

УДК 669.2

Заславский А. М.

### ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ Ni–Cr СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Для диаграммы состояния системы Ni–Cr [1] характерным есть образование твердых растворов на основе обоих компонентов. Структуры этих твердых растворов близки между собой. На основе никеля образуется ГЦК – твердый раствор замещения с периодом кристаллической решетки, линейно увеличивающимся от 0,358 нм, а на основе хрома – ОЦК – твердый раствор с максимальным периодом кристаллической решетки 0,288 нм. Интересными с точки зрения структурообразования в этой системе являются две особенности строения диаграммы состояния. Первая состоит в положении эвтектической точки в системе, которая обнаружена при температуре 1345 °С и содержании никеля 46 ат. %. Эта температура всего на 100 градусов ниже температуры плавления никеля (1453 °С). Вторая – во взаимной растворимости компонентов и ее зависимости от температуры. Растворимость хрома в никеле достаточно высокая и слабо зависит от температуры. При эвтектической температуре она составляет 50 ат. %, а с понижением температуры уменьшается всего на 10 ат. %. Растворимость никеля в хrome резко меняется в зависимости от температуры. При эвтектической температуре она составляет 38 ат. %, а при температуре 800 °С уменьшается до 1–2 ат. %.

Формирование конечной структуры сплавов определяется строением субсолидусной части диаграммы состояния и возможностью протекания диффузионных процессов в твердой фазе. Скорость диффузионных процессов в твердой фазе зависит не только от химической природы компонентов, а и от размеров первично выкристаллизовавшихся зерен, протяженности границ их контакта, температуры и времени температурного воздействия [2].

При изучении тонких деталей механизма кристаллизации сплавов необходимо применение высокочувствительных локальных методов структурного исследования.

Целью данной работы было изучение влияния термического воздействия на протекание процессов структурообразования в Ni–Cr сплавах.

Для получения образцов Ni – Cr сплавов был использован метод электронно-лучевого испарения. Его применение позволило осуществить неограниченное смешивание между компонентами на атомарном уровне в паровой фазе, получить тонкий однородный слой вещества с высокодисперсной структурой, который в процессе вакуумной конденсации подвергался равномерному термическому воздействию со стороны массивной нагретой подложки.

Образцы для исследования получали методом электронно-лучевого испарения на опытно – промышленной установке УЭ-366 М. Испарение никеля – марки НО ГОСТ 849-56 и хрома – марки ЭРХ-1 ГОСТ 5905-51 производили из отдельных медных водоохлаждаемых тиглей с помощью двух электронно-лучевых пушек мощностью 100 кВт. Пары компонентов смешивались в вакууме  $10^{-3}$  Па и конденсировались на поликристаллические нагреваемые до температур 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 °С молибденовые подложки, расположенные над тиглями на расстоянии 300 мм. Контроль температуры подложек осуществлялся Pt–Pt(Rh) термопарами.

Скорость осаждения конденсатов составляла 150–170 нм/с. Охлаждение конденсатов происходило после отключения электронно-лучевого нагрева подложки со скоростью 1,5 К/с. Были получены конденсаты Ni–Cr сплавов толщиной 0,6–1 мм с равномерно изменяющимся по длине подложки соотношением компонентов.

Химический состав сплавов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием в качестве эталонов спектрально чистых металлов. Фазовый состав сплавов исследовался рентгенографическим методом, путем сопоставления рассчитанных межплоскостных расстояний с приведенными в литературе значениями. Расчет параметров

кристаллических решеток образующихся фаз проводился на основе первичных рентгенографических данных при помощи стандартных программ структурных исследований. После отделения конденсатов от подложки и утонения в установке электроструйного травления в селективном хлоруксусном электролите их микроструктура изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии с применением дифракции и микродифракции электронов.

Рентгенографическое исследование показало, в конденсатах образуется два типа твердых растворов ГЦК и ОЦК. ГЦК – твердый раствор образуется в конденсатах с высоким содержанием никеля (от 50 до 100 ат. %). Период его кристаллической решетки зависит от содержания хрома и температуры осаждения (рис. 1).

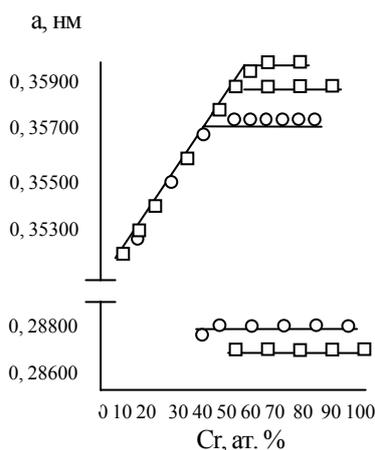


Рис. 1. Концентрационная зависимость периодов кристаллических решеток твердых растворов в конденсатах системы Ni–Cr при различных температурах осаждения:

○ – 500 °C; □ – 1100 °C

При температуре осаждения 500 °C с увеличением содержания хрома до 38 ат. % период кристаллической решетки линейно возрастает от 0,352 нм до 0,357 нм, а при температуре осаждения 1100 °C увеличивается до 0,359 нм при концентрации хрома 48 ат. %. Можно с высокой степенью достоверности считать, что обнаруженный твердый раствор есть твердым раствором замещения на основе никеля.

При более высоком содержании хрома в конденсатах обнаружена гетерогенная область, образованная твердыми растворами двух типов. Периоды их кристаллических решеток не изменяются с изменением содержания компонентов.

В конденсатах с высоким содержанием хрома (90–95 ат. %) обнаружена только фаза с ОЦК кристаллической решеткой с периодом 0,288 нм. Поскольку период остается неизменным с изменением содержания компонентов, можно предположить, что она представляет собой твердый раствор на основе хрома с содержанием никеля до 5 ат. %.

В конденсатах, полученных при температуре осаждения 1100 °C, в области сосуществования двух типов твердых растворов обнаружены дифракционные отражения еще одной фазы с ГЦК кристаллической решеткой, но периодом несколько меньшим, чем у твердого раствора на основе никеля.

Более детализированная информация о процессах структурообразования в сплавах бинарной системы Ni–Cr была получена методом электронной микроскопии с применением дифракции электронов. Если метод рентгеновской дифракции дает усредненную картину и позволяет идентифицировать достаточно крупные структурные образования в сплавах, то исследование объекта в электронных лучах выявляет локальные составляющие со степенью дисперсности выше на два порядка. Микроскопическое исследование конденсатов показало, что в области гомогенного существования твердого раствора на основе никеля при всех температурах осаждения кристаллиты однородны и имеют равноосную, типично рекристаллизованную

форму в плоскости, параллельной плоскости подложки. Средний размер кристаллитов увеличивается от 2–3 мкм при температуре осаждения 500 °С (рис. 2, а) до 200–300 мкм при температуре осаждения 1100 °С.

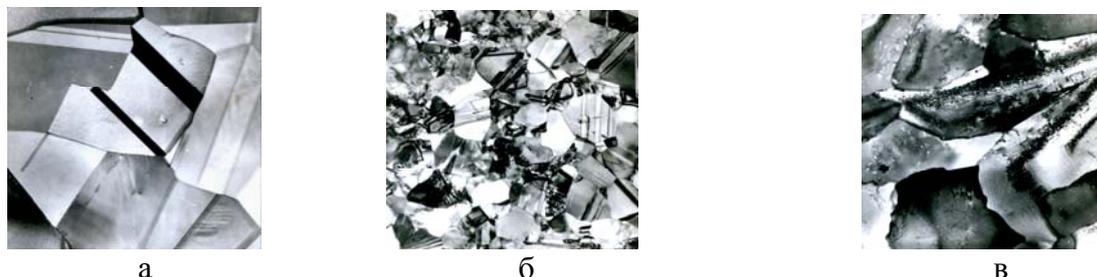


Рис. 2. Микроструктура конденсатов системы Ni–Cr, полученных при температуре осаждения 500 °С,  $\times 36000$ :

а – 14,8 ат. % Cr; б – 55,3 ат. % Cr; в – 97,0 ат. % Cr

Гетерогенная область концентраций сплавов представляет собой эвтектическую смесь дисперсных кристаллитов двух твердых растворов (рис. 2, б). Кристаллиты твердого раствора на основе никеля характеризуются полосчатым контрастом, который вызван образованием двойников.

При содержании хрома более 90 ат. % и температуре осаждения 500 °С в сплавах образуются крупные 1–5 мкм кристаллиты твердого раствора на основе хрома (рис. 2, в). В объеме кристаллитов прослеживается большое количество высокодисперсных выделений с ГЦК кристаллической решеткой и, следовательно, представляющих собой твердый раствор на основе никеля.

При температурах осаждения 700–800 °С в области концентраций сплавов, отвечающим гетерогенной области, наряду с равноосными кристаллитами двух твердых растворов наблюдаются вытянутые не имеющие четкой огранки выделения еще одной фазы (рис. 3, а). С повышением температуры осаждения (рис. 3, б) количество этих выделений возрастает, они приобретают четкую огранку. Становится возможной их идентификация микродифракционным методом. Было установлено, что одна из структурных составляющих этих выделений гомогенна, имеет ГЦК кристаллическую решетку с периодом 0,358 нм, то есть является твердым раствором на основе никеля.



Рис. 3. Микроструктура гетерогенной области сплавов системы Ni–Cr,  $\times 36000$ :

а – полученных при температуре осаждения 800 °С и содержащих 79,0 ат. % Cr;  
б – полученных при температуре осаждения 1100 °С и содержащих 45,2 ат. % Cr

Вторая структурная составляющая, в свою очередь, состоит из двух фаз. В матрице, которая имеет ОЦК кристаллическую решетку с периодом 0,288 нм, присутствуют выделения, имеющие ГЦК кристаллическую решетку с периодом 0,358 нм.

Формирование конечной структуры Ni–Cr сплавов, полученных методом вакуумной конденсации, осуществляется в два этапа [3, 4]. На первом этапе происходит кристаллизация

фаз, соответствующих равновесию при эвтектической температуре на диаграмме состояния. При вакуумной конденсации за счет неограниченного атомарного смешения в паровой фазе может быть достигнута более высокая взаимная растворимость компонентов.

При низких температурах подложки 500–800 °С достигается частичная закалка высокотемпературных состояний. Кристаллиты образующихся фаз имеют незначительные размеры, а диффузионные процессы в твердой фазе затруднены. Растворимость хрома в никеле с понижением температуры уменьшается незначительно, атомы хрома, имеющего большую температуру плавления, мене подвижны, поэтому образовавшиеся на первом этапе кристаллизации твердые растворы на основе никеля не претерпевают никаких изменений. Подвижность атомов никеля более высокая, а его растворимость в хrome резко падает с уменьшением температуры, поэтому первичные пересыщенные твердые растворы на основе хрома в сплавах под термическим воздействием со стороны подложки начинают распадаться с выделением твердого раствора на основе никеля. Вследствие высокой степени дисперсности выделений этой фазы она не идентифицируется дифракционными методами, а может быть только обнаружена на микрофотографиях. Степень распада пересыщенного твердого раствора на основе хрома незначительная, поскольку скорость диффузии при таких температурах низкая, а время температурного воздействия на сплав не превышает двух часов.

При температуре подложки 1100 °С скорость диффузионных процессов существенно возрастает. Растворимость хрома в никеле резко уменьшается с 38 ат. % при эвтектической температуре до 10 ат. % при 1100 °С. Размеры кристаллитов образующихся фаз увеличиваются на два порядка. Происходит глубокий распад пересыщенных твердых растворов на основе хрома, как образующего индивидуальную фазу, так и входящего в состав эвтектики. Размеры кристаллитов выделившихся фаз значительно выше, чем при низких температурах подложки, что позволяет идентифицировать их методами рентгеновской или электронной дифракции как твердые растворы на основе никеля.

После отключения нагрева сплав продолжает остывать под термическим воздействием со стороны подложки. С понижением температуры взаимная растворимость компонентов в системе уменьшается. Но скорость остывания сплава 1,5 К/с слишком высока для того, чтобы диффузионные процессы распада пересыщенных для данной температуры твердых растворов происходили в полном соответствии с кривой растворимости. Поэтому количество кристаллитов, выделяющихся при распаде, незначительно и они высокодисперсные. Таким образом, конечная структура сплава формируется как суперпозиция двух и более изотермических сечений диаграммы состояния, для которых размеры образующихся фаз находятся на уровне чувствительности примененных методов структурного исследования.

## ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показывают, что конечная структура полученных методом вакуумного осаждения сплавов системы Ni–Cr определяется температурой осаждения, временем изотермической выдержки при этой температуре и скоростью охлаждения. Она представляет собой сочетание крупных кристаллитов твердых растворов, характерных для эвтектической температуры, и более дисперсных продуктов их частичного распада.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов / Ф. Шанк. – М. : Металлургия, 1973. – 760 с.
2. Заславський О. М. Вплив термічної обробки на фазовий склад і мікроструктуру зразків системи Fe-Mo-C / О. М. Заславський, Т. А. Великанова // Вісник Національного Авіаційного Університету. – 2007. – № 1. – С. 159–162.
3. Заславський О. М. Формування «незвичайних» станів речовини методом вакуумної конденсації / О. М. Заславський // Вісник Київського національного університету ім. Тараса Шевченка. – 2008. – Т. 46. – С. 31–34.
4. Заславский А. М. Влияние скорости охлаждения на структуру Ni–Cr–Al сплавов, полученных методом вакуумного осаждения / А. М. Заславский, А. В. Капитан, А. С. Роик, А. В. Самсонников // Вісник Донбаської Державної Машинобудівної Академії. – 2009. – № 1(15). – С. 141–145.