

6  
А-52

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

---

На правах рукописи

МАСЛОВ Владимир Петрович

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ  
ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА  
ЙОДИДНОГО ХРОМА

(05.326 — Metallургия металлов высокой чистоты  
и прецизионных сплавов)

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

МОСКВА — 1973



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР

---

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

---

На правах рукописи

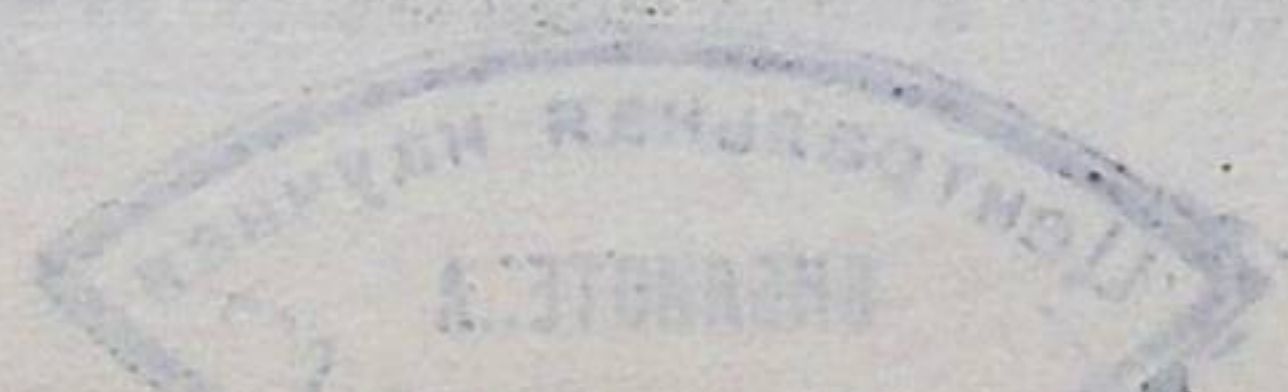
МАСЛОВ Владимир Петрович

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС  
ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ЙОДИДНОГО ХРОМА

(05.326 – Metallургия металлов высокой чистоты и  
прецизионных сплавов)

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

МОСКВА – 1973





4-52  
Работа выполнена в Московском ордена Трудового Красного Знамени инженерно-физическом институте.

Научные руководители: Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор технических наук, профессор ЕВСТУХИН А.И.; кандидат технических наук, доцент АБАНИН Д.Д.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, ст.н.с. БАБАД-ЗАХРЯПИН А.А.,  
кандидат технических наук, ст.н.с. КАРСАНОВ Г.В.

Ведущее предприятие - Всесоюзный институт авиационных материалов.

Автореферат разослан "18" сентября 1973 г.

Защита диссертации состоится "22" октября 1973 г. в 16<sup>30</sup> час. на заседании совета Московского ордена

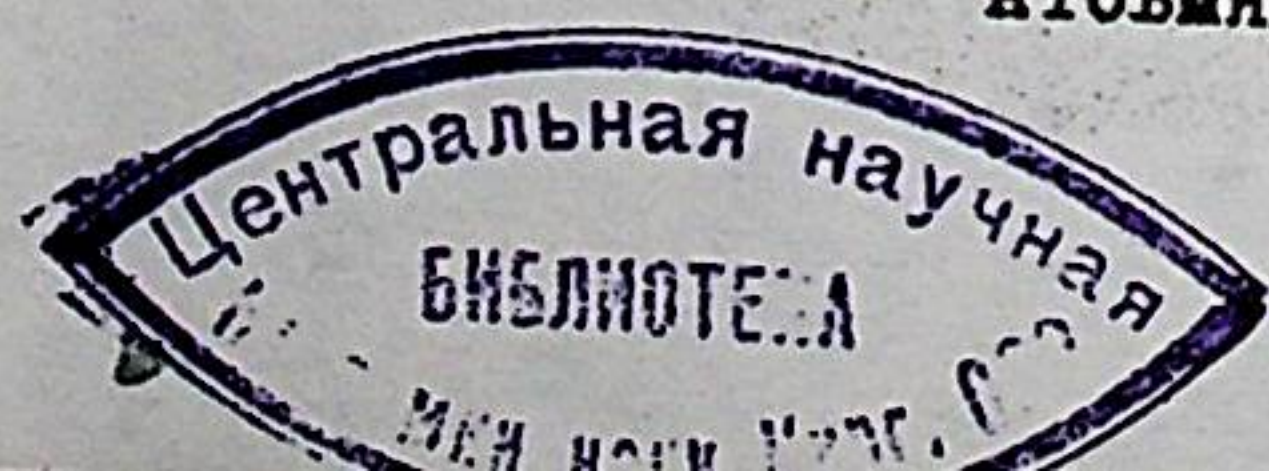
Трудового Красного Знамени инженерно-физического института по адресу: 115409, Москва М-409, Каширское шоссе, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь совета

МИФИ

Атовмян И.О.



Хром и сплавы на его основе являются перспективными конструкционными материалами, способными работать в агрессивных средах при температурах более высоких, чем это достигнуто на никелевых и кобальтовых сплавах. Однако, как чистый хром, так и разработанные современные сплавы на его основе, весьма склонны к хрупкому разрушению при комнатных и более низких температурах, что препятствует широкому применению изделий из них в новой технике.

На основании широко проводимых исследований, выполненных в последнее десятилетие, были намечены следующие пути борьбы с хладноломкостью хрома и других металлов VI A группы:

1. очистка от примесей внедрения;
2. создание специальных структурных состояний;
3. легирование.

Результаты исследований показали, что хрупкость молибдена и вольфрама - аналогов хрома, является свойством металлов технической чистоты. В состоянии высокой чистоты монокристаллы этих металлов остаются пластичными при температурах жидкого азота и гелия. Однако, столь же пластичные монокристаллы хрома до настоящего времени еще не получены.

Большой практический и научный интерес представляет изучение механизма улучшения низкотемпературной пластичности, обнаруженное при легировании йодидного хрома небольшими (0,1+0,5 вес.%) добавками ванадия, тантала, алюминия и др. элементов с атомным диаметром большим, чем у хрома на 2+10%.

В задачу нашей работы входило изучение процесса йодидного рафинирования хрома и его сплавов и исследование свойств полученного металла. Особое внимание было уделено разработке способа получения монокристаллов и исследованию их свойств.

Легирование хрома проводилось непосредственно в йодидном



процессе путем совместного осаждения хрома и легирующих добавок. Это позволило провести исследования как на высокочистых монокристаллах хрома и монокристаллах сплавов, не загрязненных переплавкой, так и на переплавленном материале. Для контроля содержания в йодидном хrome примесей и легирующих добавок кроме химического и спектрального анализов применяли метод радиоактивных индикаторов и изучали некоторые физические свойства, в том числе отношение электросопротивлений при комнатной и гелиевой температурах. Из механических свойств наибольшее внимание уделялось изучению микротвердости, температурной зависимости угла изгиба и предела пропорциональности.

В первой главе диссертации дан обзор литературы по изучению явления хладноломкости хрома и влиянию примесей, структуры и легирования на температуру перехода в хрупкое состояние. Показана необходимость проведения исследований на материале чистом по примесям внедрения и обоснован выбор метода термической диссоциации йодидов как наиболее универсального способа, который позволяет: получать высокочистый по примесям внедрения хром и, кроме того, предполагает возможность получения высокочистых сплавов хрома и выращивания монокристаллов. Процесс йодидного рафинирования хрома изучался ранее, при этом были определены термодинамические свойства его йодидов и изучено влияние температурного режима на скорость осаждения металла. Однако, до последнего времени не были изучены условия, влияющие на чистоту йодидного хрома.

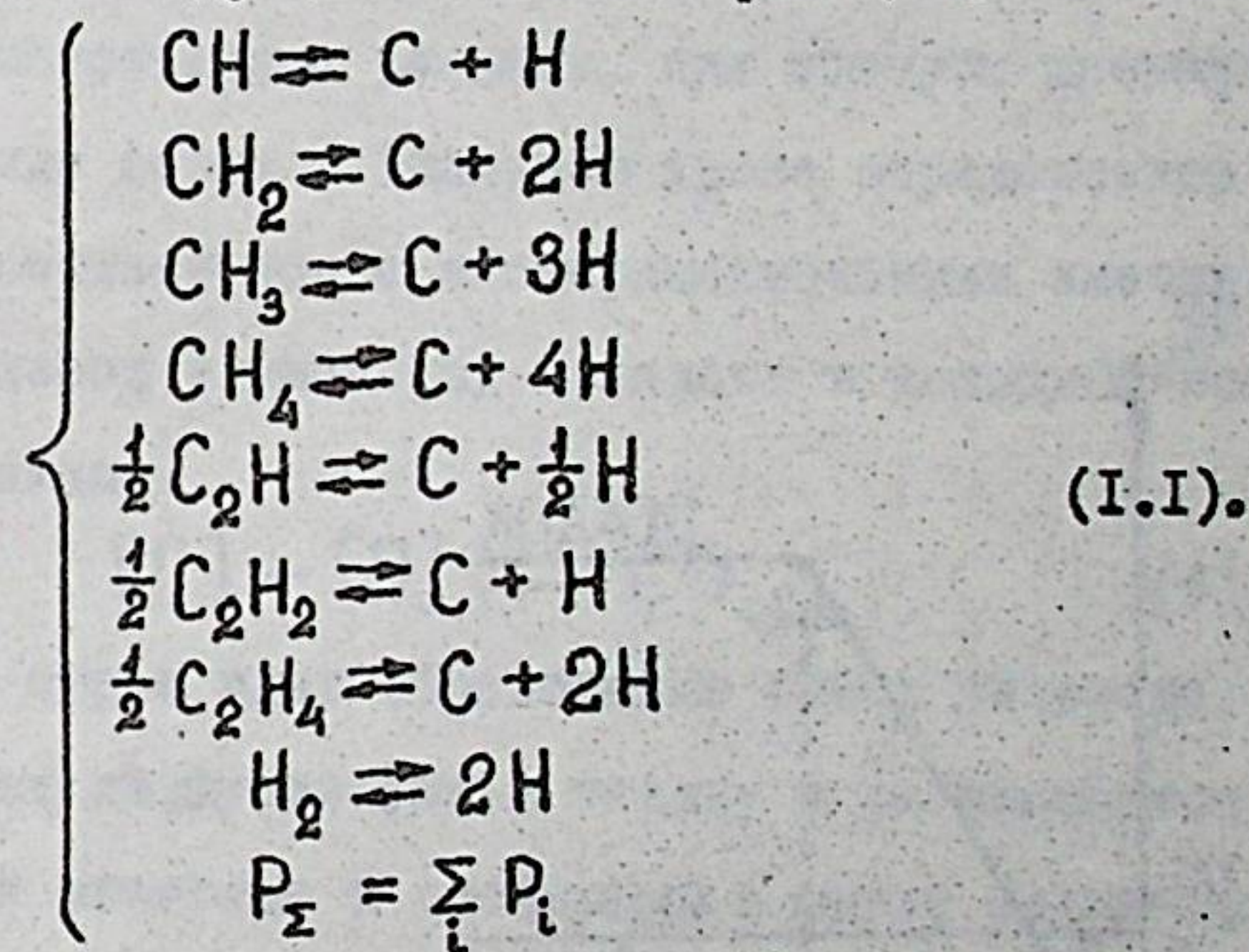
На основании изложенного в этой главе материала были поставлены следующие задачи:

1. изучение процесса йодидного рафинирования хрома и его сплавов, с целью выяснения условий, влияющих на перенос примесей и легирующих добавок;

2. разработка способа получения высокочистых и совершенных монокристаллов хрома;

3. исследование свойств монокристаллического и поликристаллического йодидного хрома.

Во II главе на основании термодинамических расчетов проводится оценка переноса элементов внедрения и замещения в процессе йодидного рафинирования хрома. Одной из возможностей переноса углерода из исходного сырья в осажденный йодидный хром является образование при температуре сырья углеводородов и их диссоциация на осадке. Для оценки этой возможности нами был проведен расчет равновесного состава газовой фазы в системе C-H при  $P_{\Sigma} \leq 10^{-5}$  мм.рт.ст. и  $t \geq 500^{\circ}\text{C}$ . Расчет проводили на ЭВМ по методике, предложенной В.В.Нечаевым. Во внимание принимали следующие возможные реакции:



Проведенный расчет показал, что в газовой фазе при условиях проведения йодидного рафинирования хрома преобладает водород.

Исходя из результатов расчетов и учитывая, что карбиды, окислы, нитриды и др. соединения хрома с примесями внедрения не взаимодействуют с йодом, нами был предложен /I/ следующий возможный механизм, определяющий эффективность йодидного ра-



финирования хрома. Вероятнее всего, что примеси внедрения поступают в газовую фазу в результате диссоциации нитрида хрома, а также взаимодействия окисла и карбида хрома на исходном сырье при температурах 700–800°C. Давление диссоциации нитрида хрома увеличивается с повышением температуры. Поэтому, если бы нитрид образовался на осадке (температура которого 1000–1300°C), то вследствие более высокого давления диссоциации азот переходил бы из осадка в сырье до тех пор, пока в системе не установится равновесное давление, определяемое диссоциацией нитрида на сырье. При давлении азота в аппарате  $P'_{N_2}$  (рис. I), определяемом диссоциацией нитрида хрома на сырье, содержание его в осадке не должно превосходить  $[N]'$  и существенно меньше предела растворимости азота в осадке  $[N]_{п.р.}$

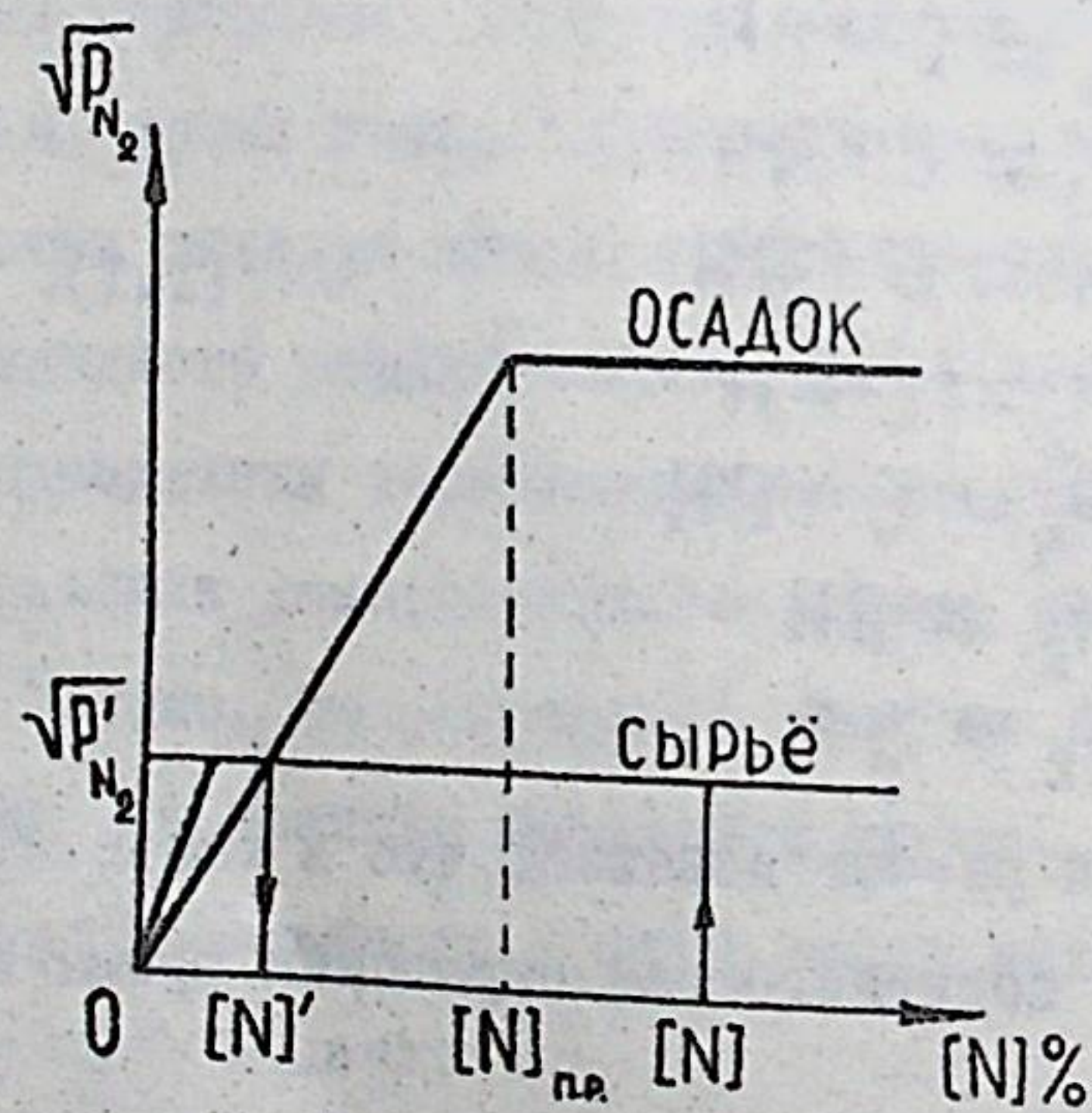


Рис. I. Зависимость давления азота от содержания его в сырье и осадке /схема/.

Согласно нашей модели (рис. I) коэффициент переноса  $K$ , равный отношению содержания примеси в осадке к ее содержанию в сырье, равен

$$K = \frac{[N]_{п.р.}}{[N]} \cdot \left( \frac{P'_{N_2}}{P_{N_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2),$$

где  $[N]_{п.р.}$  — предел растворимости азота в хrome при температуре осадка;

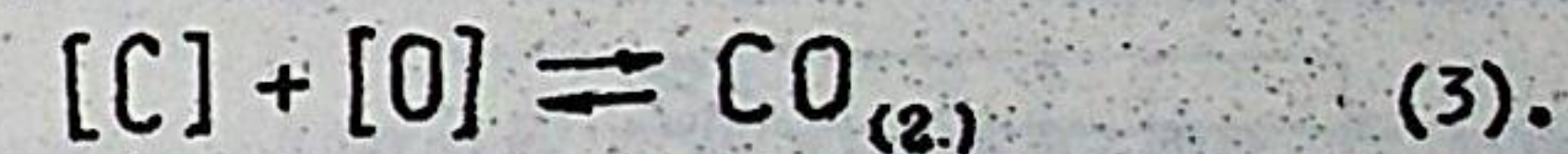
$[N]$  — содержание азота в сырье;

$P'_{N_2}$  — давление азота над нитридом при температуре сырья;

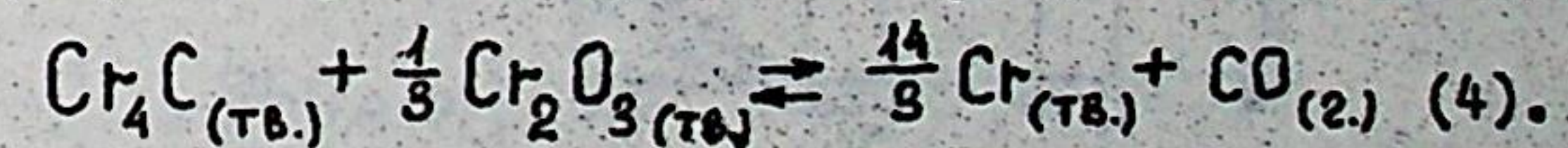
$P_{N_2}$  — давление азота над нитридом хрома при температуре осадка.

Из выражения (2) видно, что эффективность йодидного рафинирования хрома определяется термической устойчивостью нитридов, температурной зависимостью растворимости азота в хrome и температурным режимом, при котором проводится процесс. Содержание азота в йодидном хrome определенное из расчетов хорошо согласуется с экспериментальными значениями.

Углерод и кислород попадают в йодидный осадок в результате реакции



На сырье идет образование окиси углерода, молекулы которой затем диффундируют к осадку и растворяются в нем. При содержании углерода и кислорода в сырье больше предела растворимости (что практически всегда имеет место) окись углерода образуется при взаимодействии карбидов и окислов по реакции



Так как с повышением температуры давление окиси углерода возрастает, а температурная зависимость растворимости кислорода и углерода имеет такой же вид как и для азота, то механизм



рафинирования по углероду и кислороду также принципиально описывается рассмотренной для азота схемой. Согласно проведенным нами расчетам и учитывая известную в литературе зависимость скорости осаждения хрома от температуры сырья и осадка, был предложен оптимальный режим рафинирования: температура сырья 700–750°C, температура осадка 1100–1200°C. Наиболее простая оценка /2/ возможности осаждения сплавов заключается в сравнении температурной устойчивости йодидов легирующего элемента и йодидов хрома. При температурах осаждения хрома (1100–1300°C), при которых степень диссоциации йодидов хрома практически равна единице, йодиды легирующих добавок V, Ti и Y имеют различную устойчивость (рис.2). Как видно из рисунка легче всего

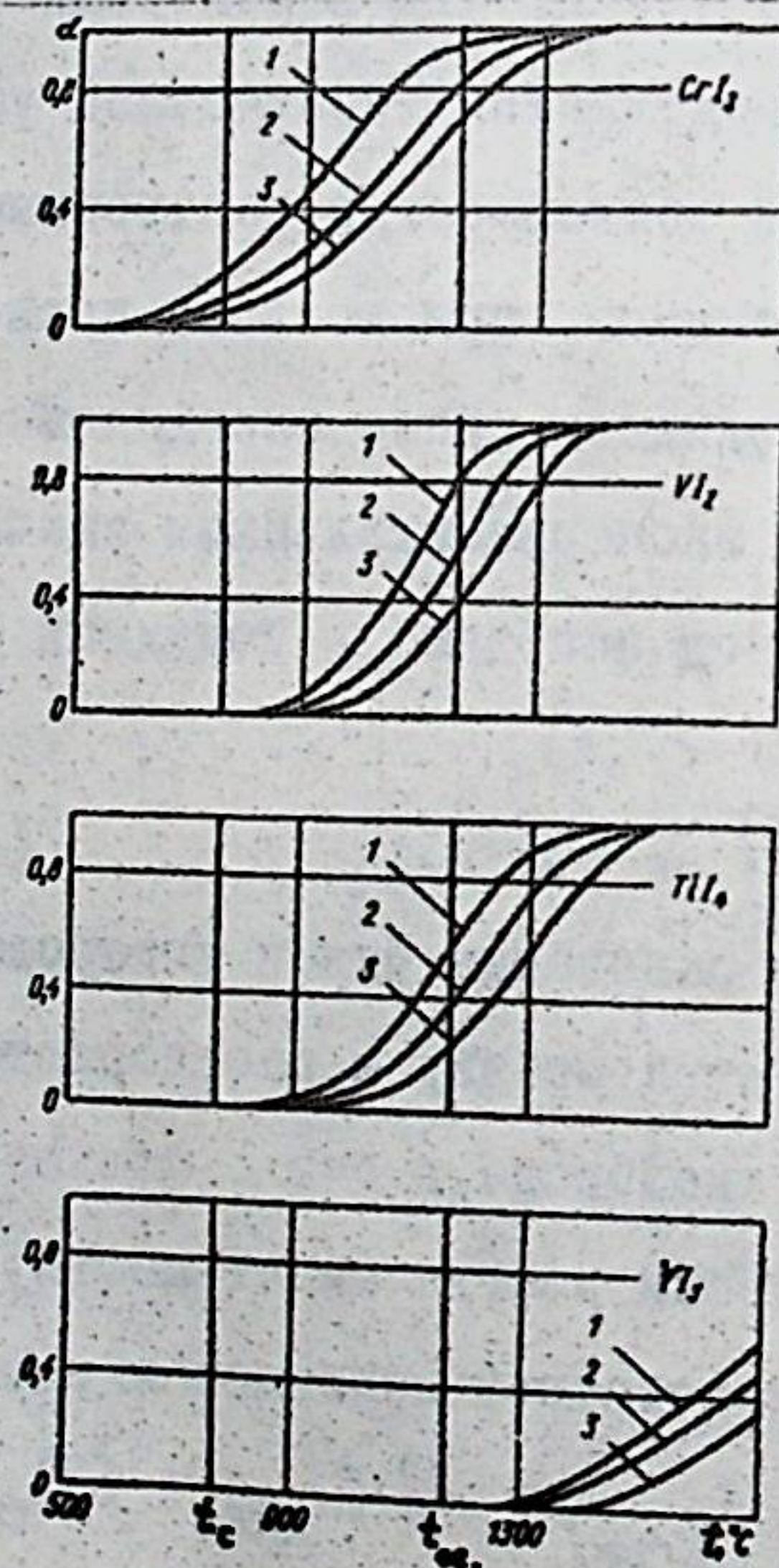
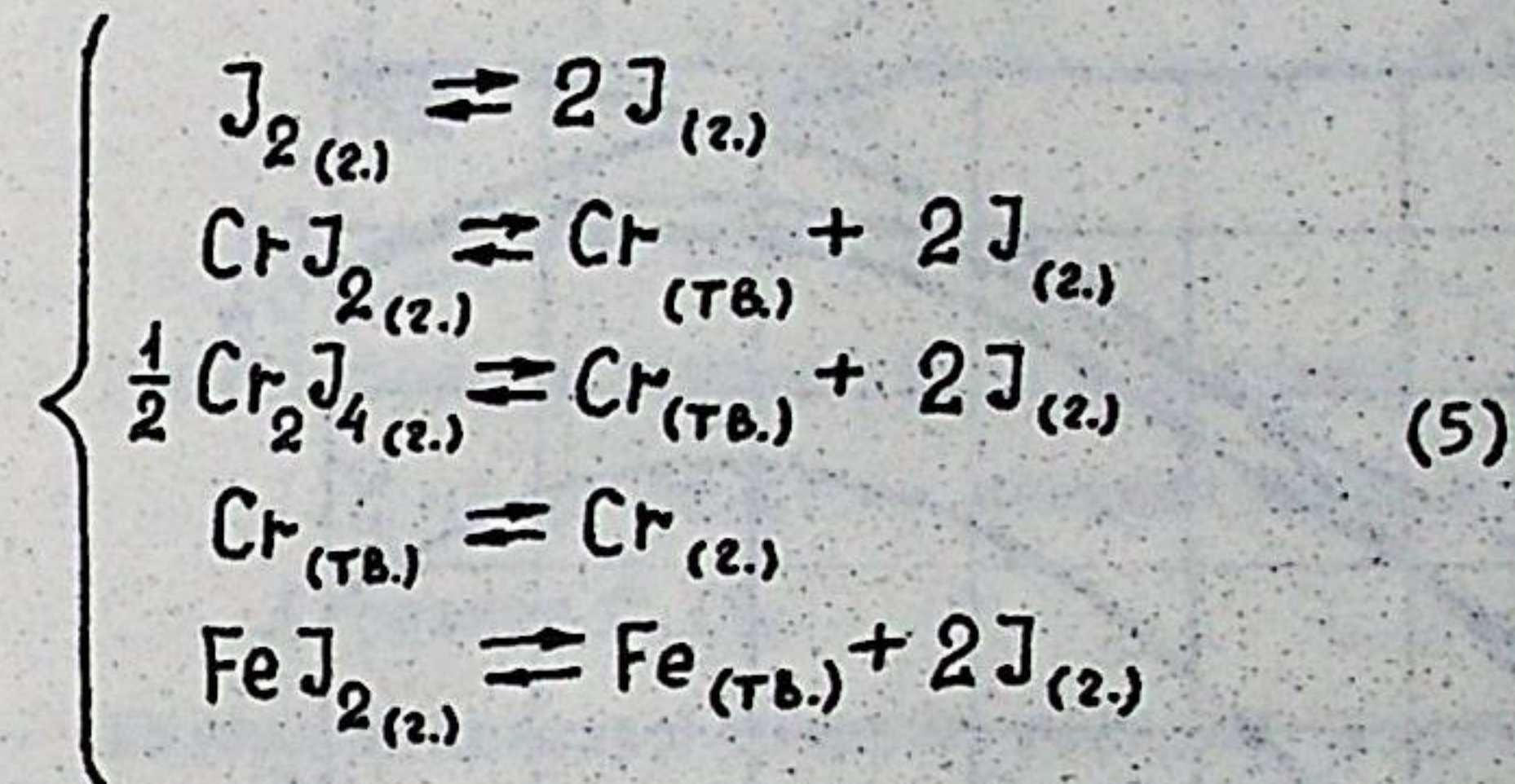


Рис.2. Зависимость степени диссоциации йодидов от температуры: 1- $P_2 = 1 \cdot 10^{-1}$  мм.рт.ст.; 2- $P_2 = 1$  мм.рт.ст.; 3- $P_2 = 10$  мм.рт.ст.

диссоциирует  $VJ_2$ , труднее -  $TiJ_4$ , а  $YJ_3$  находится в устойчивом состоянии. Следовательно, ванадий должен хорошо соосаждаться с хромом, титан - труднее, а иттрий вообще осаждаться не будет. Более точную оценку о переносе хрома и легирующих элементов можно получить при расчете состава газовой фазы с использованием ЭВМ. В нашем случае система уравнений для системы Cr-J дополнялась уравнениями образования и диссоциации соответствующих йодидов легирующих элементов, с учетом его концентрации в исходном сырье. Например, типичный расчет для системы Cr-Fe-J выглядел следующим образом. Системе реакций:



соответствует система термодинамических уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{J_2} = 760 \exp[(7911,8/T + 4,3056) \times 2,3 - 0,332 \ln T + 2 \ln P_J] \\ P_{CrJ_2} = 760 \exp[(9550/T + 1) \times 2,3 - 1,96 \ln T + 2 \ln P_J] \\ P_{Cr_2J_4} = 760 \exp[(35000/T - 21,2) \times 2,3 - 0,4 \ln T + 4 \ln P_J] \\ P_{Cr} = 760 \exp[(7,92 - 20900/T) \times 2,3] \\ P_{FeJ_2} = 760 \exp[(9927/T - 4,45) \times 2,3 + 2 \ln P_J + 2,3 k] \end{array} \right. \quad (6)$$



где  $K$  — содержание легирующего элемента. Для заданного значения суммарного давления  $P_{\Sigma}$  и концентрации легирующего элемента проводится расчет  $P_i$  для каждой температуры. Из состава газовой фазы (рис.3), полученного расчетным путем, видно, что она в основном состоит из йодидов хрома. Этот факт объясняется тем, что хром по сравнению с железом имеет большее сродство к йоду.

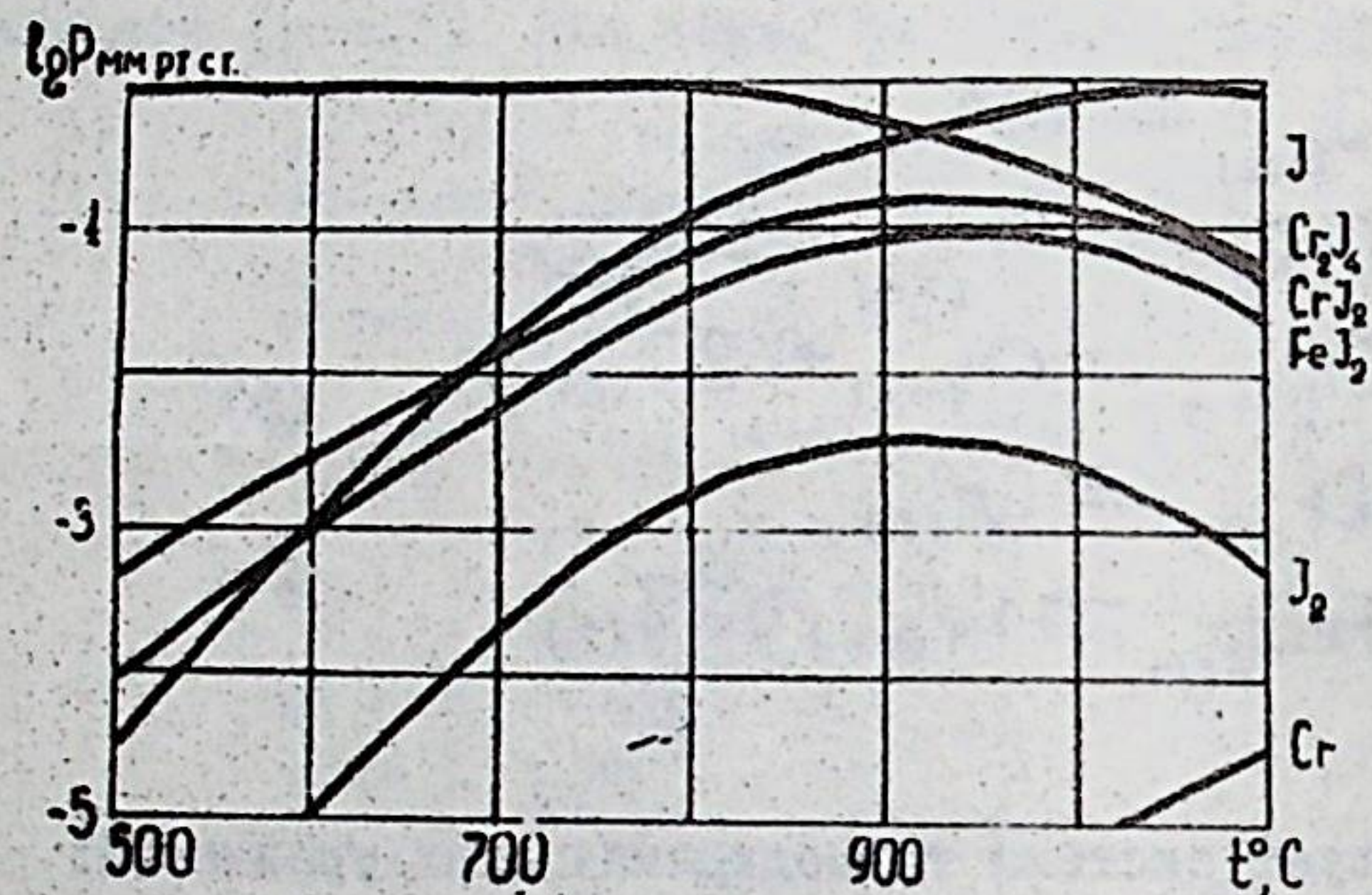


Рис.3. Состав газовой фазы в системе Cr-Fe-I для  $P_{\Sigma} = 1$  мм.рт.ст. и концентрации железа равной 10%.

Аналогичные расчеты состава газовой фазы в системах Cr-Y-I, Cr-La-I, Cr-Ti-I, Cr-V-I, Cr-Mn-I и Cr-Ni-I

показали, что эти легирующие элементы можно разделить на две группы по их сродству к йоду. Иттрий, лантан, титан, ванадий и марганец обладают большим сродством к йоду, чем хром (рис.4).

Поэтому на их образование расходуется большая доля йода и давление их йодидов преобладает в газовой фазе.

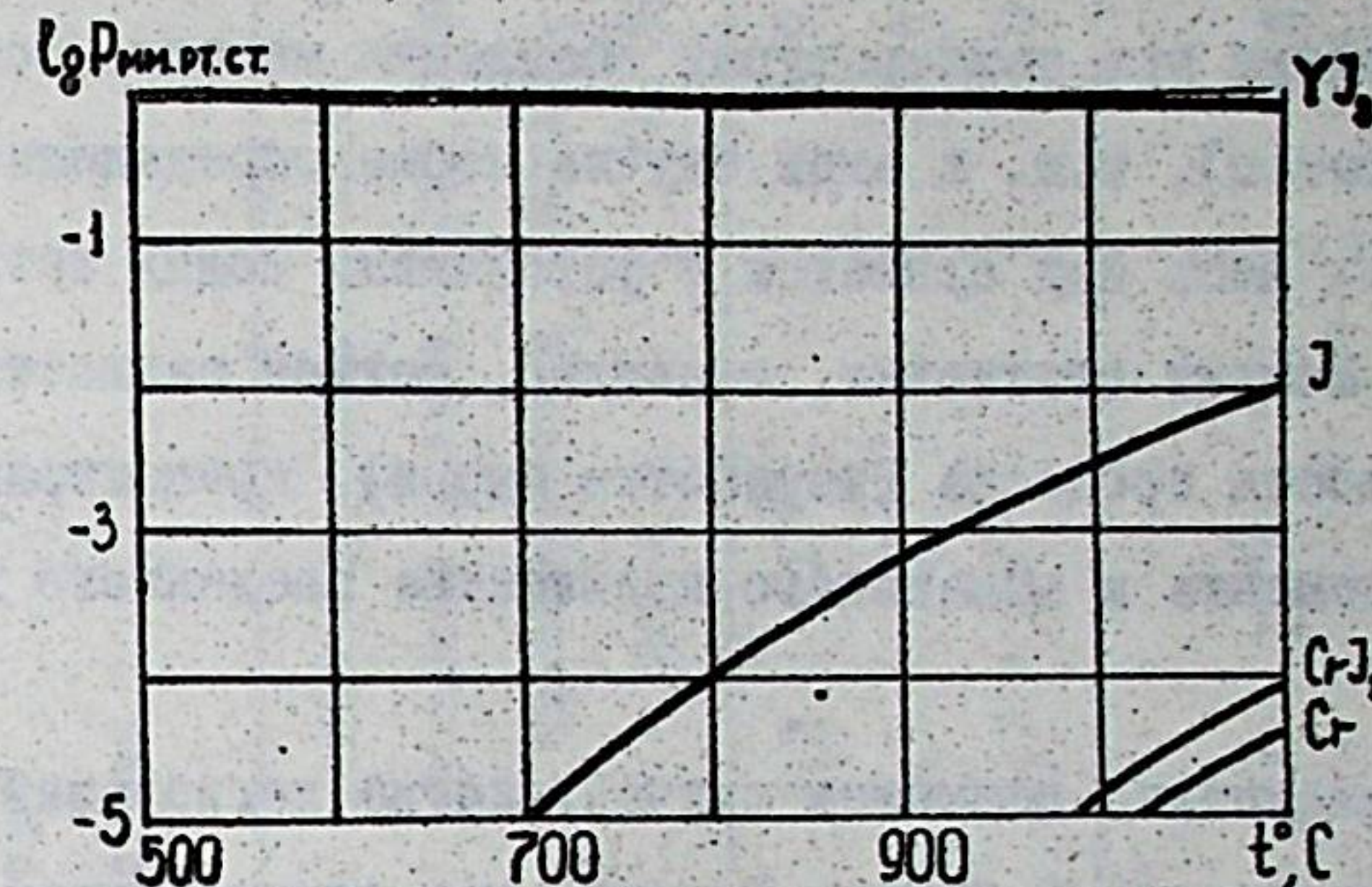


Рис.4. Состав газовой фазы в системе Cr-Y-I для  $P_{\Sigma} = 1$  мм.рт.ст. и концентрации иттрия в сырье равной 0,1%.

Железо и никель, обладая меньшим сродством к йоду по сравнению с хромом, входят в другую группу. При йодидном рафинировании сплавов хрома с этими легирующими элементами в газовой фазе будут преобладать йодиды хрома (рис.3). Учитывая, что процесс йодидного рафинирования проводится в замкнутом объеме и с ограниченным количеством йода механизм переноса сплавов будет следующим [3]. В начальный период из сырья переносится элемент А с большим сродством к йоду, а поверхность сырья обогащается другим элементом В. Результатом такого обогащения явится, в конечном итоге, образование йодида В и его перенос в осадок. Таким образом, состав сырья (в том случае, когда используется сплав) автоматически задает состав осадка.

Когда компонент сплава вообще не образует йодид при тем-



пературах сырья (молибден, вольфрам), то после того, как произойдет обогащение поверхности сырья этим компонентом, процесс должен остановиться. Процесс йодидного рафинирования может остановиться и в том случае, когда йодид легирующего элемента устойчив при температурах осаждения металла-основы (иттрий, марганец), т.к. в этом случае после определенной выработки сырья весь йод свяжется в устойчивый йодид легирующего элемента. Момент остановки, очевидно, должен зависеть от продолжительности процесса (выработки сырья), концентрации легирующего элемента и начального количества введенного в аппарат йода.

Принципиально возможен случай, когда легирующий элемент образует малолетучий йодид. Однако, при температурах йодидного рафинирования хрома (на сырье 700-800°C) практически все йодиды имеют заметное давление собственных паров.

В главе III приведены результаты экспериментального изучения процесса осаждения хрома и его сплавов из газовой фазы.

Для изучения факторов, обуславливающих загрязнение осадка примесями внедрения и проверки предложенной модели был использован метод радиоактивных индикаторов с использованием изотопа  $C^{14}$ . Результаты экспериментов подтвердили предварительные расчеты и оценки. Так, например, с увеличением температуры сырья загрязнение осадка углеродом увеличивалось (табл. I). Кроме того, было обнаружено, что введение в сырье добавок активных металлов (например, иттрия) позволяет резко увеличить эффективность рафинирования. Интенсивно связывая кислород в сырье, иттрий препятствует переходу углерода в газовую фазу в виде окиси углерода, что и обуславливает высокую чистоту осадка. Иттрий эффективно связывает также и азот. Кроме того, было показано и это согласуется с предварительной

Таблица I.

Влияние температуры сырья и введения добавок тантала и иттрия на перенос углерода

Изучаемый фактор	Температура сырья, t°C	Содержание углерода в сырье, $\times 10^4$ вес. %	Отношение уд. активности осадка к уд. активности сырья	Оценка содержания углерода в осадке, $\times 10^4$ вес. %
Влияние температуры сырья, сырье $C^{14}$	750	80 - 50	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,6 - 1
	800		$8,7 \cdot 10^{-2}$	4 - 7
	850		$18,7 \cdot 10^{-2}$	9 - 15
Влияние добавки тантала, сырье $Cr - 0,1\% Ta - C^{14}$	750	80 - 50	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,6 - 0,9
Влияние иттрия, сырье $Cr - 0,5\% Y - C^{14}$	750			



оценкой, что добавки иттрия практически не переносятся в осадок. На основе экспериментальных результатов показана также целесообразность /4/ введения иттрия в сырье при осаждении молибдена из паров хлоридов, когда в газовой фазе присутствуют оксихлориды:  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{MoOCl}_4$ . Отношение электросопротивлений для монокристаллов  $\text{Mo}$  полученных из хлоридов при введении в сырье добавок иттрия было на уровне 1000, а без добавок иттрия - 400.

Интересной особенностью процесса йодидного рафинирования хрома с добавкой иттрия являлась наблюдаемая пассивация кварцевых реакторов. По-видимому, при температурах проведения процесса йодид иттрия взаимодействует с окисью кремния с образованием устойчивых соединений. Исследование процесса получения йодидных сплавов на основе хрома подтвердило правильность предварительных расчетов. Так, например, при рафинировании сплава  $\text{Cr} - 20\% \text{Fe}$  были получены осадки, в которых содержалось такое же количество железа, как и в исходном сырье, причем легирующий элемент был распределен равномерно по сечению прутка. В то же время при рафинировании сплава  $\text{Cr} - 40\% \text{Mn}$  процесс осаждения не проходил. При рафинировании малолегируемых сплавов с титаном, ванадием и никелем было показано, что с увеличением содержания титана в сырье, коэффициент переноса его в осадок уменьшается в отличие от добавок ванадия и никеля. Согласно предварительным расчетам титан обладает большим сродством к йоду, чем ванадий, хром и никель, а его йодиды устойчивы при температурах осаждения хрома. По мере выработки исходного сырья газовая фаза обогащается устойчивыми йодидами легирующей добавки. При этом увеличивается суммарное давление в аппарате, а величина  $\frac{\Delta P}{P_2}$ , характеризующая скорость осаждения, уменьшается. Кроме того, увеличение

давления в аппарате смещает температурный интервал диссоциации в область более высоких температур и, следовательно, еще более увеличивает устойчивость йодидов титана. Следовательно, по мере выработки сырья (или при увеличении концентрации титана в сырье) должна уменьшаться суммарная скорость осаждения осадка и падать относительная доля титана в нем. Накопителем титана в данном случае является газовая фаза. Дополнительные эксперименты по осаждению сплавов хрома с иттрием и алюминием показали, что накопление легирующих элементов в газовой фазе и торможение процесса осаждения, наблюдаемое при получении йодидных сплавов  $\text{Cr} - \text{Ti}$ , является общим для йодидного рафинирования хрома с добавкой активного элемента. Таким образом, экспериментальное изучение процесса йодидного рафинирования сплавов хрома подтвердило правильность выводов, сделанных нами на основе предварительных расчетов и уточнило некоторые особенности этого процесса.

В четвертой главе описывается оригинальная методика получения монокристаллов хрома и их свойства.

Способ выращивания монокристаллов /5/ заключается в том, что в кварцевом реакторе на U-образной нити накала устанавливается такая температура ( $t_{\text{нити}} \geq 1500^\circ\text{C}$ ), при которой осаждение хрома из йодидов не происходит из-за интенсивного испарения. В то же время специальные подвески, расположенные вблизи нити накала, нагреваются за счет излучения до температуры необходимой для осаждения хрома ( $1000^\circ\text{C}$ ). Конструкция аппарата позволяла также проводить травление кристаллов хрома йодом при высоких температурах, непосредственно после выращивания. При выращивании в кварцевом аппарате (серия "К") в качестве исходного сырья был использован хром зонной плавки, в которой добавлялся лантан, с целью повышения чистоты моно-



кристаллов.

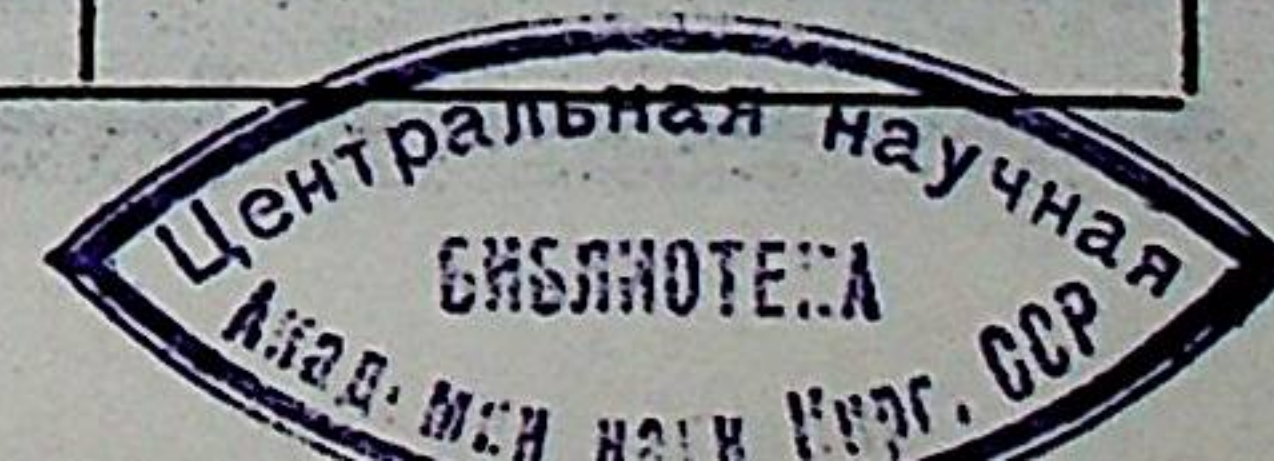
Кроме описанного способа монокристаллы хрома выращивали также в укрупненном металлическом аппарате (серия "М"). В этом случае исходным сырьем служил хром марки ЭРХ с добавкой лантана. Содержание примесей и отношение электросопротивлений при комнатной и гелиевой температурах для полученных кристаллов и исходного сырья приведены в таблице П. Хотя эти результаты хорошо согласуются с литературными данными для йодидного хрома, однако, при сравнении данных по монокристаллам молибдена и вольфрама сопоставимой чистоты оказывается, что для хрома величина отношения электросопротивлений на порядок ниже. По-видимому для хрома имеются дополнительные факторы, обусловленные его физическими свойствами, которые ослабляют чувствительность этого метода к содержанию примесей внедрения. Так, например, известно, что на электрические свойства хрома оказывает влияние его магнитная структура. С другой стороны, некоторые экспериментальные данные позволяют считать, что при охлаждении монокристаллов хрома в нем возникают термические напряжения, уровень которых больше, чем при получении монокристаллов вольфрама и молибдена.

При выращивании кристаллов было обнаружено, что в более чистых условиях (серия "К") хром кристаллизуется в кубические монокристаллы с плоскостями {100} в огранке, а в присутствии примесей (серия "М") - в октаэдрические монокристаллы с плоскостями {111}. При этом кубические кристаллы имели скорость максимального роста в направлении <111>, а октаэдрические - в направлении <100>. Согласно теории кристаллизации у кристаллов с ОЦК решеткой наиболее часто должны наблюдаться грани {110}, {100} и {211}. При этом предполагается, что связь между структурными частицами металлического кристалла обладает

Таблица П.

Чистота исходного хрома и полученных йодидных монокристаллов

Серия	Материал	Содержание примесей, $\times 10^3$ вес. %							Отношение электросопротивлений, $K = \frac{R_{300^\circ K}}{R_{4,2^\circ K}}$	
		Примеси внедрения			Примеси замещения					
		N	C	O	Si	Fe	Ni	Al		Cu
"М"	Исходное сырье	7-5	8-6	5-3	<10	8-5	6-5	6-2	3-2	1-10
	Йодидные монокристаллы	<1	3-2	<1	<10	10-5	10-5	6-2	3-2	~100
"К"	Исходное сырье Ст. зонной плавки	на пределе чувствительности, <1			ниже предела чувствительности, <1				~100	
	Йодидные монокристаллы	ниже предела чувствительности, <1			ниже предела чувствительности, <1				до 1000	





сферической симметрией и описывается потенциалом типа  $1/r^6$ . В то же время практически все исследователи приходят к заключению о существовании направленной компоненты межатомной связи в ОЦК-решетке, направление которой совпадает с  $\langle 100 \rangle$  (из конфигураций  $d$ - и  $p$ -электронов) и  $\langle 111 \rangle$  (из конфигурации  $d$ -электронов). Причем примеси внедрения, располагаясь в октаэдрических пустотах на ребрах куба элементарной ячейки, могут усиливать связь, направленную вдоль  $\langle 100 \rangle$ . Логично предположить, что при выращивании кристаллов хрома примеси внедрения адсорбируются из газовой фазы на ступеньках роста, усиливают направленную компоненту межатомной связи и поэтому атомы хрома предпочитают пристраиваться к ступенькам роста в направлении  $100$ , что приводит к увеличению скорости роста в этом направлении и образованию октаэдрического габитуса. Для проверки наших предположений было проведено выращивание монокристаллов "модельного" сплава  $Cr - 20\% Fe$ , у которого, согласно литературным данным, уменьшена направленная компонента межатомной связи. Полученные в условиях относительно невысокой чистоты (серия "М"), кристаллы "модельного" сплава имели кубическую огранку пл.  $\{100\}$ , подобную той, которая наблюдалась у кристаллов хрома серии "К". В то же время выращивание монокристаллов сплавов с малыми добавками (до 1 вес.%) ванадия, железа и никеля не изменяло характер кристаллизации. Исследование влияния легирующих добавок на кристаллизацию хрома подтвердило наши представления о влиянии примесей внедрения и характер межатомной связи на кристаллизацию хрома из газовой фазы. Используя два аппарата - кварцевый и укрупненный металлический, были получены монокристаллы хрома, размеры которых (до 10-15 мм) позволили провести исследование некоторых механических свойств. Кристаллы обладали сравнительно высоким

совершенством, плотность дислокаций в них находилась на уровне  $10^5 - 10^6 \text{ см}^{-2}$ .

При измерении микротвердости хрома было обнаружено, что величина отпечатка чрезвычайно сильно зависит от кристаллографической плоскости и в меньшей степени от выбранного на ней направления. Учет анизотропии при измерении микротвердости хрома позволяет уменьшить ошибку метода с 25-30% до 2-5%. При изучении влияния легирования на анизотропию микротвердости хрома было обнаружено, что, если легирование небольшими добавками (до 1 вес.%) ванадия, железа, никеля практически не влияет на анизотропию, то при легировании 20% Fe анизотропия уменьшается с 25% до 18%.

Измерение микротвердости монокристаллов хрома с различным содержанием примесей, показало, что по мере повышения чистоты микротвердость сначала уменьшается, согласно закону Курнакова для твердых растворов, но при  $\Sigma(N, C, O) < 5 \cdot 10^{-3}$  вес.% микротвердость возрастает. Такое аномальное поведение микротвердости для чистых металлов обнаружено впервые. Дополнительные эксперименты по измерению микротвердости по глубине невосстановленного отпечатка непосредственно под нагрузкой позволили выяснить, что данный эффект связан с аномально большим упругим восстановлением отпечатка после снятия нагрузки. Исследование микротвердости монокристаллических сплавов  $Cr-V$  и  $Cr-Ni$  показало, что добавки (порядка 0,05 вес.%) никеля уменьшают, а ванадия - увеличивают аномально большое упругое восстановление отпечатка.

Для определения температуры перехода монокристаллов в хрупкое состояние была использована методика испытаний на изгиб по трехточечной схеме с записью диаграммы нагружения (нагрузка - стрела прогиба), скорость перемещения изгибающе-



го ножа составляла 2мм/мин. За температуру перехода в хрупкое состояние  $T_x$  принимали минимальную температуру, при которой образцы изгибались на  $90^\circ$  без разрушения. Испытания показали, что образцы партии "К" с наиболее благоприятной ориентацией  $\langle 110 \rangle$  имеют  $T_x$  равную минус  $(190 \pm 10)^\circ\text{C}$ , т.е. остаются пластичными до температуры жидкого азота. Для образцов партии "М" с повышенным содержанием примесей  $T_x$  равнялась минус  $(140 \pm 10)^\circ\text{C}$ . Таким образом, температура перехода монокристаллов хрома в хрупкое состояние проявляет сильную зависимость от содержания примесей внедрения; применение комплексной очистки и разработанного метода выращивания впервые позволило получить монокристаллы хрома пластичные при температуре жидкого азота.

Анизотропия свойств монокристаллического хрома проявлялась и при разрушении. Разрушение происходило по плоскостям  $\{111\}$  и  $\{100\}$ .

В пятой главе приведены результаты исследований свойств поликристаллического хрома высокой чистоты. В укрупненном металлическом аппарате была получена большая партия йодидного хрома. Для исследований йодидный хром переплавляли в атмосфере тщательно очищенного аргона.

Результаты анализов и механических испытаний показали, что как содержание примесей внедрения, так и температура перехода в хрупкое состояние у йодидного хрома, полученного из сырья с добавкой РЗМ, меньше, чем у йодидного хрома, полученного по обычной технологии. Йодидный хром, полученный из сырья с добавкой РЗМ, в литом состоянии имел  $T_x$  минус  $(65-60)^\circ\text{C}$ , в деформированном - минус  $(130-125)^\circ\text{C}$  и в рекристаллизованном - минус  $(35-30)^\circ\text{C}$ .

Исследование влияния легирования на низкотемпературную

пластичность йодидного хрома показало, что добавки (до 0,5вес%) ванадия уменьшают, а никеля и лантана увеличивают температуру перехода в хрупкое состояние. Эти результаты согласуются с данными Sherwood L.L., Schmidt F.A., Carlson O.N., которые также исследовали влияние легирования на пластичность йодидного хрома. К элементам улучшающим пластичность хрома эти авторы относили, кроме ванадия, еще необий, тантал, алюминий и другие металлы с атомным диаметром большим чем у хрома на 2-10%.

Для объяснения наблюдаемого эффекта нами проводилась оценка влияния легирующих добавок на растворимость примесей внедрения в хrome. Используя известное согласие между растворимостью примесей внедрения и плотностью состояний на поверхности Ферми, можно выразить температурную зависимость растворимости примесей внедрения как величину пропорциональную

$$N(\epsilon_m) \cdot \left[ 1 + \frac{16kmr_0^2}{h^3} \cdot T \right] \quad (7),$$

где  $N(\epsilon_m)$  - плотность состояний на поверхности Ферми,  
 $k$  - константа Больцмана,  
 $m$  - масса электрона,  
 $h$  - постоянная Планка,  
 $r_0^3$  - атомный объем,  
 $T$  - абсолютная температура.

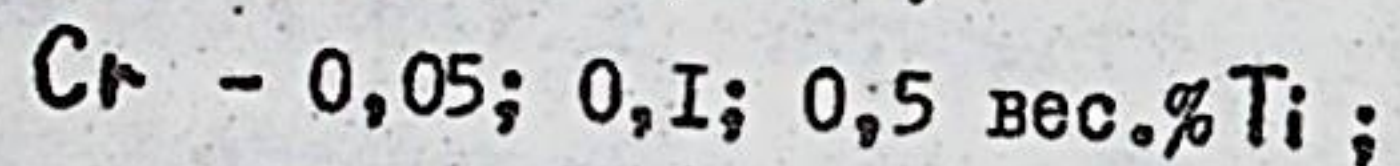
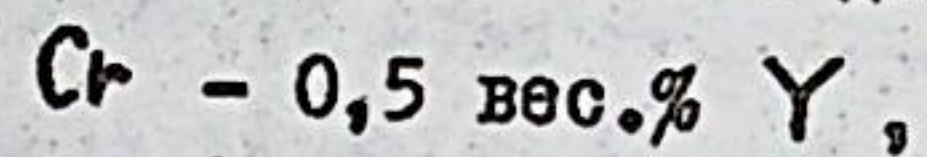
Согласно полученному выражению (7), добавки легирующих элементов с атомным диаметром большим, чем у хрома будут интенсифицировать распад твердого раствора типа внедрения в то время, как добавки элементов группы железа (эти металлы имеют атомный диаметр равный или меньший чем у хрома) будут тормозить распад. Измерения электросопротивления при комнатной



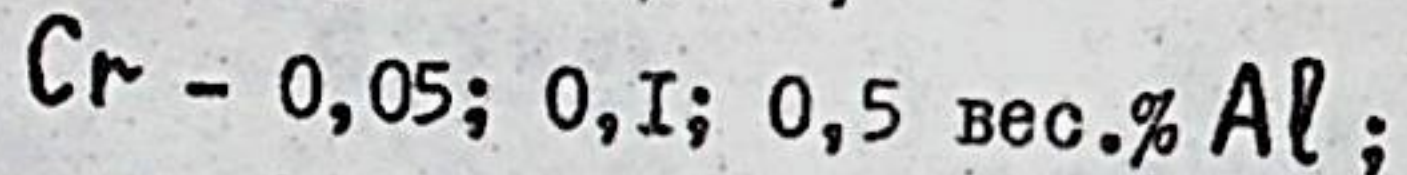
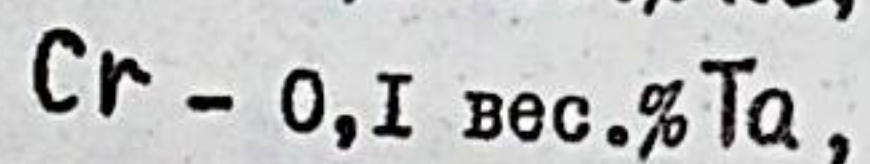
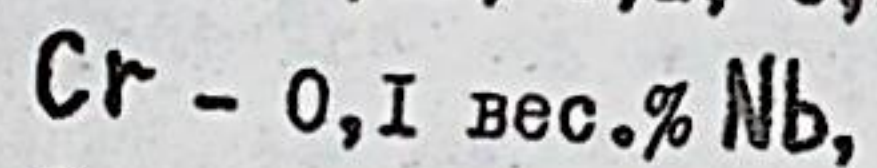
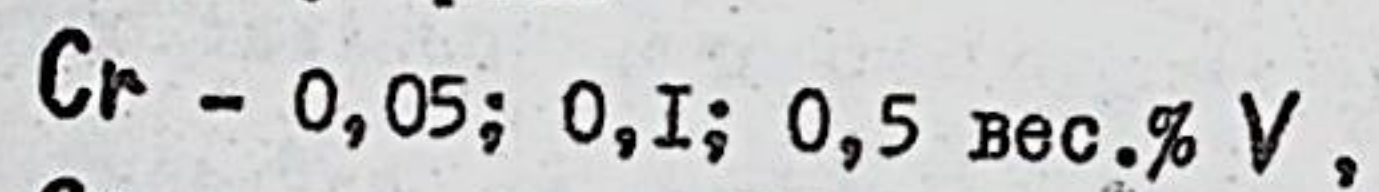
и азотной температурах, проведенное на образцах хрома и сплавов Cr-V и Cr-Ni в закаленном состоянии и после отжига, подтвердили высказанное предположение.

Нами проводилось также исследование влияние микролегирования на распределение углерода методом автордиографии. Для исследований были приготовлены сплавы на основе йодидного хрома следующих групп и составов:

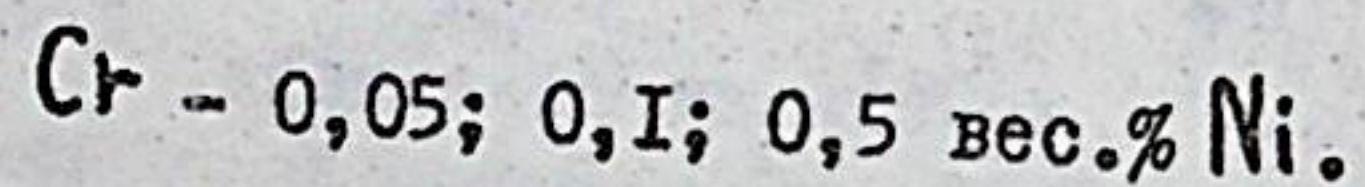
1. сплавы с легирующими элементами, атомный диаметр которых более чем на 15% больше атомного диаметра хрома



2. сплавы с легирующими элементами, атомный диаметр которых на 2-10% больше чем у хрома



3. сплавы с никелем, атомный диаметр у которого меньше чем у хрома



Дополнительно были выплавлены образцы нелегированного хрома. Радиоактивный углерод  $\text{C}^{14}$  вводили во время плавки. Изучение микроавтордиограмм показало, что в случае иттрия и титана эти добавки эффективно уменьшают содержание углерода в твердом растворе. Если для сплавов с титаном наблюдается полное согласие с литературными данными, то результат, полученный на сплаве с иттрием, является новым. В настоящее время установилось мнение, основанное частично на термодинамических данных, что иттрий и РЗМ эффективно связывают в хrome только азот и кислород в прочные соединения. Наблюдаемое нами дей-

ствие титана и иттрия можно объяснить следующим образом. Так как эти элементы имеют атомный диаметр больший, чем у хрома, то согласно нашим представлениям (?), эти добавки должны интенсифицировать распад твердого раствора. Возможным является также одновременное изменение растворимости углерода при температурах солидуса и смещение эвтектической точки. Одинаковым образом меняя растворимость углерода в области твердого раствора, иттрий и титан проявляют свои индивидуальные особенности, повидимому, лишь в том, что первый, согласно литературе, не образует собственных карбидов или, возможно, входит в состав сложного карбида на основе хрома, а другой - при распаде твердого раствора и при температуре эвтектики образует собственные карбиды. В сплавах Cr-V, Cr-Nb, Cr-Ta и Cr-Al, у которых температура перехода в хрупкое состояние имеет более низкие значения, чем у нелегированного йодидного хрома, можно отметить следующую закономерность. На микроавтордиограммах наблюдается выравнивание в распределении углерода, а выделения на границах становятся прерывистыми. Причем действие тантала более эффективно, так как выравнивание в распределении углерода наблюдается уже при легировании 0,1 вес.%, в то время как для сплавов с ванадием, ниобием и алюминием это происходит при 0,5 вес.%. В сплавах с никелем наблюдается обогащение углеродом границ. Таким образом, на основании проведенных нами экспериментов и оценок можно считать, что улучшение низкотемпературной пластичности йодидного хрома при микролегировании ванадием, ниобием, танталом и алюминием объясняется, в основном, влиянием этих добавок на интенсивность распада твердого раствора типа внедрения и благоприятным распределением частиц второй фазы. Никель, элемент группы железа, тормозит распад твердого рас-



твора или создает условия для возникновения сегрегаций примесей внедрения на границах. Указанные причины должны приводить к повышению  $T_x$  в сплавах хрома с никелем. Титан, иттрий и, очевидно, РЗМ способствуют образованию грубых выделений второй фазы, что также неблагоприятно сказывается на низкотемпературной пластичности хрома.

Основные выводы по работе можно сформулировать следующим образом:

1. Выявлен механизм переноса примесей внедрения в процессе йодидного рафинирования хрома, согласно которому загрязнение осадка азотом, углеродом и кислородом происходит в результате диссоциации нитрида, а также взаимодействия между окислом и карбидом хрома на сырье и последующим растворением азота и окиси углерода в осадке. Предложена методика оценки эффективности рафинирования. Определены основные факторы, влияющие на перенос примесей внедрения, зависящие от температурного режима и взаимодействия хрома с этими примесями. Экспериментально установлено, что при повышении температуры сырья с 750 до 850°C содержание углерода в осадке увеличивается на полтора порядка. На основании расчетов и проведенных экспериментов предложен следующий оптимальный режим рафинирования хрома: температура сырья 700-750°C, температура осадка 1100-1200°C.

2. Для повышения чистоты йодидного осадка предложен способ уменьшения переноса примесей внедрения путем введения в сырье добавок химически активных металлов (например, 0,5 вес. %  $Y$ ), которые связывают примеси внедрения в более прочные соединения и предотвращают переход их из сырья в газовую фазу. Добавки необходимо выбирать таким образом, чтобы их галогениды были устойчивы при температуре осаждения, так как при этом

вводимая добавка не должна переноситься в осадок.

3. Экспериментально показана возможность получения сплавов на основе хрома в процессе термической диссоциации йодидов и изучены особенности этого процесса. При рафинировании сплавов с добавкой химически активного элемента (например,  $Ti$ ) легирующий элемент накапливается в конденсированном йодиде или в газовой фазе, а процесс осаждения тормозится; результатом этого может явиться неравномерность в распределении легирующего элемента в осадке. Предложена оценка возможности получения сплавов из предварительных термодинамических расчетов.

4. Разработан способ получения совершенных монокристаллов хрома высокой чистоты и монокристаллов сплавов, позволяющий осуществлять многократную рафинировку, кристаллизацию на искусственных центрах и проводить травление кристаллов газообразным галогеном при высоких температурах непосредственно после выращивания.

5. В зависимости от условий выращивания монокристаллы хрома и его малолегированные монокристаллические сплавы имели октаэдрический и кубический габитусы, а скорости максимального роста в направлениях  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ , соответственно. Сделан вывод, что присутствие примесей внедрения влияет на особенность межато́много взаимодействия в решетке хрома, что и приводит, в конечном итоге, к образованию октаэдрических кристаллов.

6. Проведено исследование микротвердости йодидных монокристаллов хрома по Виккерсу. Установлено, что для хрома анизотропия микротвердости второго рода принимает наибольшее значение среди металлов VI A группы и составляет 25%.

7. Впервые обнаружено "аномальное" повышение микротвердости хрома при содержании примесей внедрения меньше  $5 \cdot 10^{-3}$



вес.%, что объясняется увеличением упругого восстановления отпечатка.

8. Полученные нами наиболее чистые монокристаллические образцы хрома с ориентацией  $\langle 110 \rangle$  пластически деформируются до минус  $196^\circ\text{C}$  (температура жидкого азота).

9. Плоскостями скола как и плоскостями огранки в монокристаллах хрома являются плоскости  $\{111\}$  и  $\{100\}$ .

10. Исследована низкотемпературная пластичность йодидного хрома в литом, деформированном и рекристаллизованном состояниях. Полученные результаты показали, что повышение чистоты по примесям внедрения сопровождается непрерывным улучшением низкотемпературной пластичности. Например, в рекристаллизованном состоянии температура перехода  $T_x$  йодидного хрома оставалась ниже комнатной.

11. Исследования сплавов на основе йодидного хрома с легирующими добавками до 1 вес.% подтвердили связь между температурой перехода  $T_x$  и атомным диаметром легирующего элемента. Механизм микролегирования объясняется, в основном, влиянием добавок на температурную зависимость растворимости примесей внедрения в твердом растворе, которое приводит к изменению интенсивности распада твердого раствора типа внедрения и распределению выпавших частиц второй фазы. Впервые показано, что введение в хром добавок иттрия вызывает перераспределение углерода.

#### Литература:

1. Евстюхин А.И., Абанин Д.Д., Гусев Ю.А., Маслов В.П., Мацегорин И.В. "Поведение примесей в процессе йодидного рафинирования хрома", тезисы IV Всесоюзной конференции по методам получения и анализа веществ особой чистоты, изд.-во ГГУ, 1972, 34.

2. Евстюхин А.И., Абанин Д.Д., Маслов В.П., Кореев В.А. "Получение сплавов на основе хрома йодидным методом", сб. "Металлургия и металловедение чистых металлов", вып.9, Атомиздат, М., 1971, 12.

3. Абанин Д.Д., Евстюхин А.И., Маслов В.П. "Получение высокочистых сплавов на основе хрома методом термической диссоциации йодидов", тезисы IV Всесоюзной конференции по методам получения и анализа веществ особой чистоты, изд.-во ГГУ, Горький, 1972, 33.

4. Евстюхин А.И., Абанин Д.Д., Леонтьев Г.А., Гаврилов И.И., Маслов В.П., Шулов В.А. "Исследование влияния раскисляющих добавок на процесс осаждения молибдена из паров хлоридов", тезисы IV Всесоюзной конференции по методам получения и анализа веществ особой чистоты, изд.-во ГГУ, Горький, 1972, 34.

5. Евстюхин А.И., Абанин Д.Д., Маслов В.П. "Способ получения монокристаллов хрома", заявка на изобретение № 1714554/23-26 от 9.II.71г., решение о выдаче авторского свидетельства от 25.08.72г.

Основные результаты работы опубликованы в /1-5/ и находятся в печати. Материалы диссертации докладывались на:

1. У совещании по получению чистых веществ и исследованию их свойств, май 1971г., ФТИ АН УССР, г.Харьков;

2. VI Всесоюзном совещании "Получение, структура, физические свойства и применение монокристаллов тугоплавких и редких металлов", ноябрь-декабрь 1971г., ИМЕТ АН СССР, г.Москва;

3. IV Всесоюзной конференции по методам получения и анализа веществ особой чистоты, май-июнь 1972г., ГГУ, г.Горький;



4. III семинаре по физико-химическим проблемам кристаллизации, декабрь 1972г., ИФХ АН СССР, г.Москва;
5. Научных конференциях МИФИ, 1972 и 1973 г.г., г.Москва.

Д-96610. Подписано к печати 29/VI-73г. Заказ 891. Тираж 120.

---

Типография МИФИ, М. Пионерская, 12.