:

$$\Delta H^\circ + (2R \cdot 2,3 \cdot 1873) (\sum e_{Cr}^i [i]) +$$

$$+ (2,3 \cdot 1873) (\sum e_{Ca}^i [i])$$

$$T_{н.в}^{Me_xO_y} = \frac{\Delta S^\circ - R \ln p_{CO} - 2R \ln [Cr] - 2R \ln [Ca]}{\Delta S^\circ - R \ln p_{CO} - 2R \ln [Cr] - 2R \ln [Ca]}. \quad (16)$$

По результатам расчета температура начала восстановления $CaCr_2O_4$ составила 2010 °C, данная температура является слишком высокой.

В случае с системой Ta-Ca-O возможно образование нескольких комплексных оксидов с разной стехиометрией [13]. Метод расчета в дальнейшем аналогичен таковому для комплексного оксида хрома. Величины изобарно-изотермического потенциала образования сложных оксидов типа $Ca_xTa_yO_z$ приведены в табл. 4.

Таблица 4

Свободные энергии образования оксидов в системе Ta-Ca-O

Комплексный оксид	ΔG° , Дж/моль
$\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$	$-58\,644 + 21,497T$ (17)
CaTa_2O_6	$-55\,122 + 21,893T$ (18)
$\text{Ca}_2\text{Ta}_4\text{O}_7$	$-82\,562 + 31,843T$ (19)
$\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$	$-126\,598 + 48,859T$ (20)

В первом приближении можно отметить, что они могли образоваться в результате окисления готового порошка Cr_2Ta на этапе гидрометаллургической обработки. Гашение продуктов гидридно-кальциевой реакции $\text{CaO} + \text{Cr}_2\text{Ta} + \text{Ca}$ сопровождается большим тепловыделением. При этом в локальных объемах вода может сильно разогреваться и вызывать окисление частичек Cr_2Ta до оксидов Cr_2O_3 и Ta_2O_5 . Реальные условия образования этих оксидов требуют дополнительного исследования.

Таблица 5

Изменение энергии Гиббса и температуры начала восстановления комплексных оксидов в системе Ta-Ca-O при их взаимодействии с углеродом

Уравнение	ΔG° , Дж/моль	$t_{\text{н.в.}}$, °C
$6\text{C} + (\text{CaTa}_2\text{O}_6) = [\text{Ca}]_{1\% \text{Ni}} + 2[\text{Ta}]_{1\% \text{Ni}} + 6\text{CO}_{\text{газ}}$	$680838 - 379,34T$	1732
$11\text{C} + (\text{CaTa}_4\text{O}_{11}) = [\text{Ca}]_{1\% \text{Ni}} + 4[\text{Ta}]_{1\% \text{Ni}} + 11\text{CO}_{\text{газ}}$	$684662 - 379,74T$	1702
$7\text{C} + (\text{Ca}_2\text{Ta}_4\text{O}_7) = 2[\text{Ca}]_{1\% \text{Ni}} + 2[\text{Ta}]_{1\% \text{Ni}} + 7\text{CO}_{\text{газ}}$	$657222 - 369,798T$	1715
$9\text{C} + (\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9) = 4[\text{Ca}]_{1\% \text{Ni}} + 2[\text{Ta}]_{1\% \text{Ni}} + 9\text{CO}_{\text{газ}}$	$613186 - 352,83T$	1684

Таблица 6

Формы присутствия кислорода в гидридно-кальциевом порошке Cr_2Ta

Содержание кислорода, мас. % (относительная доля, %)				
пик I (адсорбированные газы + органика)	пик II ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$)	пик III ($\text{Ta}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$)	влага*	общее
0,022 (3,5)	0,41 (65,1)	0,17 (27,0)	0,028 (4,4)	0,63 (100)

*Разность концентраций кислорода, определенных в режиме ФГА (пики I, II, III) и общим анализом на кислород.

Дальнейшее вычисление представляет собой суммирование температурных зависимостей свободных энергии образования комплексных оксидов из табл. 4 (уравнения (17)–(20)) с уравнениями (11) и (12). Результаты вычислений представлены в табл. 5.

Полученные результаты хорошо коррелируют с экспериментальными данными. Это указывает на то, в порошке присутствует некоторое количество комплексных кальций-танталовых оксидов, что согласуется с полимодальным профилем пика экстракции кислорода (область III на фиг. 3).

Обобщенные результаты исследования приведены в табл. 6. Из приведенных данных следует, что более 90% общего количества кислорода сосредоточено в форме оксидов. Причем основная их доля соответствует простым бинарным оксидам $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$.

Выводы. 1. Исследованием порошков Cr_2Ta на содержание легких элементов (O, N, H, C, S) показано, что основными примесями порошков являются кислород, водород и кальций, что обусловлено техническими особенностями изготовления.

2. Методом фракционного газового анализа установлено, что основная доля кислорода в порошках присутствует в составе оксидов тантала и хрома (0,41 мас. %). Выявлен высокотемпературный пик газовой выделения (до 0,17 мас. %). Также установлено незначительное количество кислорода в виде органических соединений.

3. Термодинамическим расчетом получено, что высокотемпературный пик представляет собой набор сложных комплексных оксидов системы Ta-Ca со сложной стехиометрией.

4. Установлено, что небольшая часть суммарного содержания кислорода присутствует в порошках в составе воды (0,028 мас. %), что обусловлено мелкодисперсным строением частиц порошка, на поверхности которых может адсорбироваться влага.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rumyantseva, S.B.* Optimum deoxidation of a Kh65NVFT chromium-nickel alloy containing refractory metals / S.B. Rumyantseva, B.A. Rumyantsev, V.N. Simonov, G.S. Sprygin, V.N. Kashirtsev // Russian Metallurgy (Metally), 2020. №12. P.1—6.
2. *Brady, M.P.* Correlation of alloy microstructure with oxidation behavior in chromia-forming intermetallic-reinforced Cr alloys / M.P. Brady, P.F. Tortorelli, L.R. Walker // Mater. High Temp. 2000. V.17. №2. P.235—241.
3. *Brady, M.P.* Oxidation resistance and mechanical properties of Laves phase reinforced Cr in situ composites / M.P. Brady, J.H. Zhu, C.T. Liu, P.F. Tortorelli, L.R. Walker // Intermetallics. 2000. V.8. P.1111—1118.
4. *Kasimtsev, A.V.* Calciothermic powders of rare metals and intermetallic compounds / A. V. Kasimtsev, S.N. Yudin, Yu.V. Levinsky // Non-ferrous Metals. 2020. №2. P.31—50.
5. *Meerson, G.A.* Mechanism of the reduction of zirconium and titanium oxides by calcium hydride / G.A. Meerson, O.P. Kolchin // Soviet J. Atomic Energy. 1957. V.2. P.305—312.
6. *Kubaschewski, O.* The free-energy diagram of the system titanium-oxygen / O. Kubaschewski, W.A. Dench // J. Inst. Met. 1954. V.82. P.87—91.
7. *Kubaschewski, O.* The dissociation pressures in the zirconium-oxygen system at 1000 °C / O. Kubaschewski, W.A. Dench // J. Inst. Met. 1956. V.84. P.440—444.
8. *Liu, S.* Solid state deoxidation of niobium by calcium and magnesium / S. Liu, R.O. Suzuki, K. Ono // J. Alloys Compd. 1998. V.266. P.247—254.
9. *Volodko, S.* Synthesis of nano- and ultra-fine refractory carbide powders by low-temperature calcium-carbothermic process and their grain growth during sintering / S. Volodko, D. Moskovskikh, S. Yudin, K. Kuskov, A. Kuzmin, A. Guryanov, I. Alimov, A. Kasimtsev // Ceram. Intern. 2024. V.50. №12. P.22141—22148.
10. *Venkatraman, M.* The Ca-Cr (Calcium-Chromium) system / M. Venkatraman, J.P. Neumann // Alloy Phase Diagr. 1985. V.6. №4. P.335.
11. *Shelekhov, E.V.* Programs for X-ray analysis of polycrystals / E.V. Shelekhov, T.A. Sviridova // Metal Sci. Heat Treatment. 2000. V.42. P.309—313.
12. *Scardi, P.* Diffraction line profiles in the rietveld method / P. Scardi // Cryst. Growth Des. Cryst. Growth Des. 2020. V.20. №10. P.6903—6916.
13. *Feschotte, P.* Thermochemical properties of the Laves phase, Cr₂Ta / P. Feschotte, O. Kubaschewski // Trans. Faraday Soc. 1964. V.67. P.1941—1946.
14. *Yudin, S.* Fabrication of refractory intermetallic Cr₂Ta by reducing metal oxides with calcium hydride / S. Yudin, S. Volodko, A. Guryanov, A. Kasimtsev, T. Sviridova, I. Alimov, S. Kuzovchikov, A. Kondratiev, A. Korotitskiy, D. Moskovskikh, // Met. Mater. Trans. B. 2024. V.55. P.1261—1276.
15. *Pierson, H.O.* Handbook of refractory carbides and nitrides : properties, characteristics, processing, and applications / H.O. Pierson. — Westwood, New Jersey, USA : Noyes Publications, 1996.
16. *Гольдштейн, М.И.* Растворимость фаз внедрения при термической обработке стали / М.И., Гольдштейн, В.В. Попов. — М. : Металлургия, 1989. 199 с.
17. *Bhowmik, A.* Microstructure and mechanical properties of two-phase Cr-Cr₂Ta alloys / A. Bhowmik, H.J. Stone // Met. Mater. Trans. A. 2012. V.43. P.3283—3292.
18. *Hackett, K.* Phase constitution and mechanical properties of carbides in the Ta-C system / K. Hackett, S. Verhoef, R.A. Cutler, D.K. Shetty // J. Amer. Ceram. Soc. 2009. V.92. №10. P.2404—2407.
19. *Bowman, A.L.* The crystal structures of V₂C and Ta₂C / A.L. Bowman, T.C. Wallace, J.L. Yarnell, R.G. Wenzel, E.K. Storms // Acta Crystallogr. 1965. V.19. №1. P.6—9.
20. *Kandavel, M.* Improvement of hydrogen storage properties of the AB₂ Laves phase alloys for automotive application / M. Kandavel, V.V. Bhat, A. Rougier, L. Aymard, G.A. Nazri, J.M. Tarascon // Intern. J. Hydrogen Energy. 2008. V.33. №14. P.3754—3761.
21. *Iba, H.* The relation between microstructure and hydrogen absorbing property in Laves phase-solid solution multiphase alloys / H. Iba, E. Akiba // J. Alloys Compd. 1995. V.231. P.508—512.
22. *Akiba, E.* Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution / E. Akiba, H. Iba // Intermetallics. 1998. V.6. P.461—470.
23. *Shen, H.* AB₂-type rare earth-based compounds with C15 structure : Looking for reversible hydrogen storage materials / H. Shen, J. Zhang, V. Paul-Boncour, P. Li, Z. Li, Y. Wu, L. Jiang // J. Rare Earths. 2024. V.42. №5. P.803—816.
24. *Yartys, V.A.* Laves type intermetallic compounds as hydrogen storage materials : a review / V.A. Yartys, M.V. Lototskiy // J. Alloys Compd. 2022. V.916. Art.165219.
25. *Takeyama, M.* Microstructure and mechanical properties of Laves-phase alloys based on Cr₂Nb / M. Takeyama, C.T. Liu // Mater. Sci. Eng. A. 1991. V.132. P.61—66.