

Расчет температур плавления высококремнистых сплавов систем Ni-Cr-Si и Ni-Cr-La-Si

Зеленин В.А., Гладинов А.Д.

Белорусский национальный технический университет

Аннотация:

В работе приведены методики расчета температур плавления высококремнистых сплавов систем Ni-Cr-Si и Ni-Cr-La-Si.

Текст доклада:

Температуры плавления и химический состав резистивных сплавов системы Ni-Cr-Si марок РС3710, РС4206 и РС5406Н приведены в таблице 1. Предварительное заключение о их литейных свойствах можно сделать на основании их условного расположения на диаграмме состояния системы Ni – Si (рисунок 1).

Таблица 1 – Температуры плавления (кристаллизации) и химический состав резистивных сплавов системы Ni–Cr–Si

Марка сплава	Температура плавления, $\pm 15^\circ\text{C}$	Содержание компонентов, мас.% / ат. %		
		Ni	Cr	Si
РС 3710	1250	10,0 / 8,4	37,0 / 35,2	53,0 / 56,4
РС 4206	1450	6,0 / 4,3	42,0 / 26,5	52,0 / 69,2
РС 5406 Н	1400	6,0 / 4,7	54,0 / 37,2	40,0 / 58,1

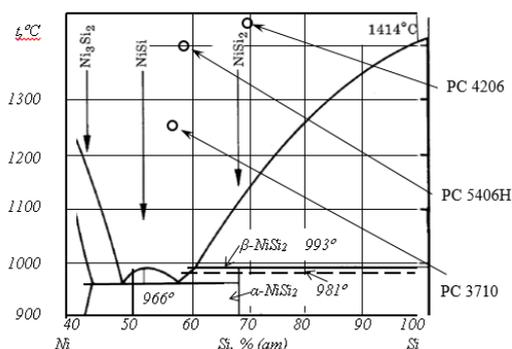


Рисунок 1 – Условное расположение сплавов РС на диаграмме состояний системы Ni – Si (по концентрации Si и температуре плавления)

Поскольку в сплавах серии РС отношение атомов Si/Ni >> 2, то, как следует из рисунка 1, при охлаждении их расплавов до температуры 993 °С кристаллизуется высокотемпературная модификация β -NiSi₂, которая при 981 °С превращается в низкотемпературную β NiSi₂ → α NiSi₂, что повышает уровень остаточных напряжений в отливках и приводит к их растрескиванию. В связи с этим, для изготовления мишеней из сплавов с дисилицидами никеля температуры их плавления должны быть не выше 980 °С.

В работе [1] 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 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:

$$C_1 = [(T_2 - T_{эвт}) / (T_1 + T_2 - 2T_{эвт})] \times 100 \%, \quad (4)$$

$$C_2 = [(T_1 - T_{эвт}) / (T_1 + T_2 - 2T_{эвт})] \times 100 \%. \quad (5)$$

Расчет температур плавления тройных эвтектик в системе Ni–Cr–Si сводим, в соответствии с [1], к расчету двойной системы Ni–(CrSi₂–Si)_{эвт} с температурами плавления $T_1 = 1455$ °С и $T_2 = 1305$ °С.

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

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

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

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

Температура плавления $T_{пл}$ высококремнистой эвтектики в системе Ni–Cr–Si выше 980 °С. Для снижения $T_{пл}$ и повышения трещиностойкости мишеней из резистивных сплавов целесообразно введение в них РЗМ, особенностью которых является разнообразие типов взаимодействия между ними и кремнием [2]. Так, в системе Ni–La образуется семь бинарных соединений и четыре эвтектики с температурами плавления от 517 до 1270 °С, рисунок 2 [3].

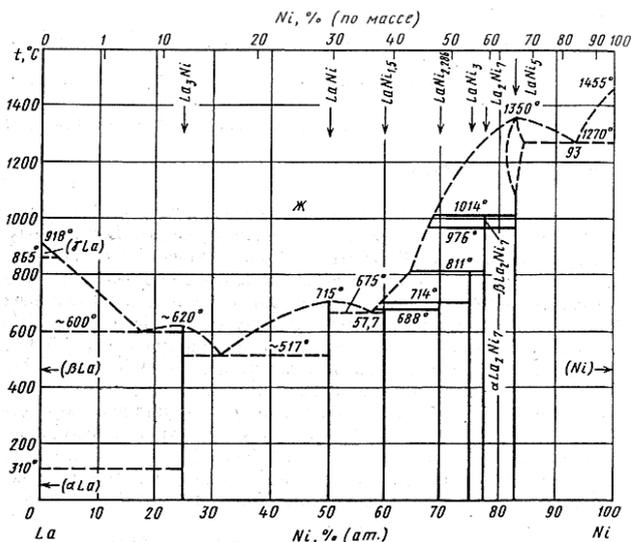


Рисунок 2 – Диаграмма состояний системы La – Ni

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 имеющихся 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 $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{ЭВТ}}\text{-}(\text{LaNi-LaNi}_{1,5})_{\text{ЭВТ}}$.

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

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

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

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

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

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

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

Определяем концентрации элементов в четверной эвтектике по формуле (4).

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

$$C_{\text{ЭВТ}2}^1 = (675 - 540) / (1305 + 675 - 1080) \times 100 = (135 / 900) \times 100 = 15,0 \text{ мас. \%}.$$

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. % $(\text{LaNi-LaNi}_{1,5})_{\text{ЭВТ}}$ 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

$$C_{\text{ЭВТ}3}^1 = (517 - 405) / (1305 + 517 - 810) \times 100 = (112 / 1012) \times 100 = 11,1 \text{ мас. \%}.$$

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 мас. % Cr и 71 мас. % Si содержится 3,3 мас. % Cr и 7,8 мас. % Si. В 88,9 мас. % $(\text{LaNi-LaNi}_{1,5})_{\text{ЭВТ}}$ состава 36,5 мас. % Ni и 63,5 мас. % 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 $(\text{LaNi-LaNi}_{1,5})_{\text{ЭВТ}}$ (рисунок 3), получено уравнение для определения максимальной концентрации Si в сплаве.

$$C_{\text{max}}^{\text{Si}} = C_{\text{ЭВТ}}^{\text{Si}} + \left[\frac{(C_1^{\text{Si}} - C_{\text{ЭВТ}}^{\text{Si}})(T_{\text{max}} - T_{\text{ЭВТ}})}{(T_1 - T_{\text{ЭВТ}})} \right]. \quad (6)$$

Второе слагаемое в уравнении (6) соответствует длине отрезка DE , которая вследствие подобия треугольников ABC и CDE равна

$$DE = AB \times CD / AC,$$

где $AB = C_{1Si} - C_{эвтSi}$, $CD = T_{max} - T_{эвт}$ и $AC = T_1 - T_{эвт}$.

$$C_{max}^{Si} = 10,1 + (71 - 10,1) \times (980 - 540) / (1305 - 540) = 45,1 \text{ (мас. \% Si)}.$$

Следовательно, содержание эвтектики $(CrSi_2-Si)_{эвт}$ в четверных сплавах может быть увеличено в 4,5 раза, т.е. до 65 % по массе при соответствующем снижении содержания эвтектики $(LaNi-LaNi_{1,5})_{эвт}$ до 35 %. Содержание элементов в сплаве при этом составит, в мас. %: Cr – 20, Si – 45, Ni – 13 и La – 22.

Таким образом, установлено, что введение в сплавы системы Ni–Cr–Si 22-54 мас. % La позволяет снизить температуру их плавления с 1250-1450 °С до 980-540 °С, что свидетельствует о перспективности использования сплавов системы Ni–Cr–La–Si для изготовления мишеней методом литья.

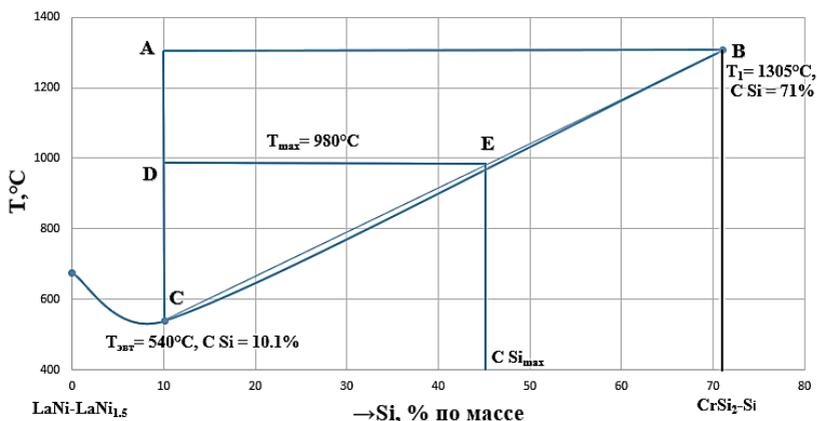


Рисунок 3 – Сечение диаграммы состояний системы Ni–Cr–La–Si, проходящего через четверную и двойные эвтектики $(CrSi_2-Si)_{эвт}$ и $(LaNi-LaNi_{1,5})_{эвт}$

Литература

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