

Н. Н. КУРНАКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ ХРОМА С КРЕМНИЕМ

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 28 XI 1939)

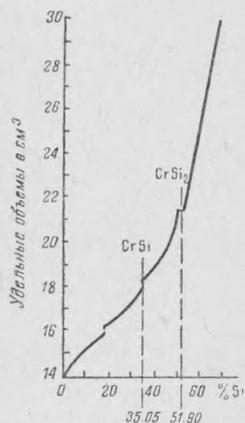
Сплавы хрома с кремнием изучали Муассан⁽¹⁾, Шальмо⁽²⁾, Зеттель⁽³⁾, Лебо и Фигера⁽⁴⁾ и Вигуру⁽⁵⁾, выделившие силициды хрома: Cr_2Si , CrSi_2 , Cr_3Si и Cr_3Si_2 .

Исследование системы хром-кремний по методу определения удельного веса сплавов произвел Фриллей⁽⁶⁾. На своих диаграммах он отметил шесть силицидов хрома: Cr_3Si , Cr_2Si , CrSi , Cr_2Si_3 , CrSi_2 и Cr_2Si_7 . Борен⁽⁷⁾, исследовавший систему хром-кремний рентгенографически, установил наличие четырех промежуточных фаз: β -фазы, отвечающей соединению Cr_3Si , θ -фазы сложного состава [Андерсен и Джетт⁽⁹⁾ придают этой фазе состав Cr_3Si_2], ε -фазы, представляющей моносилицид хрома CrSi , и γ -фазы бисилицида хрома CrSi_2 .

Барадюк-Мюллер⁽⁸⁾ исследовал сплавы хрома с кремнием, железом и углеродом с содержанием до 21% Si и 6,65% C методами микроструктуры и дилатометрии.

Андерсен и Е. Джетт⁽⁹⁾ исследовали рентгенографически сплавы железа с хромом и кремнием. Они дали пробную треугольную диаграмму расположения фаз в железном и хромовом углах этой диаграммы с содержанием кремния до 36%.

Фиг. 1. Зависимость между содержанием кремния и удельными объемами силикохрома.



М. В. Бабаев⁽¹⁰⁾, разработавший экспрессное определение кремния по удельному весу силикохрома (технического сплава хрома с кремнием, железом и другими примесями), дал кривую удельных объемов силикохрома в зависимости от содержания кремния в сплаве. Данные М. В. Бабаева в основном сходятся с результатами аналогичного исследования Фриллея⁽⁶⁾. На кривой, представленной М. В. Бабаевым (фиг. 1), показывающей зависимость между содержанием кремния и удельными объемами силикохрома Челябинского завода ферросплавов, можно заметить перегибы, отвечающие моносилициду CrSi с содержанием 35,05% Si (по весу) и бисилициду хрома CrSi_2 с содержанием 51,90% Si. Последний перегиб выражен менее ясно.

Настоящая работа представляет исследование сплавов хрома с крем-

нием с содержанием кремния от 25 до 81,5% вес. методами термического анализа, микроструктуры и твердости.

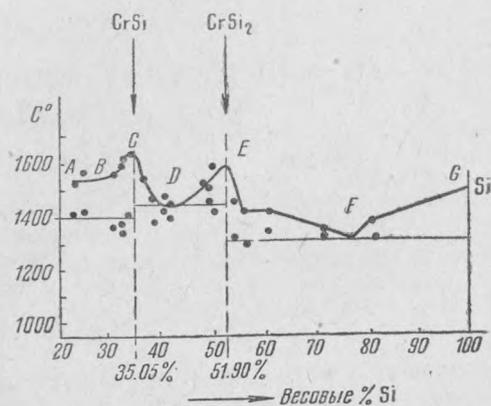
Исходными материалами для исследования были электролитический хром ГИПХ (Государственный институт прикладной химии в Ленинграде) и кремний от Кальбаума с содержанием 98,1% Si.

Сплавы изготовлялись в высокочастотной электропечи. Навески сплавов были 30—35 г. Сплавление производилось в корундовых тиглях завода им. Ломоносова (Ленинград); для предупреждения образования вязкой корки окислов на поверхности сплавов при сплавлении применялся флюс, состоявший из 80% CaO и 20% CaF₂. При таком методе ведения плавки поверхность жидкого сплава была совершенно чистой от окислов.

Сплавы для термического анализа предварительно изготовлялись в высокочастотной электропечи, затем расплавлялись в криптольной электропечи. Запись кривых охлаждения сплавов производилась на регистрирующем

Таблица 1

Точки диа- граммы	Содержа- ние крем- ния в вес. %	Темпера- тура	
A	23,98	1540	—
B	25,0	1570	—
C	35,0	1630	Моносилицид хрома CrSi
D	42,04	1445	Эвтектика
E	51,85	1500,5	Бисилицид хрома CrSi ₂
G	76,1	1304	Эвтектика



Фиг. 2. Диаграмма плавкости системы Cr-Si

пирометре акад. Н. С. Курнакова платино-платинородиевой термопарой. Колпачки для термопары применялись кварцевые.

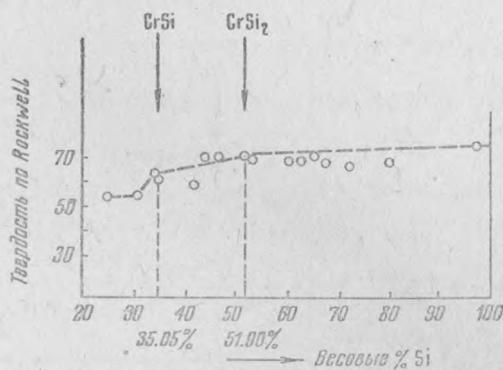
Результаты термического анализа показаны на фиг. 2 и в табл. 1. Кривая плавкости ABCDEFG состоит из участков ABCD и DEFG (фиг. 2). Ветвь ABCD состоит из участка AB и участка BCD. Участок AB с содержанием 23,98%—27% вес. Si соответствует фазе θ Борена. Следует отметить, что Борен (7) не приводит содержание кремния в фазе θ . Андерсен и Джетт (9) придали этой фазе состав, отвечающий соединению Cr₃Si₂ с 26,45% Si. Участок BCD характеризуется максимумом в точке C, отвечающим моносилициду кремния CrSi с содержанием 35,05% Si.

Моносилицид хрома CrSi, кристаллографические свойства которого описал Борен (7), представляет полную аналогию с моносилицидом железа FeSi, исследованным Н. С. Курнаковым и Г. Г. Уразовым (11). Оба силицида кристаллизуются в кубической системе. Следует отметить, что изучение кристаллических образцов силикохрома Челябинского завода, производимое совместно с Г. Б. Бокеем, показывает присутствие прекрасно образованных тетраэдров в тройных сплавах хрома, кремния и железа. Результаты этих исследований будут опубликованы в ближайшее время.

Минимум в точке D соответствует эвтектике, находящейся между моносилицидом хрома CrSi и бисилицидом CrSi₂.

Ветвь DEFG характеризуется максимумом в точке E, отвечающим бисилициду хрома CrSi₂ с содержанием 51,90% Si, и минимумом в точке, соответствующей эвтектике между бисилицидом кремния CrSi₂ и кремнием.

Изготовление шлифов сплавов вследствие их твердости, трещиноватости и наличия большого количества раковин представляло довольно трудную операцию. Травление сплавов производилось реактивом Барадюк-Мюллера⁽⁸⁾—раствором одного объема плавиковой кислоты в двух объемах этилового спирта. Исследования микроструктуры сплавов подтверждают данные термического анализа. Моносилицид кремния CrSi характеризуется присутствием белых блестящих выделений, напоминающих своей формой пероглифы. Сплавы состава 41,90—42,25% Si имели жилковатое строение. Бисилицид хрома CrSi₂ характеризуется наличием однородных тусклых полей желтоватого цвета, хорошо отличимых под микроскопом от блестящих—белых выделений кремния. Сплавы с содержанием 56,04—81,5%



Фиг. 3. Твердость системы Cr-Si.

Таблица 2

Содержание кремния в вес. %	Средняя твердость по Роквеллу (алмазная шкала А) P=60 кг
25,0	55
30,62	56
34,60	63,5
35,04	61,0
42,25	58,0
44,54	71,5
46,45	70,0
52,45	71,0
52,60	70
60,55	68
63,6	68,5
65,1	70
67,7	68
72	67
77,98	68,5
98,0	72,6

Si имели ясно выраженную эвтектику, состоящую из желтоватых жилок, включенных в белое поле.

Твердость сплавов хрома с кремнием измерялась на прессе Роквелла по алмазной шкале А при нагрузке 60 кг, что удобнее для твердых и хрупких сплавов⁽¹²⁾. Диаграмма твердости (фиг. 3) обнаруживает 2 перегиба, отвечающие моносилициду хрома (35,05% Si) и бисилициду хрома CrSi₂ (51,90% Si). Значения твердости сплавов помещены в табл. 2.

Институт общей и неорганической химии
Академия Наук СССР

Поступило
29 XI 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Moissan, C. R., 121, 624 (1895); Ann. chim. phys., 7 sér., 9, 292 (1896).
² Chalmot, Am. Chem. Journ., 19, 69 (1897). ³ Zettel, C. R., 126, 833 (1898).
⁴ Lebeau et Figueras, C. R., 136, 1329 (1903). ⁵ Vigouroux, C. R., 144, 83 (1907). ⁶ Frilley, Rev. de métallurgie, 8, 476 (1911). ⁷ Borén, Arkiv for Kemi, Min. och Geol., 11 A, № 10, 1 (1934). ⁸ Baraduc-Muller, Rev. de métallurgie, 7, 696 (1910). ⁹ A. Andersen a. Jette, Trans. Am. Soc. for Metals, XXIV, 375 (1936). ¹⁰ М. В. Бабаев, Заводская лаб., № 11, 1308 (1938). ¹¹ Н. С. Курнаков и Г. Г. Уразов, Горн. журн., № 3, 167 (1914); ZS. anorg. Chemie, 123, 92 (1922). ¹² Орлов, Испытание твердости карбидов, Заводская лаб., № 8, 887 (1939); Mashinist, № 5 (1938).