

## ОСОБЕННОСТИ РАФИНИРОВАНИЯ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОГО ХРОМА

*В.М. Ажажа, В.Д. Вирич, Г.П. Ковтун, А.П. Свинарченко, В.М. Шулаев, А.П. Щербань  
Институт физики твёрдого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,  
г. Харьков, Украина*

Экспериментально исследовано рафинирование алюмотермического хрома марки Х98.5 способом высокотемпературного отжига в высоком вакууме. Показано, что при температуре отжига 1150 °С в течение 1...6 ч в хrome существенно понижается содержание такой примеси внедрения как азот, а также заметно уменьшается содержание алюминия и железа в количественном отношении основных примесей в хrome технической чистоты.

### ВВЕДЕНИЕ

Хром технической чистоты широко применяется в качестве легирующей добавки к сталям различного назначения [1]. Такой хром при комнатной температуре хрупок и приобретает пластичность при нагреве выше 300 °С [2] и по этой причине не имеет перспектив использования в качестве самостоятельного конструкционного материала. Хрупкость хрома обусловлена наличием примесей. Из-за них хром резко теряет пластичность при снижении температуры, и поэтому зачислен в группу хладноломких металлов [3].

Интерес к получению высокочистого хрома возрос по ряду причин. Одна из них связана с возможностью его использования в качестве реакторного конструкционного материала [4]. Другое направление использования чистого хрома – вакуумные технологии нанесения покрытий [5] или диффузионного насыщения поверхностей изделий машиностроения [6]. Легирование таких слоев влияет на их износостойкость (сопротивление истиранию), трибологические характеристики и др. [7].

На сегодняшний день высокочистый хром получают разными технологическими способами [8-10]. Выбор метода очистки зависит от способа производства металлического хрома и, как следствие, от состава по примесям. Основными примесями у хрома, полученного алюмотермическим способом, являются Si, Al, Fe. Самой вредной примесью в таком хrome, влияющей на охрупчивание даже в малых количествах, является азот [4]. При температуре 1200 °С концентрация азота в твердом растворе внедрения составляет 0,04 %. Содержание растворенного азота в хrome пропорционально его парциальному давлению над металлом. Поэтому для удаления азота рекомендуется вакуумный отжиг [11]. Показано [8], что снижение концентрации азота в твердом растворе внедрения до уровня 10<sup>-5</sup> % достигается при его остаточном парциальном давлении 4·10<sup>-3</sup> Па (температура отжига 1100 °С) и при давлении 1·10<sup>-4</sup> Па (1200 °С). У хрома, рафинированного до такого уровня концентрации азота, температура хладноломкости снижается до -50 °С.

В этой связи целью работы является исследование процесса удаления азота из хрома, полученного способом алюмотермии, а также наблюдение за по-

ведением других примесей в процессе высокотемпературного отжига в высоком вакууме.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Высокотемпературный отжиг образцов алюмотермического хрома марки Х98.5 (поставка ОАО «Феррохром», г. Актобе, Республика Казахстан) проводился в высоковакуумной электропечи сопротивления типа СНВ-1.3.1/16-И4. Хром в виде кусочков размерами 5×5×4 мм и общим весом около 20 г помещался в танталовые тигли, предварительно обезгаженные путем отжига в вакууме при температуре 1200 °С. Содержание примесей в образцах определялось с помощью лазерного энергомасс-анализатора ЭМАЛ-2 по методике описанной в [12], и приведено в таблице в процентах по массе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные экспериментальные результаты по вакуумному отжигу алюмотермического хрома приведены в таблице.

Показаны также данные по химическому составу хрома металлического марки Х98.5 по ГОСТ 5905-79, по анализу образцов хрома в состоянии поставки и данные по изменению состава в процессе отжига. Из таблицы видно, что при температуре отжига T=1150°С существенно понижается содержание азота. Это наблюдение согласуется с термодинамическим анализом системы Cr-N [13]. Отметим, что при вышеуказанной температуре отжига за 6 ч фиксируется сублимация хрома. Унос общей массы не превышал 2,3 %. Поэтому процесс удаления атомов азота из хрома происходит в результате их выхода из объема на поверхность образцов и последующего уноса атомами сублимирующего хрома в паровую фазу. Основными компонентами паровой фазы являются атомы хрома и двухатомные молекулы CrN [14]. В этом состоит особенность удаления азота из хрома при указанных режимах вакуумного отжига. Эта схема удаления азота из хрома отличается от традиционной по механизму обратимого поглощения [9]. Азот по этому механизму должен был бы удаляться со стационарной поверхности хрома в отсутствие сублимации по следующей схеме. Вначале одиночные атомы азота из твердого раствора внедрения выходят на поверхность и ми-

грируют по ней. При встрече двух атомов азота они ассоциируются в молекулу, которая десорбируется в газовую фазу. В наших экспериментах реализация такой схемы удаления азота затруднена вследствие медленной, но непрерывной сублимации атомов хрома с поверхности нагретого образца. Вторым фактором, влияющим на процесс рафинирования, является очень малая объемная концентрация атомов азота, что не позволяет обеспечить высокие степени заполнения поверхности хрома атомами азота.

Данный механизм удаления азота, по-видимому, необходимо учитывать при разработке технологии

вакуумной дистилляции. В процессе дистилляции азот не удаляется из хрома в молекулярном виде, а переконденсируется в виде двухатомных молекул CrN на свежую поверхность конденсирующегося хрома [11].

Почти в три раза снижается концентрация алюминия. Происходит заметное снижение концентрации железа. Обе эти примеси в алюмотермическом хrome технической чистоты являются основными в количественном отношении. Заметно по отношению к исходному состоянию уменьшается содержание фосфора, серы и меди.

**Химический состав металлического хрома, мас. %**

Примесь	ГОСТ 5905-79	Состояние поставки	Условия отжига			
			T=1050 °C, 1 ч	T=1150 °C, 1 ч	T=1150 °C, 3 ч	T=1150 °C, 6 ч
Si	0,4	0,2	0,2	0,2	0,18	0,12
Al	0,5	0,2	0,1	0,08	0,07	0,06
Fe	0,6	0,48	0,42	0,38	0,37	0,15
C	0,03	0,09	0,08	0,1	0,1	0,09
S	0,02	0,017	0,015	0,008	0,007	0,002
P	0,02	0,002	0,002	0,0015	0,0004	0,0004
Cu	0,02	0,005	0,004	0,003	0,003	0,002
As	0,01	—	—	—	—	—
Bi	0,0005	—	—	—	—	—
Sb	0,008	—	—	—	—	—
Zn	0,01	0,0012	0,001	0,001	0,002	0,001
Pb	0,001	—	—	—	—	—
Sn	0,004	—	—	—	—	—
N	0,04	0,04	0,03	0,02	0,01	0,006
O	—	0,84	0,7	0,5	0,9	0,7
B	—	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,00004
Mn	—	0,008	0,008	0,006	0,005	0,002
Ni	—	0,01	0,011	0,01	0,01	0,01

Следует обратить внимание на постоянство концентрации кислорода. Этот факт может быть истолкован двояко. Первая причина, возможно, связана с особенностями используемой методики определения элементного анализа. С ее помощью может регистрироваться кислород из поверхностного тонкого оксидного слоя, образующегося при контакте отожженного хрома с атмосферным воздухом во время переноса образцов из вакуумной печи в измерительную ячейку лазерного энергомасс-анализатора. Луч лазера расплывает поверхность образца в режиме сканирования по строчкам с размером пятна меньше 150 мкм. Поэтому определяемый с поверхности кислород должен вноситься в регистрируемый ионный пучок как постоянная фоновая примесь.

Вторая причина постоянства концентрации кислорода связана с высокой термодинамической устойчивостью оксидных фаз хрома, которые, по-видимому, содержатся в виде микровключений и при указанной температуре отжига заметно не диссоциируют и не образуют твердых растворов внедрения кислорода в хrome [15]. Выделить долю объемной концентрации кислорода при использованной методике измерений не представляется воз-

можным. Можно лишь сделать вывод о том, что не происходит удаление кислорода из хрома в заметных количествах при температуре отжига 1150 °C в вакууме  $10^{-3}$  Па за время 6 ч.

Концентрация углерода в хrome не изменяется. Углерод в этом случае, видимо, также распределен в исходном хrome в виде устойчивых карбидных микровключений, которые не успевают диссоциировать при температуре 1150 °C и образовать твердый раствор внедрения углерода в хrome за время отжига. Это обстоятельство указывает на то, что углерод не удаляется и по реакции  $O+C \rightarrow CO$  по двум причинам. Одна из них связана с малым содержанием кислорода и углерода в твердом растворе внедрения, другая - с тем, что эта реакция эффективно протекает при высокотемпературном отжиге (1400...1700 °C). Наилучшие результаты по очистке хрома от углерода и кислорода достигаются, если отжиг при этих температурах проводится в среде сухого водорода.

Предварительные результаты, полученные в наших экспериментах, свидетельствуют о возможности рафинирования алюмотермического хрома высокотемпературным отжигом в высоком вакууме.

При этом заметно снижается содержание азота, и фиксируется снижение концентрации по алюминию и железу. Однако окончательные выводы можно сделать, проведя исследования по более широкому интервалу температур, длительности отжига и массы отжигаемых образцов при давлениях остаточного газа не выше  $10^{-3}$  Па. В частности, как следует из вышеизложенных экспериментов, время отжига образцов оказалось недостаточным для доведения концентрации по азоту до уровня  $10^{-5}$  %. При этом содержании азота влияние его на хладноломкость хрома сводится к минимуму.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Свойства элементов*: Справочник / Под ред. М.Е.Дрица. М.: «Металлургия», 1997.
2. А. Салли, Э. Брэндрз. *Хром*. М.: «Металлургия», 1971.
3. В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов. *Физические основы прочности тугоплавких металлов*. Киев: «Наукова думка», 1975.
4. А.Н. Ракицкий, В.И. Трефилов. Успехи в разработке конструкционных сплавов на основе хрома. Возможности и ограничения // *Конструкционные сплавы хрома*. Киев: «Наукова думка», 1986, с. 5-32.
5. В.А. Писаренко, А.Н. Ракицкий, Т.Г. Роголь, А.В. Самелюк, В.С. Павлов. Влияние термообработки на структуру пленочных конденсаторов хрома и их механические характеристики в интервале температур 20-1100 °С // *Порошковая металлургия*. 2004, №3/4, с.110-116.
6. Г.Н. Каргмазов, Т.В. Кострица, И.М. Неклюдов, В.М. Шулаев, С.П. Щербак. Вакуумное хромирование и алитирование стали X25H20C2 из паровой фазы (технология, оборудование) // *Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении*. Харьков, 2001, с. 14-19.
7. *Машиностроение*: Энциклопедия. М.: «Машиностроение», 2000, с. 3-8.
8. А.Н. Ракицкий, В.И. Трефилов. Рафинирование электролитического хрома и его свойства // *Порошковая металлургия*. 1976, № 4, с.20-30.
9. Г.Ф. Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа. *Получение сверхчистых редких металлов*. М.: «Металлургия», 1986.
10. В.Р. Бурнашев, Г.Ф. Торхов, А.В. Лихобаба. Особенности получения слитков хрома методом плазменно-дугового переплава // *Проблемы специальной электрометаллургии*. 2001, №2, с.22-25.
11. Г.П. Ковтун, А.В. Кравченко, А.П. Щербань. Рафинирование хрома прогревом и сублимацией в вакууме // *Неорганические материалы*. 1998, т.34, №7, с.819-823.
12. Ю.А. Быковский и др. Лазерный масс-спектрометрический метод безэталонного определения элементного состава твердых веществ // *Заводская лаборатория*. 1978, т. 44, в. 6, с.701-704.
13. Е. Фромм, Е. Гебхарт. *Газы и углерод в металлах*. М.: «Металлургия», 1980.
14. *Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках* / Под. ред. Н.Т. Гладких. Харьков, 2004.
15. И.С. Куликов. *Термодинамика оксидов*. М.: «Металлургия», 1986.

### ОСОБЛИВОСТІ РАФІНУВАННЯ АЛЮМОТЕРМІЧНОГО ХРОМУ

*В.М. Ажажа, В.Д. Вірич, Г.П. Ковтун, О.П. Свинаренко, В.М. Шулаєв, О.П. Щербань*

Експериментально досліджено рафінування алюмотермічного хрому марки Х98.5 засобом високотемпературного відпалювання у високому вакуумі. Показано, що при температурі відпалювання 1150 °С протягом 1...6 г в хромі істотно зменшується міст такої домішки втиснення як азот, а також помітно зменшується вміст алюмінію і заліза в кількісному відношенні основних домішок в хромі технічної чистоти.

### REFINEMENT OF ALUMINUM THERMAL CHROME

*V.M. Azhazha, V.D. Virich, G.P. Kovtun, A.P. Svinarenko, V.M. Shulayev, A.P. Shcherban'*

Refinement of aluminum thermal chrome of the X98.5 mark by a high-temperature annealing in high vacuum is explored experimentally. It is shown that at the temperature of annealing 1150 C during 1...6 hours the content of such interstitial impurity as nitrogen is essentially depressed in chrome, and also the content of aluminum and ferum admixtures is noticeably moderated.