

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni-Cr-La-Si ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИШЕНЕЙ

В.А. ЗЕЛЕНИН, д-р техн. наук
ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси»,
А.Д. ГЛАДИНОВ
Белорусский национальный технический университет

Получено уравнение для расчета температур плавления высококремнистых эвтектик в системах РЗМ–Si. Показано, что сплавы системы Ni–Cr–La–Si, содержащие 30 мас. % La и до 40 мас. % Si, имеют температуру плавления (затвердевания) ниже температуры фазового перехода β -NiSi₂ → α -NiSi₂. Отсутствие фазовых превращений позволяет предотвратить растрескивание заготовок мишеней при их изготовлении методом литья.

Ключевые слова: сплавы системы РМЗ–Si, расчет температур плавления, эвтектические составы, литье мишеней, трещиностойкость.

CALCULATION OF MELTING TEMPERATURES OF ALLOYS Ni-Cr-La-Si SYSTEMS FOR TARGETS

V.A. ZELENIN, Dr. of Engineering Sciences
Physical-Technical Institute of the NAS of Belarus,
A.D. GLADINOV
Belarusian National Technical University

An equation for calculating the melting temperatures of high–silicon eutectic in REM-Si systems is obtained. It is shown that alloys of the Ni–Cr–La–Si system containing 30 wt % La and up to 40 wt. % Si, have a melting point (solidification) lower than the phase transition temperature β -NiSi₂ → α -NiSi₂. The absence of phase transformations allows to prevent cracking of target blanks during their production by casting.

Keywords: alloys of the RMZ-Si system, calculation of melting points, eutectic compositions, casting of targets, crack resistance.

Введение. Известно, что сложные композиции, состоящие из двух или более фаз, к которым относятся многокомпонентные сплавы, наиболее стабильны, если они находятся в состоянии эвтектики.

Такие структуры не подвержены химическому распаду, обладают прочной межфазной связью, имеют высокую термическую стабильность. Перевод структуры в состояние эвтектики путем соответствующего выбора компонентов и соблюдения определенного их соотношения обеспечивает также равенство химических потенциалов компонентов системы.

Основными требованиями, которые предъявляются к мишеням для магнетронного распыления, являются однородная мелкозернистая структура сплава, низкая пористость, отсутствие трещин и неметаллических включений. Используемые в настоящее время резистивные сплавы и мишени из них в качестве основных компонентов содержат силициды хрома, имеющие значительно более высокое удельное сопротивление по сравнению с силицидами большинства металлов. Наиболее широко для нанесения резистивных пленок используются сплавы системы Cr–Ni–Si [1]. Однако мишени из них, полученные методами порошковой металлургии, как правило, содержат большое количество кислорода, имеют высокую пористость и неупорядоченную структуру и вследствие этого не удовлетворяют вышеперечисленным требованиям.

Задача повышения литейных свойств силицидных сплавов может быть решена как путем использования сплавов эвтектических составов, так и путем снижения температур плавления-кристаллизации сплавов за счет их легирования более легкоплавкими компонентами, образующими эвтектики с хромом, никелем и с кремнием. Как было показано в работе [2], данным требованиям наиболее соответствуют редкоземельные металлы (РЗМ), а именно, Ce и La, особенностями которых являются сравнительно невысокие температуры плавления (795 и 920 °С соответственно) и разнообразие типов взаимодействия между ними и кремнием.

Для поиска эвтектических составов в тройных системах необходимы данные по двойным системам, анализ которых показал, что из 14-ти диаграмм систем РЗМ–Si в настоящее время построены только две, а именно, диаграммы Ce–Si и Pr–Si [3]. В работе [4] нами был рассмотрен метод расчета концентраций и температур плавления эвтектик в системе La–Si путем ее сравнения с известной диаграммой состояния системы Ce–Si и установлено, что эвтектика LaSi₂–Si плавится при температуре 1150 °С.

Целью работы является расчет концентраций и температуры плавления высококремнистых эвтектик в системах P3M-Si, Ni-Cr-Si и Ni-Cr-La-Si, а также определение перспективности использования сплавов системы Ni-Cr-La-Si для изготовления мишеней методом литья.

Расчет концентраций и температур плавления высококремнистых эвтектик в системах P3M-Si. В работе [5] предложен метод расчета температур плавления и концентраций эвтектик в различных двух и многокомпонентных системах. При этом температуру плавления эвтектики $T_{эвт}$ в двухкомпонентной системе определяют по формуле

$$T_{эвт} = K_{эт} (T_1 + T_2), \quad (1)$$

где T_1 и T_2 – температуры плавления образующих эвтектику компонентов; $K_{эт}$ – коэффициент эвтектической температуры, определяемый по формулам, полученным путем статистической обработки известных диаграмм состояния.

Для случая сочетания переходных металлов с боридами в работе [5] величину $K_{эт}$ предложено определять по следующему экспоненциальному уравнению:

$$K_{эт} = 0,497 \exp(-0,2657X), \quad (2)$$

где X – масштабный температурный параметр, определяемый по формуле

$$X = (T_1 - T_2) / (T_1 + T_2)^{0,74}. \quad (3)$$

Расчет концентрации элементов в эвтектике (в % по массе) проводят по вычисленным значениям эвтектической температуры по формулам:

$$C_{эвт}^{RSi} = [(T_2 - T_{эвт}) / (T_1 + T_2 - 2T_{эвт})] \cdot 100 \%, \quad (4)$$

$$C_{эвт}^{Si} = [(T_1 - T_{эвт}) / (T_1 + T_2 - 2T_{эвт})] \cdot 100 \%. \quad (5)$$

Однако, проверка предложенных уравнений (2) и (3) для эвтектики CeSi₂-Si показала, что расчетная эвтектическая температура составила 1304,6 °C, т.е. при действительной температуре $T_{эвт} = 1200$ °C (см. [3]) ошибка превысила 100 градусов.

По приведенным в работах [3, 4] значениям температур плавления дисилицидов и высококремнистых эвтектик RSi_2-Si (где R – РЗМ), по формуле (3) были определены величины X_R , а по уравнению (1) – значения коэффициентов эвтектической температуры $K_{эТ}$. Результаты расчетов сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Расчетные значения X_R и $K_{эТ}$ для систем RSi_2-Si

Система	$T_{эТ}, ^\circ C$	$T_{1(RSi_2)}, ^\circ C$	$C_{эТ}^{Si}, ат\%$	X_R	$K_{эТ}$
LaSi ₂ -Si	1150*	1520	85	0,288	0,392
CeSi ₂ -Si	1200	1620	87	0,546	0,3955
PrSi _{1,8} -Si	1212	1712	83	0,773	0,388
HoSi ₂ -Si	1185	1270**	73 (31,5 мас.%)	0,418	0,440
LuSi ₂ -Si	1170	1286**	77/35	0,433	0,433
TbSi ₂ -Si	1170	1284**	75/34,6	0,434	0,434

* – данные работы [4];
 ** – температура T_1 рассчитана по уравнению (5) по данным, приведенным в [3]

График зависимости $K_{эТ}$ от температурного параметра X_R для расчета эвтектик RSi_2-Si приведен на рисунке 1.

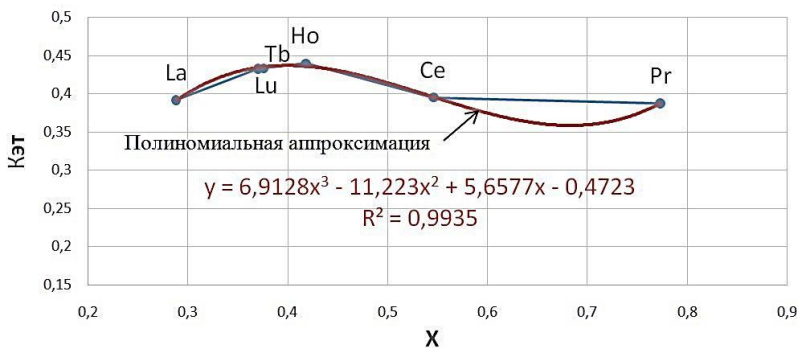


Рисунок 1 – Зависимость $K_{эТ} = f(X)$ для эвтектик RSi_2-Si

Компьютерная аппроксимация полученной зависимости позволила получить уравнение для расчета $K_{эТ}$ с достоверностью $R^2 = 0,9935$:

$$K_{эТ} = 6,9128 X^3 - 11,223 X^2 + 5,6577 X - 0,4723. \quad (6)$$

Расчет по уравнениям (1) и (6) эвтектики CeSi₂-Si показал, что при $K_{эТ} = 0,3962$, $T_{эвт} = 1202$ °C, т.е. абсолютная ошибка составила 2 градуса.

Для системы LaSi₂-Si при определенном по уравнению (6) значении $K_{эТ} = 0,3913$, $T_{эвт} = 1148,1$ °C, что соответствует полученному нами в работе [1] значению 1150 °C.

Принимая, что $T_{эвт}$ в системе LaSi₂-Si равна 1150 °C, определяем концентрации компонентов в ней по формулам (4) и (5):

$$C_{эвт}^{LaSi_2} = [(T_2 - T_{эвт}) / (T_1 + T_2 - 2T_{эвт})] \cdot 100 \% = \\ = [(1414 - 1150) / (2934 - 2300)] \times 100 = 41,6 \text{ мас. \% LaSi}_2;$$

$$C_{эвт}^{Si} = [(1520 - 1150) / (2934 - 2300)] \times 100 = 58,4 \% \text{ Si}.$$

В 41,6 мас. % LaSi₂ содержится 29,65 мас. % La и 11,95 мас. % Si. Всего содержание кремния в эвтектике составляет 70,35 мас. %.

Расчет температуры плавления высококремнистой эвтектики в системе Ni-Cr-Si. В соответствии с работой [5] при поэтапном определении температур плавления эвтектик в многокомпонентных системах сначала проводят расчет эвтектических температур компонентов, разбитых по парам в порядке убывания температур их плавления. На следующем этапе расчет эвтектической температуры между двойными эвтектиками или с включением в расчет оставшихся непарных компонентов проводят с уточненными значениями коэффициента $K_{эТ}$.

Температуры плавления и химический состав резистивных сплавов системы Ni-Cr-Si марок PC3710, PC4206 и PC5406H приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Температуры плавления (кристаллизации) и химический состав резистивных сплавов системы Ni-Cr-Si

Марка сплава	Температура плавления, ± 15 °C	Содержание компонентов, мас.% / ат. %		
		Ni	Cr	Si
PC3710	1250	10,0/8,4	37,0/35,2	53,0/56,4
PC4206	1450	6,0/4,3	42,0/26,5	52,0/69,2
PC5406H	1400	6,0/4,7	54,0/37,2	40,0/58,1

Предварительное заключение о литейных свойствах сплавов можно сделать на основании их условного расположения на диаграмме состояния системы Ni–Si (рисунок 2).

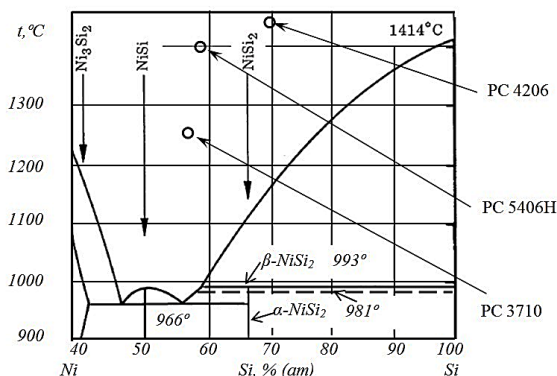


Рисунок 2 – Условное расположение сплавов PC на диаграмме состояний системы Ni – Si (по концентрации Si и температуре плавления)

Поскольку в сплавах серии PC отношение атомов Si/Ni $\gg 2$, то, как следует из рисунка 2, при охлаждении их расплавов до температуры 993 °C кристаллизуется высокотемпературная модификация β -NiSi₂, которая при 981 °C превращается в низкотемпературную β -NiSi₂ \rightarrow α -NiSi₂, что повышает уровень остаточных напряжений в отливках и приводит к их растрескиванию. В связи с этим, для изготовления мишеней из сплавов, содержащих NiSi₂, температуры их плавления должны быть не выше 980 °C.

Расчет температур плавления тройных эвтектик в системе Ni–Cr–Si сводим, в соответствии с [5], к расчету двойной системы Ni–(CrSi₂-Si)_{эвт} с температурами плавления $T_1 = 1455$ °C и $T_2 = 1305$ °C.

Используя для расчета системы Ni–(CrSi₂-Si)_{эвт} формулы (1)–(5), предложенные для боридов, получаем

$$X = ((1455 - 1305) / (1455 + 1305))^{0,74} = 150 / 351,8 = 0,4264.$$

$$K_{эвт} = 0,497 \exp(-0,2657 \times 0,4264) = 0,4438.$$

$$T_{эвт} = 0,4438 \times (1455 + 1305) = 1225 \text{ °C}.$$

Как было показано выше, для снижения $T_{пл}$ резистивных сплавов целесообразно введение в них РЗМ. Так, в системе Ni–La образуется семь бинарных соединений и четыре эвтектики с температурами плавления от 517 до 1270 °С (рисунок 3) [3].

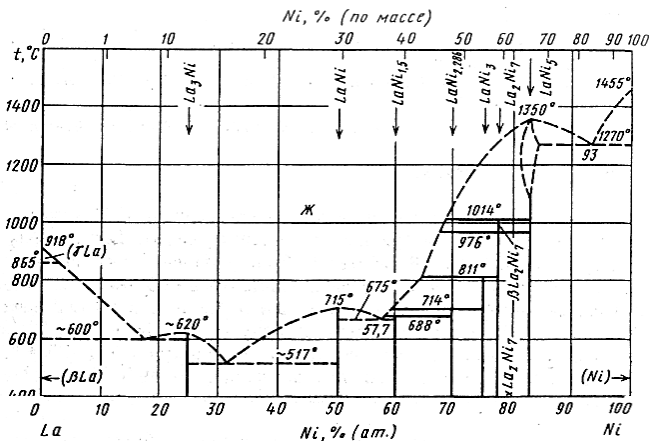


Рисунок 3 – Диаграмма состояний системы La–Ni

Расчет температур плавления и координат тройных эвтектик в системе Ni–Cr–La–Si. Для расчета температур плавления четверных эвтектик в системе Ni–Cr–La–Si рассматриваем ее как состоящую из двойных систем Cr–Si и Ni–La. Из четырех имеющих в системе Ni–La эвтектик внимания заслуживают три: La_3Ni – LaNi с содержанием 32 ат. % Ni и $T_{пл} = 517$ °С, LaNi – $\text{LaNi}_{1,5}$ с 57,7 ат. % Ni и $T_{пл} = 675$ °С и LaNi_5 – Ni с 93 % Ni и $T_{пл} = 1270$ °С.

Следовательно, расчет четверных эвтектик сводится к рассмотрению двойных систем: $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{эвт}$ – $(\text{LaNi}_5\text{-Ni})_{эвт}$, $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{эвт}$ – $(\text{LaNi-LaNi}_{1,5})_{эвт}$ и $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{эвт}$ – $(\text{La}_3\text{Ni-LaNi})_{эвт}$.

Для системы $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{эвт}$ – $(\text{LaNi}_5\text{-Ni})_{эвт}$:

$$X_1 = (1305 - 1270) / (1305 + 1270)^{0,74} = 35/334,2 = 0,1047.$$

$$K_{эвт1} = 0,497 \exp(-0,2657 \times 0,1047) = 0,497 / 1,0282 = 0,483.$$

$$T_{эвт1} = K_{эвт}(T_1 + T_2) = 0,483 \times (1305 + 1270) = 1244 \text{ °С}.$$

Для системы $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{эвт}}\text{-}(\text{LaNi}\text{-}\text{LaNi}_{1,5})_{\text{эвт}}$:

$$X_2 = (1305 - 675) / (1305 + 675)^{0,74} = 630/275,13 = 2,29.$$

$$K_{\text{эт}2} = 0,497 \exp(-0,2657 \times 2,29) = 0,497 / 1,8375 = 0,2705.$$

$$T_{\text{эвт}2} = K_{\text{эт}}(T_1 + T_2) = 0,2705 \times (1305 + 675) = 536 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Для системы $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{эвт}}\text{-}(\text{La}_3\text{Ni}\text{-}\text{LaNi})_{\text{эвт}}$:

$$X_3 = (1305 - 517) / (1305 + 517)^{0,74} = 788/258,7 = 3,046.$$

$$K_{\text{эт}3} = 0,497 \exp(-0,2657 \times 3,046) = 0,497 / 1,8375 = 0,2213.$$

$$T_{\text{эвт}3} = K_{\text{эт}}(T_1 + T_2) = 0,2213 \times (1305 + 517) = 403,2 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Поскольку $T_{\text{эвт}1} = 1244 \text{ }^\circ\text{C} > T_{\text{max}} = 980 \text{ }^\circ\text{C}$, то вариант 1 не рассматриваем.

Для варианта 2, принимая $T_{\text{эвт}2} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$, получаем:

$$C_{\text{эвт}2}^1 = (675 - 540) / (1305 + 675 - 1080) \times 100 = 15,0 \text{ мас. } \%$$

Концентрация $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{эвт}}$ в четверной эвтектике составляет 15 мас. %. В 15 мас. % $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{эвт}}$ состава 29 мас. % Cr и 71 мас. % Si содержится 4,4 мас. % Cr и 10,1 мас. % Si. В 85 мас. % $(\text{LaNi}\text{-}\text{LaNi}_{1,5})_{\text{эвт}}$ состава 36,5 мас. % Ni и 63,5 мас. % La содержится 31,0 мас. % Ni и 54,0 мас. % La.

Принимая $T_{\text{эвт}3} = 405 \text{ }^\circ\text{C}$, получаем

$$C_{\text{эвт}3}^1 = (517 - 405) / (1305 + 517 - 810) \times 100 = 11,1 \text{ мас. } \%$$

Концентрация $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{эвт}}$ в четверной эвтектике составляет 11,1 мас. %. В 11,1 мас. % $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{эвт}}$ состава 29 % Cr и 71 % Si содержится 3,3 мас. % Cr и 7,8 мас. % Si. В 88,9 мас. % $(\text{LaNi}\text{-}\text{LaNi}_{1,5})_{\text{эвт}}$ состава 36,5 % Ni и 63,5 % La содержится 32,5 мас. % Ni и 56,4 мас. % La.

Поскольку допустимая температура плавления/кристаллизации сплавов составляет $980 \text{ }^\circ\text{C}$, то из рассмотрения сечения диаграммы состояний четверной системы, проходящего через четверную и две двойных эвтектики $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{эвт}}$ и $(\text{LaNi}\text{-}\text{LaNi}_{1,5})_{\text{эвт}}$ (рисунок 4), сле-

дует, что содержание эвтектики $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{ЭВТ}}$ в четверных сплавах может быть увеличено в 4,2 раза, т.е. до ~ 60 % по массе при соответствующем снижении содержания эвтектики $(\text{LaNi-LaNi}_{1,5})_{\text{ЭВТ}}$ до 40 мас. %. Содержание элементов в сплаве при этом составит, в мас. %: Cr – 18, Si – 42, Ni – 14,6 и La – 25,4.

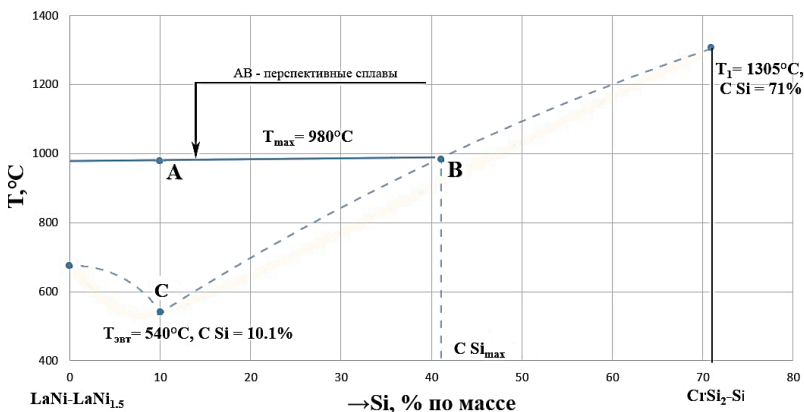


Рисунок 4 – Сечение диаграммы состояний системы Ni–Cr–La–Si, проходящее через эвтектики: четверную, $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{ЭВТ}}$ и $(\text{LaNi-LaNi}_{1,5})_{\text{ЭВТ}}$

Закключение. Получено уравнение для расчета температур плавления высококремнистых эвтектик в системах РЗМ–Si. Установлено, что температура плавления высококремнистой эвтектики в системе $\text{LaSi}_2\text{-Si}$, рассчитанная методом Круковича по предложенному уравнению, равна 1150 °С. Состав эвтектики: 29,65 мас. % (7,9 ат.%) La и 70,35 мас. % (92,1 ат. %) Si.

Установлено, что введение в сплавы системы Ni–Cr–Si 25–50 мас. % La позволяет снизить температуру их плавления с 1250–1450 °С до 980–540 °С. Показано, что в интервале АВ (рисунок 4) сплавы системы Ni–Cr–La–Si, содержащие от 10 до 40 мас. % Si, имеют температуру плавления (затвердевания) ниже температуры фазового перехода высокотемпературной модификации дисилицида никеля ($\beta\text{-NiSi}_2$) в низкотемпературную ($\alpha\text{-NiSi}_2$). Отсутствие фазовых превращений позволит предотвратить растрескивание заготовок мишеней при их изготовлении методом литья.

Список литературы

1. Волочко, А.Т. Сплавы системы Cr-Ni-Si для получения резистивных элементов интегральных микросхем методом магнетронного распыления / А.Т. Волочко, В.А. Зеленин, Н.Ю. Мельник // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. Фіз.-тэхн. навук. – 2020. – Т. 65. – № 1. – С. 35–42.

2. Бодяк, О.И. Тройные системы, содержащие редкоземельные элементы / О.И. Бодяк, Е.И. Гладышевский. – Львов: Изд-во при Львовском университете «Вища школа», 1985. – 328 с.

3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.; Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.

4. Гладинов, А.Д. Расчет концентраций и температур плавления эвтектик в системе La-Si / А.Д. Гладинов; В.А. Зеленин // Новые материалы и технологии их обработки: сб. науч. работ XIX Республиканской студенческой науч.-техн. конф., Минск, 24–25 апреля 2018 г. – Минск: БНТУ. – 2018. – С. 41–44.

5. Крукович, М.Г. Расчет эвтектических концентраций и температуры в двух- и многокомпонентных системах / М.Г. Крукович // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2005. – № 10. – С. 9–17.

References

1. Volochko, A.T. *Splavy sistemy Cr-Ni-Si dlya polucheniya rezistivnyh elementov integral'nyh mikroskhem metodom magnetronnogo raspyleniya* [Cr-Ni-Si system alloys for obtaining resistive elements of integrated circuits by magnetron sputtering] / A.T. Volochko, V.A. Zelenin, N.YU. Mel'nik // Ves. Nac. akad. Nauk Belarusi. Ser. Fiz.-tekhn. Navuk = News from the National Academy of Sciences of Belarus. Ser. physical and technical sciences. – 2020. – Vol. 65, No 1. – P. 35–42.

2. Bodyak, O.I. *Trojnye sistemy, sodержashchie redkozemel'nye element* [Ternary systems containing rare earth elements] / O.I. Bodyak, E.I. Gladyshevskij. – L'vov: Izd-vo pri L'vovskom universitete «Vishcha shkola» Publ., 1985. – 328 p.

3. Diagrammy sostoyaniya dvoynyh metallicheskih system: Spravochnik V 3 t.: [State diagrams of binary metal systems: Directory in 3 volumes]: Pod obshch. red. N.P. Lyakisheva. – Moscow: Mashinostroenie Publ., 1996. – 992 p.

4. Gladinov, A.D. *Raschet koncentracij i temperatur plavleniya evtektik v sisteme La–Si* [Calculation of concentrations and melting temperatures of eutectics in the La–Si system] / A.D. Gladinov; V.A. Zelenin // *Novye materialy i tekhnologii ih obrabotki: sb. nauch. rabot XIX Respublikanskoj studencheskoj nauch.-tekhn. konf., Minsk, 24–25 aprelya 2018 g.* = *New materials and technologies for their processing: collection of scientific works of the XIX Republican student scientific and technical conference., Minsk, April 24–25, 2018.* – Minsk: BNTU Publ. – 2018. – P. 41–44.

5. Krukovich, M.G. *Raschet evtekticheskikh koncentracij i temperatury v dvuh- i mnogokomponentnyh sistemah* [Calculation of eutectic concentrations and temperatures in two- and multicomponent systems] / M.G. Krukovich // *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* = *Metallurgy and heat treatment of metals.* – 2005. – No. 10. – P. 9–17.

Поступила 28.08.2020

Received 28.08.2020