

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ СИСТЕМ Mo-Ru и Mo-Os

З.Г. Карлина, В.М. Ажажа

*Институт физики твёрдого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,
г.Харьков, ул. Академическая, 1*

Вивчено особливості мікроструктури і деяких властивостей сплавів систем Mo-Ru і Mo-Os в області твердого розчину α -Mo, σ - і β -фаз, отриманих на основі високочистих компонентів. Показано, що в системі Mo-Ru фаза складу Mo_5Ru_3 метастабільна і при розпаді утворює X-фазу з ґратками типу A15. У сплавах Mo-Os β -фаза виявлена у складі розділеної евтектики. Методом рентгенівської дифрактометрії визначено тип і параметри ґраток у сплавах. Виміряні величини H_d і T_K .

Изучены особенности микроструктуры и некоторых свойств сплавов систем Mo-Ru и Mo-Os в области твердого раствора α -Mo, σ - и β -фаз, полученных на основе высокочистых компонентов. Показано, что в системе сплавов Mo-Ru фаза состава Mo_5Ru_3 метастабильна и при распаде образует X-фазу с решеткой типа A15. В сплавах Mo-Os β -фаза выявляется в составе разделенной эвтектики. Методом рентгеновской дифрактометрии определены тип и параметры решеток фаз в сплавах. Измерены величины H_d и T_K .

The features of microstructure and some properties of Mo-Ru and Mo-Os alloys are studied in the area of solid solution α -Mo, σ - and β -phases, obtained from high pure components. It is shown, that the phase Mo_5Ru_3 in system Mo-Ru is metastable and X-phase with lattice A15 is formed at its disintegration. β -phase are determined in alloys Mo-Os as a separated eutectic. The type and parameters of lattice of phases having place in alloys are determined by method of a x-ray diffractometry. The values of H_d and T_K of alloys are measured.

Исследование микроструктуры сплавов тугоплавких металлов с элементами платиновой группы связано с тем, что тугоплавкие сплавы с благородными металлами обладают более высокими технологическими характеристиками, электрофизическими, химическими и др. по сравнению с металлами основы [1]. Значительный интерес представляют собой сплавы молибдена с благородными металлами, такими как рутений и осмий. При рассмотрении литературных данных, приведенных ранее [2-5] по диаграммам состояния систем Mo-Ru и Mo-Os, было замечено, что существуют противоречия как о количестве фаз в сплавах, так и о характере их образования. Так, например, существует мнение о возможности образования в сплавах системы Mo-Ru соединения Mo_3Ru [6]. В сплавах системы Mo-Os характер образования σ -фазы у разных авторов определяется по-разному, так, например, в работе [2] σ -фаза имеет состав Mo_3Os_3 , а в работе [5] Mo_2Os . Характер образования σ -фазы в работе [2] охарактеризован как перитектический, а в работе [5] как перитектоидный. Выше приведенные противоречия, полученные при изучении источников по сплавам систем Mo-Ru и Mo-Os, показали необходимость в проведении дальнейших исследований характера микроструктуры и количества фаз в выше приведенных сплавах в области твердого раствора α -Mo, σ - и β -фаз, но полученных на основе более чистых материалов и более чистыми методами плавления. Для получения сплавов Mo-Ru и Mo-Os в качестве исходных материалов были использованы металлические порошки, химический состав которых приведен в табл.1.

Порошки металлов механически смешивались в заданных соотношениях, прессовались, а затем спекались и обезгаживались в вакуумной камере. Спеченные и обезгаженные образцы подвергались электронно-лучевой зонной плавке в вакууме 10^{-4} Па. Скорость жидкой зоны изменялась в пределах 10-18мм/мин, число проходов составляло 3-8. Для концентрационно-го выравнивания по примесям перемещение зоны осуществлялось в противоположных направлениях. Приготовление образцов сплавов Mo-Ru и Mo-Os для металлографических исследований осуществлялось методом электроискровой резки в среде керосина, латунной проволокой диаметром 0,2 мм в режиме равном 1500 мкДж с дальнейшей обработкой их на шлифовально-полировальном круге с применением шкурки микрат и химических растворов, составы которых приведены в табл. 2 под номерами 1 и 2. Выявление микроструктуры сплавов проводилось в электролитах 3 и 4 (см. табл.2).

Микроструктуру сплавов изучали методами оптической микроскопии (микроскопы МИМ-7, ММР-4) и рентгеновской дифрактометрии на установке ДРОН-2,0 в CoK_{α} - излучении ($101 = 0,178892$ нм). Дифрактограммы снимались с поверхности металлических шлифов диаметром 7...10 мм. Измерение микротвердости проводилось на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке $P=50$ г. Измерение величины температуры сверхпроводящего перехода проводилось индукционным методом. Микроструктура сплавов изучалась в области концентраций сплавов, приведенных в табл.3.

Таблица 1

Примесный состав порошков молибдена, рутения и осмия (мас. %)

Примесные элементы	Исходные материалы		
	Mo	Ru	Os
Cu	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Al	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Fe	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Si	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Mg	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
W	$5 \cdot 10^{-3}$	-	-
C	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
O	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
N	$1 \cdot 10^{-3}$	-	-
Суммарное содержание металлов платиновой группы	-	10^{-2}	10^{-2}

Таблица 2

Травители, режимы травления и полировки сплавов систем Mo-Ru, Mo-Os

Материал (сплавы)	Состав травителей	Режимы	Примечание
Mo-Ru, Mo-Os	1. 20-30 г Al_2O_3 +5-10 кап. HF+1 л H_2O 2. 10 г $K_3[Fe(CN)_6]$ +10 г KOH+100 мл H_2O	Хим. трав. $T=(22-24)^\circ C$	Химико-механическая обработка поверхности шлифов сплавов
Mo-Ru	10 ч 10% р-ра $K_3[Fe(CN)_6]$ +1 ч KOH	Ток переменный $I=5 A/cm^2$ $\tau_{тр.}=10$ мин $T_{тр.}^\circ C$ комн. Катод - нерж. сталь	Электролитическое травление на микроструктуру сплавов
Mo-Os	5мл H_2SO_4 +5мл C_2H_5OH	Ток постоянный $I=0,2-0,8 A/cm^2$ $\tau=10$ мин $T_{тр.}^\circ C$ комн.	Выявляет микроструктуру сплавов

Особенности микроструктуры сплавов Mo-Ru

При исследовании сплавов Mo-Ru с содержанием рутения от 0,47 до 9,5 (ат.% Ru) было определено, что сплавы приведенного состава состоят из твердого раствора α -Mo (рис.1,а,б), что согласуется и с диаграммой состояния данной системы в этой области концентраций [3]. Измерение H_v показало, что величина микротвердости в сплавах с содержанием от 0,47 до 9,5 (ат.% Ru) возрастает с увеличением концентрации рутения в них (см. табл.3). Рентгенографические исследования сплава концентрацией 9,5 ат.% Ru, состоящего из твердого раствора α -Mo указали, что период решетки α -Mo в сплаве данной концентрации меньше, чем у чистого молибдена ($a = 3,1470(5)$ [7]) (см. табл.3). При увеличении концентрации Ru в сплаве до 24 ат.% Ru, в микроструктуре сплава появляется вторая фаза (см. рис.1, в,г). Из рисунка видим, что одна из фаз имеет структуру мартенсита, характерную структуру σ -фазе стехиометрического состава, а вторая – выявляется в виде первичного эвтектоидного распада. Исследование

сплава концентрацией 35,8 ат.% Ru показало наличие аналогичного фазового состава (см. рис.1, д,е,ж). Наличие распада в сплавах в области концентраций 24,0 ат.% Ru и 35,8 ат.% R и свидетельствует о том, что указанная ранее Раубом [2] высокотемпературная фаза Mo_3Ru_3 и определенная Блюмом как σ -фаза данной системы метастабильна и при охлаждении сплавов до комнатной температуры распадается с образованием σ -фазы, как видно из рис.1,е,ж, мартенситного типа и X-фазы, образование которой идет по эвтектоидному типу. Рентгенографическим исследованием сплавов концентрацией 24 ат.% Ru и 35,8 ат.% Ru было определено, что σ -фаза мартенситного типа имеет объемно-центрированную тетрагональную решетку (ОЦТ) и характеристики, близкие к описанным в литературе для состава $Mo_07 Ru_03$ (тетрагональная сингония пр.гр. №136 - $P4(2)/mnm$; $a=0,954$ нм; $c=0,495$ нм [8]). Эвтектоид состоит из насыщенного твердого раствора α -Mo, имеющего ОЦК-решетку, и ранее не исследованной X-фазы. X-фазу можно индентифицировать двойкой. Приписать ей индексы β -Ru(110) и (020),

Таблица 3

Фазовый состав, параметры кристаллической решетки, H_{μ} и T_K сплавов систем Mo-Ru, Mo-Os

Содержание, ат. %		Фазовый состав	Параметры решетки, нм		H_{μ} , ГПа	T_K , К
Ru	Os		a	c		
0,47	-	-	-	-	2,275	-
0,94	-	-	-	-	2,45	-
1,4	-	-	-	-	2,65	-
1,9	-	-	-	-	2,805	-
2,4	-	-	-	-	2,94	-
4,8	-	-	-	-	3,55	-
9,5	-	α -Mo	0,3137(1)	-	5,2	4,5
24,0	-	α -Mo	0,3130(1)	-	5,35	9,8
	-	σ	0,9547(8)	0,4938(2)	6,35	
	-	Mo ₃ Ru	0,4965	-	6,39	
	-	α -Mo	0,3130(1)	-	5,35	
35,8	-	σ	0,9544(4)	0,4957(6)	4,90	10,4
	-	Mo ₃ Ru	0,4957	-	4,61	
	-	α -Mo	0,3130(1)	-	5,35	
-	0,13	-	-	-	1,667	-
-	0,39	-	-	-	1,696	-
-	0,65	-	-	-	1,784	-
-	1,3	-	-	-	1,863	-
-	2,8	-	-	-	2,265	-
-	4,3	-	-	-	3,000	-
-	7,85	α -Mo	0,3138(1)	-	3,62	6,3
-		Mo ₃ Os	-	-	4,49	
-	15,0	α -Mo	0,3138(1)	-	4,64	12,3
-		Mo ₃ Os	-	-	6,56	
-	25,0	α -Mo	0,3138(1)	-	5,88	8,1
-		Mo ₃ Os	0,4948(8)	-	10,54	
-		σ	0,9657(5)	0,4988(3)	12,65	

Таблица 4

Полная дифрактограмма кристаллического образца сплава Mo-Ru концентрацией 35,8 ат. % Ru

$2\theta_s$	I_s	α -Mo		I_p	σ -фаза		Mo ₃ Ru	
		$2\theta_p$	hkl		$2\theta_p$	hkl	$2\theta_p$	hkl
23,66	о. сл.	-	-	-	-	-	-	-
37,35	сл.	-	-	-	37,56	400	-	-
40,60	о. сл.	40,63	011	100	40,76	202	40,062	012
42,87	сл.	-	-		42,94	411	-	-
56,55	ср. сл.	-	-		56,62	422	-	-
58,75	ср. сл.	58,80	002	16	58,62	610	58,79	013
67,80	ср.	-	-		-	-	68,06	023
73,83	ср.	73,92	112	30	73,82	641	-	-
75,50	о. сл.	-	-		75,61	730	-	-
82,20	сл.	-	-		82,21	642	82,38	033
83,70	о. сл.	-	-	83,67	811	-	-	
87,87	о. сл.	87,94	022	10	87,73	543	87,92	024
101,90	сл.	101,84	013	15	101,84	105	101,81	034
112,00	о. сл.	-	-		112,02	033	-	-
116,83	сл.	116,50	222	5	116,83	425	116,46	125
121,00	ср.	-	-		121,05	960	-	-
126,20	о.сл.	-	-		126,31	804	-	-
133,40	ср.	131,41	123	35	133,30	943	133,36	135
142,20	о. сл.	-	-		-	-	141,53	016

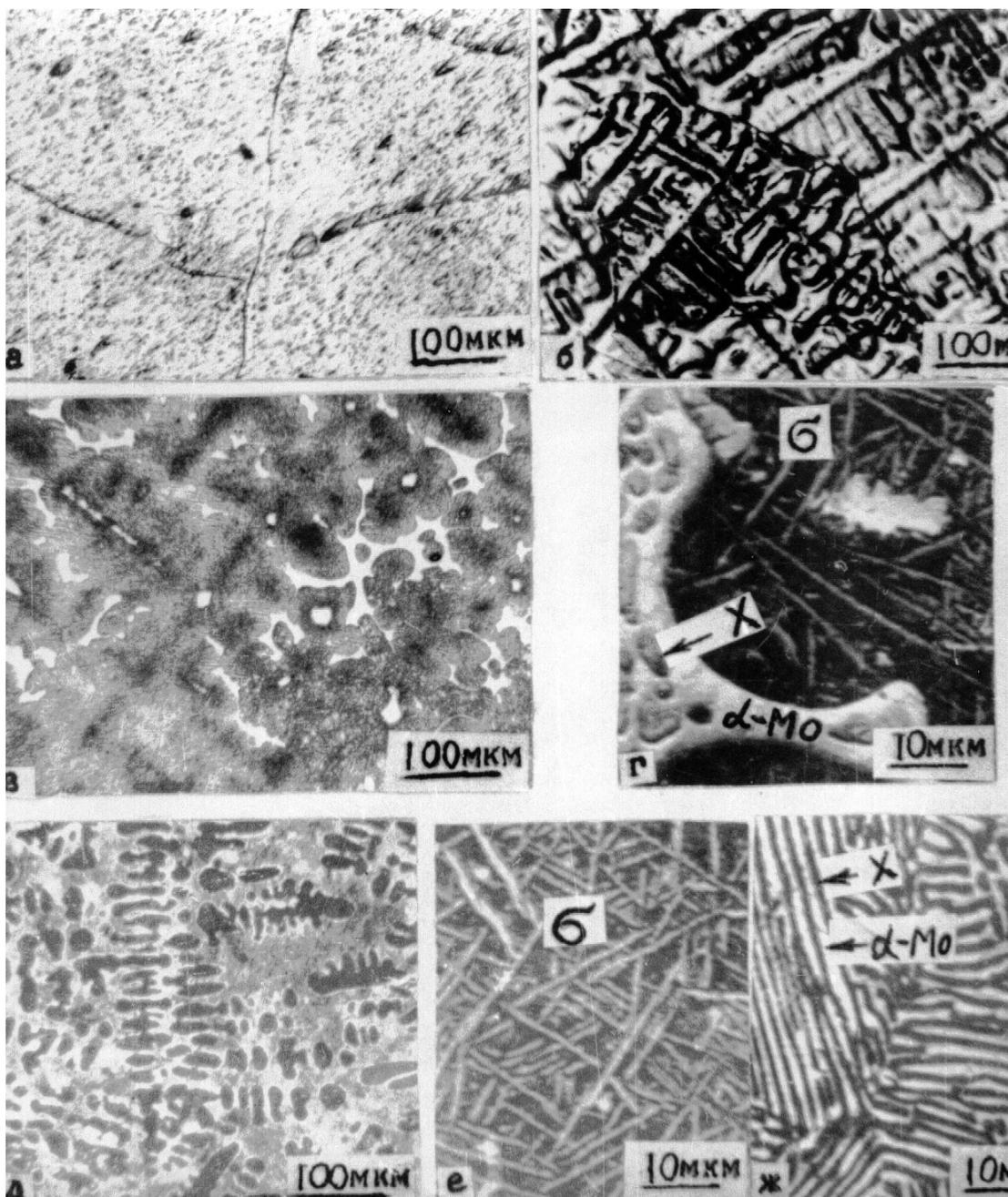


Рис. 1. Микроструктура сплава Mo-Ru: 0,47 ат.% Ru (а); 9,5 ат.% Ru - твердый раствор α -Mo (б); 24,0 ат.% Ru (в), (г); 35,8 ат.% Ru - α -Mo, σ -фаза, Mo_3Ru (д), (е), (ж)

что приводит к плохо согласующимся значениям периода "а" (0,275 и 0,270 нм), а период "с" вообще не определяется (гексагональная сингония пр. гр. №194-С6/mmc; $a = 0,27058$ нм; $c = 0,42811$ нм [9]). Или предположить существование соединения " Mo_3Ru " изоструктурного Mo_3Os . В этом случае этим отражениям можно приписать индексы (023) и (033), которые дают период кубической решетки $a = 0,4967$ нм. Для доказательства существования такого соединения была получена полная дифрактограмма сплава концентрацией 35,8 ат.%Ru, который предварительно был подвержен наклепу. Данные дифрактограммы представлены в табл.4. На дифрактограмме были получены линии (самая сильная под

углом $2\theta = 67,80^\circ$), которые нельзя отнести ни к одной из ранее описанных в данной системе фаз, что дало возможность предположить о существовании в данной системе сплавов еще одной ранее не исследованной фазы (X-фаза). Как видим из табл.4, отражение, полученное под углом $2\theta = 67,80^\circ$, соответствует плоскости, имеющей индексы (023), и дает параметр решетки $a = 0,49567(27)$ нм, соответствующий по своему характеру кристаллографической решетке типа A15, описание которой довольно подробно приведено в книге В.А.Финкеля [10]. Параметры решетки полученного нами соединения также согласуются с параметрами решетки ранее рассчи-

танними Джонстоном для соединения Ru_3Mo [6], где $a = 0,495...0,496$ нм.

Рентгенографический анализ образцов сплавов $Mo-Ru$, исследованных нами, максимальных концентраций показал, что образцы крупнокристаллические с преимущественной ориентацией в направлении оси роста. Для уменьшения влияния текстуры поверхности образцы сплавов $Mo-Ru$ были подвергнуты шлифовке и определен их количественный фазовый состав (табл.5).

Из табл. 5 находим, что с увеличением содержания рутения в сплавах концентрацией от 24,0 до 35,8 (ат.% Ru) объемное содержание X -фазы в них возрастает от 7 до 29 %. Дифрактометрическим методом были определены параметры решеток всех фаз, имеющих место в сплавах концентрацией 9,5, 24,0 и 35,8 (ат.% Ru), а для сплава концентрацией 35,8 ат.% Ru посчитан и объем ячейки каждой фазы. При расчетах было получено, что объем ячейки $\alpha-Mo$ $V=30,856(45)A^3$; σ -фазы $V=56,30(27)A^3$; новой фазы Mo_3Ru $V=121,78(17)A^3$.

Измерение величины температуры сверхпроводящего перехода в сплавах концентрацией 24,0 и 35,8 (ат.% Ru) показало значения 9,8 и 10,4 К (см. табл.3). Как известно, максимальное T_k σ -фазы соответствует 9,2 К при концентрации рутения в сплаве 37,1 ат.% Ru [8]. Исходя из приведенных данных по T_k , имеющих место в области концентраций выше приведенных сплавов, можно заключить, что увеличение T_k связано с наличием новой, ранее не исследованной фазы, определенной в сплавах концентрацией 24,0 и 35,8 (ат.% Ru) как фаза Mo_3Ru , T_k которой было ранее рассчитано в работе [6] и соответствовало значениям 10...11 К. Измерение величины микротвердости (H_c) в сплавах системы $Mo-Ru$ в зависимости от содержания рутения в них показало, что максимальную величину H_c имеет сплав концентрацией 24,0 ат.% Ru , где новая фаза " Mo_3Ru " проявляется в виде первичного эвтектоидного распада (см. табл.3 и рис.1, в,г).

Особенности микроструктуры сплавов $Mo-Os$

Как показали исследования микроструктуры сплавов системы $Mo-Os$ в области концентраций 0,13-4,3 (ат.% Os), сплавы состоят из твердого раствора $\alpha-Mo$ (рис.2,а). Дальнейшее увеличение осмия в сплаве от 7,85 ат.% Os до 15 ат.% Os при оптическом изучении микроструктуры и измерении

величины микротвердости H_c показало, что микроструктура сплавов данных концентраций состоит из двух фаз, а именно, насыщенного твердого раствора $\alpha-Mo$ и β -фазы (Mo_3Os) (см. рис.2,б,в), хотя рентгенографические исследования не показали наличия второй фазы, а были получены только значения параметра "а" ОЦК-решетки насыщенного твердого раствора $\alpha-Mo$, что, по-видимому, можно связать с крупноблочностью структуры роста и мелкодисперсностью второй фазы. При изучении сплава концентрацией 25,0 ат.% Os было установлено, что сплав состоит из трех фаз, а именно: насыщенного твердого раствора $\alpha-Mo$, Mo_3Os и σ -фаз (см. рис.2,г). Как показали рентгенографические исследования, σ -фаза в сплаве данной концентрации является основной, т.е. матричной фазой, а $\alpha-Mo$ и Mo_3Os – примесными фазами. Измерение величины температуры сверхпроводящего перехода T_k в системе сплавов $Mo-Os$ показало, что максимальное значение T_k имеет сплав концентрацией 15 ат.% Os и оно равно 12 К, это также может быть дополнительным подтверждением о наличии в области сплавов концентраций 7,85 и 15 ат.% Os соединения Mo_3Os , которое рентгенографически не было определено. Наличие трехфазной области в сплаве концентрацией 25 ат.% Os , подобно тому, что мы наблюдаем в системе $Mo-Ru$, и свидетельствует о том, что в области высоких температур от 2430°C вплоть до 2210°C в сплавах системы $Mo-Os$ образуется высокотемпературное метастабильное соединение Mo_3Os_3 , ранее предсказанное Раубом [2], которое при охлаждении до температуры ниже 2210°C распадается с образованием при малых концентрациях осмия в сплаве в β -фазу, а при 25 ат.% Os в сплаве дополнительно в σ -фазу Mo_2Os . Твердый раствор $\alpha-Mo$ в сплавах $Mo-Os$ является насыщенным от концентрации сплава 7,85 ат.% Os и вплоть до концентрации сплавов 25 ат.% Os . Используя рентгеновские исследования и результаты, полученные в работе [5] мы определили, что предельная концентрация Os в Mo при комнатной температуре составляет 8,2 ат.% Os . Наличие насыщенного твердого раствора в этой области концентраций дополнительно подтверждает существование в области высоких температур нестабильной фазы. Соединение Mo_3Os в сплавах выявляется в составе разделенной эвтектики. Величина значения микротвердости в сплавах $Mo-Os$ увеличивается с увеличением концентрации осмия в них.

Таблица 5

Количество X -фазы в сплавах $Mo-Ru$ в зависимости от концентрации рутения

Номер образца	Ru , ат. %	Фазовый состав, об. %		
		$\alpha-Mo$	σ -фаза	X -фаза (Mo_3Ru)
1	9,5	100	-	-
2	24,0	55	38	7
3	35,8	37	34	29

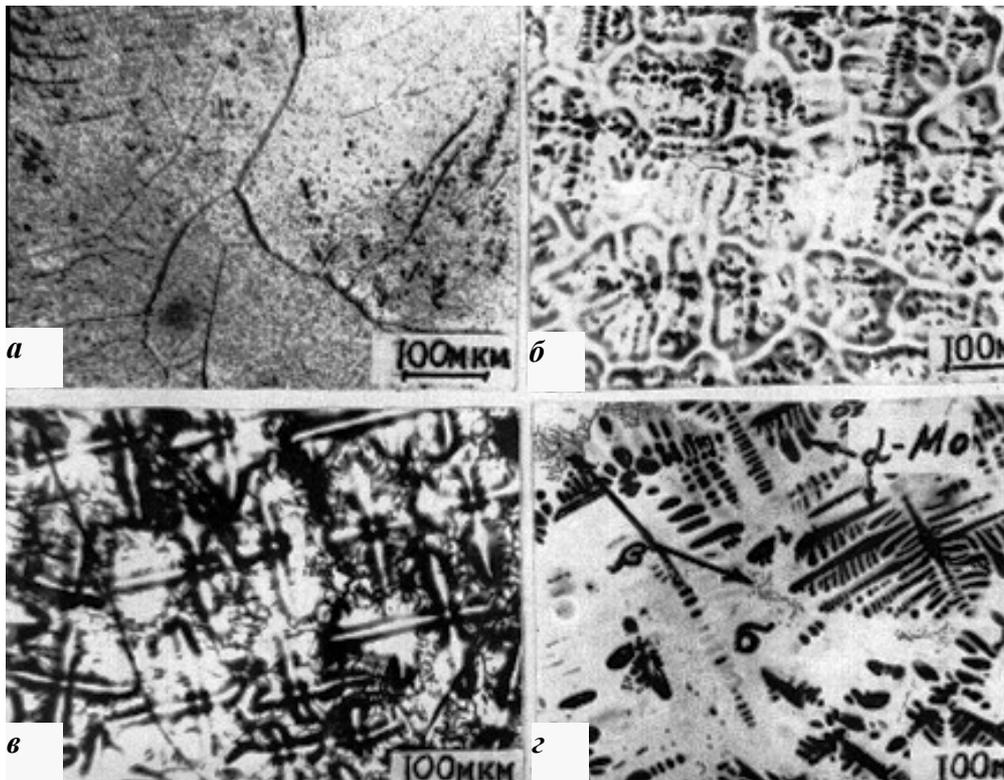


Рис.2. Микроструктура сплавов Mo-Os 0,13 ат.% Os - твердый раствор α -Mo (а); 7,85 ат.% Os (б); 15 ат.% Os - α -Mo и β -фаза (в); 25,0 ат.% Os - α -Mo β - и σ -фазы (г)

Выводы

Изучены особенности микроструктуры и некоторые свойства сплавов систем Mo-Ru и Mo-Os, полученных на основе высокочистых материалов. Показано, что в сплавах Mo-Ru наблюдается наличие ранее не наблюдаемого в этой системе сплавов соединения Mo_3Ru . σ -фаза выявляется в виде мартенсита, что свидетельствует о ее составе, близком к стехиометрическому. σ - и β -фазы в системе сплавов Mo-Os образуются при распаде соединения Mo_5Os_3 при взаимодействии его с твердым раствором α -Mo. Твердый раствор α -Mo, который образуется в процессе данной реакции, насыщенный. Показано, что величина температуры сверхпроводящего перехода в сплавах Mo-Ru увеличивается с увеличением рутения в них, а в сплавах Mo-Os максимальная T_K наблюдается в области концентраций 15 ат.% Os в сплаве. Максимальная величина микротвердости в сплавах Mo-Ru наблюдается в области концентраций рутения 24 ат.% Ru, где образование новой фазы идет в виде начального эвтектидного распада. Величина микротвердости в сплавах Mo-Os растет с увеличением концентрации осмия в них. Соединение Mo_3Os выявляется в составе разделенной эвтектики.

Литература

1. Е.М. Савицкий, В.П. Полякова, И.Е.Горина, Н.П.Рошан. *Металловедение платиновых металлов*. М.: "Металлургия", 1975, 424с.
2. E. Raub. Die Legierungen der Platin metalle mit Molybdan// *Z. Metallkunde*. 1954, Bd45, Heft 1, s.23-24.
3. E. Anderson and W.Hum-Rothery. The equilibrium diagram of the system Molybdenum-Ruthenium// *Less-Comm.Met.* 1960, v.2, p.443-450.
4. D.E.Flewit, A.Tate. Some structural and Physical properties of "as cast" molybdenum - rutenium alloys // *Less-Comm. Met.* 1972, v.27, №3, p.339-352.
5. A.Taylor, N.J.Doyle and B.J.Kogle. The constitution diagram of the system molybdenum-osmium // *Less-Comm. Met.* 1962, v.4, №5, p.436-450.
6. P.C.Jonston Superconductivity in the Pseudo-binary A-15 compaunds $Mo_3Os_{1-x}Ru_x$ and $Mo_3Ir_{1-x}Ru_x$ // *Solid State Communication*. 1972, v.1, №12, p.1751-1754.
7. M.E. Straumanis and R.P. Shodhan. Lattice Constants, Termal Expansion Coefficients and Densities of Molybdenum and Solubility of Sulphur Slenium and Tellurium in it at 1100°C // *Z. Metallkunde*. 1968, v.59, p.492-495.
8. Е.М.Савицкий, Ю.В.Ефимов, К. Рауб, Х. Кхан. *Сверхпроводимость сплавов благородных металлов*. М.: "Металлургия", 1985, 230с.
9. M. Cernohorsky. The retio method for absolute measurments of lattice parameters with cylindrical cameras // *Acta Cryst.* 1960, v.13, p.10, p.823-826.
10. В.А. Финкель. Структура сверхпроводящих соединений. М.: "Металлургия", 1983, с.9-16.