



Б.Г. Лившиц

МЕТАЛЛОГРАФИЯ



УДК 669.01 (075.8)

Рецензент проф. докт. техн. наук Б. А. Колачев

УДК 669.01 (075.8)

Металлография. Учебник для вузов. Лившиц Б. Г.— М.: Metallurgia, 1990, 236 с.

В третьем издании (первое — в 1963 г., второе — в 1971 г.) описаны общие закономерности структурообразования при затвердевании, деформации и термической обработке металлов и сплавов. Эти же вопросы рассмотрены для технических сплавов (черных и цветных) на основе общих закономерностей фазового равновесия и структурообразования. Приведены диаграммы равновесия двойных и тройных систем и кристаллическая структура фаз. Рассмотрены некоторые свойства металлов и сплавов, иллюстрирующие конкретные случаи структурообразования, и методы металлографического эксперимента.

Для студентов металлургических вузов и факультетов; может быть использована инженерно-техническими работниками металлургических и машиностроительных предприятий. Ил. 337. Табл. 10. Библиогр. список: 18 назв.

Л $\frac{2608000000-136}{040(01)-90}$ 56—90

ISBN 5-229-00474-6

© Лившиц Б. Г., издательство «Металлургия», 1990.

Б. Г. ЛИВШИЦ

МЕТАЛЛОГРАФИЯ

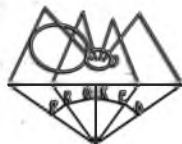
Издание 3-е, переработанное и дополненное

Допущено Государственным комитетом СССР
по народному образованию в качестве учебника
для студентов металлургических специальностей вузов



Б

МОСКВА «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1990



ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	6
ПЕРВАЯ ЧАСТЬ	
Глава 1. Характеристика металла	9
Глава 2. Методы эксперимента в металлографии	20
Глава 3. Затвердевание металлов	27
1. Структура жидких металлов	27
2. Процесс кристаллизации	28
3. Форма кристаллов, образующихся при затвердевании металла. Структура слитка	43
4. Выращивание монокристаллов	46
Глава 4. Структурные превращения в твердых металлах	48
1. Рост зерна при отжиге	48
2. Деформация металлов	52
3. Влияние нагрева на структуру холоднотермометрированного металла	69
4. Влияние горячей деформации на структуру	78
5. Аллотропическое превращение металлов	79
6. Магнитное превращение	93
Глава 5. Фазовое равновесие и структура сплавов из двух компонентов	94
1. Строение твердых фаз	95
Твердые растворы	96
Промежуточные фазы	99
2. Типовые диаграммы равновесия и структурообразование в двухкомпонентных системах	106
Основы графического метода термодинамики	106
Равновесие и структурообразование при наличии жидкой фазы	109
Структура слитка	138
Равновесие и структурообразование сплавов в твердом состоянии	140
Глава 6. Равновесие в тройных системах	160
ВТОРАЯ ЧАСТЬ	
Глава 1. Железо и его сплавы	183
1. Чистое железо	184
2. Диаграмма фазового равновесия Fe—C	186
3. Формирование структуры при затвердевании сплавов системы Fe—C	192
4. Формирование структуры сплавов системы Fe—C после затвердевания	200
Сталь	200
Чугун	207
5. Структура стали, получаемая при термической обработке	212
Микроструктура, получаемая при превращении переохлажденного аустенита	213
Механизм и кинетика распада и аллотропического превращения аустенита	213
Изменение структуры при нагреве закаленной стали (отпуск)	228
Изменение структуры и свойств при старении технического железа	232
Структура стали после химико-термической обработки и окисления	236
Структура литой и деформированной стали	238
6. Структура легированной стали	243
Аллотропия двойных твердых растворов железа	243

Аллотропия тройных твердых растворов железа	247
Карбиды и другие фазы в легированной стали	250
Структура марганцевой стали	253
Структура хромистой стали	255
Структура никелевой стали	262
Структура кремнистой стали	269
Глава 2. Цветные металлы и сплавы	271
1. Медь и ее сплавы	271
2. Алюминий и его сплавы	283
3. Магний и его сплавы	295
4. Титан и его сплавы	299
5. Никель и его сплавы	307
6. Цинк и его сплавы	312
7. Олово, свинец и их сплавы	315
8. Тугоплавкие и благородные металлы и сплавы на их основе	319
Приложения	322
Предметный указатель	332

ПРЕДИСЛОВИЕ

Первое издание учебника «Металлография» было выпущено в свет в 1963 г. В СССР это единственный учебник по металлографии. Представленный в нем материал является основой всех структурных аспектов металлургических процессов. Третье (исправленное и дополненное) издание приведено в соответствие с программами наиболее полных курсов по специальностям «Физика металлов» и «Металловедение, оборудование и технология термической обработки металлов», поэтому преподаватели других специальностей смогут пользоваться этим учебником как основой. Для достижения указанного соответствия написана новая глава «Методы эксперимента в металлографии». При написании учебника приняты во внимание научные достижения последних лет. Выход в свет учебника И. И. Новикова «Дефекты кристаллического строения металлов» позволил автору исключить эту тему из основного текста. Однако в связи с различиями в учебных планах вузов элементы кристаллографии и теории дефектов все же даны в приложении I.

Ценные советы профессоров Б. А. Колачева и И. И. Новикова, а также преподавателей кафедры металлографии Московского института стали и сплавов, особенно профессора В. Ю. Новикова и доцента Ю. В. Чешли, способствовали усовершенствованию учебника. Автор по-прежнему благодарен за помощь сотрудникам кафедры, имена которых упомянуты в предыдущем издании (1971 г.). Коллективный опыт этой кафедры отражен и в третьем издании. Всем названным товарищам и сотрудникам автор выражает свою искреннюю благодарность. Особенно хочется отметить скрупулезный анализ книги, выполненный ее рецензентом профессором Б. А. Колачевым, который помог автору своими рекомендациями.

ВВЕДЕНИЕ

Металлография — это металлургическая дисциплина о структурах различных металлов и сплавов и закономерностях структурообразования.

Многие считают, что слова «металлография» и «металловедение» являются синонимами. В ряде книг указывается на принадлежность металлографии к металловедению в качестве ее составной части. В действительности металловедение — это дисциплина, изучающая легирование и термообработку металлических материалов как способов получения необходимых эксплуатационных и технологических свойств. Она базируется на металлографии, как и другие металлургические дисциплины: литейное производство, обработка давлением, физика металлов и специальные сплавы.

Металлография не охватывает всего разнообразия свойств металлов и если в учебнике приведены некоторые из них, то только в целях более полной иллюстрации структурных превращений.

Металлография развивалась главным образом на базе производственного опыта и таких наук, как физическая химия и структурный анализ.

В данном учебнике основное внимание уделено диаграммам фазового равновесия и закономерностям структурообразования.

Основоположниками металлографии являются инженеры П. П. Аносов (1799—1851) и Д. К. Чернов (1839—1921).

Великий русский металлург Павел Петрович Аносов на Златоустовском заводе впервые (в 1831 г.) применил микроскоп для исследования структуры металлов. Ему принадлежит приоритет в создании легированных сталей. Он разработал теорию и технологию изготовления клинков из булатной стали. Из его работ стало ясно, что так называемый булатный узор на поверхности стали зависит непосредственно от ее структуры во всем объеме.

Исключительно велико значение работ Дмитрия Константиновича Чернова, всемирно признанного отцом металлографии. В 1868 г. Д. К. Чернов впервые указал на превращения в твердой стали при определенных температурах, сопровождающиеся тепловыми эффектами. В дальнейшем Д. К. Чернов высказал предположение, что эти превращения аллотропические. Впоследствии это было подтверждено рентгеноструктурным анализом. Изображенная графически зависимость температуры этих превращений и плавления стали от содержания в ней углерода, которая была найдена Д. К. Черновым по цветам калия, явилась прототипом диаграммы равновесия Fe—C. Однако идеи о фазовом равновесии появились позднее, после работ Гиббса и ученых голландской школы.

Своим открытием аллотропических превращений в стали Д. К. Чернов заложил прочный фундамент теории термической обработки стали. Критические точки в стали, найденные им, позволили рационально выбирать температуру ее закалки, отпуска и пластической деформации в производственных условиях. Он указал также на значение длительности выдерживания стали при той или иной температуре, заложив тем самым основы изучения кинетики фазовых превращений и формирования структуры.

В работах по кристаллизации стали и строению слитка (1878) Д. К. Чернов изложил основные идеи теории затвердевания, не утратившие научного и практического значения и в настоящее время.

Основные законы фазового равновесия, в частности правило фаз, изложил в 1873—1876 г. Гиббс, основываясь на законах термодинамики. Его работы были представлены в столь малодоступной форме, что только через 10 лет (в 1883 г.) они нашли применение и дальнейшее развитие в трудах голландских ученых Ван-дер-Ваальса и Розебома. В 1893 г. Ван Рейн ван Алькемаде показал, что из законов Гиббса о минимуме термодинамического потенциала можно вывести все типовые диаграммы равновесия, не прибегая дополнительно ни к каким другим допущениям. Работы Ван Рейн ван Алькемаде послужили прочной основой для металлографии фазового равновесия двухкомпонентных систем и уже в 1897 г. английский ученый Робертс-Аустен на основе собственных опытов и данных Д. К. Чернова впер-

вые построил диаграмму фазового равновесия Fe—C. В последующие годы эту диаграмму изучали многие ученые, как русские (Н. М. Гутковский, П. Я. Сальдау, Н. П. Чижевский, Н. М. Витторф), так и зарубежные (Геренс, Осмонд, Розебом и др.).

Работы по построению диаграмм равновесия других систем в значительной степени были облегчены в результате создания Н. С. Курнаковым и его последователями физико-химического анализа, основы которой были заложены великим русским химиком Д. И. Менделеевым в 60—70-е годы XIX столетия.

В процессе исследований были обнаружены многие ранее неизвестные фазы в металлических сплавах. В отличие от препаративного химического анализа в физико-химическом анализе обнаружение новой фазы не связано с ее выделением из сплава и определением ее состава в изолированном состоянии.

Над построением и созданием диаграмм равновесия много работали Тамман и его ученики. Последовательное описание фазового равновесия систем из трех компонентов появилось в публикации Мазинга (1933), ученика Таммана.

Таким образом, металлография, термодинамика и физическая химия вместе взятые представляли собой стройное учение о фазовом равновесии металлических систем, составляющее значительную часть современной металлографии.

Для решения практических задач металлографии необходимо знать не только фазовое равновесие той или иной конкретной системы. Обязательно знание структуры сплавов в широком смысле этого слова, атомного строения фаз, составляющих сплав, а также распределения, размера и формы кристаллов каждой фазы, т. е. всего, что характеризует структуру.

Определение атомного строения фаз стало возможным после открытия Лауэ (1912), показавшего, что атомы в кристалле регулярно заполняют пространство, образуя пространственную решетку, и что рентгеновские лучи имеют волновую природу. В последнее время для структурного анализа, кроме рентгеновских лучей, используют электроны и нейтроны. Соответствующие методы исследования называются электронографией и нейтронографией. Электронная оптика позволила усовершенствовать микроскопию. В настоящее время на электронных микроскопах полезное увеличение доведено до 10^5 раз, в то время как на обычных световых микроскопах оно не превышает 2000.

Первой работой, в которой были заложены математические основы общей теории кристаллизации, явилась работа Фольмера и Вебера (1925 г.) В ней была дана статистическая теория образования зародыша. Далее эта теория развивалась Я. И. Френкелем, Тамманом, Странским, Каишевым и др. Следует сказать, что еще в 1878 г. Д. К. Чернов сформулировал основные идеи этой теории: образование «зачатков» («зародышей» в современной терминологии) и их рост.

Общая теория кристаллизации была применена для исследования превращения в твердых металлах Тамманом (1931, скорость роста зародыша при аллотропии олова) и другими исследователями. В посмертной работе Н. И. Беляева (1877—1920), изданной в 1925 г., показано, что скорость превращения аустенита экстремально зависит от степени переохлаждения. В 1930 г. Давенпорт и Бейн (США) построили количественную зависимость превращения переохлажденного аустенита от степени его переохлаждения и представили полученные ими результаты в виде S-образной кривой. Их работа вызвала значительный отклик в виде множества исследований, на основе которых были созданы новые разновидности термической обработки стали. Среди дальнейших работ следует особо упомянуть работы, выполненные Б. В. Старком и его учеником И. Л. Миркиным (1935), в которых наиболее полно описан распад аустенита на основе общей теории кристаллизации с использованием представлений о зарождении и росте. В 1927 г. Н. Я. Селяковым, Г. В. Курдюмовым и Н. Т. Гудцовым с помощью рентгеновского анализа было сделано открытие, показывающее, что мартенсит

в стали — это раствор внедрения углерода в металле с объемноцентрированной тетрагональной решеткой. Последующие работы Г. В. Курдюмова и его многочисленных учеников и последователей привели к появлению общей теории термообработки стали, закалки и отпуска. Эти работы показали, что мартенситное превращение в равной степени относится и к сплавам цветных металлов, что в ряде случаев оно обратимо как термодинамически, так и морфологически. Работы исследователей школы Г. В. Курдюмова сыграли огромную роль в совершенствовании термообработки стали и сплавов цветных металлов и послужили основой создания новых материалов, таких как мартенситно-стареющие стали и сплавы, обладающие памятью формы.

Возможности упрочнения и изменения других свойств при старении сплавов были обнаружены почти одновременно во многих странах в начале текущего столетия. Впервые в 1920 г. Мерики, Вальтенберг и Скотт (США) показали, что закалочное старение сплавов протекает только в следующих случаях: 1) при наличии растворимости в твердом состоянии, повышающейся с ростом температуры; 2) после закалки на пересыщенный твердый раствор. В последующие годы старение сплавов в СССР изучали С. Т. Конобеевский, Ю. А. Багаряцкий, М. И. Захарова, Д. А. Петров, за рубежом — Мерики, Гинье, Престон, Кестер и другие. Теория распада при старении была разработана С. Т. Конобеевским и его учеником Ю. А. Багаряцким.

Гипотезу об изменении структуры при отжиге деформированного металла впервые высказал в 1881 г. немецкий ученый Калишер. По-видимому, впервые непосредственно наблюдали структуры, образующиеся при рекристаллизации, Карпентер и Элам в 1920 г. (Англия). Фундаментальный вклад в теорию рекристаллизации внес советский ученый А. А. Бочвар. Им в законченной форме была разработана теория эвтектической кристаллизации (1934).

Советскому ученому С. С. Штейнбергу (главе уральской школы металлургов) и его ученикам принадлежит существенный вклад в теорию и экспериментальные основы структурообразования стали. Так, В. Д. Садовский, развивая идеи Д. К. Чернова, создал (1950) учение об образовании аустенита при нагревании стали, в котором четко указал на определяющую роль структурного и размерного соответствия, принцип которого и его значение для структурообразования были сформулированы С. Т. Конобеевским (1934) и П. Д. Данковым (1943). Этот принцип стал основополагающим в интерпретации многочисленных структурных превращений.

Современная металлография при исследовании микроструктур во многих случаях опирается на дислокационную структуру. Для решения вопроса о несоответствии между реальной и расчетной прочностями монокристаллов в 1934 г. Н. А. Бриллиантов и И. В. Обреимов выдвинули идею эстафетного перемещения атомов в плоскостях сдвига. Независимо от этих советских ученых в том же году аналогичная гипотеза была сформулирована за рубежом Тейлором, Орованом, Поляни. Эти идеи со временем превратились в экспериментально обоснованную теорию. Существенный вклад в теорию дислокаций внесли советские ученые Я. И. Френкель и Т. А. Конторова (1938 г.). Теория дислокаций излагается в отдельном курсе «Кристаллография и дефекты кристаллического строения металлов». При изучении металлографии ею необходимо пользоваться¹.

В настоящее время в Советском Союзе работают многие ученые — металлурги, металлурги и металлофизики, работы которых преемственно связаны с научным наследием Н. С. Курнакова, А. А. Байкова, А. А. Ржешотарского, А. М. Бочвара, А. А. Бочвара, А. Л. Бабошина, М. Г. Окнова, К. П. Бунина, С. Т. Конобеевского, С. М. Воронова и других ученых, продолживших дело, начатое П. П. Аносовым и Д. К. Черновым. Приоритетная роль в создании школ металловедения в вузах принадлежит А. Л. Бабошину (Ленинград), А. М. Бочвару (Москва), С. С. Штейнбергу (Свердловск).

¹ Элементарные основы кристаллографии и дефекты кристаллов приведены в приложении 1 данного учебника.

ПЕРВАЯ ЧАСТЬ

Глава I

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛА

Среди 92 элементов, встречающихся в естественных условиях, подавляющее большинство (около 70) — металлов. К металлоидам (неметаллам) относят Н, В, С, N, О; инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn); галогены (F, Cl, Br, I), а также Si, P, S и др.

В табл. I справа от ломаной линии расположены металлоиды (неметаллы), а слева — металлы. Указанное деление, естественно, является при-

Т а б л и ц а №1. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Периоды	Группы																							
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	IVB	VB	VI	VII	VIII	VIIIA	VIIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB						
	Металлы										Металлоиды													
1																		H ¹	He ²					
2	Li ³																	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
3	Na ¹¹																	Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
4	K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶						
5	Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴						
6	Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	La ⁵⁷⁻⁷¹	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶						
7	Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	89-103	Ku ¹⁰⁴	105																			

* Лантаноиды (редкие земли). ** Actиноиды.

ближенным. Например, олово в одной аллотропической модификации проявляет металлические свойства, а в другой — свойства неметаллов.

Все электроны в атоме распределены по энергетическим уровням. В порядке возрастания энергии эти уровни обозначаются: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, (3d, 4s), 4p, (4d, 5s), 5p, (5d, 4f), 6s, (6d, 5f), 7s. Заполнение электронных уровней происходит в указанной последовательности. Уровни энергии, обозначенные индексами, заключенными в скобки, почти одинаковы и могут менять свой порядок в различных элементах¹.

Среди металлов имеются переходные металлы. Они расположены в средней части табл. 1 (обведены замкнутым контуром). Переходный металл характеризуется тем, что в его атоме (в изолированном состоянии) электронные уровни заполнены не последовательно.

В 4-м периоде в элементах от Sc до Ni 3d-оболочка не завершена (до 10 электронов), в то время как 4s-оболочка уже содержит 1 или 2 электрона. В 5-м периоде в элементах от Y до Pd незавершенной является 4d-оболочка. В 6-м периоде в элементах от La до Pt непоследовательно заполняются 4f и 5d-оболочки. Металлы, атомы которых имеют полностью заполненные или совершенно незаполненные электронами d и f-оболочки, называются простыми.

¹ Реальное распределение электронов в атомах дано в приложении.

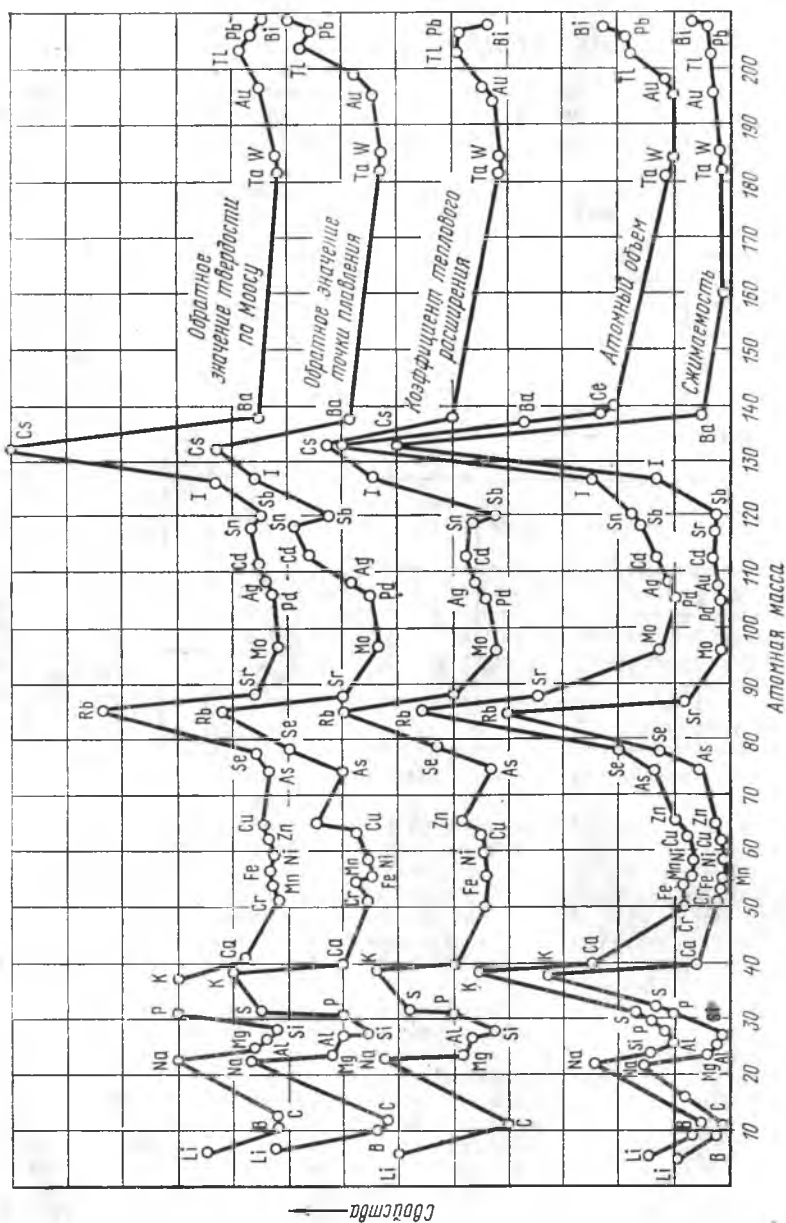


Рис. 1. Зависимость свойств металлов от атомной массы

В твердом теле атомы взаимодействуют между собой и их нельзя рассматривать как изолированные. Однако, как видно на рис. 1, свойства металлов в твердом состоянии (твердых металлов) периодически зависят от атомной массы, т. е. от положения элемента в периодической системе. Свойства твердого металла, представляющего собой коллектив атомов, непосредственно связаны со строением единичного атома. Свойства твердого тела описываются в современной физике зонной теорией. Эта теория объясняет, в частности, высокую проводимость металлов, отличие их от изоляторов и полупроводников и т. д.

Резкую границу между металлами и неметаллами провести не удастся. Среди элементов групп IVB, VB и VIB (валентность соответственно равна 4, 5 и 6) имеются элементы, занимающие промежуточное положение между

$V, 10^{-19} \text{ Дж}$

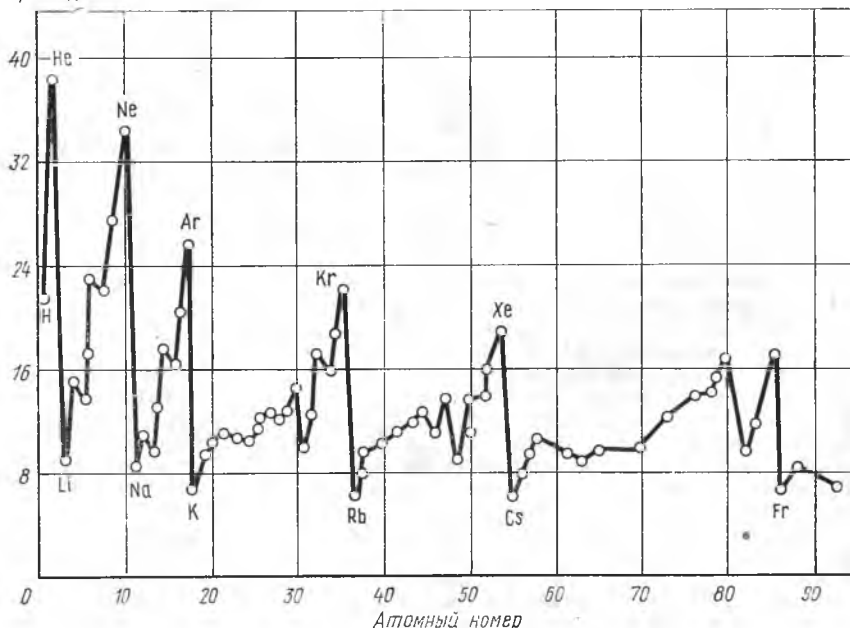


Рис. 2. Зависимость ионизационного потенциала элементов от их атомного номера

металлами и неметаллами (см. табл 1). К ним относятся Si, Ge, As, Se, Te, α -Sn (серое олово), которые являются полупроводниками (полуметаллами).

Способность того или иного элемента вести себя как металл количественно можно охарактеризовать работой, необходимой для удаления из изолированного атома электрона внешней оболочки: чем меньше эта работа, тем сильнее металлические свойства. На рис. 2 представлена зависимость характеризующая работу отрыва одного внешнего электрона (ионизационный потенциал первого порядка) для различных элементов. Из рис. 2 следует, что ионизационный потенциал возрастает с увеличением атомного номера в каждом развернутом периоде таблицы Менделеева. Наибольшие значения характерны для благородных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

Атомы металлов легко расстаются со своими валентными, наиболее удаленными от ядра электронами, в то время как неметаллы прочно их удерживают. Способность элементов к потере валентного электрона возрастает при переходе в периоде таблицы Менделеева справа налево и в группе сверху вниз.

Ионизационный потенциал у металлоидов более высокий.

Кристалл типичного металла можно рассматривать как коллектив положительных ионов, находящихся в среде свободных электронов. Взаимодействие между положительными ионами и коллективизированными электронами является основным фактором, определяющим металлическую связь. Она не имеет направленного характера. Ионы сохраняют постоянное положение (если пренебречь самодиффузией и тепловыми колебаниями) и образуют пространственную решетку кристалла, в то время как электроны металла не фиксированы в определенных местах. Они заполняют все промежутки между ионами и отчасти проникают в их внутренние зоны.

Ненаправленность связи определяется кристаллическое строение металлов. Металлы имеют главным образом компактные плотноупакованные пространственные решетки с большим координационным числом. Металлов с простой кубической и гексагональной решетками не существует. Координационным числом (обозначается буквой ν) называется число ближайших соседей, окружающих ион в решетке. Так, гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК) с $\nu=12$ имеют Cu, Au, Ag, Al, Pb, γ -Fe, Ni, Pd, Pt и др., гексагональную плотноупакованную (ГП) с $\nu=12$ — Be, Mg, Zn, Cd, α -Ti, α -Zr, α -Co, Os и др.; объемноцентрированную кубическую (ОЦК) с $\nu=8$ — Li, Na, K, V, Ta, Cr, Mo, α -Fe, W и др.

Элементы с металлической связью вследствие ее ненаправленности (сравнительно равномерного распределения электронов по объему кристалла) и их значительной компактности обладают хорошей пластичностью. При пластической деформации металла, не доведенной до разрушения, т. е. при перемещении отдельных его объемов относительно других, связь между ионами не нарушается.

У переходных металлов имеются обе связи (металлическая и ковалентная) с преобладанием металлической. Ясно выраженная металлическая связь имеется, например, у одновалентных металлов (таких как Cu, Ag, Au), а также у щелочных (Li, K, Na, Rb, Cs). Эти металлы очень пластичны и обладают хорошей электропроводностью и теплопроводностью, так как состоят из ионов (в узлах решетки) и относительно свободных электронов. В переходных металлах наряду с преобладающей металлической связью имеется ковалентная связь. Первая из них реализуется свободными s -электронами, а вторая — нескомпенсированными d - или f -электронами. Электропроводность этих металлов, как и теплопроводность, ниже, чем у одновалентных. Они тверже и менее пластичны.

Металлический блеск наряду с пластичностью и электропроводностью является характерным свойством металлов. Оптические константы металла, коэффициенты преломления и поглощения света закономерно связаны с его электрической проводимостью, что является результатом взаимодействия свободных электронов металла с электромагнитными волнами (световыми, рентгеновскими лучами и т. п.), падающими на его поверхность.

Магнитные свойства всех веществ, в частности металлов, также обусловлены их электронным строением.

Кристаллическое состояние твердого металла, как и всякого твердого тела, предопределяет различие свойств в разных направлениях кристалла. Такое различие свойств называется *анизотропией*. Природа анизотропии свойств связана с тем, что расстояния между ионами в разных направлениях кристалла разные. На рис. 3 приведена схема плоскости X — Y в простом кубическом кристалле (ось Z перпендикулярна чертежу). Прямыми линиями показаны следы плоскостей $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{140\}$, параллельных оси Z . Как видно, при переходе от плоскости $\{100\}$ к другим плоскостям межплоскостное расстояние уменьшается, число ионов, приходящихся на отдельную плоскость,

также уменьшается. В рассматриваемой решетке наиболее плотноупакованными являются плоскости $\{100\}$; они наиболее удалены друг от друга. Указанная закономерность присуща и другим решеткам.

Чем симметричнее пространственная решетка металлов (т. е. чем больше элементов симметрии она имеет), тем меньше анизотропия. Она уменьшается также при переходе от направленной ковалентной связи к ненаправленной металлической. По этой причине в металлах, как правило, анизотропия свойств выражена не столь значительно, как в неметаллах. Тем не менее анизотропия в металлах имеет большое практическое значение. Например, в кристалле чистой меди (ГЦК решетка) временное сопротивление в направлении $\langle 100 \rangle$ составляет 146 МПа (МН/м^2), а в направлении $\langle 110 \rangle$ 350 МН/м^2 , т. е. почти в 2,5 раза больше; удельная работа намагничивания кристалла железа (ОЦК решетка) до насыщения вдоль диагонали $\langle 111 \rangle$ на 42 МДж/м^3 больше, чем вдоль ребра куба $\langle 100 \rangle$. Чтобы намагнитить кобальт (ГП решетка) перпендикулярно оси симметрии гексагональной призмы, нужна работа, на 410 МДж/м^3 превышающая работу намагничивания вдоль этой оси. Как видно, магнитная анизотропия кобальта в 10 раз больше, чем железа, так как кубическая решетка более симметрична, чем гексагональная.

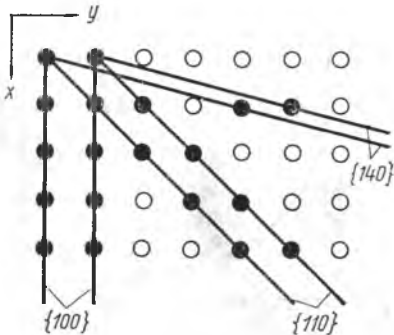


Рис. 3. Следы плоскостей $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{140\}$, параллельных оси z , на плоскости $x-y$ кристалла с простой кубической решеткой

подавляющее большинство применяемых в технике металлических изделий состоит из большого числа кристаллов. Если в таком теле размеры кристаллов на несколько порядков меньше размеров тела и решетка кристаллов ориентирована беспорядочно, то свойства тела, определяемые макроскопически, усредняются во всем объеме и становятся одинаковыми во всех его направлениях. Это явление называют *квазиизотропией*. В большинстве случаев стремятся получать квазиизотропные металлические изделия. В некоторых случаях желательно иметь поликристаллическое тело с явно выраженной анизотропией. При этом решетки всех или большинства кристаллов ориентированы в пространстве одинаково. Такая преимущественная ориентировка кристаллов называется *текстурой*. Текстуру можно получить при затвердевании металла, а также при его пластической деформации, электролизе и т. д. Например, стальные листы, из которых собирают сердечник трансформа-

тора, стремятся получить такими, чтобы намагничивание происходило с наименьшей затратой энергии. Для этого необходимо, чтобы все кристаллы в листе были ориентированы осью $\langle 100 \rangle$ вдоль направления намагничивания. Умение получать текстуру или, если нужно, избегать ее образования входит в арсенал средств, которыми пользуется инженер-металлург.

Металлическое тело независимо от состава, может содержать один кристалл или несколько кристаллов. В соответствии с этим в металлографии утвердились термины: *монокристалл* и *поликристалл*. Наряду с термином «кристалл» пользуются его синонимами «кристаллит» и «зерно».

Слово «зерно» используют также применительно к неоднородной структурной составляющей (см., например, рис. 218, 225), которая представляет собой колонию определенного типа.

Поскольку в кристаллографии утвердился термин «кристаллическая структура», характеризующий атомное строение кристалла, в металлографии пользуются термином «структура» в значениях «макроструктура» и «микроструктура». *Макроструктура* — строение металлов и сплавов, видимое невооруженным глазом или с помощью лупы (увеличение до 25 раз),

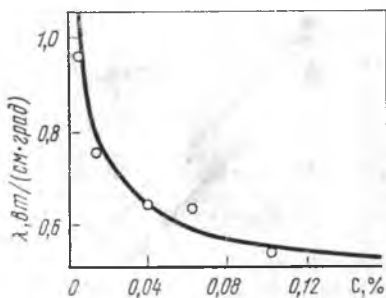


Рис. 4. Зависимость теплопроводности железа от содержания в нем углерода

микроструктура — строение их, выявленное с помощью микроскопа — как светового, так и электронного.

Химические нарушения, или *примесные атомы*, всегда имеются в металле. Иногда они очень значительно влияют на его свойства, даже если их содержание не превышает тысячных или десятитысячных долей процента. Во многих случаях это является результатом их скопления у физических дефектов кристаллов. Понятие «чистый металл» условное. При использовании такого металла в практических целях всегда оговаривают степень его чистоты, обозначая ее числом девяток. Например, чистота полупроводникового германия семь девяток (99,99999 % Ge) означает, что примеси содержатся в количестве 0,00001 %. В ряде случаев точно указывают, какими элементами являются эти примеси.

Чем чище металл, тем значительнее зависимость его свойств от степени загрязнения. Для примера возьмем теплопроводность железа. Она уменьшается при введении углерода. Если построить схематическую зависимость теплопроводности λ от степени загрязнения (C, %), получим кривую (рис. 4), круто падающую при малых содержаниях углерода и более пологую

при больших. Эта схема поясняет, почему свойства технических металлов¹ (правая часть кривой пологая) могут быть точно, в заданных пределах, зафиксированы в государственных стандартах, технических условиях и других документах, обязательных для изготовителя и потребителя металла. Свойства технических металлов легко воспроизводимы в производственных условиях. Свойства же чистых металлов (левая часть кривой) — металлов, получаемых в определенных лабораторных условиях, трудно воспроизводимы в производственных условиях. Регулярное воспроизведение этих свойств в производственных условиях является результатом разработки новых методов изготовления металлов, контроля и внедрения их в производство.

Физические нарушения (дефекты) твердых металлов обусловлены отклонениями от правильного, идеального регулярного расположения атомов в решетке кристалла. Идеальный кристалл можно представить себе только бесконечно большим. Реальный единичный кристалл (*монокристалл*) имеет дефекты, так как обладает свободной поверхностью. В силу поверхностного натяжения решетка на поверхности кристалла и в прилегающей к ней зоне искажена, в результате чего свободная энергия кристалла повышена.

Границы между зернами в поликристаллическом теле представляют собой зоны с искаженной решеткой, энергия которых увеличивает общую энергию рассматриваемого тела. В мелкозернистом металле зернограничная поверхность, отнесенная к единице вещества (на 1 кг, на 1 м³, на 1 моль и т. д.), больше, чем в крупнозернистом. Искажения решетки на границах зерен влияют на свойства металла, вследствие чего они могут быть иными, чем в монокристалле.

Кроме границ зерен, ориентированных относительно друг друга под углом² произвольной величины, в металле имеется еще одно физическое нарушение такого же типа. Реальный кристалл состоит из *блоков* (субзерен), ориентированных по отношению друг к другу под малыми углами (порядка секунд или, самое большое, нескольких минут). *Границы блоков*, или *субграницы*, как и границы зерен, являются дефектами решетки. Общая схема и действительная блочная структура алюминия приведены на рис. 5.

Наряду с указанными поверхностными нарушениями кристаллического строения имеются несовершенства *точечные* и *линейные*. К точечным несовершенствам относятся вакансии и атомы, смещенные в междоузлия (*дислоцированные атомы*), а также *примесные атомы*; линейными несовершенствами явля-

¹ Техническими металлами принято называть сравнительно чистые (в отношении содержания примесей) металлы, которые могут быть получены в массовом металлургическом производстве.

² Имеется в виду угол между осями с одинаковыми индексами в соседних зернах; он называется углом разориентировки.

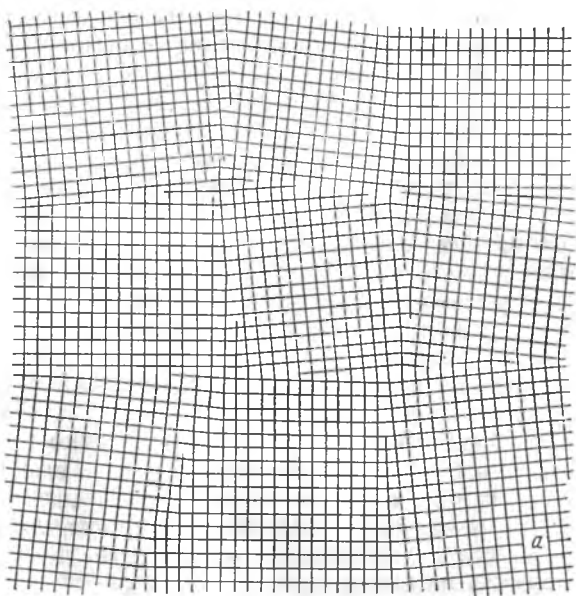


Рис. 5. Блочная структура кристалла: *a* — схема; *б* — реальная блочная структура в алюминии, наблюдаемая в электронном микроскопе на просвет. $\times 35000$

ются *дислокации*. Теория и результаты экспериментального исследования дефектов решетки изложены в курсе «Кристаллография и дефекты кристаллического строения металлов» (см. рекомендательный библиографический список в конце главы)¹.

¹ Элементарные сведения из этого курса даны в приложении к учебнику.

Строение границы между блоками, а также между зернами определяется углом разориентировки, а также положением оси, относительно которой разориентированы блоки или зерна. Для простоты можно принять, что граница представляет собой плоскую поверхность. Она называется границей *наклона*, если ось разориентировки лежит в ее плоскости, и границей *скручивания*, если ось перпендикулярна ее плоскости. На рис. 6, а схематически изображено строение границы наклона между двумя областями кристалла с простой кубической решеткой. Хорошо

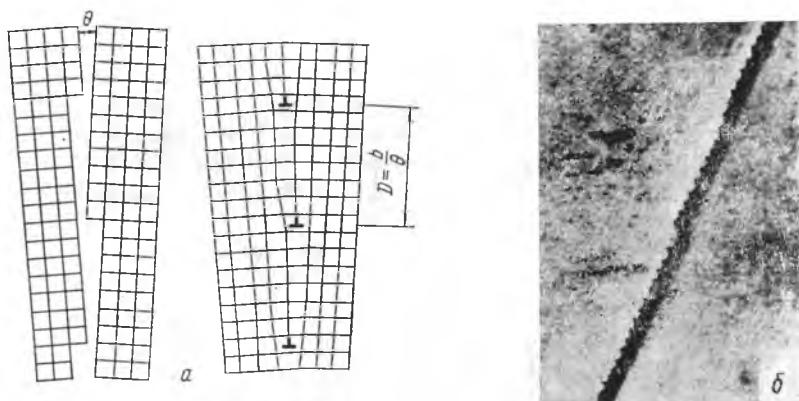


Рис. 6. Строение границы наклона: а — схема строения границы между кристаллами с простой кубической решеткой; б — микрофотография кристалла германия с границей наклона, выявленной в виде ряда ямок травления. $\times 1000$

видно, что на границе встречаются недостроенные плоскости соседних областей, т. е. граница образована вертикальной стенкой краевых дислокаций одного знака. На рис. 6, б приведена микрофотография такой границы в германии; видны ямки травления в точках выхода дислокаций границы на поверхность шлифа. Угол разориентировки θ в границе наклона, показанной на рис. 6, определяют из соотношения $b/D = 2 \sin \theta/2$, где D — расстояние между дислокациями в границе; b — вектор Бюргерса дислокации. При малых углах разориентировки, когда синус угла можно заменить значением угла (в радианах), $D = b/\theta$.

Строение границы скручивания схематически изображено на рис. 7 для кристалла с простой кубической решеткой. Видно, что граница образована квадратной сеткой винтовых дислокаций. При произвольном положении оси разориентировки относительно плоскости границы строение границы резко усложняется.



Строение границы блоков, разориентированных обычно на небольшие углы — примерно до $0,01$ рад (1°), может быть описано простой схемой (в виде стенки краевых дислокаций или

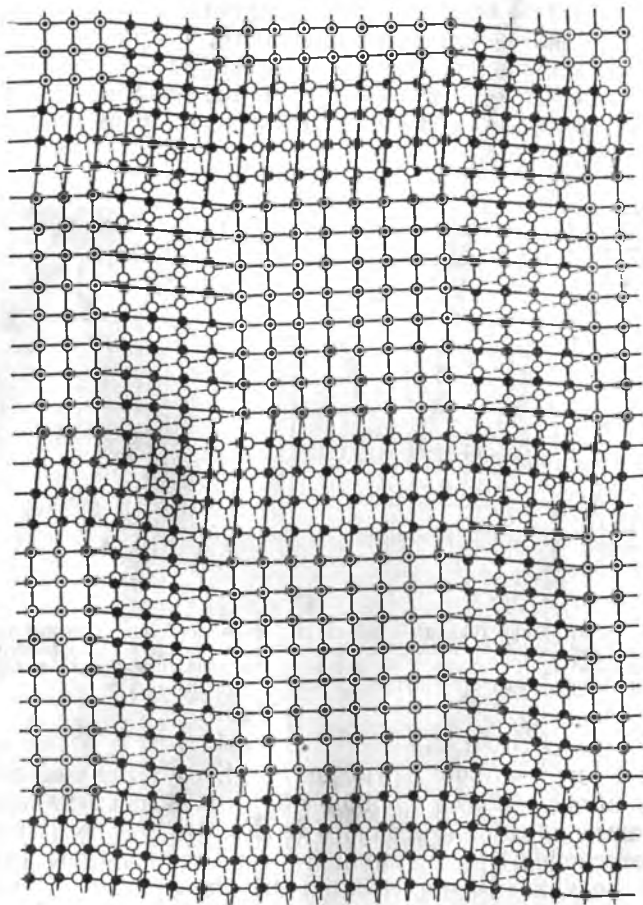


Рис. 7. Строение границы скручивания между кристаллами с простой кубической решеткой. Плоскость границы параллельна плоскости схемы. Черные точки обозначают атомы нижнего зерна, кружки — атомы верхнего зерна

сетки винтовых дислокаций). Границы зерен, разориентировка которых доходит до нескольких десятков градусов, имеют значительно более сложное строение. Дислокационная модель строения границы применима до значения $\theta=0,1$ рад (10°).

Дислокационное строение произвольных границ с большими углами разориентировки изучено недостаточно.

В металле встречаются специальные границы, в которых все атомы одновременно принадлежат решеткам соседних кристаллов. Такие границы называются *когерентными*, в них имеется идеальное сопряжение решеток соседних кристаллов. В отличие от них *некогерентными* называются границы, в которых все атомы или часть их не являются общими для решеток соседних кристаллов. Частным примером когерентной границы является *граница двойника*. Двойниковой связью двух кристаллов называется такая их взаимная ориентировка, при которой решетка одного кристалла является зеркальным отражением решетки другого кристалла. Граница двойника, изображенного на рис. 8, является как бы плоскостью зеркального отражения и, как видно, является когерентной границей.

С увеличением угла разориентировки энергия границы возрастает главным образом благодаря увеличению энергии упругих искажений.

Отдельные *дефекты* (точечные и линейные), создающие упругие искажения в кристалле, *взаимодействуют с границами*, так как последние также вызывают упругие искажения. Вследствие этого вакансии, дислоцированные и примесные атомы перемещаются к границе. Вакансии уничтожаются в границе,

примесные атомы скапливаются около нее, образуя зону, обогащенную примесями. Они скапливаются и возле дислокаций.

Таким образом, наличие дефектов решетки разного вида приводит к неравномерному распределению примесей. Взаимодействуя друг с другом, дефекты образуют скопления разных видов. Металлы всегда содержат разнообразные дефекты, возникновение которых связано большей частью с технологией получения металлического изделия.

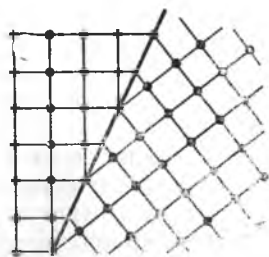


Рис. 8. Схема двойника с когерентной границей в простой кубической решетке

Рекомендательный библиографический список.

Лившиц Б. Г., Крапошин В. С., Линецкий Я. Л. Физические свойства металлов и сплавов.— М.: Металлургия, 1980, 320 с.

Новиков И. И. Дефекты кристаллической решетки металлов.— М.: Металлургия, 1983. 232 с.

Физическое металловедение/Под ред. Р. Кана.— М.: Металлургия, 1987. Т. 1. 625 с.

Развитие металлографии, физики металлов и металлургической технологии стимулировало создание и совершенствование методов построения диаграмм фазового равновесия и исследования структур. В дальнейшем структуры в учебнике рассматриваются в связи с диаграммой равновесия, атомным механизмом (чаще всего употребляется одно слово «механизм») и кинетикой их образования.

Кинетика — это временная зависимость, если речь идет не только о временной зависимости, но и о воздействии температуры, то имеются в виду *термокинетические* закономерности структурообразования.

Прежде чем рассматривать методы, на которых базируется металлография, остановимся на некоторых характерных терминах.

Металлы и их сплавы характеризуются *составом, фазовым состоянием и структурой*. Рассмотрим смысл соответствующих терминов. *Состав* (% по массе или атомные) указывает на количественное соотношение компонентов, из которых состоит сплав. Например: 80 % Ni + 20 % Cr (нихром).

Содержание (концентрация) — это количество компонента, содержащегося в сплаве. В данном случае содержание никеля в нихроме 80 %, хрома 20 %. Понятия «состав» и «содержание» относятся также к отдельным фазам и структурным составляющим сплава.

Компонент — это химически индивидуальное вещество. В металлографии в качестве компонентов почти всегда принимают химические элементы. Более общее термодинамическое определение: компоненты — это химически индивидуальные вещества, наименьшего числа которых достаточно для образования всех фаз системы.

Понятие *фазы* ввел Гиббс (1875 г.). Следуя Гиббсу, мы можем определить фазу как однородную по химическому составу и физическим свойствам часть термодинамической системы (макроскопическое тело, состоящее из большого числа частиц), отделенную от других фаз, имеющих иные свойства, границами раздела. В изложении Гиббса речь идет о равновесной системе, обладающей минимумом потенциала: $G = U - TS + PV$ ¹. В металлографии при использовании термина «фаза» допускаются некоторые условности. Так, в качестве однофазной системы принимается поликристаллический металл или сплав, состоящий из однородных кристаллов, хотя между кристаллами име-

¹ В дальнейшем энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) обозначается буквой G и называется термодинамическим потенциалом.

ются границы (поверхности раздела), привносящие дополнительную зернограничную потенциальную энергию, которая при этом зависит от размера кристаллов, образующих тело. Другим примером условного применения этого термина могут служить метастабильные фазы, обладающие достаточно большой устойчивостью против внешних воздействий. Для таких фаз этот термин следует применять и в случае обратимости их фазового превращения, т. е. в случаях *метастабильного равновесия*¹.

Возникновение структуры — это отклонение от фазового равновесия, так как при этом всегда появляются дополнительные к потенциалу Гиббса виды энергии, преимущественно упругой и зернограничной.

Термин «структура» непосредственно связан с понятием *структурной составляющей*, которая может быть рассмотрена, в частности, на примере двухфазного сплава эвтектического состава (например, с. 126). Этот сплав после затвердевания состоит полностью из эвтектических колоний и фазы в нем чередуются в пространстве и имеют пластинчатую форму. При рассмотрении шлифа из этого сплава под световым микроскопом (увеличение до 2000 раз) видно, что сплав состоит из одной структурной составляющей — эвтектики. Если же шлиф рассматривать под электронным микроскопом (увеличение в 10^4 — 10^6 раз), то в поле зрения могут оказаться только две смежные пластины двух фаз, которые можно принять за две структурные составляющие. Таким образом, в отличие от терминов «компонент» и «фаза», имеющих в термодинамическом отношении физический смысл, термин «структурная составляющая» имеет инструментальный характер, т. е. экспериментальное определение структурной составляющей зависит от увеличения микроскопа. В металлографическом анализе структурная составляющая играет существенную роль, так как в подавляющем большинстве случаев ее образование является следствием определенного фазового превращения. При наличии двух и более структурных составляющих в одном объекте каждая из них идентифицируется вполне определенно.

Структурная составляющая — это участок наблюдаемой структуры объекта, однообразно повторяющийся во всех частях объекта. Если объект макроскопически неоднороден, то приведенное определение следует относить к той его части, которая может быть принята как однородная.

¹ Существуют фазы очень неустойчивые, в частности легко и необратимо изменяющиеся под действием внешних сил или в условиях нагрева при очень малой энергии активации. Такие кинетически неустойчивые фазы в некоторых иностранных работах называются *лабильными*. В русской учебной литературе по металлографии этот термин не принят в виду его неточности. В дальнейшем из контекста будет ясно, о какой нестабильности идет речь.

Металлографические методы исследования металлов можно разделить на прямые (структурные) и косвенные методы, устанавливающие зависимость между структурой или фазовым состоянием, с одной стороны, и показателями свойств, с другой стороны.

Свойства металлов и сплавов могут быть условно разделены на *физические* и *механические*. Физические свойства — это свойства, при измерении которых образец не разрушается и не испытывает необратимой деформации. К таким свойствам относятся электропроводность, магнитная проницаемость, модуль упругости, теплоемкость, плотность. Механические свойства — это свойства, определяемые посредством пластической (необратимой) деформации или разрушения образца. К ним относятся временное сопротивление, пластичность (удлинение и сужение при растяжении призматического образца), ударная вязкость, циклическая прочность и др.

Все физические и механические свойства зависят от фазового состояния сплавов. Под фазовым состоянием понимается количественное соотношение и химический состав фаз, а также их атомное строение, в частности степень упорядоченности. Однако среди свойств имеются такие (и их большинство), которые зависят также от структуры сплавов — от дефектов решетки, размера и взаимного расположения структурных составляющих. Эти свойства называются *структурно чувствительными*.

Свойства, которые зависят только от фазового состояния или очень слабо зависят от структуры, называются *структурно нечувствительными*. Все механические свойства структурно чувствительны, поэтому они в основном описываются на базе теории дефектов пространственной решетки.

Для построения той части диаграммы равновесия, которой соответствует жидкая фаза, можно использовать все физические свойства, за исключением упругости. Для построения части диаграммы, которая описывает превращения в твердом состоянии, предпочтительно использовать структурно нечувствительные свойства (энтальпию, теплоемкость, модуль упругости, термомоноэлектродвижущую силу, плотность, восприимчивость пара- и

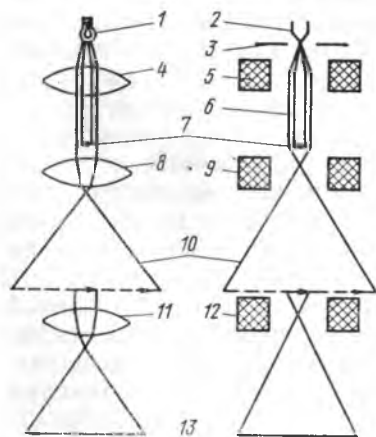


Рис. 9. Схема геометрической оптики светового (слева) и электронного (справа) микроскопа: 1 — лампа; 2 — катод; 3 — анод; 4 — коллиматор-линза; 5 — коллиматор-соленоид (линза); 6 — электронный луч; 7 — образец; 8 — объектив (линза); 9 — объектив (соленоид); 10 — первичное изображение; 11 — окуляр (линза); 12 — окуляр (соленоид); 13 — изображение, визуально наблюдаемое или фотографируемое

диамагнетиков, магнитный момент ферромагнетика), которые реагируют только на изменение фазового состояния.

К прямым методам относятся исследования макроструктуры и микро-структуры с помощью светового или электронного микроскопа при увели-чениях соответственно до 2000 и до 10^6 раз. Разрешающая способность d (расстояние между двумя разрешаемыми деталями наблюдаемой структуры) определяется по порядку величины длиной волны излучения. Для светового микроскопа $d \approx 0,2$ мкм. Для электронного микроскопа длину волны λ можно получить из уравнения $\lambda = (150/U)^{1/2}$ нм, где U — ускоряющее напряжение электронов. Обычно используют микроскопы с $U=60, 100, 120$ и 200 кВ.



Рис. 10. Макроструктура свободной поверхности слитка сурьмы (столбчатая кристаллизация)

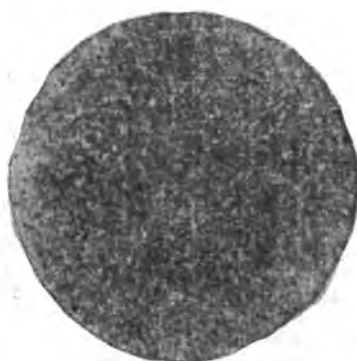


Рис. 11. Макроструктура слитка (поперечное сечение). Поверхность отшлифована и протравлена

Имеются отдельные экземпляры микроскопа с $U=10^6$ В. Если $U=100$ кВ, то $\lambda=0,03$ нм ($0,3$ А) и теоретически разрешающая способность такая же. Однако разрешающая способность, реализуемая практически достигает величины порядка 100 А*. Повышение U помогает глубже заглянуть в толщу металла при прохождении сквозь него электронов. Световой микроскоп позволяет исследовать структуру плоской поверхности металла, электронный — как на поверхности, так и в некотором объеме образца. Методика исследования с помощью электронного микроскопа называется просвечивающей (трансмиссионной). В основе обоих микроскопов лежат одинаковые закономерности геометрической оптики (рис. 9).

На рис. 10 приведена макроструктура свободной поверхности отливки сурьмы, на рис. 11 — макроструктура плоскости образца отливки, полученная шлифованием (*шлиф*) и травлением сравнительно сильнодействующим реактивом. Исследование макроструктуры позволяет обнаружить также усложненную раковину и газовые пузыри в слитке, волокнистость поковок и другие особенности, связанные с технологическими способами обработки, что описано на с. 238—242.

* Для получения теоретического разрешения потребовалась бы числовая апертура, равная 10^{-3} , что выходит далеко за пределы инструментальных возможностей электронного микроскопа. Разрешение атомного порядка возможно в некоторых случаях посредством использования ионно-полевого эмиссионного микроскопа.

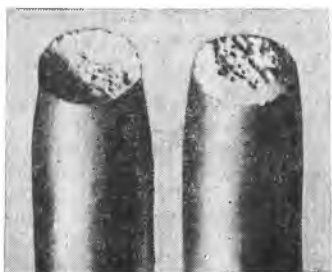


Рис. 12. Чашечный (конический) вязкий излом марганцовистой бронзы, полученный путем разрыва при аксиальном растяжении

лупы. На рис. 12 показан вязкий излом (не приведен) виден по фасеткам скола (отражающим граням) кристаллообразных участков.

Принцип работы сканирующего (растрового) микроскопа основан на облучении хорошо сфокусированным (до 50—100 А) электронным пучком с энергией 10—40 кэВ последовательно изучаемых микроучастков поверхности и регистрации интенсивности вторичного излучения, возникающего под воздействием первичных электронов. Интенсивность вторичного излучения, в частности вторичных электронов, регистрируется специальным детектором и синхронно с перемещением первичного пучка отражается на телевизионном экране модуляцией яркости на нем. Интенсивность сигнала вторичных электронов зависит от рельефа поверхности образца. Поэтому, регистрируя их, можно получить увеличенное изображение поверхности образца.

При исследовании микроструктуры выявляются *структурные составляющие*. В некоторых случаях ограничиваются исследованием непротравленного шлифа, однако чаще всего исследуют шлиф после его травления. Шлиф готовят шлифовкой и полировкой специально выбранной поверхности (сечения) образца.

Для исследования структуры, в частности излома, применяют растровый микроскоп с увеличением в 100—20 000 раз, дающий возможность получать стереоскопическое изображение структуры. Различают волокнистые (чашечные) и ручейные (хрупкие) участки излома и по их доле судят о характере разрушения (вязкое, хрупкое). Во многих случаях эту долю можно определить на глаз или с помощью

(чашечный) излом. Хрупкий излом (не приведен) виден по фасеткам скола (отражающим граням) кристаллообразных участков.

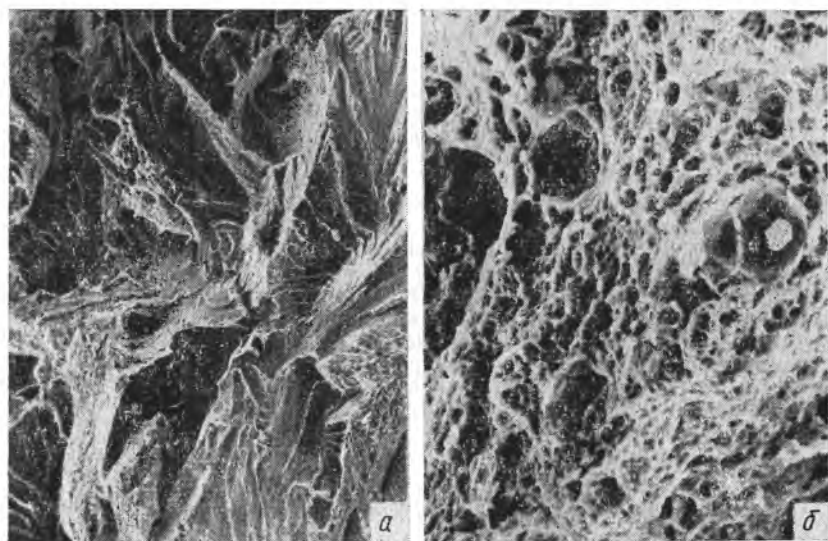


Рис. 13. Растровомикроскопические фотографии изломов стали У8: а — хрупкий (ручейный). $\times 600$; б — вязкий (чашечный). $\times 1000$

На рис. 13 приведены фотографии изломов, полученные с помощью растрового микроскопа.

Для количественной оценки соотношения структурных составляющих с помощью светового микроскопа существуют различные методы, основанные на принципе Кавальери, из которого следует, что искомые соотношения на плоскости шлифа таковы же, как и в объеме образца. Для более точной оценки необходимо исследовать несколько плоскостей во взятом образце и достаточное число полей зрения, после чего результаты обработать известными методами математической статистики.

Для количественной оценки указанного соотношения служит также квантимет, работающий в автоматическом режиме сканирующего луча. Результат выдается в числовом выражении. Квантимет целесообразно применять в тех случаях, когда структурные составляющие контрастно различимы под световым микроскопом.

Образцы шлифуют абразивными порошками (корундом, SiC, алмазом, Cr_2O_3). После шлифовки для выявления структуры шлиф травят специальными реактивами, состав которых подбирают в соответствии с решаемой задачей. При исследовании микроструктуры шлиф полируют и затем травят. Полировку производят нейтральной жидкостью, в которой во взвешенном состоянии находятся очень мелкие частицы абразивов, или электрохимически. Травление осуществляют различными методами (химическим, электрохимическим, вакуумным при высокой температуре, ионным с помощью ионов Ag^+).

Из косвенных методов исследования рассмотрим прежде всего термический анализ. На рис. 14 сплошными кривыми показано охлаждение чистого металла в координатах температура T —время τ . На рис. 14, а при температуре затвердевания T_s на кривой получается остановка. В этом случае, т. е. в изобарических условиях, при T_s существует безвариантное равновесие. Число степеней свободы $C=K+1-\Phi=0$, где K —один компонент (чистый металл), Φ —две фазы (жидкая и твердая). Плавная пунктирная линия указывает на характер охлаждения образца, в котором фазовое превращение не идет. Стрелками показано нагревание образца вследствие выделения теплоты затвердевания.

При магнитном превращении (рис. 14, б) также выделяется теплота фазового перехода, однако остановки на кривой $T(\tau)$ нет. Виден пологий растянутый участок в интервале δT , в котором ферромагнетизм увеличивается от нуля до значительной величины (0,7—0,8 от намагниченности при ОК). Пологий участок, часто похожий на остановку, существенно растянут по оси τ .

На рис. 15 показан интервал δT . В данном случае рассматривается фазовый переход второго рода, к которому термодинамика Гиббса не применима. Как видно, в данном случае $C \neq 0$. Тем не менее термический анализ выявляет температуру θ_c (точка Кюри). Что касается за-

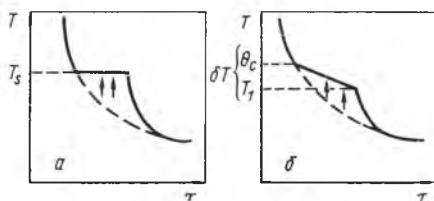


Рис. 14. Термический анализ затвердевания (а) и магнитного превращения (б)

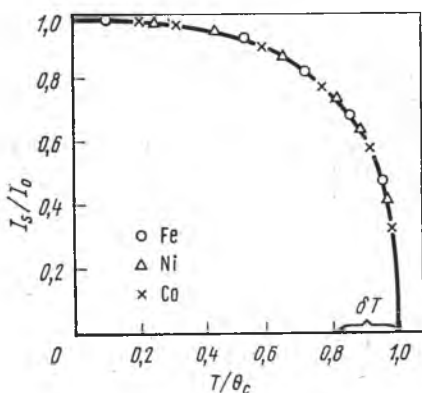


Рис. 15. Зависимость приведенной намагниченности насыщения I_s/I_0 от приведенной температуры T/θ_c

твердевания, то это переход *первого рода*. Поскольку переходы первого рода наблюдаются в большинстве случаев, то в дальнейшем оговариваются только переходы второго рода.

Другим примером косвенного анализа может служить анализ зависимости удельного электросопротивления ρ от состава при постоянной температуре. При образовании твердых растворов оно возрастает. На рис. 16 видно, что при неограниченной растворимости в твердом состоянии ρ в зависимости от состава изменяется по кривой с максимумом. Так как электрическое сопротивление — величина весьма структурно чувствительная, на рисунке приведены две кривые: 1 — для крупнозернистых сплавов; 2 — для очень мелкозернистых.

Описанная зависимость является примером *физико-химического анализа*. Метод был разработан Н. С. Курнаковым и его школой. Ему принадлежит

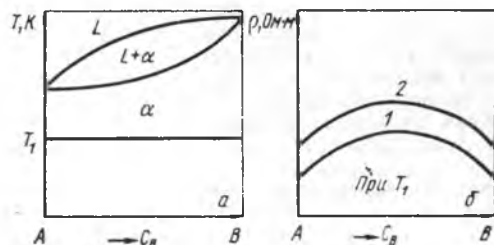


Рис. 16. Диаграмма фазового равновесия (а) и зависимость (б) удельного электрического сопротивления ρ от состава C_B твердого раствора для сплавов с однородными крупными (1) и мелкими (2) зернами

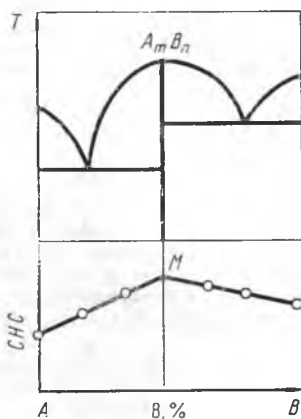


Рис. 17. Зависимость структурно нечувствительного свойства (CHC) от состава сплавов $A-B$, образующих химическое соединение M (точки — экспериментальные данные)

и указанный термин. Этот анализ отличается от препаративного тем, что отдельные фазы, встречающиеся на диаграмме состояния, можно обнаружить, не выделяя их в виде изолированных препаратов. При наличии, например, соединения практически постоянного состава ($A_m B_n$) на кривой свойство — состав (рис. 17) обнаруживается сингулярная точка M (термин Н. С. Курнакова), соответствующая этому соединению.

Рекомендательный библиографический список

Лившиц Б. Г., Крапошин В. С., Линецкий Я. Л. Физическое металловедение металлов и сплавов.— М.: Металлургия, 1980.— 320 с.

Физическое металловедение/Под ред. Р. У. Кана и П. Хаазена.— М.: Металлургия, 1987. Т. I.— С. 50—111.

1. Структура жидких металлов

Атомы в жидком металле расположены не так хаотично, как в газообразной фазе, но в их расположении нет и той закономерности, которая характеризует твердое (кристаллическое) тело. В жидкости наблюдается тенденция к правильному расположению атомов. Каждый атом окружен некоторым числом атомов-соседей, находящихся от него на определенном расстоянии, характерном для данной температуры. Однако вследствие интенсивного теплового движения атомов такое соседство постоянно нарушается и вновь возникает. Если рассматривать какой-либо атом и его ближайших соседей как группу, то с течением времени даже в изотермических условиях такая группа непрерывно изменяет свой контингент атомов и ориентацию в пространстве. При этом вблизи температуры кристаллизации расположение атомов в такой группе близко к расположению атомов в кристалле.

Разделение всего объема жидкости на группы и геометрически правильное строение каждой из них называют одним термином — *ближний порядок*. Ближнему порядку противопоставляют *дальний порядок* расположения атомов в твердых (кристаллических телах). На стр. 12, 13 при описании кристалла, во всем объеме которого атомы расположены регулярно, по существу была дана характеристика дальнего порядка. Постоянство межатомного расстояния и угловых соотношений при дальнем порядке сохраняется на больших (макроскопических) расстояниях.

При нагреве жидкости степень ближнего порядка в ней снижается. Ближний порядок в жидкости не вызывает анизотропии. Ее свойства во всех направлениях одинаковы — она изотропна. Дальний порядок в твердом теле, как уже указывалось, приводит к анизотропии.

Жидкость сравнительно компактно сложена из атомов и по своему строению напоминает ящик с шарами, который все время встряхивают. Результатом такого «встряхивания» является перемещение атомов вследствие самодиффузии, хотя это, конечно, очень грубая аналогия теплового движения атомов в жидком металле.

В жидкости имеется флуктуация энергии, которая приводит к флуктуации плотности. Наряду с плотными участками реальная жидкость содержит также участки рыхлые. Снижение плотности жидкости при нагреве частично обусловлено увеличением числа и объема рыхлых участков. В основном же снижение плотности жидкости (термическое расширение) обусловлено негармоническими колебаниями атомов в их оседлом положении. Эти колебания в свою очередь обусловлены межатомными силами притяжения и отталкивания. Даже в изотермических условиях атомы стремятся перемещаться в рыхлые участки, что связано с кинетической энергией этого перемещения. Однако она существенно меньше, чем энергия колебаний атомов. Благодаря этому теплоемкость жидких и твердых металлов практически одинакова.

Межатомные расстояния при плавлении почти всех металлов увеличиваются и их объем возрастает на 2—6 %. Этот объемный эффект в большей степени проявляется у тех металлов, которые более компактны в твердом состоянии (у гексагональных, кубических гранецентрированных). Металлы и неметаллы с явно выраженной ковалентной связью, имеющие в твердом состоянии некомпактную решетку (Si, Bi, Ge), при плавлении сжимаются, и в жидком состоянии характеризуются более компактным атомным строением.

В последние годы широко исследуют *аморфные сплавы*. Создана технология их получения и определены области их применения. Из аморфных сплавов получают тонкие ленты или листы (толщиной до 300 мкм) путем быстрого охлаждения (закалки) жидкости — со скоростью 10^8 — 10^9 °K с⁻¹. С такой скоростью охлаждается, например, жидкий сплав, заливаемый в узкий зазор между вращающимися навстречу друг другу металлическими вал-

ками. Наиболее легкий способ получения аморфных сплавов — легирование металлов металлоидами (С, В, Si) так называемыми, аморфизаторами. Пример составов таких сплавов — $(\text{Fe}_{0,07}\text{Co}_{0,93})_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ и др. Имеются и безметаллоидные сплавы, например $\text{Nb}_{58}\text{Ni}_{16}\text{Rh}_{26}$. На основе данных физического исследования можно считать, что аморфное состояние сплавов — это особое состояние, являющееся результатом переохлаждения жидкости. Таким образом, твердые тела могут быть как кристаллическими, так и аморфными.

Аморфные сплавы не имеют пространственной решетки, и сдвиговая деформация по плоскостям с определенными индексами в них не идет, так как таких плоскостей в них нет, и поэтому они очень прочны. В связи с отсутствием кристаллической магнитной анизотропии у них высокая магнитная проницаемость. Они обладают высокой коррозионной стойкостью. Все это делает аморфные сплавы материалом весьма актуальным, применение которого быстро расширяется.

2. Процесс кристаллизации

Строгая термодинамическая теория фазового перехода разработана для случая конденсации (пар → жидкость). Расчет построен на балансе энергии с учетом термодинамического потенциала Гиббса, поверхностной энергии на границе раздела двух фаз, тепловой энергии, выделяющейся при конденсации или поглощаемой при испарении.

Ниже эта теория применена для случая перехода жидкость → твердое тело при следующих допущениях: 1) энергия на границе раздела изотропна, т. е. не зависит от того, какая грань кристалла развивается при его росте; 2) отсутствует теплообмен между кристаллизующейся системой и внешней средой.

Охарактеризуем затвердевание металла сначала макроскопически, считая, что процесс идет в условиях полного фазового равновесия. На рис. 18 показаны кривые охлаждения металла при его затвердевании (кривые *б* и *в*). Если бы агрегатное состояние не изменялось, то зависимость температуры T от времени τ была бы выражена плавной кривой (кривая *а*). Наличие остановки при T_s на кривой *б* показывает, что при постоянном давлении затвердевание происходит в изотермических условиях. Это следует из правила фаз Гиббса. В рассматриваемом случае при постоянном давлении в равновесии находятся две фазы (жидкая и твердая) одного компонента. Следовательно, число степеней свободы равно нулю и температура равновесия должна быть постоянной. Принимая это, допускаем, что температура затвердевания T_s является температурой равновесия. В действительности это не так.

Температура T_0 , при которой жидкость находится в термодинамическом равновесии с твердой фазой, при любой конечной скорости затвердевания выше T_s . Разница $T_0 - T_s = \Delta T$ называется *величиной переохлаждения* и зависит от условий охлаждения, чистоты металла и многих других факторов. В частности, чем быстрее охлаждение, тем больше ΔT . На рис. 18 (кривая *б*) вертикальными стрелками показано, что происходит повышение температуры, вызванное скрытой теплотой за-

твердевания. Из рис. 18 (кривая θ) видно, что выделение теплоты в начале процесса затвердевания может нагреть тело и перевести этот процесс на более высокий температурный уровень.

Экспериментальным определением объема затвердевшего металла V и макроскопической скорости его затвердевания $dV/d\tau$ установлена зависимость, изображенная на рис. 19. На кривой V отмечены два участка — крутой и пологий. Соответственно этому скорость $dV/d\tau$ сначала возрастает, а затем снижается, доходя до нуля при $V=100\%$, т. е. в конце затвердевания.

При понижении температуры жидкого металла ниже T_0 в нем образуются зародыши кристаллов, которые растут за

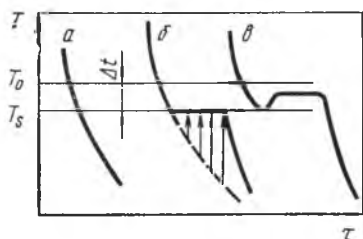


Рис. 18. Схематические кривые охлаждения при затвердевании аморфного (a) и кристаллического (b , v) тел

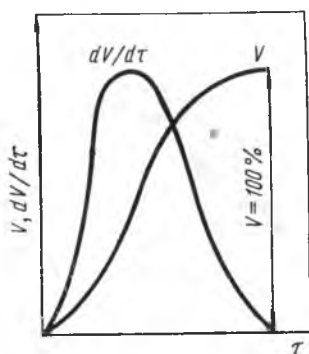


Рис. 19. Изменение относительного объема затвердевшего металла V и макроскопической скорости затвердевания $dV/d\tau$ с течением времени τ

счет жидкой фазы. Такие зародыши образуются из групп атомов, описанных выше (см. с. 27). Группа атомов становится зародышем только в том случае, если при возникновении она имеет размеры, при которых может сопротивляться разрушающему воздействию движущихся атомов жидкости. В противном случае она распадается и не становится зародышем, способным развиться в кристалл, т. е. размер зародыша должен быть не менее некоторой величины.

Можно с достаточной степенью приближения считать, что число зародышей n , возникающих в единицу времени в единице объема металла (*скорость образования зародышей*), и *линейная скорость роста* s каждого кристалла, развивающегося из зародыша в любом направлении, не изменяются в течение всего времени изотермической кристаллизации. Константы n ($\text{с}^{-1} \times \text{см}^{-3}$) и s ($\text{см}/\text{с}$) являются основными параметрами кристаллизации. Они позволяют описать процесс затвердевания во всем объеме и рассчитать размер зерен затвердевшего

металла. Рассматриваемая модель затвердевания (кристаллизации) иллюстрируется двумерной схемой (рис. 20). На ней малыми квадратиками¹ изображены кристаллы, растущие внутри жидкости (белый фон контурного квадрата). Каждый контурный квадрат иллюстрирует состояние металла в конце первой (I), второй (II) секунды и так далее до шести секунд (VI), прошедших от начала затвердевания в изотермических условиях. На рис. 20 показано, что в течение каждой секунды за-

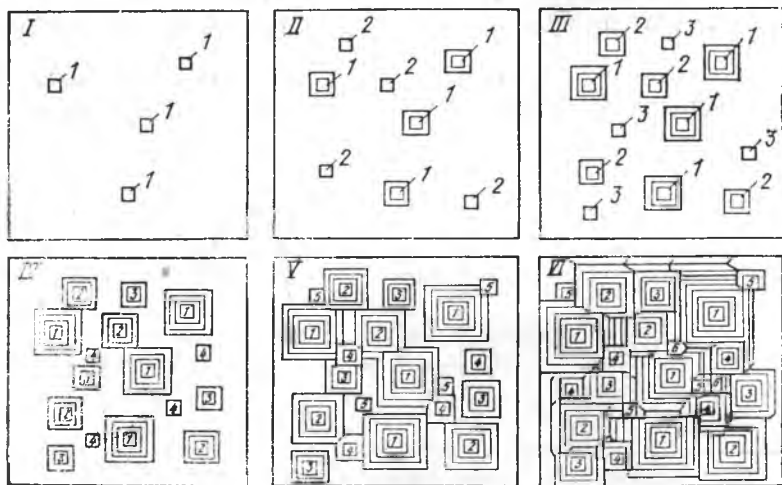


Рис. 20. Схема кристаллизации при постоянных n и c . Римскими цифрами обозначены периоды кристаллизации, арабскими — зародившиеся в эти периоды кристаллы (И. Л. Миркин)

рождаются четыре кристалла в постоянном объеме ($n=4$). Грани кристалла перемещаются на 1 мм за 1 с ($c=1$ мм/с). Эта схема поясняет изменение dV/dt на рис. 19. Первоначальное возрастание dV/dt обусловлено увеличением числа растущих кристаллов, а также их поверхности. Величина dV/dt определяется числом атомов, переходящих в единицу времени из жидкой фазы в твердую, что прямым образом зависит от суммарной поверхности растущих кристаллов. Снижение dV/dt во втором периоде кристаллизации обусловлено уменьшением объема незатвердевшей жидкости, т. е. уменьшением числа новых зародышей (кристаллов) и столкновением растущих кристаллов. Таким образом, и во втором периоде кристаллизации решающую роль играет суммарная поверхность, на которой атомы из жидкой фазы переходят в твердую.

¹ Квадратики даны для наглядности. В дальнейшем при теоретическом описании кристаллизации принята сферическая форма растущих кристаллов.

При построении рис. 20 было принято, что число зародышей n , появляющихся в единице объема за 1 с, постоянно равно 4. Однако из изложенного следует, что при постоянном значении n число появляющихся зародышей во всем объеме должно уменьшаться с сокращением объема еще не затвердевшей жидкой фазы.

Общее число зерен в единице объема (N , м^{-3}) зависит от отношения n/c . Большое число мелких зерен возникает, если число образующихся зародышей n велико, а линейная скорость их роста мала. Из сравнения размерностей N , n и c следует, что $N = a(n/c)^{3/4}$ (теоретически a —порядка единицы).

В производственной практике часто для получения отливок с высокой прочностью необходимо иметь мелкое зерно. Иногда зерно должно быть крупным, например при получении материалов с высокой магнитной проницаемостью и малыми гистерезисными потерями.

Рассмотрим теорию образования и роста кристаллов из расплава и факторы, влияющие на основные параметры затвердевания — n и c .

Скорость образования зародышей кристаллов n зависит от переохлаждения ΔT . Рассмотрим связь между n и ΔT при затвердевании чистого металла, свободного от растворимых и нерастворимых примесей. Примем, что расплав нигде не соприкасается с твердой фазой, т. е. имеет место *гомогенное зарождение*.

Из рис. 21 видно, что чем ниже температура затвердевания T_s (чем больше $\Delta T = T_0 - T_s$), тем больше $\Delta f_V V$ — разность свободных энергий жидкости и твердого металла, Дж. Здесь $\Delta f_V = (F_L - F_S)/V$ — изменение свободной энергии¹ на единицу объема затвердевающего вещества, а V — его объем. Величина $\Delta f_V V$ является движущей силой кристаллизации. При затвердевании в системе понижается энергия на $\Delta f_V V$, что, однако, не отражает всего изменения энергии. При зарождении кристаллов возникает граница раздела между твердой и жидкой фазами, обладающая энергией $\Pi\sigma$ (Π — суммарная поверхность

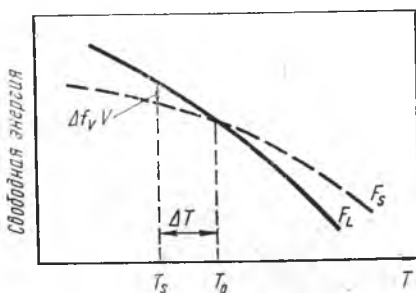


Рис. 21. Изменение свободной энергии металла в жидком F_L и твердом F_S состояниях с температурой: T_0 — температура равновесия; ΔT — переохлаждение

¹ Буквой F обозначена свободная энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал). Индексы L и S относятся к жидкой и твердой фазам соответственно.

зародышей, σ — удельная поверхностная энергия). Общее изменение свободной энергии, Дж:

$$\Delta\Phi = -V\Delta f_V + \Pi\sigma. \quad (1)$$

Первое слагаемое характеризует изменение объемной энергии, а второе — поверхностной. Затвердевание будет происходить, если $\Delta\Phi$ будет уменьшаться.

Принимая, что зародыш имеет форму шара, уравнение (1) можно записать в виде

$$\Delta\Phi = -4/3\pi r^3 m \Delta f_V + 4\pi r^2 m \sigma, \quad (2)$$

где m — число зародышей (или растущих кристаллов); r — радиус зародыша.

Первое слагаемое пропорционально r^3 , а второе — r^2 , поэтому при малом r величина $\Delta\Phi$ растет, так как преобладает увеличение

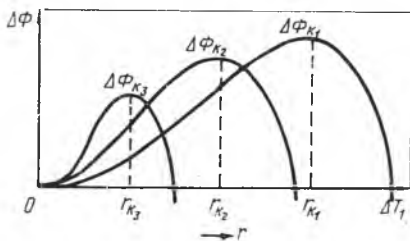


Рис. 22. Зависимость $\Delta\Phi$ от r для различных переохлаждений: $\Delta T_3 > \Delta T_2 > \Delta T_1$

увеличение поверхностной энергии, а при большом r величина $\Delta\Phi$ уменьшается вследствие роста абсолютного значения первого слагаемого. Анализ уравнения (2) показывает, что функция $\Delta\Phi(r)$ имеет максимум (рис. 22). Зародыш будет расти, если его радиус $r \geq r_k$ (где r_k — критический радиус), так как увеличение размера зародыша приведет к уменьшению $\Delta\Phi$. Критическое значение $\Delta\Phi_k$ соответствует зародышу размером r_k (рис. 22).

Если радиус зародыша меньше r_k , то зародыш расти не сможет, так как его рост привел бы к увеличению $\Delta\Phi$. Зародыши могут возникнуть в жидкости в тех местах, где энергия вследствие флуктуации повышена на величину $\geq \Delta\Phi_k$.

Чтобы рассчитать r_k и $\Delta\Phi_k$, нужно получить производную $\partial\Delta\Phi/\partial r$, пользуясь уравнением (2), и приравнять ее нулю. Таким образом:

$$r_k = 2\sigma/\Delta f_V. \quad (3)$$

Подставив значение r_k в уравнение (2), получим

$$\Delta\Phi_k = -2/3 \cdot 16\pi m \sigma^3 / \Delta f_V^2 + 16\pi m \sigma^3 / \Delta f_V^2 = 1/3 (16\pi m \sigma^3 / \Delta f_V^2). \quad (4)$$

Итак, $\Delta\Phi_k$ составляет $1/3$ поверхностной энергии (второе слагаемое в уравнении (4)), или

$$\Delta\Phi_k = 1/3 \Pi\sigma = -1/2 \Delta F. \quad (5)$$

Как видно, свободная поверхностная энергия на границе кристалл-жидкость на $2/3$ компенсируется объемной свободной

энергией (первое слагаемое в уравнении (4)), а на $1/3$ — энергией флуктуации $\Delta\Phi_k$.

Из уравнения (3) видно, что r_k тем меньше, чем больше Δf_v , которое в свою очередь растет с увеличением ΔT (см. рис. 21). Это можно выразить следующим образом:

$$\Delta f_v = \Delta T \Delta S = \Delta T Q_s / T_s, \quad (6)$$

где ΔS — изменение энтропии при затвердевании; Q_s — тепловой эффект затвердевания на единицу объема.

Следовательно,

$$r_k = (2\sigma T_s / Q_s) (1/\Delta T). \quad (7)$$

При подстановке (6) в (4) получим

$$\Delta\Phi_k = 16\pi\sigma^3 T_s^2 / 3 (\Delta T)^2 Q_s^2 = A / (\Delta T)^2, \quad (8)$$

где A — практически постоянная величина при допущении, что σ и отношение T_s/Q_s не зависят от температуры затвердевания. Экспериментально и теоретически показано, что они слабо зависят от T_s . Согласно статистическим представлениям, вероятность флуктуации, при которой скопление атомов превращается в зародыш:

$$W_1 \propto \exp(-\Delta\Phi_k / kT_s), \quad (9)$$

т. е.

$$W_1 \propto \exp(-A / kT_s (\Delta T)^2).$$

Видно, что $(\Delta T)^2$ является определяющим. Допустим, что при $T_0 = 1000$ К получено переохлаждение до 990 и 980 К. В первом случае T_s ниже T_0 на 1%, во втором — на 2%. Что касается $(\Delta T)^2$, то в первом случае оно равно 100, во втором — 400 К². Таким образом, при изменении T_s на 1% величина $(\Delta T)^2$ изменилась в 4 раза, т. е. на 300%.

В то же время вероятность образования зародыша с критическим радиусом зависит от подвижности атомов в расплаве, которая уменьшается с возрастанием ΔT . Вероятность перехода атома из жидкой фазы в твердую при образовании зародыша равна

$$W_2 \propto e^{-U/kT_s}, \quad (10)$$

где U — энергия активации самодиффузии, не зависящая от температуры. Скорость образования зародышей n пропорциональна вероятности W сложного события, состоящего из возникновения флуктуации необходимого размера и перехода атомов из жидкой фазы в твердую. Как известно, для двух независимых событий $W = W_1 W_2$.

Из рис. 23, на котором приведены кривые W_1 , W_2 и $n \propto W$ в зависимости от переохлаждения ΔT , видно, что кривая $n(\Delta T)$ проходит через максимум. Экспериментально это подтверждает

ется. Однако для металлов практически реализуется только левая восходящая ветвь кривой n . По характеру этой части можно заключить, что кривая $n(T)$ почти сливается с осью абсцисс и затем круто поднимается при T_m , т. е. до T_m зарождение фактически не идет. Это понятно из уравнений (7) и (8)—при малом ΔT значение r_k велико, а ΔF_k —чрезвычайно велико, т. е. маловероятно. Следовательно, маловероятно и образование зародыша. Температура T_m по сути дела является границей метастабильности жидкой фазы.

Выше было рассмотрено *гомогенное* (или *самопроизвольное*) образование зародышей, т. е. зарождение в условиях, когда расплав не соприкасается с поверхностью какого-либо твердого тела (частицы примесей, стенки изложницы или формы и т. п.).

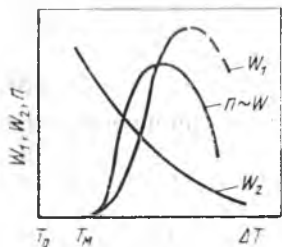


Рис. 23. Зависимость вероятности образования зародышей кристаллов W_1 , вероятности перехода атома из жидкой фазы в твердую W_2 и скорости образования зародышей n от переохлаждения ΔT .

Практически гомогенное зарождение встречается крайне редко. Так, в специально поставленном эксперименте, когда расплав был разделен на большое число изолированных мелких капель, в некоторых из них наблюдалось гомогенное зарождение. При этом оказалось, что переохлаждение, необходимое для гомогенного образования зародышей, достигает примерно $0,25 T_0$, где T_0 —температура равновесия, К. Ниже приведены значения максимального переохлаждения, наблюдавшегося при кристаллизации различных металлов:

Металл	Sn	Pb	Cu	Ni	Fe	Pt
$\Delta T, \text{ К}$	118	80	236	319	295	370

Зарождение под влиянием поверхности какого-либо твердого тела, соприкасающегося с жидкостью, происходит при значительно меньшем переохлаждении (1—10 К) и называется *гетерогенным* (*несамопроизвольным*). Облегчение зародышеобразования в присутствии поверхности твердой фазы наблюдается в тех случаях, когда поверхностная энергия на границе возникшего кристалла и твердой фазы (подложки) меньше, чем на границе кристалл—расплав. Это означает, что в этих случаях уменьшаются затраты энергии на образование поверхности раздела при возникновении кристаллов. Следовательно, для образования зародыша критического размера требуется меньшая энергетическая флуктуация и затвердевание начинается при меньшем переохлаждении. Поверхностная энергия на границе кристалл—подложка мала, особенно когда расположение атомов на поверхности подложки близко к расположению атомов на сопрягающейся поверхности кристалла. Твердая фаза,

обладающая таким *структурным* и *размерным соответствием* с кристаллизующимся металлом, облегчает зародышеобразование, т. е. уменьшает ΔT и увеличивает n .

Рассмотрим гетерогенное зарождение, когда в жидком металле присутствуют твердые включения. Они могут быть очень мелкими и все же влиять на зарождение, так как критический зародыш сам очень мал. Если $\Delta T = 10$ К, то $r_k = 260$ а, где a — период решетки ($\sim 3,05$ А). При $\Delta T = 100$ К получаем $r_k = 26$ а.

Для анализа влияния включения на зарождение кристаллов примем, что оно происходит на плоской грани включения АВ (рис. 24). На рис. 24 зародыш показан в виде сегмента шара радиусом r_k . Из общей теории¹ фазовых переходов следует, что размер r_k одинаков для гомогенного и гетерогенного зарождения, т. е. уравнение (5) при $m=1$ (в модели взят один зародыш) можно переписать в виде

$$\Delta\Phi_k = 4\pi r_k^2 \sigma_{к-ж} / 3.$$

Индекс к—ж означает кристалл—жидкость. Для решения задачи необходимо учесть также удельную поверхностную энергию на границах подложка—кристалл (п—к) и подложка—жидкость (п—ж). Из рис. 24 видно, что по условию равновесия

$$\sigma_{п-ж} = \sigma_{п-к} + \sigma_{к-ж} \cos \theta, \quad (11)$$

чем меньше краевой угол смачивания θ , тем меньше объем критического зародыша. Из геометрии сегмента шара следует, что

$$h = r_k (1 - \cos \theta) \text{ и } v_{зар} = \pi h^2 (r_k - h/3), \quad (12)$$

где h и $v_{зар}$ — высота и объем зародыша. Из формулы (5) следует, что

$$\Delta\Phi_{к, подл} = -1/2 (v_{зар} \Delta f_v), \quad (13)$$

причем Δf_v берем из формулы (14):

$$r_k = 2\sigma_{к-ж} / \Delta f_v. \quad (14)$$

Подставляя $v_{зар}$ из уравнения (12) и Δf_v из уравнения (14) в уравнение (13), получаем энергию зарождения на подложке:

$$\Delta\Phi_{к, подл} = \pi r_k^3 \sigma_{к-ж} (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta) / 3. \quad (15)$$

¹ Строго она разработана для случая конденсации (система газ—жидкость).

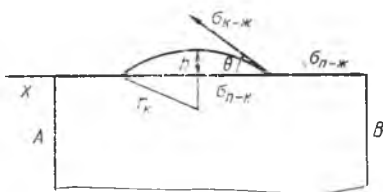


Рис. 24. Зародыш (шаровой сегмент) на плоской грани включения АВ (подложка)

Рассмотрим два предельных случая: $\theta=0$ и $\theta=180^\circ$. В первом случае $\Delta\Phi_{к, подл}=0$, т. е. зародыш не нужен. Другими словами, подложка по своему составу не отличается от жидкости и рост кристаллов — это рост самой подложки. Из уравнения (11) следует, что $\sigma_{п-ж}=\sigma_{к-ж}$, поскольку $\sigma_{п-к}=0$. Близкая к рассмотренной ситуация может наблюдаться при инородном включении, если его решетка мало отличается от решетки растущего кристалла, т. е. если между ними существует размерное и структурное соответствие (с. 83). В этом случае имеется хорошая смачиваемость. Во втором случае ($\theta=180^\circ$)

$$\Delta\Phi_{к, подл} = 4\pi r_k^2 \sigma_{к-ж} / 3,$$

т. е. значению, характерному для гомогенного зарождения [см. уравнение (5)]. Зародыш уже не сегмент, а шар, т. е. он не «чувствует» подложки из-за отсутствия смачивания. Из уравнения (11) следует, что $\sigma_{п-к}=\sigma_{п-ж}+\sigma_{к-ж}$, т. е. наибольшему возможному значению поверхностной энергии между включением (подложкой) и кристаллом. Угол θ тем меньше, чем лучше сопряжение решеток подложки и зародыша кристаллизующегося металла. Строение границы между ними определяет граничную энергию. Она тем меньше, чем больше структурное и размерное соответствие двух непосредственно соприкасающихся кристаллов. Представление о таком соответствии вошло в литературу как принцип П. Д. Данкова и С. Т. Конобеевского. Подробнее он описан на с. 83.

Гетерогенное зарождение развивается и под влиянием стенки формы (изложницы), в которую заливают металл. Влияние стенки приводит к *столбчатой* кристаллизации. Для объяснения ее возникновения необходимо учитывать наличие растворимой в жидкости примеси, хотя бы в небольшом количестве. Даже в очень чистом металле она всегда содержится.

Рассмотрим диаграмму равновесия металла A с растворимой примесью C (рис. 25). На рис. 25 показано, что сплав с содержанием примеси C_0 затвердевает в интервале температур $T_1—T_2$. Если затвердевание идет не одновременно во всем объеме, а перемещается благодаря теплоотводу (горизонтальные стрелки на рис. 26, б) от поверхности слитка к центру, то через некоторое время на фронте кристаллизации (ED) затвердевшая часть металла содержит C_0 , а жидкость — C_2 (%) примеси, как показано на рис. 26, а. Затвердевшая часть слитка изменяет свой состав от C_1 до C_0 . В середине слитка (его ось симметрии — штрихпунктирная линия) исходное содержание примеси — C_0 . Таким образом, при переходе от фронта кристаллизации к центру слитка состав жидкости описывается линией $C_2—C_0$ (рис. 26, а), что соответствует участку $T_2—T_1$ на кривой ликвидуса (см. рис. 25). Температура в слитке повышается от его поверхности к его середине. Это показано прямой линией $T_2—T_1$ на рис. 26, б. Между T_2 и T_1 проведена кривая,

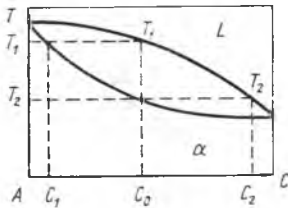
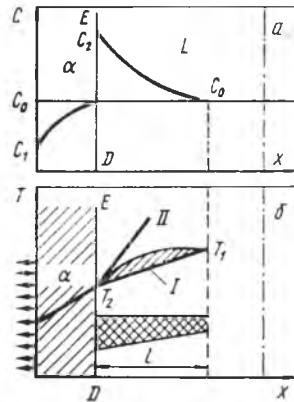


Рис. 25. Диаграмма фазового равновесия А—С

Рис. 26. Распределение компонента С в твердой и жидкой фазах — слева и справа от ED (а) и температурные условия образования столбчатого кристалла l (б)



которая представляет собой участок кривой ликвидуса, обозначенный на рис. 25 теми же буквами. Из рис. 26, б видно, что кривая проходит выше прямой I , т. е. жидкость на определенном расстоянии от фронта кристаллизации ED переохлаждена по отношению к температуре затвердевания в условиях равновесия. Благодаря этому кристаллизация в глубь слитка идет на расстоянии l (отрезок до пересечения кривой и прямой линий). При этом образуются столбчатые кристаллы длиной l (рис. 26, б, снизу). Описанное явление — результат *концентрационного переохлаждения* жидкости при положительном градиенте температур $[(dT/dx) > 0]$. Если этот градиент очень высок, т. е. жидкость сильно перегрета, то столбчатая кристаллизация не будет протекать, так как прямая линия II пройдет выше кривой T_2-T_1 . В случае малого значения l , т. е. когда зона концентрационного переохлаждения мала, на фронте кристаллизации образуются небольшие выступы — выпуклые ячейки (рис. 27).

Значительный перегрев жидкого металла выше T_0 может приводить к увеличению размеров зерна, что является следствием уменьшения n . Это объясняют так называемой дезактивацией включений, когда включения (частицы примесей) утрачивают свое влияние на образование зародышей. Дезактивация связана, вероятно, с тем, что при перегреве расплава с поверхности включений удаляются атомы металла, адсорбированные на ней и облегчающие образование зародышей.

На величину r_k (и, следовательно, на величину n) можно повлиять и при гомогенном зарождении, если ввести в расплав некоторое количество растворимой поверхностно активной примеси. Атомы такой примеси, адсорбируясь на поверхности возникших зародышей, уменьшают их поверхностную энергию. Как следует из сказанного на с. 32, в расплаве всегда имеется набор зародышей разных размеров. В результате умень-

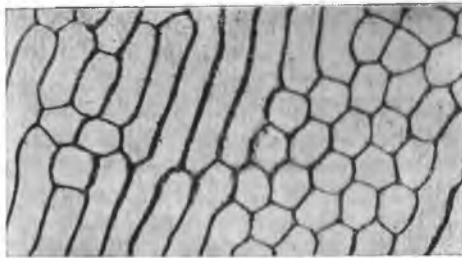


Рис. 27. Ячеистая структура на фронте кристаллизации олова, содержащего 0,05 % Pb. $\times 75$

в расплав малых количеств (0,001—0,1 %) растворимой поверхностно активной примеси или нерастворимой примеси, обладающей структурным и размерным соответствием с кристаллизующимся металлом, называется *модифицированием*.

Линейная скорость роста s , т. е. скорость перемещения границ кристалла по нормали к поверхности, как и скорость образования зародышей, определяет кристаллическую структуру затвердевшего металла.

Согласно закону Вульфа—Кюри, свободно растущий кристалл принимает такую форму, при которой удельная поверхностная энергия ($\text{Дж} \cdot \text{м}^{-3}$) $\sum \sigma_i F_i$ минимальна (σ_i — поверхностное натяжение, $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$; F_i — площадь любой грани, приходящаяся на единицу объема металла, м^{-1}). Суммирование проводится по всем граням. В кристалле при его образовании могут возникнуть различные грани и среди них — грани с большим значением σ . Однако в процессе роста кристалла поверхность таких граней должна относительно уменьшиться по сравнению с поверхностью граней с малым значением σ . Возможен такой случай, когда грани с большим значением σ исчезнут (зарастут). Пример такого зарастания показан на рис. 28, а. В этой двумерной модели стрелками показано направление перемещения граней при росте кристалла. Из схемы видно, что боковые грани перемещаются в направлении I—I с большей скоростью, чем в направлениях II—II и III—III. По прошествии некоторого времени (на рисунке оно отсчитывается нарастанием контура) плоский кристалл из шестистороннего становится четырехсторонним. Исчезнувшие боковые грани обладают наибольшим поверхностным натяжением и линейная скорость роста кристалла перпендикулярно этим граням также наибольшая. Из закона Вульфа—Кюри следует, что в кристалле скорость перемещения грани пропорциональна ее поверхностному натяжению. Форма кристалла, соответствующая минимуму удельной поверхностной энергии, называется *равновесной*.

Поверхностное натяжение тем меньше, чем выше плотность укладки атомов в данной грани. На рис. 28, б, в показано рас-

шения поверхностной энергии σ устойчивыми становятся зародыши меньших размеров по сравнению со случаем, когда примеси отсутствуют [см. уравнение (3)], величина n возрастает, зерно в затвердевшем металле измельчается.

Метод измельчения

зерна путем введения

положение атомов (в виде шаров) в плоскостях $\{111\}$ и $\{100\}$ ГЦК решетки. Расчет показывает, что в металле с ГЦК решеткой межатомные промежутки в плоскостях $\{111\}$ составляют около 10 % площади, а в плоскостях $\{100\}$ — около 20 % (атомам приписывается сферическая форма). Плоскости $\{111\}$ как бы более «гладкие», а $\{100\}$ — более «шероховатые» и потому обладающие большим поверхностным натяжением.

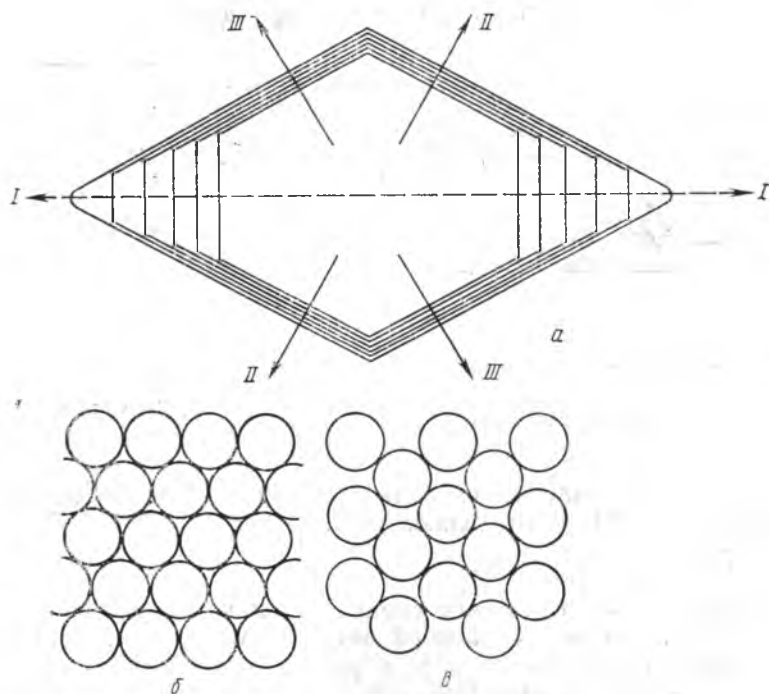


Рис. 28. Схема роста двухмерного кристалла (а), расположение атомов (в виде шаров) в плоскостях $\{111\}$ (б) и $\{100\}$ (в) ГЦК решетки

Рост кристалла (трехмерного зародыша) происходит путем послойного присоединения атомов из жидкости. Единичный атом (атом 1 на рис. 29, а) не может удержаться на плотноупакованной грани. Атомы 2 и особенно 3 удерживаются у края незавершенного слоя значительно прочнее, чем атом 1. Незавершенный слой зарастает со скоростью, определяемой вероятностью перехода атомов из расплава в твердую фазу [см. уравнение (10)]:

Таким образом, скорость роста кристалла перпендикулярно плотноупакованной грани определяется образованием на ней незавершенного моноатомного слоя, к которому могут присоединяться атомы из расплава. В современной теории прини-

мают, что к такой грани присоединяются не отдельные атомы, а целая их группа в виде двухмерного зародыша, к которому в свою очередь могут устойчиво присоединяться единичные атомы. Можно рассчитать размеры двухмерного зародыша и вероятность его образования в изотермических условиях приблизительно так же, как и трехмерного зародыша (см. с. 32, 33). Примем, что двухмерный зародыш является квадратным слоем со стороной a и толщиной b (рис. 29, б), где b — межатомное расстояние. При росте зародыша размер увеличивается, а вме-

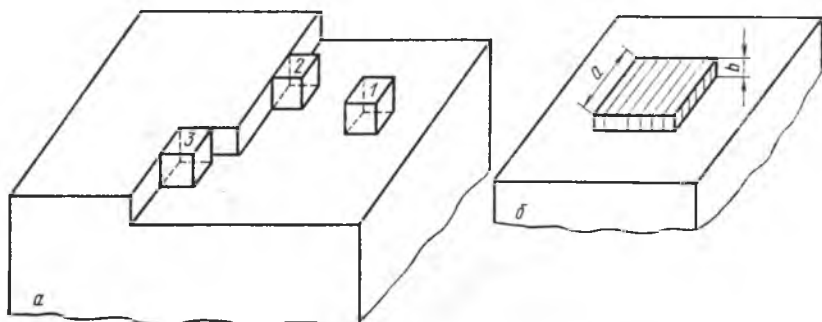


Рис. 29. Схематическое изображение незавершенного слоя на грани растущего кристалла (а) и двухмерного зародыша (б)

сте с тем изменяется свободная энергия $\Delta\Phi$. По аналогии с уравнением (2) можно записать уравнение

$$\Delta\Phi = -a^2b\Delta f_v + 4ab\sigma, \quad (16)$$

в котором первое слагаемое справа от знака равенства указывает на уменьшение свободной энергии $\Delta\Phi$ из-за затвердевания жидкости в объеме a^2b , а второе — на возрастание $\Delta\Phi$ из-за увеличения периферической поверхности на $4ab\sigma$. Торцовую поверхность учитывать не нужно, так как она точно равна поверхности, которую закрыл двухмерный зародыш на грани кристалла. При $a=0$ величина $\Delta\Phi=0$; с ростом a первое слагаемое по своей абсолютной величине растет пропорционально a^2 , а второе — пропорционально a . Значения $\Delta\Phi$ с увеличением a сначала растут, проходят через максимум, а затем снижаются. Максимуму $\Delta\Phi$ соответствует критический размер a_k . Такой размер имеет устойчивый, способный к дальнейшему росту двухмерный зародыш. Вероятность его образования

$$W_3 \propto e^{(-\Delta\Phi_k/kT)}, \quad (17)$$

где $\Delta\Phi_k$ — изменение свободной энергии, соответствующее зародышу размером a_k .

Дифференцируя уравнение (16) и приравнявая результат нулю, можно показать, что $a_k = 2\sigma/\Delta f_v$ и $\Delta\Phi_k = 1/2(4ab\sigma)$ (18).

Линейная скорость роста s пропорциональна произведению вероятностей W_3 и W_2 . От нуля до некоторого значения ΔT величина s возрастает, а при больших значениях ΔT снижается. Кривая зависимости s от ΔT имеет такой вид, что и кривая $n(\Delta T)$ на рис. 23.

Значение отношения $dV/d\tau$ пропорционально s^3n , поэтому оно зависит от переохлаждения так же, как s и n (рис. 30). Максимум макроскопической скорости затвердевания по оси абсцисс лежит между максимумами n и s (ближе к последнему).

Как показано на рис. 19, она зависит от времени кристаллизации или, что то же самое, от количества затвердевшего

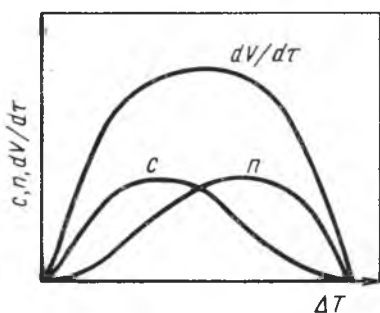


Рис. 30. Зависимость s , n и $dV/d\tau$ от переохлаждения жидкой фазы ΔT

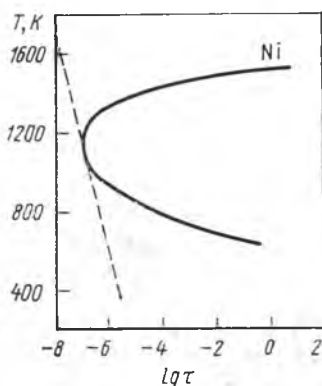


Рис. 31. С-кривая затвердевания никеля

вещества. Поэтому сравнение значений отношения $dV/d\tau$ для различных случаев кристаллизации возможно, если указано, к какой стадии затвердевания оно относится (начало и конец затвердевания следует исключить). Удобнее всего сравнивать при 50 %-ном затвердевании.

Можно предположить, что пересечение нисходящей части кривой $dV/d\tau = \varphi(\Delta T)$ на рис. 30 с осью абсцисс характеризует величину ΔT , при которой происходит уже не кристаллизация, а переход жидкости в аморфное состояние. Если эту кривую повернуть на 90° и вместо скорости $dV/d\tau$ взять величину, обратную ей по смыслу — время τ кристаллизации, то получится С-образная кривая (рис. 31), которая принята как зависимость начала кристаллизации никеля от степени переохлаждения его в состоянии жидкости. Здесь за начало кристаллизации принят объем затвердевшего никеля, равный $10^{-6}\% V_0$, где V_0 — его полный объем. Пунктир показывает, с какой скоростью следует охлаждать жидкость, чтобы она перешла в аморфное состоя-

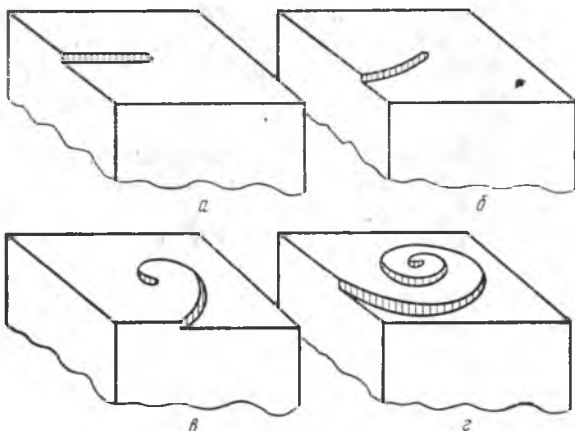


Рис. 32. Спиральное закручивание ступеньки (а—г) на поверхности растущего кристалла, вызванное присоединением атомов к краю ступеньки. Ступенька возникла в месте пересечения винтовой дислокации с гранью кристалла

ние. Кривая на рис. 31 построена теоретически. Экспериментально показано, что скорость охлаждения, соответствующая пунктирной кривой ($10^{10} \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$), приводит к получению аморфного никеля.

В изотермических условиях кристаллизации (T_s и ΔT постоянны) справедливо уравнение А. Н. Колмогорова, позволяющее связать n , c , τ и объем закристаллизовавшегося вещества $V(\tau)$:

$$V(\tau)/V_0 = 1 - \exp(-A\tau^3), \quad (19)$$

где $A = (\pi n c^3)/3$.

Это уравнение и характер С-кривой справедливы для всех фазовых превращений, которые идут с образованием зародышей и их ростом. В ряде случаев значение С на несколько порядков выше предсказываемого теорией образования двумерных зародышей. Создается впечатление, что рост кристалла происходит без образования таких зародышей, а просто

путем устойчивого присоединения отдельных атомов из жидкой фазы. Объяснить это можно с помощью теории дислокаций. При наличии винтовой дислокации, выходящей на поверхность кристалла, на этой поверхности уже имеется выступающая ступенька, к которой могут устойчиво присоединяться атомы (рис. 32). Так как поверхность кристалла, на которую выходит линия дислокации, имеет вин-



Рис. 33. Спираль роста на монокристалле магнетита

товой характер, ступенька зарости не может, сколько бы атомов к ней не присоединилось. Из-за того, что по длине ступеньки атомы присоединяются к ней с одинаковой линейной скоростью, ступенька искривляется и превращается в спираль, как это показано на рис. 32. Угловая скорость больше вблизи дислокации. Спирали роста обнаруживают экспериментально (рис. 33). Без образования двухмерных зародышей рост кристалла может идти и путем присоединения единичных атомов к неплотноупакованным граням кристалла.

3. Форма кристаллов, образующихся при затвердевании металла. Структура слитка

При малом переохлаждении очень чистых металлов в начале затвердевания образуются правильно ограниченные кристаллы *равновесной* формы. В зависимости от условий кристаллизации и степени загрязненности могут возникать кристаллы иной формы: пластинчатые, игольчатые, в виде сфероидов и т. п. Наиболее распространенной формой является *дендритная* (древовидная). Кристаллы, которые развиваются путем роста ветвей вдоль определенных кристаллографических направлений (анизотропия роста), по мере зарастания скелета могут превращаться в пластины, полиэдры и т. д., но могут сохранить и дендритную форму.

На рис. 34 приведена схема дендритного кристалла железа по Д. К. Чернову, который впервые обнаружил и исследовал

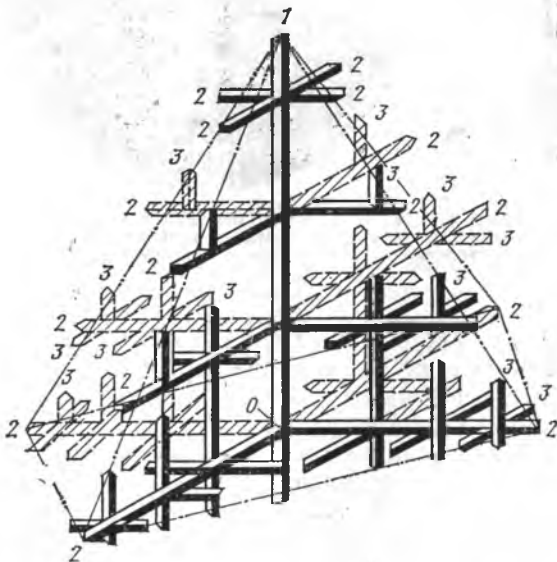


Рис. 34. Схема дендритного кристалла (Д. К. Чернов)



дендритное строение стали. При затвердевании сначала растут главные оси: оси первого порядка (1), затем — оси побочные: второго (2) и последующих порядков. На рис. 35, а показан дендрит Д. К. Чернова, найденный им в усадочной полости большого стального слитка, в которой дендрит свободно развивался и смог сохранить свою форму. Дендритное строение кристалла можно обнаружить, протравив шлиф (рис. 35, б): оси дендритов травятся иначе, чем межосные пространства, так как содержание примесей в них различно.

Свойственная кристаллам анизотропия проявляется при росте дендритов в том, что и главные, и побочные оси дендритов всегда растут в определенном



Рис. 35. Дендрит Д. К. Чернова, найденный в усадочной раковине 100-т слитка. Длина кристалла около 40 см (а). Дендритное строение затвердевшего сплава меди с никелем (б). $\times 100$

кристаллографическом направлении: в металлах и сплавах с ГЦК и ОЦК решеткой — в направлении $\langle 100 \rangle$. Как следует из рис. 36, эта особенность роста дендритов связана не только с направлением теплоотвода. На рисунке показаны два дендритных кристалла свинца, оси которых развернуты на значительный угол, хотя направление теплоотвода в расплаве одно. Оси дендритов растут в тех направлениях, при которых они образуют наименьший угол с направлением теплоотвода. Форма растущего дендрита стремится к равновесной. В частности, в кристалле с ГЦК решеткой гранями являются плоскости

{111}. Соединив пунктирными линиями вершины осей 1 и 2 на рис. 34, получим четырехгранную пирамиду, боковые грани которой являются плоскостями {111} с наибольшей плотностью заполнения.

На основании описанных выше закономерностей можно объяснить строение слитка. Д. К. Чернов обнаружил, что слиток стали состоит из трех зон кристаллитов: I — мелких (снаружи), II — столбчатых и III — крупных беспорядочно ориентированных



Рис. 36. Дендриты свинца. Направление их роста связано с анизотропией роста и с условиями теплоотвода

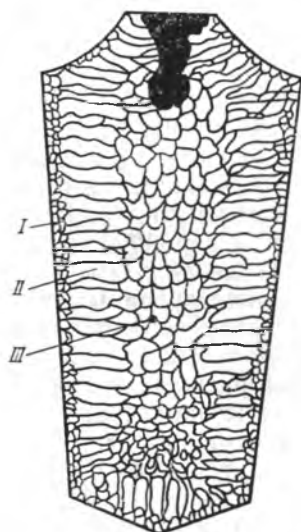


Рис. 37. Схема строения слитка: I — мелкие беспорядочно расположенные дендриты; II — столбчатые дендриты; III — крупные беспорядочно ориентированные дендриты

ных (в середине), как показано на рис. 37. В отдельных случаях одна или две из указанных зон могут отсутствовать. Мелкокристаллическая зона I образуется в результате очень быстрого охлаждения жидкого металла при соприкосновении его с изложницей. При значительном ΔT образуются мелкие равноосные дендриты, у которых оси первого порядка ориентированы беспорядочно, так как они растут перпендикулярно отдельным участкам шероховатой поверхности изложницы. Рост зоны I быстро прекращается вследствие того, что выделяющаяся скрытая теплота повышает температуру жидкого металла у фронта кристаллизации. К этому моменту устанавливается хорошо направленный отвод тепла, перпендикулярный стенке изложницы. С этого момента при дальнейшем охлаждении дендриты растут по направлению к середине слитка. «Выживают»

только такие дендриты, у которых с направлением теплоотода совпадает направление максимальной скорости роста, т. е. $\langle 100 \rangle$. Поскольку одновременно растет много дендритов, образуется столбчатая зона. Если такие кристаллиты растут от плоской поверхности, то ориентировка продольной оси дендритов $\langle 100 \rangle$ одинакова. В результате получается текстура литья. Если столбчатые дендриты растут до столкновения, то получающееся строение слитка называют *транскристаллитным*. Транскристаллизация часто наблюдается в слитках чистых металлов. Однако такого рода столкновение столбчатых дендритов в стали бывает сравнительно редко.

Длина столбчатой зоны определяется концентрационным переохлаждением расплава (см. рис. 37). Когда температура расплава на фронте кристаллизации повысится из-за выделяющейся теплоты кристаллизации, тогда исчезнет концентрационное переохлаждение и рост столбчатых дендритов прекратится. При дальнейшем охлаждении жидкого металла внутри слитка дендриты зарождаются во многих участках расплава и формируется центральная зона слитка. Зерна в этой зоне равноосные, ориентированы беспорядочно. Соотношение между размерами столбчатой и равноосной зон в слитке зависит от перегрева расплава, теплопроводности изложницы, содержания примесей в расплаве и т. д.

Закристаллизовавшийся металл имеет дефекты решетки — как дислокации, так и вакансии. Дислокации плотностью до 10^8 см^{-2} возникают при столкновении кристаллов с различной ориентировкой, особенно при столкновении дендритных осей, различающихся составом (несоответствие периодов решеток), в местах соприкосновения с включениями и по другим причинам. Во всех случаях возникающая упругая энергия уменьшается путем образования дислокаций.

Вакансии содержатся в охлажденном металле в состоянии пересыщения. Их концентрация выше равновесной. При их скоплении возможно явление захлопывания образовавшихся несплошностей, в результате которого образуется петля дислокации.

4. Выращивание монокристаллов

Получение монокристаллов имеет очень большое научное и практическое значение. На монокристаллах можно изучать различные свойства вещества в зависимости от температуры, давления, напряженности магнитного или электрического поля, внешних механических сил и т. д., причем эти зависимости не будут осложнены влиянием границ между зернами. Изучая монокристаллы, можно определить константы объемной диффузии, в то время как при изучении поликристаллических веществ полученные константы характеризуют одновременно объемную и зернограничную диффузию. Можно привести много примеров, характеризующих научное значение монокристаллов. Одно из наиболее важных научных направлений — изучение анизотропии монокристалла. Как уже отмечалось, на монокристаллах железа

и его сплавов было показано, что наилучшие магнитные свойства получаются при намагничивании вдоль оси $\langle 100 \rangle$. Это явилось основанием для разработки технологии производства текстурованной электротехнической стали (см. рис. 285) и постоянных магнитов с направленной кристаллизацией. Изучение монокристаллов кремния и германия привело к значительному прогрессу в полупроводниковой технике. Эти вещества в настоящее время применяют в виде монокристаллов.

Известно, что пластическая деформация происходит при сравнительно малых напряжениях благодаря движению дислокаций. Кристалл без дислокаций было бы очень трудно пластически деформировать — он был бы очень прочным. В настоящее время путем вакуумного испарения удается получить очень тонкие нитевидные монокристаллы («усы») — толщиной 1—10 мкм, которые обладают прочностью порядка 10^4 МПа, т. е. близкой к теоретической, обусловленной силами атомного взаимодействия.

Существующие в настоящее время методы выращивания монокристаллов из расплава основаны на принципе, который следует из теории кристаллизации и роста кристаллов: теплоотвод должен быть таким, чтобы перед фронтом кристаллизации не создавалось переохлаждения (в том числе и концентрационного), приводящего к образованию зародышей новых кристаллов.

Выращивают монокристаллы из жидкой фазы двумя способами. Первый из них (метод Бриджмена) заключается в следующем. Пробирка с коническим дном, заполненная жидким металлом, медленно перемещается вдоль вертикальной цилиндрической печи, температура которой выше температуры затвердевания на 50—100 К, и постепенно из нее выходит. При перемещении со скоростью 3—30 мкм/с затвердевание, начавшееся в вершине конуса, распространяется вдоль пробирки. В вершине конуса могут зародиться несколько кристаллов, однако расти будет только один из них — тот, у которого направление наибольшей скорости роста совпадает с направлением перемещения пробирки (или печи). Рост других зародившихся кристаллов будет подавлен. Таким способом получают крупные кристаллы диаметром в несколько сантиметров.

Второй способ, получивший название метода Чохральского, заключается в вытягивании монокристаллов из расплавленного металла с помощью палочки. При необходимости можно получить кристалл заданной ориентировки, используя в качестве «зародыша» предварительно изготовленный и соответствующим образом ориентированный кристалл-затравку. Жидкость должна быть незначительно переохлаждена ($\Delta T = 1 \div 2 \% T_0$). Очевидно, что скорость вытягивания не должна быть больше линейной скорости роста кристалла. Незначительное превышение этой скорости приведет к обрыву вытягиваемого кристалла. Этим обстоятельством можно воспользоваться для определения линейной скорости роста (c) металлов. Таким образом были определены величины c для ряда металлов при малых значениях ΔT : для цинка 1,7, олова 1,5 и свинца 2,3 мм/с.

Сознательное управление условиями выращивания на основе теории затвердевания позволяет получать бездислокационные кристаллы и кристаллы с регулируемым числом дефектов, кристаллы заданной формы, определенного состава и т. д.

В заключение следует сказать несколько слов о плавлении. В обычных условиях и даже при очень быстром нагреве оно протекает практически при температуре равновесия T_0 . Перегрева ΔT не наблюдается, так как плавление (как и испарение) протекает на поверхности тела. Плавление можно рассматривать как гетерогенный процесс, при котором в отличие от кристаллизации не затрачивается энергия для образования поверхности раздела и вся подводимая тепловая энергия расходуется на изменение агрегатного состояния.

Рекомендательный библиографический список

- Флемингс М. Процессы затвердевания.— М.: МИР, 1977.— 319 с.
Физическое металловедение/Под ред. Р. У. Кана и П. Хаазена.— М.: Металлургия, 1987, т. 2, гл. 13.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛАХ

При изменении условий в твердом теле, в частности в металле могут происходить структурные превращения, которые приводят его в соответствие с изменившимися условиями. Такие превращения под влиянием нагревания или охлаждения, приложения внешних механических сил, намагничивания и т. д. могут быть обратимыми и необратимыми. В дальнейшем рассмотрены превращения при отжиге, пластической деформации, нагреве после такой деформации, аллотропических изменениях, а также магнитные.

1. Рост зерна при отжиге

Отжигом чистых металлов называется их нагревание до высокой температуры и последующее медленное охлаждение.

Отжиг при достаточно высокой температуре литого *чистого* металла, состоящего из зерен, имеющих дендритную структуру, приводит к устранению такой структуры. Устранение дендритной структуры связано с тем, что небольшие количества примесей распределяются более равномерно в его объеме, а кристаллографическая разориентировка отдельных его частей уменьшается. Если углы между однотипными осями (с одинаковыми индексами) соседних дендритов малы, то дендриты могут объединиться в одно зерно.

При температурах выше $0,3-0,4 T_{пл}$, когда протекает диффузия, происходит *грануляция* (спрямление границ) и рост зерен. Движущей силой грануляции является уменьшение свободной зернограницной энергии. Спрявление границ влечет за собой уменьшение их площади, а следовательно, и поверхностной энергии. Анизотропией поверхностного натяжения в данном случае мы пренебрегаем, т. е. принимаем, что она не зависит от конфигурации и положения границы.

На рис. 38 на двухмерной модели показано, что спрявление происходит путем перемещения отдельных участков границы к их центрам кривизны 0, что неоднократно подтверждалось экспериментальным путем на реальных металлах. Сверху и снизу на этой схеме зерно I растет за счет зерна II, в средней части — наоборот. На рис. 38 сплошная граница сменяется штриховой. Перемещение границы при высокой температуре осуществляется путем перехода атомов через границу (самодиффузия). При наличии плоской границы такой переход равновероятен в обе стороны. Плоская граница должна быть стабильна (если нет других причин для ее смещения). Изогнутая граница находится в неравных условиях перехода атомов

при их тепловом движении. Выделив сферу вокруг любой точки x , находящейся на границе (на рис. 38 снизу), можно легко заметить, что слева со стороны зерна вогнутая граница этого зерна подвергается воздействию большего числа движущихся атомов, чем справа. Атомы переходят слева направо чаще, чем наоборот, и в результате границы смещается к центру O (вправо) до ее спрямления.

Процесс грануляции приводит вследствие самодиффузии к залечиванию ряда дефектов, таких как микропоры, микротрещины и других, сосредоточенных на искривленной границе.

Зернограничная энергия уменьшается не только при грануляции, но и при росте зерна. Под ростом зерна в твердом металле подразумевается рост одних зерен за счет других, благодаря чему средняя величина зерна увеличивается и, следовательно, уменьшаются число зерен и удельная протяженность их границ. Этот процесс легче всего обнаружить на металле, который был предварительно пластически деформирован и отожжен настолько, что его свойства опять стали такими же, какими они были до деформации. Процесс роста зерна полнее был изучен с помощью экспериментов именно на таком металле. Результаты этих экспериментов рассмотрены ниже (с. 69—78).

Процесс роста зерен часто называют *собирательной рекристаллизацией*. Собирательная рекристаллизация идет при отжиге в металле, осажденном с помощью электролиза, вакуумным распылением и т. п. Имеются некоторые особенности для металлов различного происхождения, однако основные черты являются общими.

До обсуждения собственно собирательной рекристаллизации рассмотрим влияние контактных углов на перемещение границ зерен при отжиге. Из теоретических данных следует (и экспериментально это подтверждено), что стабильное положение занимают плоские границы на стыке трех зерен, наклоненные одна к другой под углом 120° . На рис. 39 показано, что при неравенстве контактных углов (φ_1 и $\varphi_2 < 120^\circ$, $\varphi_3 > 120^\circ$) границы зерен перемещаются из положения сплошных линий в положение пунктирных. Приведенная двухмерная модель хорошо соответствует картине, наблюдаемой на металлографическом шлифе, если рассматривать стык одних и тех же зерен до отжига и после него. Рост зерна III за счет зерен I и II вызывается тем, что со стороны I и II в каждую единицу времени переходит большее число атомов, чем наоборот. Можно сказать, что атомы в углу кристалла обладают тем меньшей взаимной связью, чем меньше этот угол. Новое положение границ (штри-

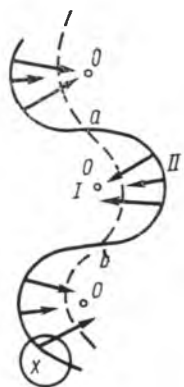


Рис. 38. Двухмерная модель спрямления границы

ховые линии на рис. 39) не будет стабильным. Они будут перемещаться каждая к центру кривизны до момента спрямления под углом 120° .

Из сказанного ясно, каким образом при высокой температуре растут крупные зерна за счет мелких. На рис. 40 показана схема такого роста. Каждое крупное зерно, окруженное мелкими, растет за их счет (как показано для зерна I штриховой линией), так как с его стороны контактный угол более 120° , т. е. больше, чем углы со стороны мелких зерен. Теоретически три крупных зерна на рис. 40 должны поглотить все мелкие и прийти в соприкосновение, а новые их границы по завершении этого погло-

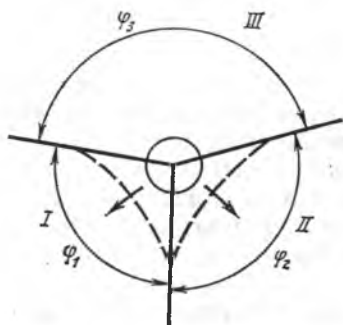


Рис. 39. Двухмерная модель приближения контактного угла к 120°

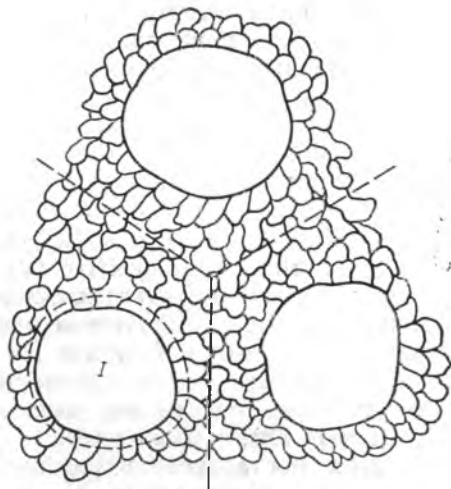


Рис. 40. Двухмерная модель собирательной рекристаллизации

щения должны пересекаться под углами 120° , как показано штриховыми прямыми.

Конечно в реальном металле, особенно когда нет такого контраста в размерах зерен, как на рис. 40, их рост происходит более сложным путем. Разнообразие кривизны границ и контактных углов может привести к тому, что зерно будет расти в определенном направлении за счет соседних зерен и одновременно поглощаться другими зернами. При всей сложности описанных процессов их результатом является укрупнение зерна. Процесс, при котором *все* зерна участвуют в нем, называется *нормальным* ростом зерен.

Как уже говорилось, движущей силой роста зерна, обусловленной поверхностным натяжением σ , является уменьшение граничной свободной энергии. Она уменьшается на величину

$$\Delta F = \sigma V (1/r_1 - 1/r_2), \quad (20)$$

где V — атомный объем; r_1 и r_2 — радиусы кривизны соседних зерен.

При непосредственном соприкосновении зерен $r_1 = -r_2$ и $1/r_1 - 1/r_2 = 2/r_1$. Линейная скорость c непрерывного роста зерна при постоянной температуре пропорциональна ΔF . Ее можно записать в виде

$$c = dr/d\tau = k\sigma V/r, \quad (21)$$

где τ — время; k — материальная константа; r — средний радиус зерна.

Интегрируя, получим

$$r^2 - r_0^2 = 2k\sigma V\tau, \quad (22)$$

где r_0 — радиус исходного зерна при $\tau = 0$.

Если $r_0 \ll r$, то

$$r = (2k\sigma V\tau)^{1/2} = A\tau^{1/2}, \quad (23)$$

$$\text{или } \ln r = 1/2 \ln \tau + \ln A. \quad (24)$$

Здесь $A (= \sqrt{2k\sigma V})$ — постоянная величина, если по-прежнему считать, что σ не изменяется при росте зерна. Экспериментально подтверждено, что между $\ln r$ и $\ln \tau$ действительно имеется приблизительно линейная зависимость. Согласно уравнению (23), тангенс угла наклона соответствующей прямой в логарифмических координатах должен равняться 0,5. Однако, как правило, он меньше этой величины и колеблется от 0,2 до 0,5. Это может быть вызвано различными причинами и прежде всего примесными атомами, адсорбированными в приграничных областях, и инородными включениями, препятствующими росту зерна, но существенно, что ни в одном из экспериментов не было получено значение $> 0,5$.

С течением времени изотермического отжига скорость роста уменьшается из-за увеличения r (см. (21)).

При повышении температуры скорость роста сильно возрастает. Соотношение $r = A\tau^{1/2}$ сохраняется, но постоянная роста A увеличивается, причем почти экспоненциально:

$$A = A_0 \exp(-Q_c/RT), \quad (25)$$

где Q_c — энергия активации роста, Дж/моль; R — газовая постоянная.

Расчет Q_c по экспериментальным данным показывает, что эта величина для различных металлов близка к энергии активации самодиффузии.

Следует отметить, что поверхностное натяжение σ уменьшается при повышении температуры и вследствие этого A_0 уменьшается: Тем не менее постоянная A и скорость роста зерна очень сильно увеличиваются с повышением температуры, так как второй множитель уравнения (25) растет экспоненциально. Ускорение роста зерна при повышении температуры вызыва-

ется также и тем, что адсорбированные на границах примесные атомы и включения растворяются в объеме зерна.

В металле, где нормальный рост зерна при постоянной температуре практически прекращается, дальнейший нагрев может вызвать рост отдельных зерен. Эти зерна поглощают все окружающие их зерна, не способные к росту, и в результате образуется очень грубозернистая структура. На рис. 41 показана промежуточная стадия этого процесса. Видно очень большое

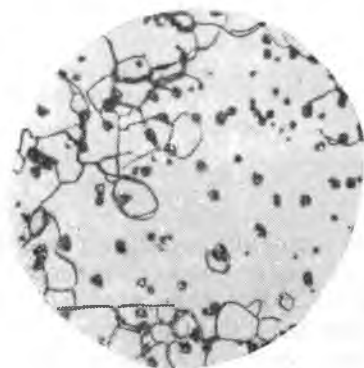


Рис. 41. Начальная стадия аномального роста зерна в кремнистом железе: очень крупное зерно в мелкозернистой матрице. $\times 100$

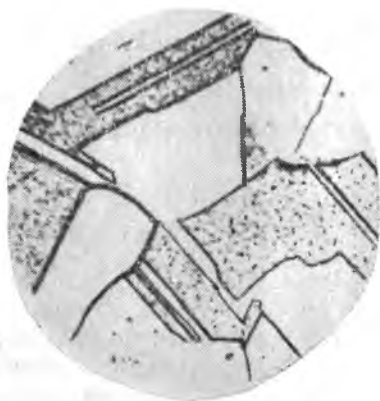


Рис. 42. Двойники отжига в сплаве меди (на шлифе выглядят как полосы с параллельными сторонами). $\times 100$

зерно, окруженное мелкими, которые не могут расти. При продолжении нагрева или увеличении выдержки крупное зерно будет поглощать их, пока не столкнется с другим крупным зерном. Такой рост называется *аномальным*: растут не все, а лишь отдельные зерна.

При росте зерна атомы, переходящие от соседнего зерна к растущему, могут пристраиваться к растущему зерну с нарушением порядка укладки. В результате возникают *двойники отжига*, которые выглядят на шлифе как полосы с параллельными сторонами (рис. 42). Двойники отжига образуются в металлах с низкой энергией дефектов упаковки.

2. Деформация металлов

Под действием приложенных извне сил металлическое тело изменяет свою форму — деформируется. Если после разгрузки форма и размеры тела не возвращаются в исходные, деформация называется *пластической* (процесс, приводящий к возникновению остаточной деформации). В настоящем разделе будут рассмотрены структурные изменения в металлах при пластической деформации.

Существуют два механизма пластической деформации. Первый механизм — *диффузионный*, который реализуется при высоких температурах

(близких к температуре плавления) и низких внешних нагрузках. При приложении к телу внешней нагрузки самодиффузия идет направленно. В результате под действием растягивающих сил тело удлиняется, а его поперечное сечение уменьшается. Диффузионная пластическая деформация — процесс очень длительный. Характерно, что он реализуется при постоянно приложенных напряжениях, величина которых недостаточна, чтобы вызвать пластическую деформацию при кратковременном действии.

Другой механизм пластической деформации — *сдвиговой*. Он заключается в упорядоченном смещении отдельных частей кристалла под действием внешних сил. Сдвиговая деформация наступает почти одновременно с приложением силы. Она идет и при низких, и при высоких температурах. Ниже будут описаны структурные изменения металла при сдвиговой деформации и ее атомный механизм. Для краткости сдвиговую пластическую деформацию будем называть просто пластической деформацией при температурах ниже $0,3-0,4 T_0$, т. е. при таких температурах, когда самодиффузия идет с пренебрежимо малой скоростью. Деформацию в этом случае называют *холодной* в противоположность горячей, которую проводят при температурах, превышающих $0,3-0,4 T_0$.

Структурные изменения при холодной пластической деформации

При слабой деформации под напряжением, незначительно превышающем предел упругости, структура металла еще не изменяется. Однако макроскопическое распределение в нем напря-

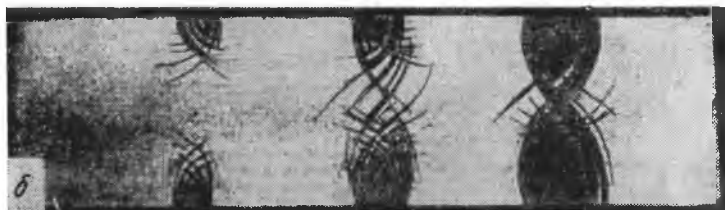
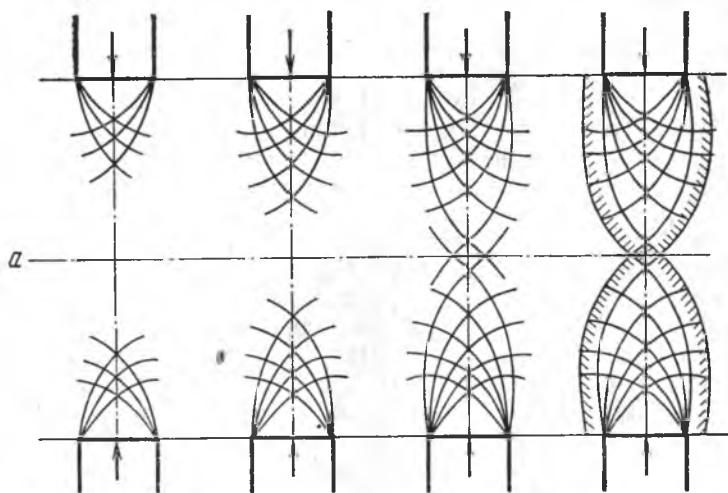


Рис. 43. Линии Чернова — Людерса

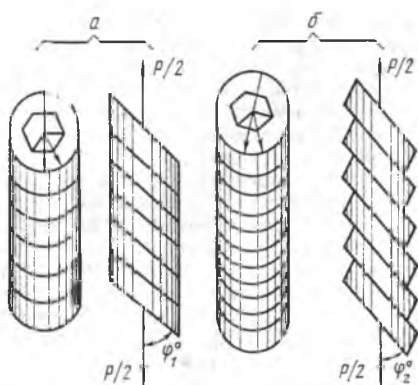


Рис. 44. Сдвиг при растяжении монокристаллов цинка (схема): *а* — исходное положение; *б* — после растяжения

Дальнейшее усиление давления приводит к структурным изменениям в результате холодной пластической деформации.

Линии Чернова—Людера можно наблюдать, если после деформации гладко отполированного образца протравить его специальными реактивами. Если образец был покрыт тонким слоем окалины, то линии при деформации видны в местах ее избирательного шелушения.

При растяжении монокристалла цинка силой P (рис. 44) происходит относительное смещение (*сдвиг*) отдельных частей кристалла и он удлиняется. Такое смещение происходит по плоскостям, называемым *плоскостями скольжения (сдвига)*. Плоскости, по которым прошел сдвиг, выявляются на полированной свободной поверхности (рис. 45) или на шлифе в виде прямых или волнистых *линий скольжения (сдвига)*. Если линия прямая, это означает, что скольжение шло по одной плоскости, если волнистая — по нескольким пересекающимся плоскостям. Часто линии скольжения распределены в кристалле неравномерно, группы близко расположенных линий скольжения образуют *полосы скольжения*. При увеличении деформации число полос скольжения возрастает, причем в некоторых случаях между ними в конце концов устанавливается примерно одинаковое расстояние (рис. 46).

Как видно из приведенной на рис. 44 схемы, при сдвиге происходит не только относительное смещение частей кристалла, но



Рис. 45. Деформация растяжением монокристалла цинка

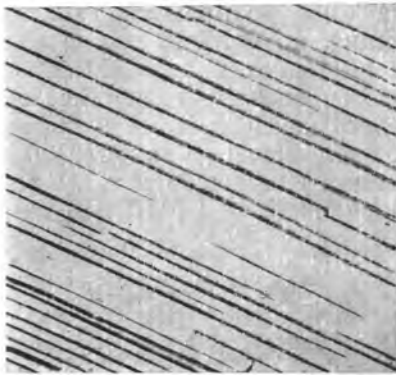


Рис. 46. Полосы скольжения в монокристалле кремнистого железа. $\times 200$

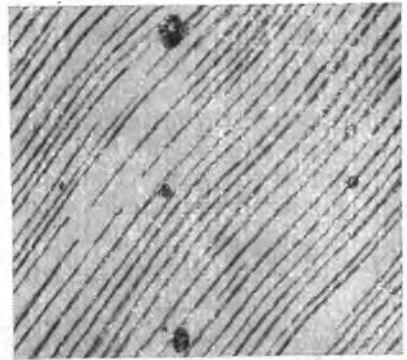


Рис. 47. Полосы скольжения и полоса деформации в монокристалле алюминия, деформированном на 20%. $\times 300$

и их поворот относительно направления действующей силы ($\varphi_2 < \varphi_1$). Очень часто отдельные части кристалла поворачиваются при сдвиге неодинаково. В результате на микроструктуре выявляются участки, поворот которых отличается от поворота соседних областей. Эти участки называются *полосами деформации* или *полосами сброса*. На рис. 47 показана полоса деформации в алюминии, для которой характерно расположение перпендикулярно направлению полос скольжения. При дальнейшем увеличении степени деформации в кристалле появляются участки с новым семейством полос скольжения. Происходит так называемое множественное скольжение.

Экспериментально установлено, что при любом виде деформации (растяжении, изгибе, кручении и т. д.) сдвиг в кристаллах происходит по плоскостям и направлениям со строго определенными индексами, которые называются плоскостями и направлениями скольжения. Обычно это плоскости с наиболее плотно упакованными атомами. Сочетание какой-либо плоскости и одного из направлений скольжения называется системой скольжения. Так, в цинке (ГП решетка) систему скольжения образует плоскость гексагонального базиса и одна из трех диагоналей базиса, т. е. в цинке есть три системы скольжения. В металлах с ГЦК решеткой имеются плоскости скольжения $\{111\}$ и направления скольжения $\langle 110 \rangle$ (12 систем скольжения), в металлах с ОЦК решеткой — плоскости $\{110\}$, $\{112\}$, $\{123\}$ и направления $\langle 111 \rangle$ (48 систем скольжения). При повышении температуры могут появиться новые системы скольжения. В ходе деформации в кристалле действуют не сразу все системы скольжения.

Скольжение по какой-либо системе может происходить лишь под влиянием напряжений, действующих в данной плоскости

скольжения вдоль его направления (они называются *скаль-вающими* напряжениями). Напряжения, нормальные к плоскости скольжения, сдвига по ней не вызывают и не оказывают влияния на процесс скольжения. Многочисленные эксперименты показывают, что скольжение в действующей системе начинается при достижении определенного скальвающего напряжения, называемого *критическим* скальвающим напряжением τ_k и для большинства металлов имеющего порядок 10^{-1} — 1 МПа (10^{-2} —

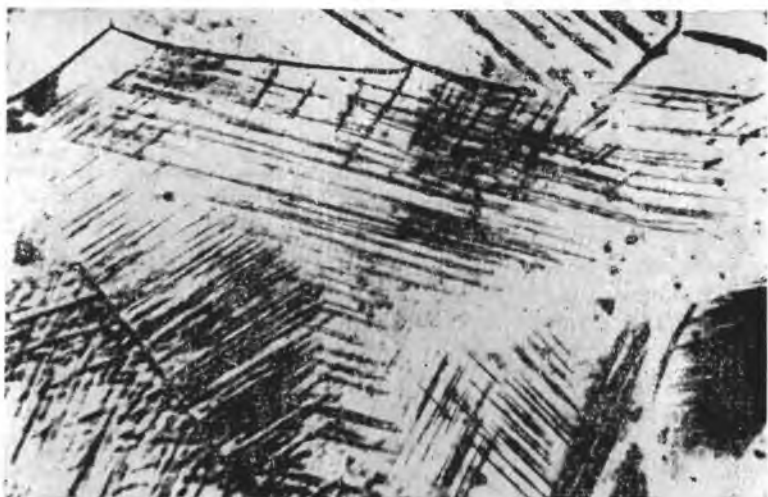


Рис. 48. Линии скольжения в поликристаллическом алюминии после растяжения на несколько процентов. $\times 10$

10^{-1} кг/мм²). Величина τ_k зависит от чистоты металла, наличия и расположения дефектов в решетке, температуры, системы скольжения.

Сам факт начала пластической деформации при определенном τ_k относится к наиболее важным закономерностям пластической деформации. Из-за постоянства τ_k пластическая деформация может начаться лишь при определенном значении внешней действующей силы, которое зависит от положения возможных систем скольжения относительно этой силы. Скольжение начнется в тех зернах, где плоскость скольжения образует угол $0,785$ рад (45°) с направлением действующей силы. В связи с их упрочнением необходимо увеличить действующую силу. Увеличение этой силы приводит к появлению линий скольжения в других зернах. Поскольку ориентировка зерен в поликристаллическом теле различна, поворот их при скольжении также различен. В связи с этим напряженное состояние зерен изменя-

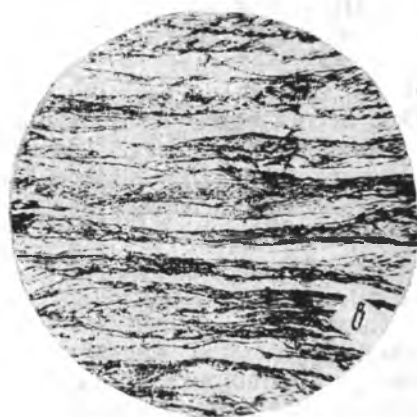
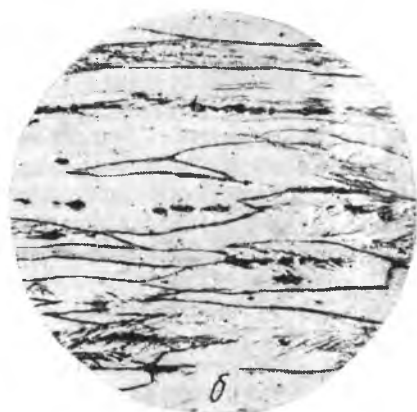
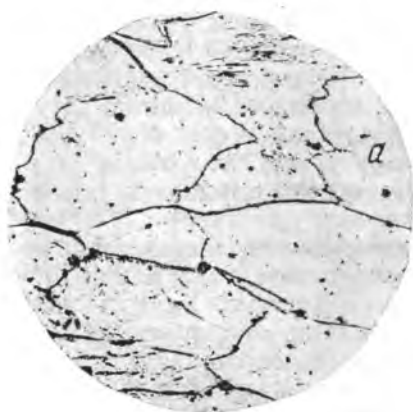


Рис. 49. Микроструктура железного стержня вдоль протяжки со степенью деформации 10 % (а), 40 % (б), 75 % (в)

ется и в них начинают работать новые системы скольжения (рис. 48). Характерно, что линии скольжения доходят только до границ зерен. В соседнем зерне от места встречи линии скольжения с границей может пойти новая линия скольжения, но уже в новом направлении — в соответствии с ориентировкой решетки этого зерна. При больших степенях деформации в поликристаллическом теле зерна вытягиваются, а отдельные линии скольжения и границы зерен становятся неразличимыми (рис. 49). Это является следствием того, что

при сильном наклепе тело зерна травится так же сильно, как его границы и линии скольжения.

На рис. 49 даны микроструктуры при слабой (а) и средней (б) деформации. При слабой деформации зерна сохраняют свои очертания и на некоторых из них появляются линии скольжения. При средней деформации (40 %) зерна вытягиваются вдоль действующей силы и на шлифе в них видны многочисленные линии скольжения.

При деформации зерна вытягиваются не только вследствие сдвига, но и вследствие такого поворота решетки, при котором направление сдвига в действующей системе скольжения совпадает с направлением деформации тела. При сильной деформации все зерна приобретают примерно одинаковую кристаллогра-

фическую ориентировку. Такая предпочтительная ориентировка зерен называется *текстурой деформации*. Она становится заметной при деформации 30—40 %. Характер текстуры зависит от природы металла и прежде всего от типа его решеткой. В некоторых металлах с одинаковой решеткой после одинаковой деформации получаются разные текстуры. Очень малые концентрации растворенных примесей могут значительно влиять на текстуру деформированного металла.

Текстура характеризуется ориентировкой направления и плоскости кристалла в теле. Первая ориентировка называется осью текстуры, а вторая — плоскостью текстуры. Характер текстуры зависит и от вида деформации. Так, при протяжке проволоки вдоль ее оси ориентируется определенное кристаллографическое направление, вокруг которого зерна повернуты произвольно. Например, при протяжке металлов с ОЦК решеткой чаще всего образуется ось текстуры типа $\langle 110 \rangle$, для металлов с ГП решеткой (кроме цинка) — $\langle 210 \rangle$, для металлов с ГЦК решеткой образуются одновременно две оси — $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. Текстура при плоской прокатке представляет собой как бы наложение текстур растяжения и сжатия во взаимно перпендикулярных направлениях. Ось лежит вдоль направления проката, а плоскость текстуры — в плоскости проката. Для металлов с ОЦК решеткой получается текстура (100) [011], с ГП решеткой — (001) [100] и для металлов с ГЦК решеткой — двойная текстура: (110) [112] и (112) [111].

В ряде металлов и сплавов в результате деформации разброс ориентировок так значителен, что установить наличие текстуры практически не удается.

Металл в процессе пластической деформации упрочняется. Упрочнением независимо от метода его обнаружения называется *увеличение сопротивляемости деформации*. Постепенное упрочнение можно обнаружить измерением твердости металла на разных стадиях его деформирования. Твердость определяется сопротивляемостью материала вдавливанию шарика или конуса, т. е. сопротивляемостью деформации. Упрочнение при пластической деформации называется иначе *наклепом*. На рис. 50 штриховой линией нанесена истинная кривая растяжения, характеризующая зависимость истинного напряжения σ от удлинения ϵ . (Истинное напряжение, как известно из курса сопротивления материалов, получают делением растягивающей силы на сечение образца, соответствующее каждому значению этой силы). Из рисунка видно, что для увеличения деформации истинное напряжение необходимо постоянно повышать. На этом же рисунке сплошной линией нанесена условная кривая растяжения, т. е. зависимость условного напряжения от удлинения. (Условное напряжение находят делением приложенной силы на первоначальное сечение образца).

Как видно из рис. 51, разница в упрочнении монокристалла

и поликристаллического образца при растяжении цинка гораздо больше, чем при растяжении алюминия. Это следует из того, что цинк обладает меньшим числом систем скольжения, и объясняется следующим образом. В разных зернах поликристаллического тела величина τ_k достигает при различных значениях внешней силы P . Чем больше в металле систем скольжения, тем больше упрочнение поликристаллического образца приближается к упрочнению монокристалла, так как в различно ориентированных зернах поликристаллического тела чаще всего встречаются одинаково расположенные системы скольжения. Однако это не следует понимать так, что упрочнение определяется лишь взаимным расположением направления действующей

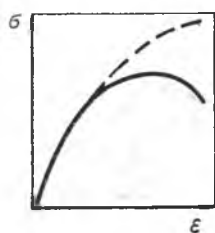


Рис. 50. Кривые растяжения $\sigma(\epsilon)$: условная (сплошная линия) и истинная (штриховая)

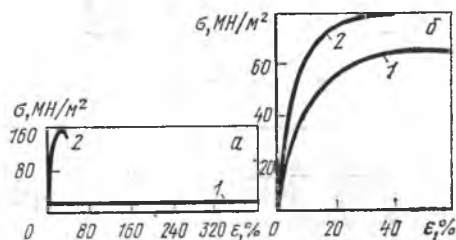


Рис. 51. Кривые растяжения цинка (а) и алюминия (б): 1 — монокристалл; 2 — поликристалл

силы и систем скольжения. Упрочнение вызывается главным образом увеличением плотности дислокаций.

Упрочнение металла сопровождается поглощением энергии. При деформации металл нагревается и по разности энергии, затраченной на деформацию и выделившейся при нагреве, можно определить величину поглощенной энергии. Она составляет не более 5—10 % от количества энергии, затраченной на деформацию. При увеличении степени деформации количество поглощенной энергии возрастает, приближаясь к некоторому предельному уровню. При больших значениях степени деформации количество поглощенной энергии от нее не зависит. Одновременно с поглощением энергии с увеличением степени деформации возрастают искажения решетки, величину которых количественно определяют рентгеновским путем. Подавляющая часть поглощенной энергии связана с искажениями, которые вызваны наличием дислокаций, границ зерен и блоков и других дефектов. Поглощенную энергию, отнесенную к единице объема, называют *внутренним напряжением*. В действительности все напряжения являются внутренними. При отсутствии внешних сил они уравновешены. Если они уравновешиваются в пределах областей, соизмеримых с размерами тела, их называют макронапряжениями, если в областях размером атомного порядка —

микронапряжениями. Во втором случае мы не можем выделить площадь F , на которую нужно поделить силу P , чтобы наглядно оценить микронапряжение P/F (Н/м^2). Здесь следует указать, что микронапряжения — это результат микроискажений решетки, т. е. микронапряжения — это удельная энергия решетки, появившаяся вследствие ее искажения ($\text{Н/м}^2 = \text{Дж/м}^3$).

Сдвиговая пластическая деформация может совершаться не только путем скольжения. Другой разновидностью сдвиговой деформации является двойникование. Часто оно встречается

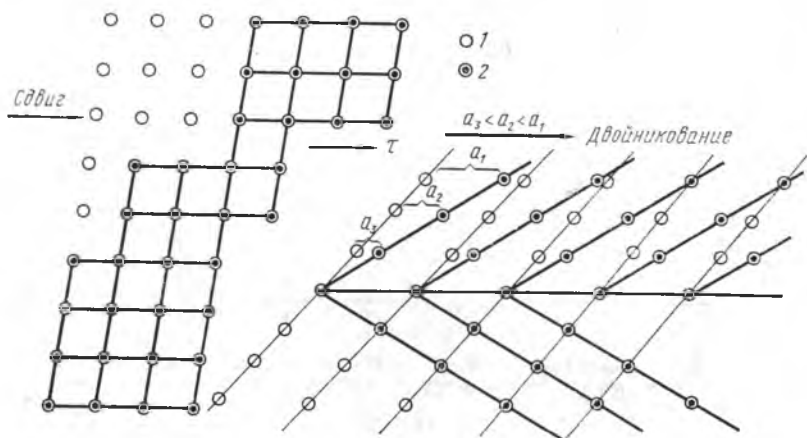


Рис. 52. Перемещение атомов при сдвиге (слева) и двойниковании (справа). Положение атомов до (1) и после (2) деформации

в металлах с ОЦК и ГП решетками, особенно при больших скоростях деформации и низких температурах. На рис. 52 сравнивается перемещение атомов, изображенных кружками, при скольжении (слева) и двойниковании (справа). В результате скольжения соседние атомные плоскости смещаются на расстояние, кратное целому межатомному расстоянию. При двойниковании соседние атомные плоскости сдвигаются на расстояния, не кратные целому межатомному расстоянию. Эти расстояния пропорциональны удалению сдвигающейся плоскости от плоскости двойникования. Как видно из рис. 52, ориентировка сдвинутой при двойниковании части кристалла изменяется, становясь как бы зеркальным отражением несдвинутой части.

По мере увеличения степени деформации дислокационная структура металла усложняется. Металл стремится уменьшить накапливающуюся энергию наклепа уже в процессе деформации. Происходит некоторое понижение плотности возникающих при деформации дислокаций и других дефектов. Понижению энергии способствует также упорядочение в расположении дислокаций. Это упорядочение выражается в образовании ячеи-

стой структуры (рис. 53). Так называется объемная сетка из сгруппировавшихся дислокаций. Внутри каждой ячейки расположены менее искаженные области решетки с относительно низкой плотностью дислокаций. Разориентировка внутри ячеек незначительна ($\sim 1^\circ$), что делает сетку мало подвижной. Ячеистая структура получается в условиях множественного скольжения.

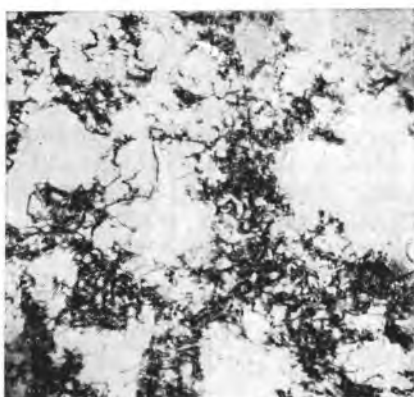


Рис. 53. Ячеистая структура, образовавшаяся при значительной деформации меди. $\times 10\,000$

Механизм пластической деформации и упрочнения

Структурные изменения, внесимые пластической деформацией, объясняются с помощью теории дислокаций, которая возникла в связи с изучением деформации и упрочнения. Основным сложным моментом теории прочности в свое время явилось несоответствие теоретических и экспериментальных значений критического скалывающего напряжения. Действительная величина τ_k в 10^3 — 10^4 раз меньше теоретической, рассчитанной в предположении, что скольжение осуществляется путем жесткого сдвига — одновременного смещения всех атомов по всей плоскости скольжения.

На рис. 54 изображена проекция двух атомных плоскостей, расстояние между которыми равно a . Каждый кружок является проекцией атомного ряда, перпендикулярного чертежу. При жестком сдвиге ряд 1 верхней плоскости сдвинется на межатомное расстояние b и станет над рядом 2 в нижней плоскости, ряд 2 — над рядом 3 и т. д. Напряжение сдвига τ при таком смещении верхней плоскости (нижняя принята неподвижной) будет изменяться по синусоиде (см. рис. 54 снизу). Прохождение τ через нуль при $x = b/2$ обусловлено тем, что в этом положении на ряд 1 верхней плоскости действуют силы взаимодействия, одинаковые по величине с силами, действующими на ряды 1 и 2 нижней плоскости, но разные по знаку. Это относится ко всем атомным рядам верхней плоскости. Изменение знака τ через каждую половину периода объясняется тем, что при $x < b/2$ верхние ряды притягиваются нижними влево, а при $x > b/2$ — вправо. Отсюда

$$\tau = k \sin 2\pi x/b, \quad (26)$$

где k — некоторая константа, определяющая наклон касательной в начале координат.

Для начального момента сдвига, когда x мало, примем $\tau = k2\pi x/b$. По закону Гука $\tau = Gx/a$, где G — модуль сдвига.

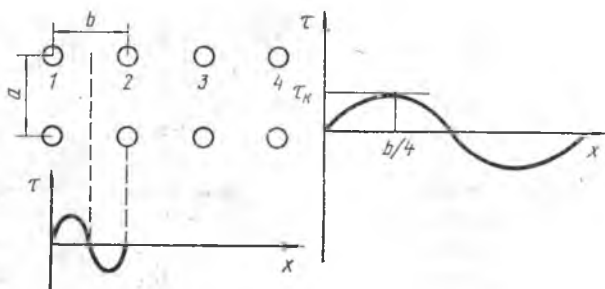


Рис. 54. Зависимость скальвающего напряжения τ от деформации x при жестком сдвиге

Следовательно, $k = Gb/2\pi a$, и уравнение преобразуется так:

$$\tau = (b/a) (G/2\pi) \sin(2\pi x/b).$$

Необратимый сдвиг получается при $x = b/4$, и следовательно, критическое скальвающее напряжение $\tau_k = (b/a) (G/2\pi)$.

Принимая $b = a$, получаем $\tau_k = 10^{-1} G$. В действительности же $\tau_{кр}$ равно модулю сдвига G , умноженному на $10^{-4} - 10^{-5}$. Это расхождение заставило отказаться от представления о жестком (одновременном) сдвиге. Было высказано предположение, что под действием напряжений сдвиг *постепенно* распространяется по всей плоскости скольжения и что при сдвиге только небольшое число атомов вблизи границы между сдвинутой и несдвинутой областями смещено из своих положений равновесия. Остальные атомы сохраняют свои равновесные положения. Граница области, в которой прошел сдвиг, представляет собой линейный дефект — дислокацию.

Убедимся, что движение дислокации в плоскости скольжения

(т. е. в плоскости, где лежат линия дислокации и ее вектор Бюргерса) приводит к сдвигу. Такое движение называют *скольжением дислокации*.

На рис. 55 дана схема перемещения атомов при продвижении краевой дислокации в плоскости скольжения ab , перпендикулярной чертежу. Под влиянием скальвающего напряжения дислокация из положения Q перемещается в положение Q' , т. е. на одно межатомное расстояние. Что касается атомов, участвующих в этом процессе, то они перемещаются на расстояние, намного меньше, чем межатомное. Если скальвающее напря-

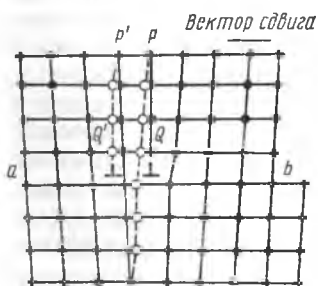


Рис. 55. Схема перемещения атомов при скольжении краевой дислокации (светлые кружки показывают новые положения атомов после перемещения дислокации из Q в Q')

жение продолжает действовать, то дислокация продвигается влево через весь кристалл и выходит из него, а экстраплоскость PQ — от одного вертикального атомного слоя к другому (по эстафете) и выходит на поверхность кристалла. В результате пробега одной дислокации через весь кристалл происходит относительный сдвиг его частей, лежащих по разные стороны плоскости скольжения, на одно межатомное расстояние, точнее на величину вектора Бюргера дислокации. Перемена знака

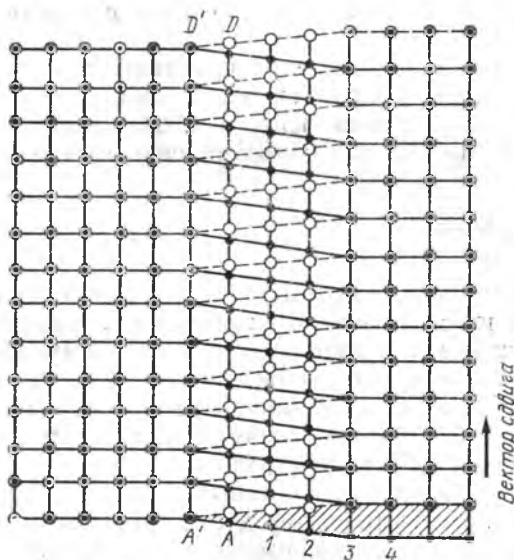


Рис. 56. То же, что на рис. 55, но для винтовой дислокации

дислокации при неизменном направлении вектора сдвига свидетельствует о том, что приведенные рассуждения справедливы, но с одной оговоркой: при этом дислокация скользит не в направлении вектора сдвига, а в противоположном направлении. Продвижение ее через кристалл произведет сдвиг на одно межатомное расстояние, и в этом случае в направлении вектора сдвига.

Перемещение атомов при продвижении винтовой дислокации можно представить себе, анализируя рис. 56, в котором плоскость скольжения совпадает с плоскостью чертежа. Сдвиг на одно межатомное расстояние уже прошел справа от линии дислокации AD . Кружками изображены атомы, находящиеся над плоскостью скольжения, а точками — под ней. В последний момент под действием сдвига линия винтовой дислокации AD переместилась в $A'D'$. При этом в ряду AD ближайшие кружки и точки разошлись на расстояния, которые были перед этим в ряду 1 ; в ряду 1 расстояния между кружками и точками

увеличились до таких, какие были в ряду 2, и т. д. В ряду 3 кружки и точки совпали и в нем (как и в ряду 4 и правее его) закончился сдвиг на одно межатомное расстояние. Продвижение дислокации влево через весь кристалл приводит к сдвигу по всей его ширине на одно атомное расстояние вдоль вектора сдвига (на величину вектора Бюргерса). При этом линия винтовой дислокации в отличие от краевой, движется перпендикулярно вектору сдвига. В данном случае, как и в предыдущем, при продвижении дислокации на одно межатомное расстояние атомы перемещаются на небольшую долю этого расстояния. Если две винтовые дислокации разного знака (правая и левая), лежащие в одной плоскости скольжения, продвинулись сквозь кристалл в противоположных направлениях, то они вызовут сдвиг в одном и том же направлении (вдоль вектора сдвига).

Расчет показывает, что сопротивление кристалла движению дислокации

$$\tau_{кр} = AGe^{-2\pi W/b}, \quad (27)$$

где A — коэффициент, равный ~ 1 ; W — так называемая «ширина» дислокации; b — вектор Бюргерса дислокации.

Под шириной дислокации понимают ширину области в плоскости скольжения около линии дислокации, где заметны смещения атомов из своих положений равновесия. Поскольку ширина дислокации W не превышает b более чем на один порядок, из уравнения (27) следует, что $\tau_{кр} = 10^{-4} \div 10^{-5}$ Г, что очень близко к экспериментальным данным.

Исследование пластической деформации металлов показывает, что число дислокаций, имевшихся в кристалле перед деформацией, не достаточно, чтобы произошел практически наблюдаемый сдвиг. На основании этого пришли к выводу, что при пластической деформации плотность дислокаций в металле возрастает. Наблюдения подтвердили этот вывод: плотность дислокаций увеличивается от 10^6 — 10^8 см $^{-2}$ до 10^{11} — 10^{12} см $^{-2}$. Действует большое число источников дислокаций. Наиболее наглядный — это источник Франка и Рида. Действие его обнаружено экспериментально в кристаллах разных типов.

Источник дислокаций Франка — Рида — это отрезок дислокации (рис. 57), лежащей в плоскости скольжения (плоскость рисунка) закрепленной на своих концах D и D' . Закрепление может быть вызвано взаимодействием дислокации DD' с другими дислокациями или с примесями. Под действием приложенного скальвающего напряжения τ первоначально прямолинейная дислокация длиной L начнет выгибаться (рис. 57, б). Величина напряжения, необходимого для движения (выгибания) дислокации, обратно пропорциональна радиусу кривизны линии дислокации R . Радиус кривизны минимален в том случае, когда дислокация приобретает форму полуокружности ($2R=L$). Этой

форме линии дислокации соответствует величина скальвающего напряжения

$$\tau_{\max} = bG/L. \quad (28)$$

При дальнейшем своем движении дислокация начинает закручиваться у точек D и D' , распрямляться в средней части и ее средний радиус кривизны возрастает, т. е. для последующего движения дислокации будет необходимо меньшее скальвающее напряжение. Таким образом, величина τ_{\max} представляет собой значение критического скальвающего напряжения. На рис. 57, в—д показаны последовательные положения линии ди-

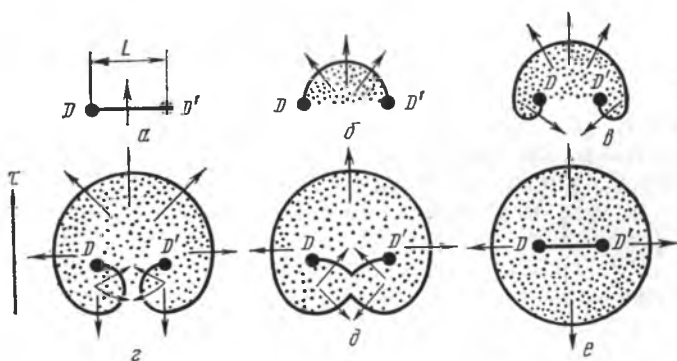


Рис. 57. Схема действия источника Франка — Рида

слокации после того момента, когда она имела форму полуокружности и минимальный радиус кривизны. Если вначале дислокация DD' была краевой и положительной, то ее искривление приводит к тому, что в боковых ветвях возникают винтовые составляющие противоположных знаков. В нижних же частях витков спирали появляется краевая составляющая отрицательного знака. Стрелками показано направление движения различных участков криволинейной дислокации под действием приложенного напряжения τ . Таким образом под действием напряжения τ_k дислокация DD' не только выгибается, но и образует расширяющуюся петлю, ветви которой в конце концов сходятся (рис. 57, з). Поскольку сходящиеся участки дислокационной петли имеют противоположные знаки, они при соприкосновении аннигилируют (рис. 57, д). В результате образуется замкнутое дислокационное кольцо, внутри которого остается дислокация DD' , подобная первоначальной (рис. 57, е).

Под действием напряжения $\tau > \tau_k$ кольцо будет расширяться и уходить дальше, а расположенная внутри него дислокация DD' будет вновь выгибаться и повторит весь описанный цикл. Источник Франка — Рида создаст новое дислокационное кольцо,

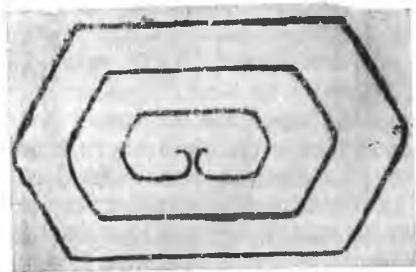


Рис. 58. Действие источника Франка — Рида в кремнии. Дислокации видны в проходящем инфракрасном свете вследствие выделения на них частиц примесей

затем еще одно и т. д. до тех пор, пока действует приложенное напряжение. В отсутствие препятствий, мешающих движению дислокаций, источник Франка-Рида мог бы работать в течение всей деформации.

На рис. 57 показана схема действия краевой дислокации. Чтобы этот рисунок иллюстрировал действие винтовой дислокации, нужно вектор τ повернуть на 90° , а в описании слова «краевая» и «винтовая» поменять местами. Работа хотя бы одного источника в плоскости скольжения может привести к значительному сдвигу в этой плоскости.

На рис. 58 показан источник Франка — Рида в кремнии.

Непосредственное наблюдение позволило выявить много других источников дислокаций, в частности на свободной поверхности, на границах зерен, у включений второй фазы.

Как уже упоминалось выше, дислокации, испущенные источниками, накапливаются в кристалле и их число возрастает. Теория дислокаций объясняет упрочнение металла при деформации (наклеп) затруднением движения скользящих дислокаций в присутствии большого числа других дислокаций, принадлежащих той же или другой системе скольжения. Предложено большое число различных механизмов упрочнения. Большинство из них может быть сведено к упругому взаимодействию дислокаций. В связи с этим скалывающее напряжение $\tau_{сд}$, вызывающее деформацию сдвига, может быть связано с плотностью дислокаций N_d : $\tau_{сд} = Ab\sqrt{N_d}$.

Накопление дислокаций при деформации вызывается задержкой и закреплением у препятствий дислокаций, испущенных источниками. Препятствиями могут служить неподвижные (сидячие) дислокации, скопления дислокаций, гранцы блоков и зерен, группы вакансий. Группировки дислокаций у препятствий могут иметь разное строение; в качестве модели такой группировки рассмотрим скопления, изображенные на рис. 59, а. Эти группы возникли в результате накопления дислокаций, испущенных источником S , у препятствий P и Q . Нагромождение дислокаций у препятствий вызывает их упругое взаимодействие. Напряжения, создаваемые таким скоплением, пропорциональны числу дислокаций в нем. Напряжение вокруг скоплений дислокаций в основном определяет упрочнение, так как они препятствуют скольжению в действующей плоскости и в смежных

с ней плоскостях. Когда упругие напряжения в области скопления достигнут величины, сравнимой с приложением скалывающим напряжением τ , источник перестанет действовать и деформация прекратится. Для увеличения степени деформации нужно снова вызвать действие источника, для чего следует увеличить скалывающее напряжение τ . Таким образом, деформация сопровождается упрочнением металла. Оно затухает и наступает насыщение,

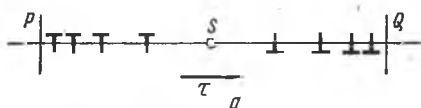


Рис. 59. Скопление дислокаций у препятствия: а — схема; б — скопление дислокаций у границы зерна

при котором упрочнение не возрастает с ростом деформации (см. рис. 60).

Насыщение упрочнения происходит при большом значении τ , при котором головные дислокации скоплений прорываются сквозь препятствия P и Q под действием дислокаций, вновь образуемых источником, но плотность и распределение их в скоплении не изменяются.

Напряжения от скоплений дислокаций у препятствий распространяются не только вдоль плоскости скольжения — они охватывают некоторый объем кристалла. В связи с этим линии скольжения в кристалле расположены на некотором расстоянии друг от друга: источники дислокаций работают в параллельных плоскостях, удаленных одна относительно другой настолько, что в них не действуют напряжения от скоплений в соседних плоскостях скольжения. Однако при этом в областях между плоскостями скольжения имеется такое же упрочнение, что и в этих плоскостях, так как между ними движение дислокаций затруднено. Было показано, что в этих плоскостях и между ними практически одна и та же микротвердость.

В поликристаллическом теле одним из эффективных препятствий для движения дислокаций являются границы зерен.

Пластическая деформация при низкой температуре не только упрочняет металл; она изменяет все его свойства. Их изменение

сильнее всего нарастает при слабых степенях обжатия ϵ и затем стабилизируется, приближаясь к насыщению. Характер изменения свойств с ростом ϵ показан на рис. 60. Восходящая кривая характеризует изменение твердости, временного сопротивления, предела текучести, растворимости в кислоте, коэрцитивной силы и потерь на гистерезис в ферромагнетике, электросопротивления и др. Нисходящая кривая характеризует удлинение и сжатие поперечного сечения при растяжении, ударную вязкость, теплопроводность, плотность, ферромагнитную проницаемость и др. Применительно к механическим свойствам можно сказать, что прочность возрастает, а характеристики пластичности убывают с увеличением ϵ . Изменение свойств связано с накоплением при деформации дислокаций и других дефектов.

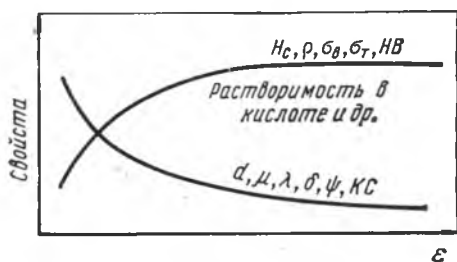


Рис. 60. Зависимость свойств металла от степени деформации (схема)

В частности, плотность металла d при увеличении обжатия не растет, а уменьшается, так как накопление дефектов приводит к разрыхлению кристалла. Однако есть некоторые немногочисленные структурно нечувствительные свойства, не изменяющиеся при наклепе. К ним

могут быть отнесены намагниченность насыщения и теплоемкость, которые очень слабо зависят от наклепа. Затухающий характер кривых на рис. 60 — это результат насыщения N_d при увеличении ϵ .

Наличие текстуры приводит к макроскопической анизотропии тела, которая должна в большом масштабе повторять кристаллическую анизотропию, т. е. зависимость свойств от направления в кристалле. Казалось бы, знание кристаллической анизотропии и текстуры позволяет предвидеть соотношение продольных и поперечных свойств. Однако на практике экспериментальные значения поперечных свойств не совпадают с расчетными, что определяется вытягиванием вдоль направления обработки неметаллических включений, образующихся вследствие химического взаимодействия металла с кислородом, серой, азотом и др. (оксидов, нитридов, сульфидов и др.). В частности, пластичность в поперечном направлении заметно понижена. Поэтому очень часто в технических условиях и стандартах на деформированный материал предусматривают испытания в продольном и поперечном направлениях листа, прутка или другого одноосно обработанного изделия.

3. Влияние нагрева на структуру холоднодеформированного металла

При холодной пластической деформации металл поглощает энергию, в связи с чем после деформации он термодинамически неустойчив. При нагреве металла до высокой температуры (т. е. при отжиге) появляется возможность выделения поглощенной энергии деформации. В общем случае отжигом называется нагрев с последующим охлаждением, в результате которого система переходит в более стабильное состояние. Калориметрическими измерениями показано, что при отжиге наклепанной меди выделяется 120 Дж/моль, что приблизительно в 100 раз меньше скрытой теплоты плавления и в 100 раз больше зернограничной энергии при линейных размерах зерна $\sim 10^{-4}$ см. После отжига металл приобретает свойства приблизительно такие же, какими он обладал до деформации. Таким образом, свойства и в известной мере структура при отжиге и пластической деформации изменяются в противоположных направлениях. Структурные превращения при отжиге деформированного металла приводят к его разупрочнению и называются *возвратом и рекристаллизацией*. Рекристаллизацию делят на три основных вида: рекристаллизацию обработки (*первичную* рекристаллизацию), собирательную рекристаллизацию (нормальный рост зерна) и *вторичную* рекристаллизацию (аномальный рост зерна). Возврат и три вида рекристаллизации наступают в указанной последовательности при повышении температуры отжига. Однако температурные области этих превращений перекрываются и возврат может протекать вместе с рекристаллизацией обработки, которая в свою очередь всегда идет вместе с собирательной рекристаллизацией. Наблюдается и одновременное протекание этих трех превращений, что зависит от скорости каждого из этих процессов и ее изменения с температурой. Однако экспериментально возможно их разделение.

Рекристаллизация идет выше определенной температуры, которая называется температурой рекристаллизации и обозначается T_p . В цинке (легкоплавкий металл с плотно сложенной решеткой) полное разупрочнение возможно даже в результате возврата, т. е. ниже температуры рекристаллизации (рис. 61). Каждый раз после удлинения на 50 % при комнатной температуре кристалл цинка (ГП) разгрузжали, и он «отдыхал» в течение 40 с или 24 ч. Во время

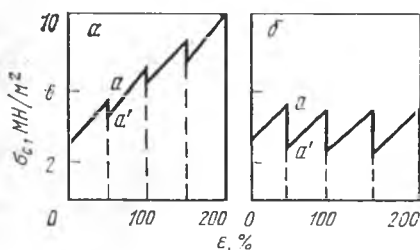


Рис. 61. Изменение скальвающего напряжения σ_c при растяжении монокристалла цинка. Растяжение прерывали через каждые 50 % деформации на 40 с (а) и 24 ч (б)

отдыха шло разупрочнение от a до a' . Дальнейшее удлинение начиналось при напряжении a' . Видно, что за 24 ч кристалл полностью разупрочнялся при комнатной температуре, при которой в цинке протекает возврат. Возврат в поликристаллических металлах не приводит к полному разупрочнению. Для полного разупрочнения необходима рекристаллизация.

Микроисследование поликристаллических образцов показало, что при возврате новые зерна не появляются. Микро-

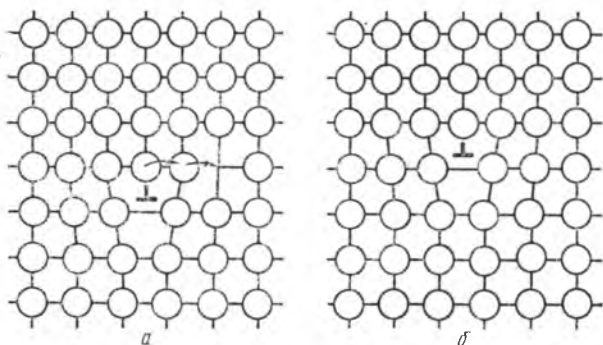


Рис. 62. Переползание дислокаций (Гай)

структура остается почти такой же, как после наклепа. Зерна сохраняют свою удлиненную форму. Границы вытянутых зерен при травлении шлифа делаются более четкими вследствие уменьшения энергии тела зерна и ослабления его травимости. Существенную роль в разупрочнении при возврате играет сбли-

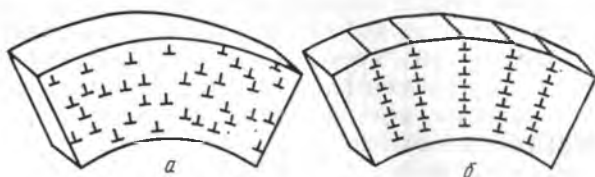


Рис. 63. Схема перестройки дислокаций при полигонизации в ходе возврата: a — после пластической деформации (показаны лишь избыточные дислокации одного знака); b — после полигонизации

жение и взаимное уничтожение дислокаций разных знаков. Для взаимного уничтожения краевых дислокаций, лежащих в разных плоскостях, необходимо, чтобы, по крайней мере, одна из дислокаций перешла из своей плоскости скольжения в другую. Этот процесс происходит с помощью диффузии вакансий или дислоцированных атомов. При своем перемещении в кристалле они скапливаются около линии дислокации и взаимодействуют с ней. Это взаимодействие проявляется в переползании

дислокации из одной плоскости скольжения в другую. На рис. 62 схематически показано переползание дислокации в результате взаимодействия ее с вакансиями. Два последовательных перескока атомов в вакантные узлы, находившиеся вблизи дислокации (рис. 62, а), привели к переползанию дислокации в следующую плоскость скольжения (рис. 62, б). При возврате может идти процесс полигонизации. (Полигонизация протекает не только при возврате. Она наблюдалась при температуре значительно выше T_p ,

поэтому на ее счет можно отнести только часть возврата). На рис. 63, а показан изогнутый участок решетки деформированного кристалла. Чтобы не загромождать рисунок, на нем не показаны дислокации противоположных знаков, возникшие при деформации, а оставлены только избыточные дислокации одного знака, вызывающие изгиб. При повышении температуры усиливается диффузия вакансий и происходит переползание дислокаций, в результате чего дислокации противоположных знаков уничтожаются, а избыточные образуют вертикальные стенки, наблюдаемые металлографически (рис. 63, б и 64). Рис. 64 — это фотография, снятая в направлении, параллельном оси изгиба. Ось изгиба перпендикулярна плоскости шлифа. Из сказанного выше (см. 17) следует, что образовались границы наклоне, состоящие из краевых дислокаций, параллельных оси изгиба.

Предполагается, что такой же процесс идет в искривленной решетке возле полосы деформации (с. 55). В образовании полос участвуют дислокации разных знаков (рис. 65), которые нагромождаются у границ полосы в чередующихся плоскостях скольжения — положительные справа и отрицательные слева. Они не могут сблизиться и их давление искривляет полосу (рис. 65, а). После полигонизации полосы деформации уже не наблюдаются. В обоих рассмотренных случаях группировки дислокаций в плоскостях скольжения заменяются вертикальными стенками, что связано с понижением свободной энергии и разупрочнением. При возврате частично снимаются внутренние напряжения, возникающие в результате деформации.

Почти полностью восстанавливается (уменьшается) электросопротивление. Это указывает на то, что избыточные вакансии, появившиеся при наклепе, устраниваются (выжигаются). Повы-

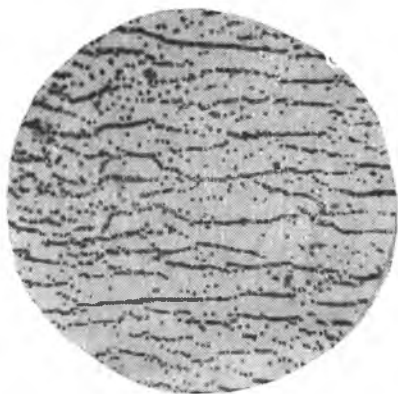


Рис. 64. Структура, образовавшаяся в результате полигонизации в деформированном железе. X2000

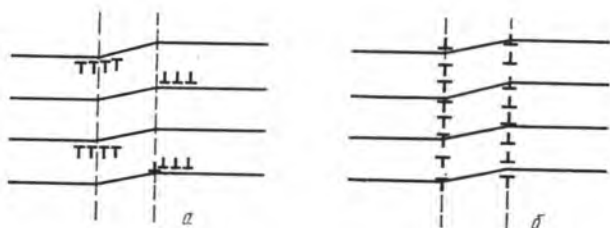


Рис. 65. То же, что на рис. 63, но для полосы деформации (В. Л. Инденбом)

шение электросопротивления при наклепе почти полностью обусловлено избыточными вакансиями.

При повышении температуры отжига начинается первичная рекристаллизация (рекристаллизация обработки). Она заключается в зарождении и росте новых зерен за счет старых, деформированных. Температура ее начала T_p для многих металлов не очень высокой чистоты, согласно А. А. Бочвару, равна 30—40 % от температуры плавления K : $T_p = (0,3 \div 0,4) T_0$.

Температуру T_p ни в коем случае нельзя рассматривать как температуру равновесия в термодинамическом смысле слова. При любой температуре свободная энергия холоднодеформированного металла выше, чем рекристаллизованного. Поэтому если рекристаллизация не идет при очень низких температурах, то лишь по чисто кинетическим причинам: величина энергии активации образования зародышей и их роста может быть слишком высокой, а скорость самодиффузии, которая контролирует скорость процесса рекристаллизации, при низкой температуре — недостаточной. Повышение степени деформации приводит к увеличению количества поглощенной энергии деформации. Это в свою очередь способствует снижению энергии активации образования и роста зародышей рекристаллизации. При сильных деформациях, когда наступает насыщение поглощенной энергией, T_p снижается до практически постоянного уровня и не зависит от ϵ . Поэтому соотношение А. А. Бочвара справедливо для больших степеней деформации.

Температура рекристаллизации технически чистых металлов такова:

Металл	Pb	Cd	Al	Cr	Fe	W
Температура, °C	0	50	150	200	450	1200

Повышение чистоты металла и увеличение продолжительности отжига, благоприятствующие протеканию самодиффузии, снижают T_p . Например, алюминий чистоты 99,9 % имеет $T_p = 150$ °C, а чистоты 99,999 % — $T_p = 20$ °C.

Вопрос о механизме образования зародышей — один из самых сложных для экспериментального изучения рекристаллиза-

ции. Их образование, собственно первичная рекристаллизация, происходит после деформации выше некоторого значения ϵ (5—10 % изменения площади сечения образца). Оно обозначается ϵ_k — критическая степень деформации. При $\epsilon > \epsilon_k$ взаимодействие дислокаций, расположенных вокруг ячеек, понижает их плотность (N_d) в объеме металла. Образуется субзеренная структура (рис. 66), причем между субзернами на-



Рис. 66. Субзеренная структура

блюдается большая разориентировка, чем между ячейками деформации, т. е. появляются большеугольные границы (10—20°), способные перемещаться. Растущее субзерно — это и есть зародыш рекристаллизации. Полигонизация, идущая в процессе образования субзеренной структуры, как и само это образование, понижает энергию деформированного металла. Тем самым уменьшается термодинамический стимул рекристаллизации, которая приближается к своему завершению при постоянной температуре отжига со все уменьшающейся скоростью. Образующиеся при попутной полигонизации дислокации малоугловых границ постепенно уничтожаются по мере формирования зародышей рекристаллизации и их роста.

Не исключено, что зародыши образуются и из очень небольших объемов, сохранившихся в процессе деформации с малой плотностью дислокаций.

При $\epsilon < \epsilon_k$ по-видимому, протекает собирательная рекристаллизация на фоне полигонизованной структуры. Низкая подвижность малоугловых границ является одной из причин того, что при $\epsilon < \epsilon_k$ температура рекристаллизации значительно выше $0,4 T_0$ и достигает в ряде случаев значений $0,8 T_0$.

В процессе первичной рекристаллизации при $\epsilon > \epsilon_k$, как уже указывалось, возникают зародыши зерен, которые растут до столкновения. Новые зерна получают равноосными с нормальной решеткой, в которой нет дефектов (напряжений), возникших при деформации. Первичная рекристаллизация практически полностью возвращает металл в исходное энергетическое состояние: возникновение и рост новых зерен приводит к полному выделению поглощенной энергии деформации и резкому уменьшению плотности дислокаций в зернах до уровня 10^6 — 10^8 см⁻². Упрочнение, вызванное пластической деформацией, в результате этого снимается.

В практическом отношении важна величина зерна, получающегося в результате рекристаллизации (отжига) при определен-

ной температуре T . Величина новых зерен зависит от скорости образования зародышей n и от линейной скорости роста c .

Скорость образования зародышей n зависит от температуры:

$$n = n_0 \exp(-Q_n/RT),$$

где Q_c — энергия активации образования зародышей; n_0 — материальная константа.

Скорость роста зародышей c зависит также от температуры:

$$c = c_0 \exp(-Q_c/RT), \quad (29)$$

где Q_c — энергия активации роста; c_0 — материальная константа.

Скорость образования зародышей n , а также в меньшей степени скорость их роста c повышаются с увеличением степени деформации.

Экспериментально показано, что при малых степенях деформации ($\epsilon = 5 \div 10\%$) $c = \epsilon^k$, причем $k \gg 1$, а при больших ($\epsilon = 15 \div 20\%$) c не зависит от ϵ . Что касается скорости образования зародышей n , то она очень сильно зависит от ϵ , что особенно сказывается при больших ϵ .

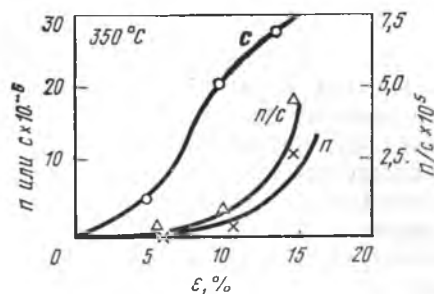


Рис. 67. Изменение параметров первичной рекристаллизации алюминия n и c в зависимости от удлинения ϵ

На рис. 67 сопоставлены экспериментальные результаты измерения n , c и n/c в зависимости от ϵ для случая рекристаллизации алюминия при $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Уже при $\epsilon > 10\%$ величина c стабилизируется (производная $dc/d\epsilon$ уменьшается), n круто растет, вследствие чего n/c также быстро растет с увеличением ϵ . Отсюда следует очень важный вывод: с увеличением степени деформации зерно, получающееся после отжига при $T = \text{const}$, измельчается, поскольку число зерен в единице объема $N \approx (n/c)^{3/4}$.

Кинетика рекристаллизации показана на рис. 68. Характер приведенной кривой такой же, как и на рис. 19. Следует, однако, иметь в виду, что сходство этих кривых говорит лишь о постоянстве n и c при переохлаждении жидкой фазы на определенную величину ΔT и о постоянстве n и c для соответствующих значений ϵ . Ни в коем случае нельзя переносить статистическую теорию флуктуации, описанную на с. 32—34, на процесс зарождения при рекристаллизации.

Энергии Q_n и Q_c приблизительно равны энергии активации самодиффузии и тем самым — друг другу. При делении уравне-

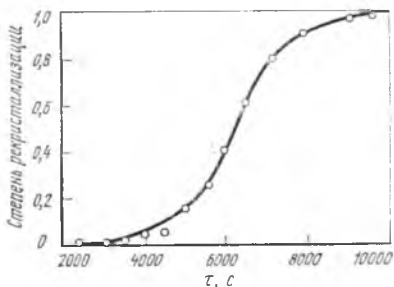


Рис. 68. Кинетика рекристаллизация алюминия, деформированного на 5 % в процессе отжига при 350 °С

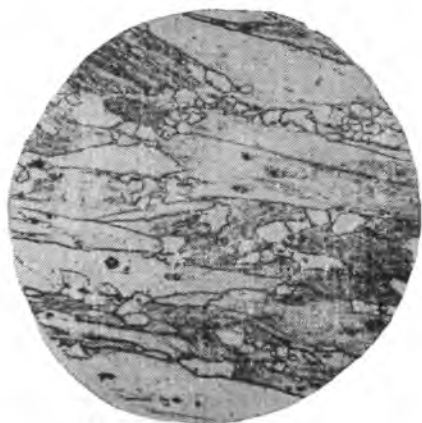


Рис. 69. Микроструктура железа на стадии частичной рекристаллизации. $\times 200$

ния (28) на (29) получается, что n/c и, следовательно, D не зависят от температуры первичной рекристаллизации, а зависит только от ϵ . Действительно, ϵ влияет на D значительно больше, чем T_p . Однако при повышении температуры размер зерна D увеличивается. Это объясняется тем, что при первичной рекристаллизации происходят многочисленные столкновения рекристаллизованных зерен и их рост, т. е. одновременно идет собирательная рекристаллизация.

На рис. 69 показана микроструктура железа на стадии частичной рекристаллизации. Видны светлые равноосные зерна, возникшие на границах вытянутых деформированных зерен. При продолжении отжига эти новые зерна постепенно поглотят старые деформированные зерна. Первичная рекристаллизация заканчивается тогда, когда исчезнут последние остатки деформированных зерен.

Зависимость размера зерна D железа от степени деформации и температуры отжига T дана в виде пространственной диаграммы на рис. 70. Длительность отжига здесь принята постоянной (1 ч). Для отжига при 900 °С проведена кривая ab , ход которой можно получить из кривой n/c на рис. 67: D^3 изменяется обратно пропорционально $(n/c)^{3/4}$ в функции степени деформации. При любом значении T получится кривая $D(\epsilon)$ аналогичная ab . На плоскости $\epsilon-T$ (см. рис. 70), проведена штриховая кривая, характеризующая зависимость $T_p(\epsilon)$. Соответственно сказанному выше, T_p при увеличении ϵ снижается. Такого рода трехмерные диаграммы рекристаллизации построены экспериментальным путем для большинства применяющихся в промышленности металлов и содержат важные технические данные. Из рис. 70 видно, что при $\epsilon=5\%$ размер зерна после

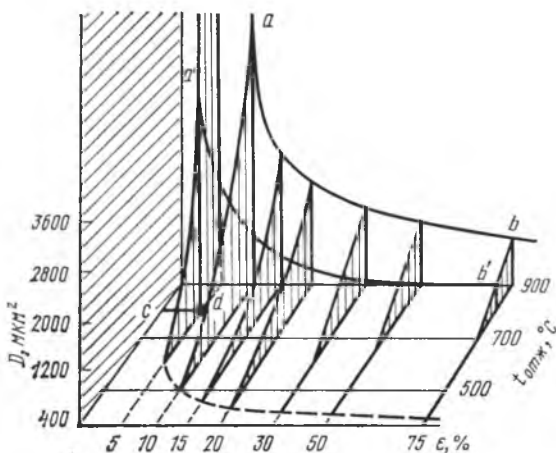


Рис. 70. Диаграмма рекристаллизации $D(\epsilon, T)$ для железа. Длительность отжига 1 ч

отжига при 900°C очень велик (при взятом масштабе он не умещается на рисунке). При $\epsilon < 5\%$ размер зерна почти не изменяется в результате отжига. Кривая для 900°C на этом рисунке не закончена, полный разрез диаграммы $cda'b'$ дан для отжига при 800°C . Начальный размер зерна cd резко изменяется при отжиге (da'), если ϵ достигла некоторой критической величины. В данном случае в результате отжига при 800°C после деформации $\epsilon = 5\%$ получаем наибольший размер зерна (a'). Такая степень деформации, как уже говорилось, является *критической* (ϵ_k). Для всех металлов и сплавов $\epsilon_k < 10\%$ и почти не зависит от температуры отжига. Увеличение размера зерна при ϵ_k происходит не путем зарождения и роста зародышей, а путем роста зерен, имевшихся в структуре до деформации. При этом растут зерна, решетка которых при ϵ_k была искажена слабее всего. Методом деформации до критической степени и последующего отжига получают монокристаллы различных металлов и сплавов.

На рис. 71 приведена более сложная, чем на рис. 70, кривая зависимости $D(\epsilon)$ при постоянных температуре и продолжительности отжига. Различие заключается в том, что при очень больших значениях ϵ и при высокой температуре отжига зерно вновь становится очень крупным (часть кривой b_1c_1), как и при ϵ_k . В остальном (в части cda_1b_1) кривые на рис. 70 и 71 одинаковы. Такое резкое увеличение D при больших значениях ϵ наблюдается не во всех, но во многих металлах и сплавах и является результатом протекания вторичной рекристаллизации (аномального роста зерна). Когда первичная рекристаллизация привела к столкновению рекристаллизованных зерен, протекает

собирательная рекристаллизация, т. е. рост одних зерен за счет других.

При вторичной рекристаллизации зависимость рекристаллизованного объема металла от времени изображается σ -образной кривой такого же вида, как на рис. 68. С одной стороны, кинетика вторичной рекристаллизации такая же, как и в процессах, при которых образуются и растут зародыши. С другой стороны, механизм вторичной рекристаллизации аналогичен механизму собирательной рекристаллизации, т. е. новые зародыши не возникают, а происходит рост уже имеющихся отдельных зерен путем перемещения их границ. Эти зерна должны обладать меньшей свободной энергией, отнесенной к единице объема. Такой энергией может быть зернограничная энергия — тогда зерна-зародыши должны быть крупнее других зерен в структуре. Некоторые зерна могут обладать пониженной плотностью дислокаций и, следовательно, уменьшенной свободной энергией. Если зерна в тонколистовом материале выходят на поверхность, необходимо учитывать энергию их поверхности, соприкасающейся с атмосферой. Зерна, у которых эта энергия меньше, термодинамически стабильнее; они могут стать зародышами вторичной рекристаллизации. При вторичной рекристаллизации очень часто образуется текстура. Текстура рекристаллизации иногда резко отличается от текстуры деформации, а иногда полностью ее повторяет. Бывают случаи, когда текстура после рекристаллизации отсутствует. В большинстве металлов с гексагональной решеткой (Mg, Zn сплавы цинка) текстура деформации и рекристаллизации совпадают, в металлах с ОЦК решеткой встречаются оба случая. Текстура вторичной рекристаллизации отличается от текстуры собирательной рекристаллизации. Образование текстуры используют для повышения качества сплавов с особыми физическими свойствами (магнитными, термического расширения, упругими).

Протекание процессов возврата и рекристаллизации приводит наряду с изменением структуры к разупрочнению деформированного металла. На рис. 72 приведена кривая зависимости временного сопротивления технического железа от температуры отжига. Эту кривую можно приблизительно разделить на три части: 1—2 — возврат; 2—3 — рекристаллизация обработки и 3—4 — собирательная рекристаллизация. Сверху схематически показано изменение структуры. В интервале температур 2—2' наблюдается структура неполной рекристаллизации. Наряду с вытянутыми зернами уже имеются мелкие равноосные. К моменту завершения рекристаллизации обработки (точка 3) вытянутые зерна исчезают. При собирательной рекристаллизации

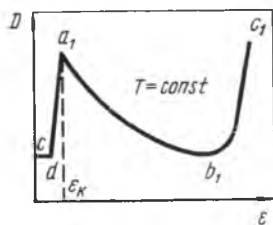


Рис. 71. Схематическая зависимость размера зерна после отжига от степени деформации ϵ . Температура и время отжига постоянны

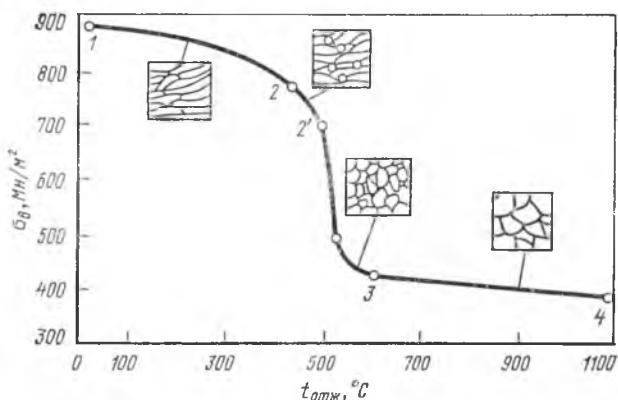


Рис. 72. Зависимость прочности технического железа от температуры отжига после деформации и схема изменения микроструктуры при отжиге

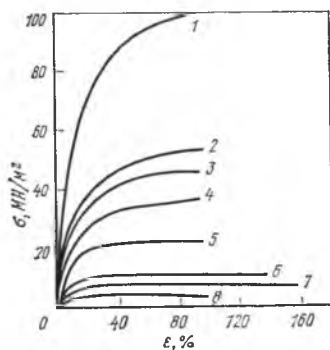
в металлах с ГЦК решеткой зерно укрупняется, в микроструктуре появляются двойники отжига (с. 52). Все структурно чувствительные свойства изменяются при отжиге. Некоторые из них изменяются подобно σ_B на рис. 72, другие, как например, пластичность, в обратном направлении. Во всех случаях это изменение противоположно тому, которое имело место при деформации.

У тугоплавких металлов (молибден, вольфрам и др.) свойства существенно (до 70 %) возвращаются на исходный додеформационный уровень уже на стадии возврата, что, по-видимому, связано с тем, что у этих металлов возврат (как и рекристаллизация) идет при очень высоких температурах. Что касается электросопротивления, то оно возрастает при деформации у всех металлов и полностью возвращается к исходному состоянию на стадии возврата, так как его повышение при наклепе в основном связано с увеличением концентрации вакансий.

4. Влияние горячей деформации на структуру

Пластическая деформация при температуре выше T_p называется горячей деформацией. При ней протекают, накладываясь друг на друга, два противоположных процесса — наклеп (деформация) и разупрочнение (возврат и рекристаллизация). Из рис. 73 видно, что некоторое упрочнение произошло выше T_p (в данном случае $T_p = 150^\circ\text{C}$), даже при 600°C , что связано с тем, что деформация в данном случае протекала быстро. Все процессы разупрочнения (возврат, рекристаллизация) связаны с перемещением и устранением (аннигиляцией) дефектов решетки, т. е. с передвижением атомов, которое, как всякая диффузия, зависит от температуры и времени. Поэтому скорость горячей деформации определяет, насколько далеко пойдет разупрочнение. Основные составляющие его процессы полигонизация и рекристаллизация, про-

Рис. 73. Кривые растяжения технически чистого алюминия при различных температурах, °С: 1—минус 185; 2—18; 3—100; 4—200; 5—300; 6—400; 7—500; 8—600



текающие при горячей деформации, называются динамическая полигонизация и *динамическая* рекристаллизация. Если скорость деформации такова, что полигонизация зашла далеко (образовались малоподвижные малоугловые границы), то скорость динамической рекристаллизации сильно понизится, так как при уменьшении свободной энергии повышается энергия активации образования зародышей.

Если бы деформация технически чистого алюминия протекала значительно медленнее, чем на рис. 73, то при $T > 150^\circ\text{C}$ упрочнения не произошло бы. Кривые растяжения 4—8 располагались бы очень близко к оси абсцисс.

5. Аллотропическое превращение металлов

Из курса физической химии (правило фаз Гиббса) известно, что число фаз Φ , число компонентов K и число внешних переменных P определяют число степеней свободы C равновесной системы. Числом степеней свободы называется число независимых переменных, действующих на систему, величину которых можно изменить, не нарушая числа и номенклатуры сосуществующих фаз. Чаще всего внешними независимыми переменными являются температура T и давление P . В таком случае $P=2$. Если кроме них на систему действует изменяющееся поле (магнитное, электрическое, гравитационное и т. п.), то $P=3$ и т. д. В дальнейшем мы будем рассматривать конденсированные системы (при постоянном давлении), принимая $P=1$.

В общем случае $C=K+P-\Phi$, для конденсированных систем $C=K+1-\Phi$. Как было видно (рис. 14), в изобарических условиях равновесия затвердевание чистого металла протекает при постоянной температуре ($C=0$). Система безвариантна. Это относится и к аллотропическому превращению металла.

На рис. 74 показана диаграмма фазового равновесия в однокомпонентной системе. Ниже линии BOC стабильны газообразное (G) в области AOC — жидкое (L) и в области AOB — твердое состояние (S). Линии OC , OB и OA характеризуют двухфазные равновесия: $L+G$, $S+G$ и $S+L$ соответственно. Если при заданном давлении ($P=\text{const}$) изменять температуру, то произойдут фазовые превращения $L \rightleftharpoons G$, $S \rightleftharpoons L$ и $S \rightleftharpoons G$ при значениях T , указываемых этими линиями. Изменение давления при постоянной температуре также приводит к фазовым превращениям соответственно диаграмме равновесия. Точка O , называемая тройной точкой, характеризует равновесие трех фаз (G , L и S).

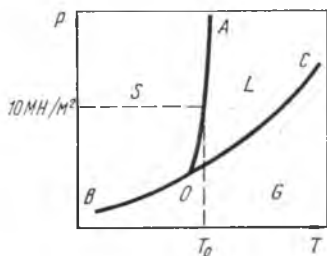


Рис. 74. Диаграмма фазового равновесия чистого металла

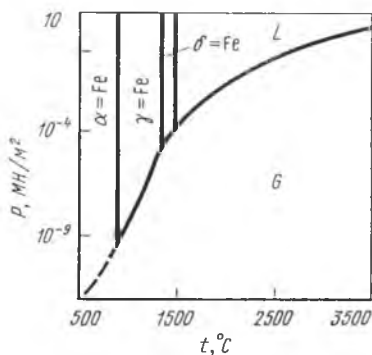


Рис. 75. Диаграмма фазового равновесия чистого железа

Диаграмма равновесия для металла, испытывающего аллотропическое превращение, имеет несколько тройных точек, так как в однокомпонентной системе число фаз, находящихся в равновесии, не может быть больше трех. Только одна из тройных точек относится к равновесию с участием твердой, жидкой и газообразной фаз; все прочие тройные точки относятся к равновесию газа и двух твердых аллотропических разновидностей металла. Последовательное расположение тройных точек (при равновесии с участием газа) показано на рис. 75, построенном по экспериментальным данным для железа. Из рис. 75 видно, что до 10 МН/М^2 температура аллотропического превращения железа не зависит от давления.

Аллотропическим (или *полиморфным*) превращением называют изменение решетки кристаллического тела. Многие металлы, особенно переходные, испытывают аллотропическое превращение. Основные данные об аллотропии некоторых из них приведены в табл. 2. Температура превращения — это температура фазового равновесия (T_0) двух аллотропических разновидностей. Аллотропическое превращение идет с поглощением энергии при нагреве и выделением ее при охлаждении. Поскольку аллотропическое превращение реализуется путем образования зародышей и их роста по аналогии с рассмотренным на рис. 21 явлением затвердевания (или плавления), переохлаждение (или перегрев) ΔT необходимо для того, чтобы возникла достаточная разность свободных энергий исчезающей и растущей аллотропических разновидностей. Таким образом, при охлаждении $\Delta T = T_0 - T_a$ при нагревании $\Delta T = T_a - T_0$, где T_a — фактическая температура аллотропического превращения.

На рис. 76 показано изменение свободной энергии с изменением температуры для двух аллотропических разновидностей α и β и показана температура T_a перехода $\beta \rightarrow \alpha$ при переохлаждении. Из рисунка видно, что при высокой температуре (выше

Т а б л и ц а 2. Аллотропические модификации металлов

Металл	Модификация	t, °C	Кристаллическая решетка
Кальций	Ca α	до 450	ГЦК
	Ca β	450—851	ГП
Титан	Ti α	до 882	ГП
	Ti β	882—1665	ОЦК
Цирконий	Zr α	до 862	ГП
	Zr β	862—1830	ОЦК
Олово	Sn α	до 13,2	Алмазная
	Sn β	13,2—232	Тетрагональная объемноцентрированная
Уран	U α	до 660	Ромбоэдрическая
	U β	660—770	Тетрагональная
	U γ	770—1133	ОЦК
Марганец	Mn α	до 742	Кубическая сложная
	Mn β	742—1080	Кубическая сложная
	Mn γ	1080—1180	Тетрагональная гранецентрированная
Железо	Mn δ	1180—1242	Неизвестна
	Fe α	до 910	ОЦК
	Fe β	1401—1539	ОЦК
Кобальт	Fe γ	910—1401	ГЦК
	Co α	до 477	ГП
	Co β	477—1490	ГЦК

T_0) стабильна разновидность (фаза) β , а при низкой (ниже T_0) — α . Рис. 76 по содержанию аналогичен рис. 21, иллюстрирующему изменение свободной энергии F жидкой и твердой фаз при изменении температуры. При описании этого процесса было указано, что для расчета основных параметров кристаллизации (c и n) и ее макроскопической скорости необходим учет поверхностной свободной энергии, возникающей на границе раздела двух фаз. Это в еще большей степени относится к аллотропическому превращению. Поверхностная энергия на стыке двух кристаллов с различным размещением атомов, как правило, больше, чем на границе между твердым и жидким металлом, так как связь между атомами жидкой фазы слабее, чем в твердом теле, и их приспособляемость на поверхности раздела достаточно велика, чтобы уменьшилась энергия поверхности раздела.

Кроме поверхностной межфазной энергии, следует учитывать также упругую энергию, возникающую при аллотропическом превращении. Этим оно существенно отличается от превращений с участием жидкой фазы. Любое фазовое превращение связано с изменением объема, иногда весьма значительным. Если превращение идет в твердой, упругой среде, то объемный эффект может привести к возникновению значительной энергии упругой деформации (которую для краткости называют упругой энер-

гией). Отсюда следует, что при рассмотрении аллотропического превращения уравнение (1) должно быть дополнено еще одним слагаемым:

$$\Delta\Phi = -V\Delta f_v + P\sigma + Z, \quad (30)$$

где Z — упругая энергия, зависящая от модулей упругости фаз α и β и изменения объема при превращении $\beta \rightarrow \alpha$.

Из статистической теории зарождения (с. 32, 33) известно, что для образования зародыша новой фазы критического размера необходима флуктуация энергии, поскольку энергия $\Delta F = F_\beta - F_\alpha$ (рис. 76) недостаточна для компенсации энергии новой поверхности раздела между фазами и энергии упругих искажений. Рост образовавшегося зародыша новой фазы возможен только при уменьшении $\Delta\Phi$. Из уравнения (30) видно, что уменьшение $\Delta\Phi$ возможно только в том случае, если выигрыш энергии $V\Delta f_v$ компенсирует возникающую и поверхностную и упругую энергию. Отсюда следует, что для развития аллотропического превращения необходимо большее переохлаждение ΔT . С ростом ΔT увеличивается отрицательный член в уравнении (30), уменьшаются

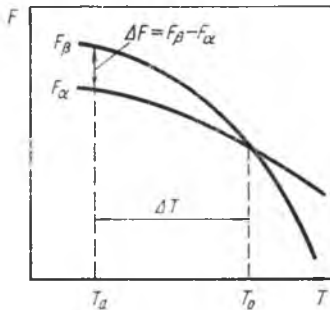


Рис. 76. Зависимость свободной энергии от температуры для аллотропических разновидностей металла α и β (схема)

радиус критического зародыша и флуктуация энергии, необходимая для его образования [см. уравнения (6) и (7)]. Экспериментально показано, что аллотропическое превращение в металлах в ряде случаев протекает при значительных переохлаждениях, причем реализуется и восходящая и нисходящая ветви кривой скорости образования зародышей (с) в функции ΔT , которая в основном имеет такой же вид, как и кривая на рис. 23.

Необходимое для развития аллотропического превращения переохлаждение существенно меньше, когда член $P\sigma$ в уравнении (30) мал. Если на границе между α и β -кристаллами имеются значительные искажения в расположении атомов, граница называется *некогерентной* (рис. 77, а). По строению она близка к границе между зернами одной и той же фазы с большим углом разориентировки; она обладает большой зернограничной энергией σ . Межфазная граница может быть также *когерентной*. В этом случае наблюдается постепенный переход решетки одной фазы в другую (рис. 77, б). Такой переход (когерентная связь) возможен, если расположения атомов в решетках старой и новой фазы, сходны. Когерентная граница представляет собой переходную область некоторой толщины и ее положение можно указать лишь условно (область ABCD на

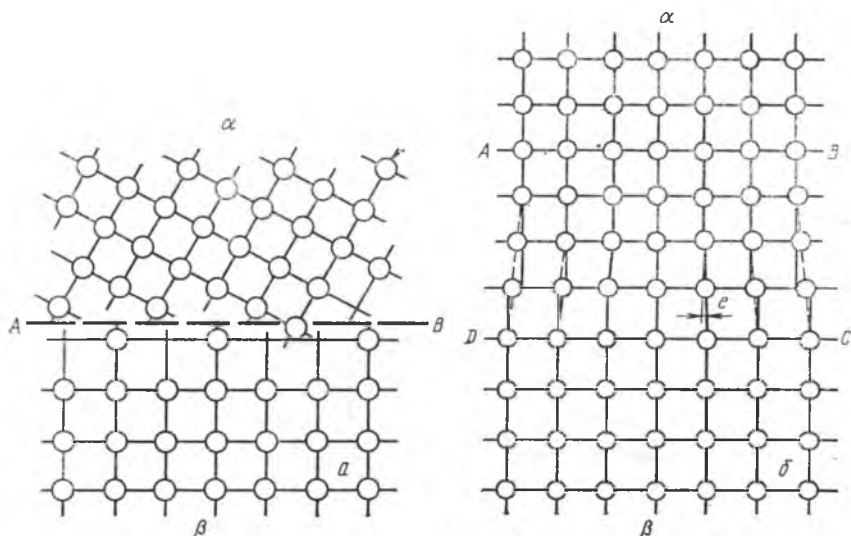


Рис. 77. Некогерентная AB (а) и когерентная $ABCD$ (б) границы между кристаллами α - и β -фазы

рис. 77, б). Когерентная граница имеет практически нулевую величину σ , так как поверхность раздела как таковая отсутствует. Однако в объеме $ABCD$ в переходной области сопряжения фаз α и β сосредоточена вся упругая энергия.

Согласно принципу *структурного и размерного соответствия* П. Д. Данкова и С. Т. Конобеевского, форма и ориентировка зародышей новой фазы при кристаллизации в анизотропной среде должны способствовать минимуму поверхностной энергии, а минимум получается при наибольшем сходстве в расположении атомов на соприкасающихся гранях старой и новой фаз. В табл. 3 даны взаимные ориентировки при аллотропических превращениях некоторых металлов.

Зародыши при аллотропическом превращении возникают на поверхности исходной фазы, на границах ее зерен и блоков (гетерогенное зарождение). Образование зародыша на границе термодинамически выгодно, так как в приграничном объеме облегчена пластическая деформация, в результате которой уменьшаются упругие искажения, сопровождающие образование зародыша [Z в уравнении (30)]. В результате при гетерогенном зарождении переохлаждение, необходимое для начала аллотропического превращения, уменьшается.

Исследование аллотропии металлов и других фазовых превращений в твердом состоянии показывает, что возникающая упругая энергия значительно влияет на форму кристаллов новой фазы, образующейся внутри старой. Связь между упругой

Т а б л и ц а 3. Взаимные ориентировки при аллотропических превращениях некоторых металлов

Металл	Аллотропические модификации		Взаимно параллельные плоскости	Взаимно параллельные направления
	высокотемпературные	низкотемпературные		
Fe	γ , ГЦК	α ОЦК	$\{111\}_\gamma$ $\{110\}_\alpha$	$\langle 110 \rangle_\gamma$ $\langle 111 \rangle_\alpha$
Co, Ti	β , ГЦК	α ГП	$\{111\}_\beta$ $\{001\}_\alpha$	$\langle 110 \rangle_\beta$ $\langle 110 \rangle_\alpha$
Ti, Zr*	β , ОЦК	α ГП	$\{001\}_\beta$ $\{110\}_\alpha$	$\langle 110 \rangle_\beta$ $\langle 111 \rangle_\alpha$

* После охлаждения с достаточно большой скоростью.

энергией превращения и формой кристаллов новой фазы изучена теоретически С. Т. Конобеевским, Набарро, М. И. Захаровой и другими учеными. Из их работ следует, что в случае полного структурного и размерного несоответствия старой и новой фаз (некогерентная граница раздела) упругая энергия системы минимальна, если кристаллы новой фазы имеют форму тонких дисков (или пластин). Однако при этом чрезвычайно возрастает поверхностная (зернограничная) энергия. В реальных условиях конкуренцией этих двух видов энергии определяется толщина пластин новой фазы. При структурном и размерном соответствии старой и появляющейся в ней новой фаз (когерентная граница) пластины последней могут быть тоньше, так как удельная поверхностная энергия между кристаллами обеих фаз мала. Пластины новой фазы тем тоньше, чем больше структурное и размерное соответствие.

В металлах благодаря их высокой симметрии почти всегда при образовании новой фазы α внутри старой β между фазами наблюдается большее или меньшее структурное соответствие, т. е. имеются плоскости и направления, сходные по расположению атомов. В случае достаточного соответствия форма кристаллов образующейся фазы зависит от анизотропии упругих свойств обеих фаз. Если модули упругости фазы α для всех направлений меньше, чем модули упругости фазы β , то фаза α при охлаждении выделится в виде пластин. Если же модуль фазы α только для одного из направлений меньше, чем модуль фазы β , то могут произойти выделения фазы α в виде стержней.

Как видно на рис. 77, б, на когерентной поверхности раздела между α - и β -фазами имеются искажения e из-за несовпадения параметров решеток этих фаз. Энергия искажений пропорциональна e^2 . Когда возникшие напряжения превысят предел уп-

ругости, когерентная связь между старой и новой фазами нарушится. Граница станет некогерентной. Рост зародыша в этом случае возможен лишь путем диффузионных перемещений атомов от старой фазы к новой через некогерентную границу. Если же напряжения ниже предела упругости и когерентная граница сохранилась, рост зародыша возможен как без участия диффузии при низких температурах, так и путем диффузии при высоких температурах.

В соответствии с этим различают два механизма аллотропического превращения — *диффузионный*, или *нормальный*, и *бездиффузионный*, или *мартенситный*. Первый из них реализуется при высоком значении T_0 (рис. 76) и малом ΔT (T_a высокая), например при медленном охлаждении. Если T_a ниже температуры, при которой протекает заметная диффузия, то действует второй механизм. Это наблюдается при низкой T_0 (ниже температуры, при которой идет диффузия) или при значительном переохлаждении ΔT .

Диффузионный механизм

Допустим, что металл медленно охлаждается и температура T_0 высокая. При этом самодиффузия идет с большой скоростью, возникшие зародыши растут по диффузионному (нормальному) механизму. Металл при T_0 обладает достаточной пластичностью и упругие искажения (ΔV), возникающие вследствие разницы удельных объемов фаз α и β при T_a , а также возле границ некогерентного сопряжения, незначительны. Другими словами, идет релаксация напряжений. В этих условиях аллотропическое превращение начнется при относительно малом ΔT .

Зародыши фазы α зарождаются преимущественно на границах зерен фазы β . Так как кристаллы новой фазы располагаются на границах зерен высокотемпературной фазы при наложении границ обеих модификаций получается двоякая сетка. Этот результат был получен А. А. Байковым и Н. Т. Гудцовым.

На рис. 78 показана такая сетка, полученная на железе. Железо при 910°C испытывает аллотропическое превращение. Выше 910°C устойчиво $\gamma\text{-Fe}$ с гранецентрированной кубической решеткой, ниже этой температуры устойчиво $\alpha\text{-Fe}$ с объемноцентрированной кубической решеткой. При высокотемператур-



Рис. 78. Совмещение границ зерен $\gamma\text{-Fe}$ (жирные линии) и $\alpha\text{-Fe}$ (тонкие линии). Границы зерен $\gamma\text{-Fe}$ выявлены травлением при 930°C , $\alpha\text{-Fe}$ — при 20°C . $\times 200$

ном травлении отполированного шлифа в газообразном HCl вытравились границы $\gamma = \text{Fe}$ и образовавшиеся на их месте борозды сохранились до комнатной температуры, хотя сами зерна $\gamma = \text{Fe}$ исчезли и их сменили зерна $\alpha = \text{Fe}$. При комнатной температуре обычным травлением с помощью водного раствора азотной кислоты на том же шлифе без переполровки были выявлены границы образовавшихся зерен $\alpha = \text{Fe}$. Таким образом были совмещены границы двух модификаций железа.

Иначе идет перекристаллизация $\gamma = \text{Fe} \rightarrow \alpha = \text{Fe}$ при ускоренном охлаждении с высокой температуры. При этом растет ΔT ,

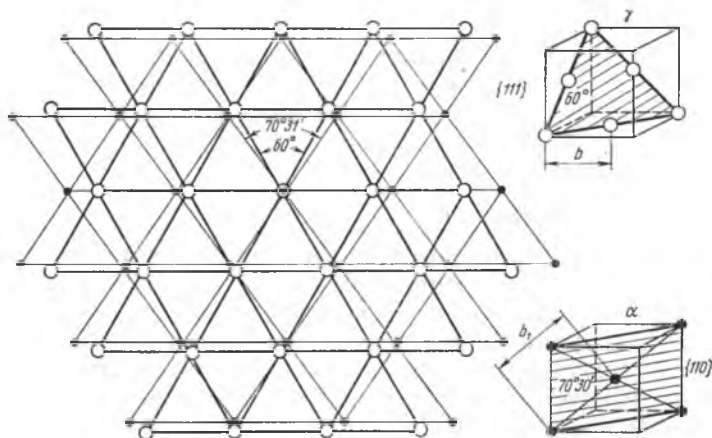


Рис. 79. Схема перестройки решетки железа при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении. $b = 0,258$ нм (2,58 Å), $b_1 = 0,259$ нм (2,59 Å). Светлый кружок — атом в плоскости $\{111\}$ γ -модификации, черный кружок — атом в плоскости $\{110\}$ α -модификации

т. е. понижается температура превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ и увеличивается число зародышей, образующихся в единице объема. Зерен $\alpha = \text{Fe}$ зарождается много и часть их растет внутри зерен $\gamma = \text{Fe}$. При пониженной температуре модули упругости $\gamma = \text{Fe}$ и $\alpha = \text{Fe}$ достаточно высоки, пластичность меньше и некоторая часть упругой энергии сохраняется. В этих условиях развитие превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ облегчается только благодаря сохранению строго определенной взаимной ориентировки кристаллов γ - и α -фазы. В железе принцип структурного и размерного соответствия выполняется, если плоскости $\{110\}$ α -фазы располагаются параллельно плоскостям $\{111\}$ γ -фазы и соответственно направления $\{111\}_\alpha$ устанавливаются параллельно направлениям $\langle 110 \rangle_\alpha$. На рис. 79 указанные плоскости совмещены. Из рисунка видно довольно хорошее сходство плоскостей по углам и межатомным расстояниям. Угол между осями $\langle 110 \rangle_\gamma$ должен быть увеличен с 1,05 до 1,23 рад (с 60° до $70^\circ 30'$), чтобы перейти от них к осям $\langle 111 \rangle_\alpha$. Существенную роль в этой пе-

рестройке играет то обстоятельство, что в плоскости $\{111\}_\gamma$ уложены все атомы γ -фазы, а в плоскости $\{110\}_\alpha$ — все атомы α -фазы, что видно из рис. 80. Пересчитав все атомы на этих плоскостях, мы не пропустим ни одного из них во всем объеме кристалла. Поэтому в результате преобразования $\{111\}_\gamma \rightarrow \{110\}$ осуществляется превращение во всем объеме. Ввиду повторяемости плоскостей и направлений кристаллы $\alpha = \text{Fe}$ могут иметь 24 однопипные ориентировки при одной ориентировке кристалла $\gamma = \text{Fe}$, из которого они получились.

Ориентированные кристаллы $\alpha = \text{Fe}$ имеют форму пластин, как показано на рис. 81, а. В разрезе плоскости шлифа эти пластины (светлые) выглядят как полосы. Темные места на микро-

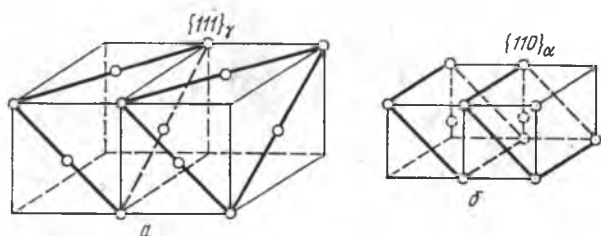


Рис. 80. Спряженные плоскости и расположенные в них атомы: а — в решетке ГЦК, б — в решетке ОЦК железа

фотографии (рис. 81, а) соответствуют фазе γ^* , из которой получились светлые пластины аллотропической разновидности $\alpha = \text{Fe}$. Такая ориентированная структура называется *видманштеттовой*. Она очень часто образуется не только при аллотропическом превращении, но и при других превращениях в твердых металлах и сплавах. Впервые она была обнаружена в железоникелевом метеорите (рис. 81, б). После охлаждения в естественных условиях в нем произошло такое же аллотропическое превращение $\gamma \rightarrow \alpha$, как в железе.

Зависимости общей скорости перекристаллизации dV/dt , а также параметров n и c от переохлаждения ΔT и времени τ при нормальном (диффузионном) аллотропическом превращении имеют такой же вид, как и на рис. 19, 23 и 30, т. е. они принципиально укладываются в общие представления о кристаллизации, изложенные на с. 31—35. В координатах $T-\tau$ аллотропическое превращение изображается С-кривой аналогично рис. 31.

Своеобразным является аллотропическое превращение олова. Этот металл существует в виде двух аллотропических

* Фактически фаза γ в данном случае является не железом, а твердым раствором на основе железа. На рис. 81 она изображена в состоянии распада, что описано на с. 203.

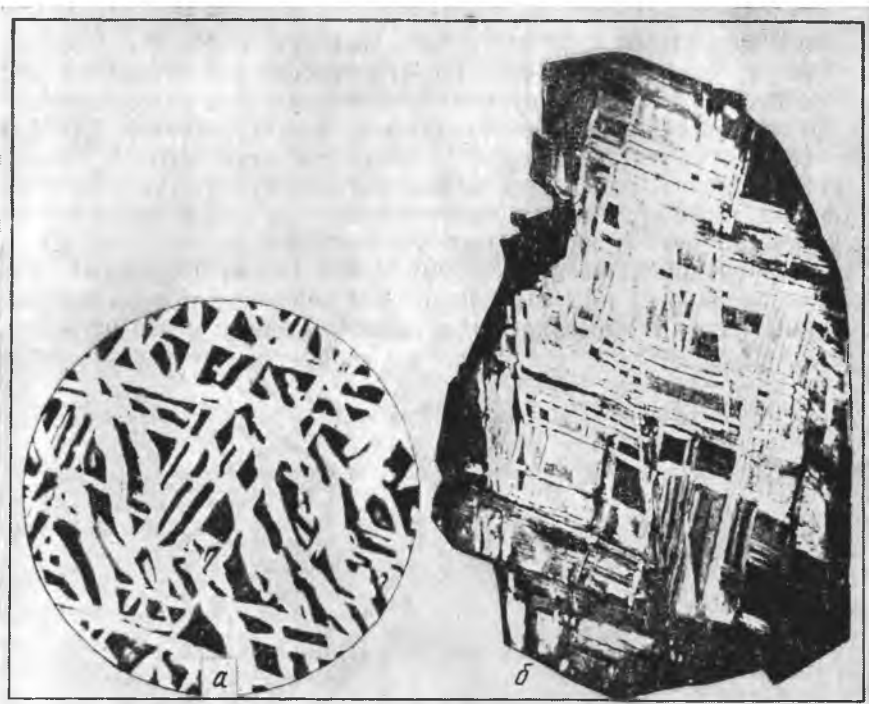


Рис. 81. Видманштеттова структура в стали (а, $\times 300$) и в метеорите (б, уменьшено в 2 раза)

разновидностей. Высокотемпературная разновидность β -Sn (белое олово) имеет тетрагональную решетку и обладает металлическими свойствами. Его плотность $7,29 \text{ г/см}^3$. Низкотемпературная разновидность α -Sn (серое олово) имеет решетку алмаза и является полупроводником с явно выраженной ковалентной связью. Оно имеет плотность $5,81 \text{ г/см}^3$. Аллотропическое превращение белого олова в серое ($\beta \rightarrow \alpha$) характеризуется таким образом, изменением не только пространственной решетки, но и типа связи. Когерентное сопряжение не может осуществляться. При аллотропическом превращении олово рассыпается в порошок. Это явление называют «оловянной чумой». Из сопоставления плотностей видно, как велик объемный эффект превращения — его величина более 20 % (для $\text{Fe}_\gamma \rightarrow \text{Fe}_\alpha \sim 1\%$). Поэтому аллотропическое превращение олова сопровождается возникновением в нем значительной упругой энергии. Вследствие этого зарождение серого олова очень затруднено, оно проходит при значительном переохлаждении (на несколько десятков градусов) и только в дефектных местах, например на

порах, на неплотных стыках зерен, неметаллических включениях или на наружной поверхности. Пластическая деформация, вызывающая появление в нем дефектов, способствует образованию зародышей серого олова. Чаще всего при таком превращении зародыши серого олова возникают на поверхности образца, так как на ней они могут развиваться свободней, чем в любом другом месте внутри. На рис. 82 изображен в двух проекциях бугорок серого олова при увеличении приблизительно в 20 раз. Он покрыт радиально расходящимися

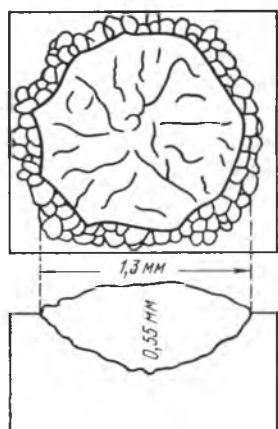


Рис. 82. Схема роста бугорка серого олова на белом олове

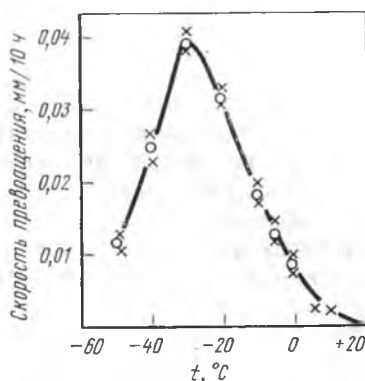


Рис. 83. Линейная скорость превращения белого олова в серое в зависимости от температуры превращения (Тамман)

трещинами и имеет форму несимметричной линзы. Такая форма получилась вследствие того, что линейная скорость превращения в данном случае ниже в глубине образца, чем на его поверхности. В глубине образца она ниже из-за того, что превращение, идущее с увеличением объема, тормозится возникающим всесторонним давлением. Это следует непосредственно из принципа Вант-Гоффа-Ле Шателье. Измеряя диаметр линзы, с течением времени можно определить линейную скорость аллотропического превращения олова. На рис. 83 показана зависимость этой величины от температуры превращения. Температура равновесия $T_0 = 13,2$ °C. В реальных условиях превращение становится заметным при температурах ниже 0 °C. Его линейная скорость очень мала: ее максимальное значение при -30 °C достигает 0,004 мм/ч. Кривая на рис. 83 имеет такой же вид, что и кривая c на рис. 30 для затвердевания металла.

При обратном превращении (серого олова в белое) повышенное давление ускоряет его, причем чем выше температура (скорость нагрева), тем при меньшем давлении наступает быстрое превращение.

Мартенситный механизм

Рассмотрим второй механизм аллотропического превращения — бездиффузионный, или мартенситный. Мартенситное превращение было изучено экспериментально и теоретически Г. В. Курдюмовым и его последователями. Здесь мартенситное превращение рассмотрено в свете теории Г. В. Курдюмова.

По мартенситному механизму аллотропическое превращение протекает при низких температурах, при которых самодиффузия не осуществляется. Следовательно оно протекает либо в металлах с низкой температурой аллотропического превращения (T_0), либо при сильном переохлаждении высокотемпературной разновидности в металлах с высоким значением T_0 . Так, аллотропическое превращение кобальта, у которого $T_0=450^\circ\text{C}$, протекает только по мартенситному механизму. В железе, титане, цирконии и других металлах с высоким значением T_0 (см. табл. 2) при большом переохлаждении ΔT аллотропическое превращение протекает по мартенситному механизму, а при малом ΔT — по диффузионному.

Основной признак мартенситного механизма превращения — кооперативное и закономерное перемещение атомов, при котором они сохраняют своих соседей и смещаются относительно друг друга на расстояния, составляющие малую долю межатомных. При нормальном механизме новая фаза образуется путем неупорядоченных диффузионных переходов отдельных атомов. Таково основное различие между этими двумя механизмами. Общим для них является возникновение зародышей новой фазы и их рост.

Для протекания превращения по мартенситному механизму необходимо, чтобы граница раздела между старой и новой фазами была полностью или хотя бы частично когерентной. (В последнем случае граница образуется системой дислокаций подобно границе между блоками, показанной на рис. 5). На рис. 84 приведена двухмерная модель, иллюстрирующая наличие когерентной (а) и некогерентной (б) связи между решетками старой и новой фазы. Кристалл новой фазы в этой модели изображен в виде параллелограмма и имеет «решетку», отличающую от «решетки» окружающей его старой фазы. При наличии когерентной связи между новой и старой фазами решетки постепенно переходят одна в другую (рис. 84, а) и резкой границы между ними нет. Поэтому уже небольшие перемещения атомов приводят к росту кристалла новой фазы. Напротив, при наличии резкой границы (некогерентной связи) для роста кристалла новой фазы необходимы большие (больше межатомных расстояний) перемещения атомов.

Ввиду того, что аллотропическое превращение сопровождается объемным эффектом, упругая энергия увеличивается в процессе роста новой фазы до тех пор, пока не будет превзойден

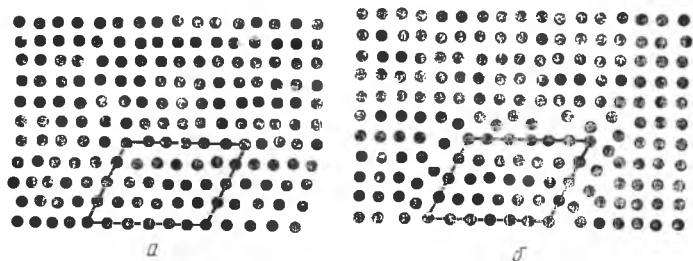


Рис. 84. Схематическое изображение когерентной (а) и некогерентной (б) связи между решетками старой и новой фаз (Г. В. Курдюмов)

предел упругости в переходной зоне. После этого в ней произойдет пластическая деформация, упругие напряжения уменьшатся и нарушится сопряженность решеток обеих аллотропических модификаций. Аллотропическое превращение мартенситного типа должно прекратиться, так как между кристаллами двух фаз образовалась некогерентная граница и превращение может протекать только по нормальному, диффузионному механизму. Однако при низких температурах это практически исключено.

При бездиффузионном росте новой фазы атомы перемещаются на близкие расстояния. Следствием этого должны быть низкое значение энергии активации, что подтверждается экспериментально, и высокая линейная скорость роста новой фазы. Измерения показывают, что у некоторых металлов кристалл новой фазы вырастает до своей наибольшей величины почти моментально, за 10^{-7} с (верхний предел—скорость звука). Что касается скорости образования зародышей, то она подчиняется закономерностям, показанным на рис. 30. Кривая n поднимается, проходит через максимум и затем снижается при увеличении ΔT . В результате общая скорость превращения $dV/d\tau$ зависит от n . Величина c почти не влияет на общую скорость, так как практически рост кристалла заканчивается в момент его зарождения.



Рис. 85. Микроструктура титана, охлажденного с высокой температуры. Пластины α -титана на светлом фоне β -титана. $\times 200$

На рис. 85 приведена микроструктура технического титана, в котором при охлажде-

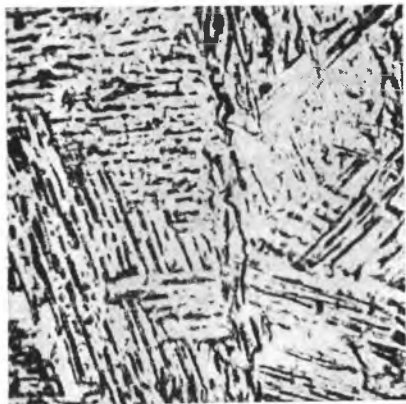


Рис. 86. Продукт мартенситного превращения в техническом железе. $\times 1000$. Видна ориентировка кристаллов α -фазы в железе

пературы выше 910°C . Такая закономерная ориентировка является результатом структурного и размерного соответствия, устанавливающегося между решетками старой (γ) и новой (α) фаз. Видны две системы ориентировок игл α -фазы — в верхней и нижней частях фотографии; эти системы соответствуют двум зернам γ -железа, в которых возникли кристаллы новой фазы. Ориентировка в случае мартенситного механизма превращения принципиально не отличается от ориентировки видманштеттовой структуры, образующейся при превращении диффузионного типа (рис. 81).

Следует остановиться еще на одной, пока не объясненной особенности механизма мартенситного превращения. В изотермических условиях только часть старой фазы переходит в новую. Чтобы вызвать дальнейшее превращение, следует понизить температуру металла. В некоторых случаях превращение не доходит до конца даже при очень сильном переохлаждении, так как при этом исходная фаза будет настолько «заморожена», что в ней уже не образуются новые зародыши. Таким образом, аллотропическое превращение мартенситного типа протекает в интервале температур. При постоянной температуре превращение не доходит до конца. Ввиду того, что в процессе роста кристаллов новой фазы возникают большие упругие напряжения, решетка получающейся аллотропической разновидности металла, стабильной при низкой тем-

нии частично произошло мартенситное аллотропическое превращение. Высокотемпературная фаза с ОЦК решеткой превратилась в гексагональную, стабильную при низкой температуре. Видны пластины низкотемпературной фазы. Они узки, по форме приближаются к иглам и закономерно ориентированы по высокотемпературной фазе (см. табл. 3).

На рис. 86 видна ориентировка кристаллов α -фазы в техническом железе, образовавшихся при мартенситном превращении $\gamma \rightarrow \alpha$ в процессе быстрого охлаждения с тем-

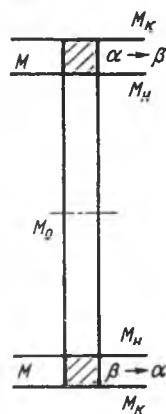


Рис. 87. Температуры мартенситного превращения: M_0 — метастабильного $\beta \rightleftharpoons \alpha$ равновесия, M_N и M_K — начала и конца превращения при охлаждении ($\beta \rightarrow \alpha$) и при нагревании ($\alpha \rightarrow \beta$)

пературе, испытывает пластическую деформацию. В результате низкотемпературная разновидность чистого металла, полученная мартенситным путем, упрочняется, как при наклепе. Такое упрочнение, возникающее при фазовом превращении, называют *фазовым наклепом*.

Экспериментально показано, что мартенситное превращение, как и диффузионное, может быть обратимым. На рис. 87 приведена схема температур обратимого превращения. При нагреве аллотропическое превращение $\alpha \rightarrow \beta$ может идти по мартенситному механизму, если M_0 низка. Обратное мартенситное превращение, как и прямое, приводит к возникновению фазового наклепа.

Превращение при нагреве ($\alpha \rightarrow \beta$) может быть не мартенситным, а нормальным, если температура превращения (M_0) такова, что при ней становится заметной самодиффузия.

6. Магнитное превращение

Некоторые из переходных металлов ферромагнитны. Важнейшие из них в практическом отношении — Fe, Co, Ni и редкоземельные металлы (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Sm).

При нагреве намагниченность I_s ферромагнетика уменьшается и выше некоторой температуры θ_c , называемой точкой Кюри, он становится парамагнитным. Температурная зависимость намагниченности приведена на рис. 15. На этом рисунке намагниченность I_s отнесена к I_0 — намагниченности при абсолютном нуле, а температура T — к точке Кюри θ_c . Обращает на себя внимание очень незначительное снижение I_s при низких температурах и очень крутое вблизи точки Кюри. Магнитное превращение — это фазовое превращение, не связанное с перемещением атомов в металле, а вызываемое только изменением взаимодействия электронов (спиновых моментов), обуславливающих возникновение ферромагнетизма. При температуре ниже точки Кюри элементарные моменты d (или f)-электронов ориентированы специфическими силами обменного взаимодействия вдоль оси легкого намагничивания. Эта ось в разных кристаллах имеет различное направление; в решетке α -железа она направлена вдоль ребра куба. При нагреве вследствие теплового движения нарушается упорядоченное направление элементарных моментов¹. В результате макроскопическая намагниченность тела I_s в сильном поле уменьшается с увеличением T так, как показано на рис. 15. Выше точки Кюри элементарные магнитные моменты не имеют преимущественной ориентировки, как в любом парамагнитном веществе.

Поскольку магнитное превращение при изменении температуры не связано с диффузией, оно полностью обратимо. Высокотемпературное парамагнитное состояние не удается переохладить никаким даже самым быстрым охлаждением (как было указано выше, при аллотропическом превращении это возможно). Положение точки Кюри (θ_c) на температурной шкале не зависит от скорости охлаждения или нагрева. Если в каком-либо металле или сплаве все же наблюдается зависимость температуры магнитного превращения от скорости нагрева или охлаждения, то это может быть следствием того, что превращение не только магнитное и является результатом изменения металлографической структуры (например, при аллотропическом превращении).

В отсутствие внешнего поля ферромагнетик подчас кажется ненамагниченным. Это объясняется следующим образом. Ферромагнетик состоит из областей (доменов), в каждой из которых атомные магнитные моменты

¹ Уменьшается энергия обменного взаимодействия.

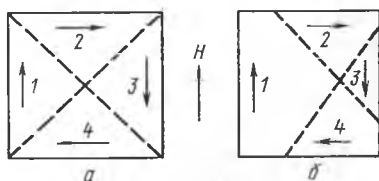


Рис. 88. Схема доменной структуры ферромагнитного кристалла в ненамагниченном (а) и частично намагниченном (б) состояниях

направлены одинаково, т. е. каждый домен намагничен до насыщения, причем вектор намагниченности в нем имеет свое направление. На рис. 88, а показана схема ферромагнитного кристалла, состоящего из четырех доменов. Стрелка указывает направление вектора намагниченности каждого домена. Сумма векторов намагниченности всех доменов равна нулю, вследствие чего кристалл макроскопически не намагничен. Наложение магнитного поля H (рис. 88, б) приводит к макроскопическому намагничиванию тела вследствие роста одного

домена 1 за счет других. Однако даже тогда, когда макроскопическая намагниченность равна нулю, магнитное превращение (при прохождении точки Кюри) можно обнаружить термическим анализом по выделению или поглощению теплоты и другими методами. Эти методы реагируют на превращение внутри домена.

Рекомендательный библиографический список

Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов.— М.: Металлургия, 1978.— 564 с.

Флемингс. Процессы затвердевания.— М.: Мир, 1977.— 423 с.

Глава 5

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И СТРУКТУРА СПЛАВОВ ИЗ ДВУХ КОМПОНЕНТОВ

В курсе металлографии рассматриваются диаграммы фазового равновесия при постоянном давлении в координатах $T—c$ (температура—состав). Если по оси абсцисс отложить c , по оси ординат T , а по оси аппликат энтальпию, то ее проекция на плоскость $T—c$ даст двойную диаграмму равновесия. На рис. 89, а и б приведен пример такого построения. Вместо энтальпии можно было бы отложить значение какого-либо другого физического свойства, ощутимо изменяющегося с изменением фазового состояния.

Как известно из курса физической химии, диаграмма равновесия¹— это диаграмма, соответствующая минимуму потенциальной энергии. Образование структуры означает отход от этого минимума.

В дальнейшем фазовое равновесие и формирование структуры рассматриваются: 1) в процессе затвердевания и 2) в твердом состоянии при температурах ниже температуры полного затвердевания.

¹ Синоним — диаграмма состояния. Имеется в виду равновесное состояние.

Структурообразование сплава после его затвердевания базируется на фазовом равновесии, которое отражено диаграммой равновесия при температурах, при которых жидкая фаза отсутствует. Если посмотреть на любую диаграмму, то легко убедиться, что при этих температурах в большинстве систем имеется набор твердых фаз¹, которые взаимодействуют при изменении температуры. Типы фазовых превращений термодинамически такие же, что и при затвердевании. Число типовых превращений в условиях равновесия строго определено в 1893 г. (Ван Рейн ван Алькемаде).

Для примера рассмотрим систему Cu—Zn (см. рис. 288). На соответствующей диаграмме мы видим твердые фазы: α , β , β' ,

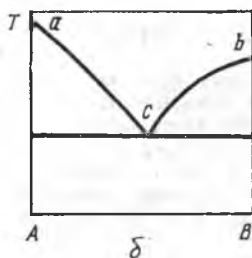
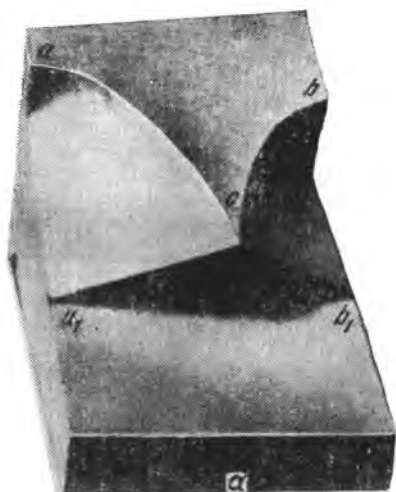


Рис. 89. Поверхность энтальпии (а) и ее проекция (б) на плоскость температура — состав

γ , γ' , δ , ϵ , η . Фаза δ при 558 °С в процессе охлаждения распадается на $\gamma + \epsilon$. В качестве примера можно было бы взять любую другую диаграмму двухкомпонентной системы.

Прежде чем изучать структурообразование, полезно кратко рассмотреть твердые фазы, из которых состоит структура.

1. Строение твердых фаз

Физическая теория образования фаз развита еще недостаточно и не может объяснить все наблюдаемые разновидности. Существующая классификация в значительной мере условна. В дальнейшем в учебнике принято деление твердых фаз на два основных вида — *твердые растворы* и *промежуточные фазы*. На рис. 288 фазы α и η — твердые растворы, фазы β , β' , γ , γ' , δ , ϵ — промежуточные фазы.

Ближе всего к металлам-компонентам по своей химической природе стоят образующиеся на их основе твердые растворы, называемые гранич-

¹ Одна фаза существует только при неограниченной растворимости в твердом состоянии.

ными. По предельному составу они могут быть очень близки к металлу-растворителю или содержать значительное количество растворяющегося компонента. Если это содержание невелико, то по своим структурно нечувствительным свойствам граничный раствор сравнительно мало отличается от растворителя. Атомное строение твердого раствора такое же, как и металла-растворителя. Различие заключается только в измененном периоде решетки. Твердый раствор на основе металла характеризуется металлической связью.

Промежуточные фазы очень разнообразны по своим свойствам и строению. Состав их может изменяться в широких пределах и этим они напоминают твердые растворы. Вместе с тем по атомному строению и свойствам они могут очень резко отличаться от металлов-компонентов; на диаграмме фазового равновесия они отделены гетерогенными областями от граничных растворов.

Среди промежуточных фаз часто выделяют группу *соединений* постоянного состава. Соединением постоянного состава будем считать такую промежуточную фазу, которая: 1) весьма значительно отличается по своим свойствам от компонентов, из которых она состоит; 2) имеет почти строго постоянный состав изменяющийся в очень узких пределах и описываемый простым соотношением атомных концентраций; 3) характеризуется большой энергией образования. Связь между атомами в таких соединениях чаще всего ковалентная.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

Непрерывными называют твердые растворы, образующиеся при любом соотношении компонентов — в двойных системах от 100% А до 100% В. При ограниченной растворимости мы имеем дело с граничным твердым раствором.

Различают твердые растворы *замещения* и *внедрения*. В первых атомы компонентов могут замещать друг друга в любом узле решетки, во вторых атомы растворенного компонента располагаются в междоузлиях решетки растворителя (рис. 90). Решетка твердого раствора такая же, как и решетка

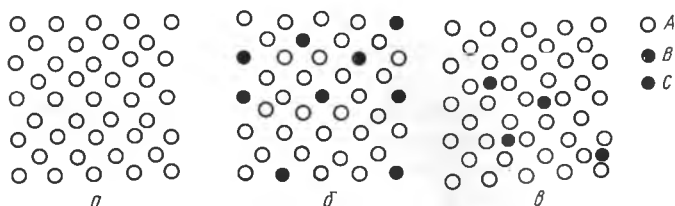


Рис. 90. Двухмерная модель решетки: а — чистый металл; б — твердый раствор замещения; в — твердый раствор внедрения

компонента, на базе которого он образовался, но с измененным периодом. Непрерывными могут быть только твердые растворы замещения, граничными — растворы замещения и внедрения.

Образованию непрерывных твердых растворов способствуют: 1) сходство размеров атомов компонентов; 2) сходство решеток компонентов; 3) близкое расположение компонентов в таблице Менделеева. Так, системы с полной растворимостью Ag—Au, K—Rb, Se—Te, Mo—W, Au—Cu, Ge—Si, Nb—Ta, Bi—Sb, Co—Ir, состоят из двух близких компонентов одной группы, системы Ir—Pt, Ag—Pd, Cu—Ni, Ni—Fe, Fe—Cr, Co—Ni — из двух близких компонентов одного периода, системы Au—Ni, Au—Pd, Co—Pd, Fe—Pd — из компонентов, находящихся в близких группах и периодах.

Если хотя бы одно из указанных выше трех условий не выполняется, наблюдается ограниченная растворимость — возникает граничный твердый раствор.

Твердые растворы внедрения получаются, если соотношение атомных диаметров растворенного элемента и растворителя $\leq 0,59$. Как правило, растворы внедрения образуются на базе переходных металлов (Fe, Co, Mn, Ti, Mo, W, Zr, V и др.), в которых растворяются металлоиды (C, H, O, N) с малыми атомными диаметрами. В таких системах образуются и промежуточные фазы внедрения.

Многие твердые растворы замещения при низких температурах упорядочены. При высоких температурах (выше точки Курнакова T_K) они разупорядочены. Это относится и к граничным и к неограниченным твердым растворам. При медленном охлаждении в них происходит атомное перераспределение, в результате которого атомы различных компонентов занимают

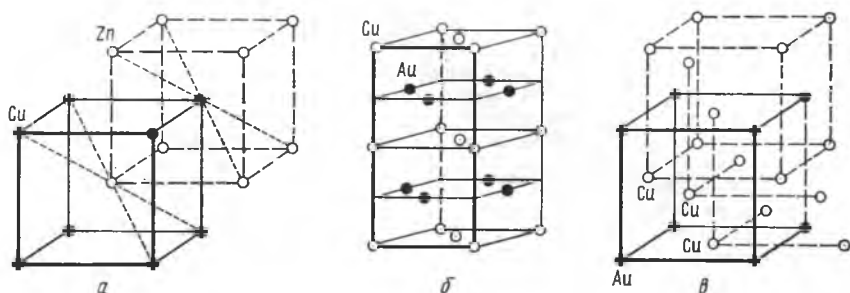


Рис. 91. Упорядочение в твердых растворах CuZn (а — ОЦК), CuAu (б — ГЦК) и Cu_3Au (в — ГЦК)

определенное положение в решетке. Низкотемпературное распределение атом называется *сверхструктурой*.

В решетке неупорядоченного твердого раствора все кристаллографические плоскости одного типа статистически одинаковы. В упорядоченном растворе часть плоскостей одного типа обогащена атомами одного из компонентов или состоит только из атомов одного компонента. Эти плоскости обогащения чередуются через одну, две или в другой кратности и поэтому на рентгенограмме упорядоченного твердого раствора появляются, кроме обычных отражений, зависящих от симметрии решетки в целом, как и в неупорядоченном растворе, еще дополнительные отражения от плоскостей обогащения. Эти отражения называются *сверхструктурными линиями*.

Для примера на рис. 91, а показана упорядоченная решетка ОЦК сплава $\text{Cu} - 50\%$ (ат) Zn . Вершины элементарного куба заняты атомами одного сорта, его центры — атомами другого сорта. Сплав состоит из двух примитивных кубов, вставленных друг в друга. Один из них содержит атомы меди, другой — цинка. На рис. 91, б и в приведены сверхструктуры меди с 50 и 25% (ат) золота с гранецентрированной решеткой. При 50% золота образуется слоистая слегка тетрагональная решетка, при 25% — кубическая. В первой из них атомы меди занимают вершины и некоторые центры граней, атомы золота находятся в остальных центрах граней. В кубической решетке атомы золота находятся в вершинах куба (1 атом на ячейку), атомы меди — в центре граней (3 атома на ячейку). Такого типа сверхструктура формируется также в сплавах Cu_3Pt , Ni_3Fe , Ni_3Mn и других ГЦК, сплавах.

При переходе от 50 до 75% меди в системе $\text{Cu} - \text{Au}$ создаются сверхструктуры промежуточного типа, в которых разделение атомов меди и золота не такое четкое, как в растворах стехиометрического состава CuAu и Cu_3Au . При низких температурах в сплавах с 50—75% меди упорядоче-

ние происходит в такой степени, в какой это позволяет их состав. Влияние состава на степень упорядочения, согласно Н. В. Агееву, называется *концентрационным разупорядочением*. Концентрационное разупорядочение имеет место в промежуточных фазах и твердых растворах из-за наличия соответствующих областей гомогенности. Оно характеризуется тем, что при $T < T_K$ один из компонентов занимает все принадлежащие ему позиции, как при стехиометрическом составе, а другой находится как в своих позициях, так и частично в позициях первого компонента. Например, в сплаве с 60 % меди и 40 % золота образуется структура типа CuAu , но при этом (рис. 91, б) верхняя и нижняя плоскости заполнены только кружками (50 %), а промежуточные плоскости — точками, насколько их хватает (40 %), кружками (10 %). Такое распределение соответствует полному порядку при 0 К — в нем нет теплового разупорядочения. Порядок установился настолько, насколько позволил состав сплава.

При стехиометрических составах AB , A_2B , A_3B и др., а также вблизи этих составов, упорядочение может происходить в сплавах с различной решеткой: кубической объемноцентрированной и гранецентрированной, гексагональной, тетрагональной и т. д.

Из приведенных иллюстраций видно, что атомы одного из компонентов стремятся окружить себя по возможности атомами другого компонента. Атомы каждого компонента образуют свою подрешетку. Если подрешетки распространяются на значительные расстояния в кристалле (порядка 10^4 атомных диаметров и более), то состояние упорядоченности характеризуется как дальний порядок. Теория дальнего порядка сплавов компонентов A и B базируется на том, что внутренняя энергия при низких температурах уменьшается с ростом числа соседств AB за счет соседств AA и BB . Минимум свободной энергии получается тогда, когда все атомы A окружены атомами B и, наоборот, атомы B окружены атомами A . Это выражается равенством внутренней энергии $2U_{AB} < U_{AA} + U_{BB}$, которая при низких температурах почти равна свободной энергии. При высоких температурах (выше T_K) преобладание энтропийного фактора приводит к тому, что распределение атомов, соответствующее минимуму свободной энергии, становится произвольным (статистическим). Количественным критерием степени дальнего порядка является выражение

$$s = (r - w) / (r + w),$$

где r — вероятность нахождения данного атома в своей подрешетке; w — вероятность его нахождения в подрешетке второго компонента (т. е. всегда $r + w = 1$).

При полном порядке в сплавах стехиометрического состава, т. е. когда все атомы находятся в своих подрешетках, $r = 1$, $w = 0$ и $s = 1$. При полном разупорядочении (равновероятное нахождение любого атома в одной или другой подрешетке) $r = w$ и $s = 0$.

Зависимость степени дальнего порядка от температуры для превращения первого и второго рода приведена на рис. 92. В первом случае (рис. 92, а) степень дальнего порядка s непрерывно уменьшается до критической точки

T_K . Однако еще при T_K степень дальнего порядка достаточно велика. При нагреве порядок резко нарушается в изотермических условиях при температуре T_K (реально при ее некотором превышении). Система в состоянии превращения порядок — беспорядок является двухфазной. Это превращение идет путем образования зародышей и их роста.

При превращении второго рода (рис. 92, б) при нагреве по-

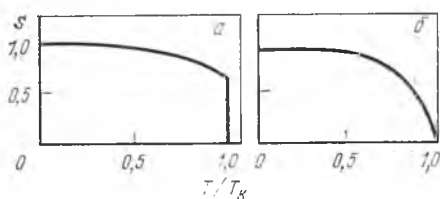


Рис. 92. Зависимость степени дальнего порядка от температуры при превращении первого (а) и второго (б) рода

рядок нарушается сначала медленно, а по мере приближения к T_k — быстро и при T_k порядок полностью исчезает, $s=0$. Такой вид кривой $S(T/T_k)$ характерен для кооперативного перемещения атомов при изменении степени порядка. Если раствор вполне упорядочен, то перемещение первых атомов при разупорядочении сдерживается всеми окружающими атомами. Однако если из своих подрешеток вышло много атомов, то они сами способствуют перемещению других атомов, т. е. дальнейшему разупорядочению. При превращении второго рода сплав все время остается однофазным. Зарождение и рост не происходят.

При пластической деформации упорядоченного твердого раствора дальний порядок уменьшается и может быть сведен к нулю при деформации около 50—60 %. При рекристаллизации, если она происходит ниже T_k , порядок восстанавливается.

Образование сверхструктуры, т. е. стремление атома окружить себя атомами другого рода и избежать соседства с себе подобными, указывает на существование более сильной химической связи между атомами компонентов, чем в неупорядочиваемом твердом растворе. В этом смысле твердый раствор, в котором получается сверхструктура, несколько ближе к промежуточным фазам, чем неупорядочивающийся твердый раствор. Тенденция к образованию сверхструктуры увеличивается с ростом разницы валентностей и атомных диаметров компонентов. Однако разница диаметров не должна быть при этом слишком большой.

Помимо дальнего порядка, в кристаллах даже при высокой температуре может существовать ближний порядок (или порядок на близких расстояниях). Он также определяется притяжением друг к другу атомов различных родов. При температуре выше T_k непрерывно образуются и разрушаются небольшие (порядок нескольких атомных размеров) области, в которых атомы одного компонента окружены определенным (в среднем) числом атомов другого компонента. В сплавах нестехиометрического состава ближний порядок может быть совершенным, т. е. атом A будет окружен только атомами B , когда дальний порядок отсутствует ($s=0$).

Во многих твердых растворах образуется только ближний порядок, в то время как дальний порядок в них вообще не возникает. В таких растворах нет точки Курнакова, причем степень ближнего порядка непрерывно уменьшается при нагреве и равна нулю при высоких температурах. На диаграмме равновесия ближний порядок не отражается.

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ФАЗЫ

Несмотря на то, что состав промежуточных фаз во многих случаях распространяется на широкую область концентраций, они значительно отличаются от граничных твердых растворов. Более сильная химическая связь между атомами компонентов в промежуточных фазах обуславливает возникновение решетки иного строения, чем у компонентов. При этом промежуточные фазы могут обладать свойствами, значительно отличающимися от свойств компонентов.

Строение промежуточных фаз определяется теми же условиями, что и строение твердых растворов: 1) соотношением размеров атомов; 2) валентностью компонентов; 3) расположением компонентов в таблице Менделеева.

Мы рассмотрим лишь несколько типов промежуточных фаз. Классификация промежуточных фаз до сих пор еще не завершена, в связи с чем не все известные фазы в многочисленных системах из двух, трех и более компонентов отнесены к той или иной группе.

Электронные соединения (фазы Юм-Розери) представляют собой промежуточные фазы из двух металлов, мало различающихся по величине атомного диаметра, причем один из них является одновалентным (Cu, Ag, Au, Li, Na) или переходным (Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt), а другой — простым металлом с валентностью от 2 до 5 (Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, As, Sb). Переходным металлом в различных случаях приписывается ва-

лентность от 0 до 2. Эти соединения, согласно Юм-Розери, характеризуются постоянным отношением общего числа валентных электронов (e) к общему числу атомов (n). Различные соединения имеют однотипные решетки, если отношение $e : n$ одинаково. Например, фазы, состав которых приблизительно описывается как Cu_3Sn , Ag_5Al_3 и CuZn_3 имеют гексагональную решетку, хотя атомное содержание компонентов в них сильно различается. Однако отношение $e : n$ постоянно, что видно из следующего расчета:

Фаза	Число валентных электронов	Число атомов	$e : n$
Cu_3Sn	$3 \cdot 1 + 4 = 7$	$3 + 1 = 4$	7 : 4
Ag_5Al_3	$5 \cdot 1 + 3 \cdot 3 = 14$	$5 + 3 = 8$	7 : 4
CuZn_3	$1 \cdot 1 + 3 \cdot 2 = 7$	$1 + 3$	7 : 4

Найдены три повторяющиеся во многих системах электронные концентрации, а именно: 3:2, 21:13, 7:4. При $e:n=3:2$ образуется фаза β с решеткой трех типов — объемноцентрированной кубической, сложной кубической (типа β -Mn с 20 атомами в ячейке) и плотноупакованной гексагональной. При $e:n=21:13$ образуется фаза γ с решеткой, имеющей 52 атома в ячейке, похожей на решетку α -Mn и при $e:n=7:4$ — ϵ -фаза с плотносложной гексагональной решеткой.

В табл. 4 дана классификация некоторых электронных соединений.

Т а б л и ц а 4. Электронные соединения

ОЦК	$e : n = 3 : 2$ (β)		$e : n = 21 : 13$ (γ)	$e : n = 7 : 4$ (ϵ)
	сложная кубическая	ГП	структура типа α -Mn	ГП
CuBe	CuSi	Cu_2Ga	Cu_5Zn_8	CuZn_3
CuZn	AgHg	Cu_5Ge	Cu_5Cd_8	CuCd_3
Cu_3Al	Ag_3Al	AgZn	Cu_7Hg_8	Cu_3Sn
Cu_3Ga_2	Au_3Al	AgCd	Cu_9Al_4	Cu_3Ge
Cu_3In	CoZn_3	Ag_3Al	Cu_9Ga_4	Cu_3Si
Cu_5Si_2		Ag_3Ga	Cu_9In_4	AgZn_3
Cu_5Sn		Ag_3In	$\text{Cu}_{31}\text{Si}_8$	AgCd_3

На диаграммах состояния систем $\text{Cu} - \text{Zn}$, $\text{Cu} - \text{Al}$, $\text{Cu} - \text{Sn}$ видно последовательное расположение областей β , γ и ϵ (см. рис. 288, 295, 292). В системах $\text{Cu} - \text{Al}$ и $\text{Cu} - \text{Sn}$ фаза β испытывает эвтектидный распад. Теоретической формулой, указанной в табл. 4, дается наибольшее содержание второго компонента (с более высокой валентностью), так как данная электронная концентрация (3:2, 21:13 и 7:4) также является предельно допустимой.

При повышении содержания второго компонента сверх предельно допустимого по условиям минимума свободной энергии должна бы появиться следующая фаза, что означает переход на диаграмме равновесия из области промежуточной фазы в смежную двухфазную область. Однако на реальных диаграммах однофазная область в ряде случаев простирается в обе стороны от состава, указанного формулой в табл. 4. Основным действующим фактором при образовании электронных соединений является электронная концентрация, но наряду с ней оказывает известное влияние и соотношение атомных диаметров компонентов. Наблюдается такая тенденция: чем больше различаются атомные диаметры компонентов, тем уже область гомогенности электронного соединения на диаграмме фазового равновесия.

Объемноцентрированные кубические фазы β и фазы γ в большинстве своем упорядочены. Упорядоченную структуру они сохраняют при нагреве иногда даже до плавления. Фазы β с решеткой $\beta = \text{Mn}$ или гексагональной, а также фазы ϵ неупорядочены.

Среди кубических объемноцентрированных β -фаз, содержащих переходные металлы, имеются такие электронные соединения, как NiAl , CoAl и др.,

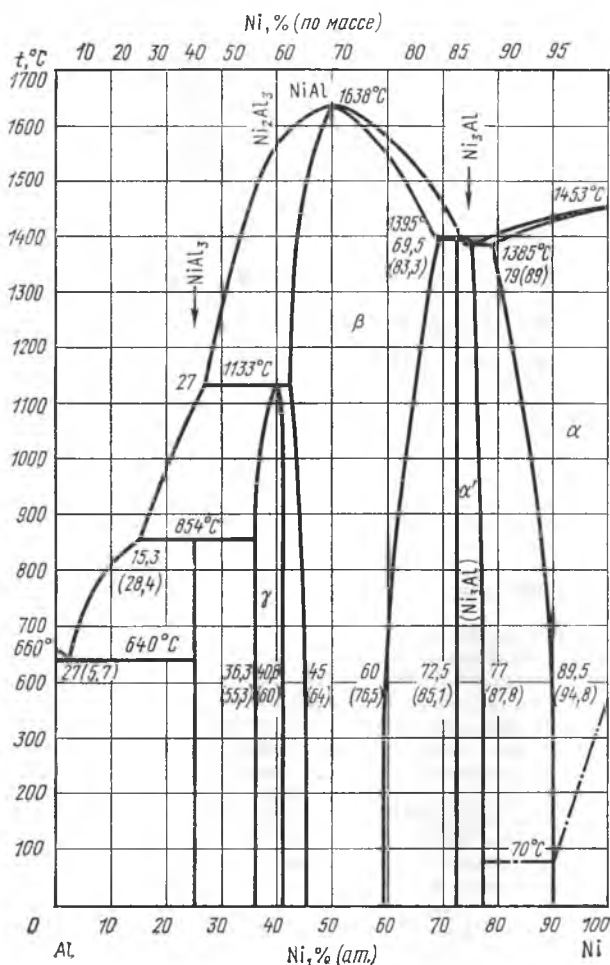


Рис. 93. Диаграмма равновесия Al — Ni

которые плавятся при очень высокой температуре, до плавления сохраняют упорядоченность, образуются с большой энергией. Этим соединениям на диаграммах равновесия соответствуют явные максимумы (рис. 93). Такие β -фазы отличаются от устойчивых химических соединений разве только тем, что область, занимаемая ими на оси концентрации, широкая.

В этих фазах при содержании более 50% (ат) Al появляется структура *вычитания* — дефектная структура, характеризующаяся тем, что в упорядочен-

ной решетке имеются незаполненные узлы, предназначенные для атомов компонентов с низкой валентностью, в рассматриваемых случаях — для Ni и Co. В β -фазах NiAl и CoAl этим компонентам приписывается нулевая валентность. Поскольку алюминий имеет три валентных электрона, при 50 % (ат.) Al в этих фазах соблюдается отношение $e:n=3:2$. Однако, как видно из рис. 93, содержание Al при комнатной температуре в β -фазе NiAl доходит до 55 % (ат.). При содержании алюминия более 50 % (ат.) β -фаза приобретает решетку вычитания.

Вследствие того, что некоторые узлы решетки вычитания не заполнены, плотность снижается, или, другими словами, число элементарных ячеек в единице объема возрастает. При этом, как теоретически показал С. Т. Конабеевский, несмотря на увеличение числа электронов на один атом сверх отношения 3:2, отношение числа валентных электронов к числу элементарных ячеек сохраняется равным 3:2. Из предложенной теории следует, что в β -фазах с решеткой вычитания равновесное состояние лимитируется числом

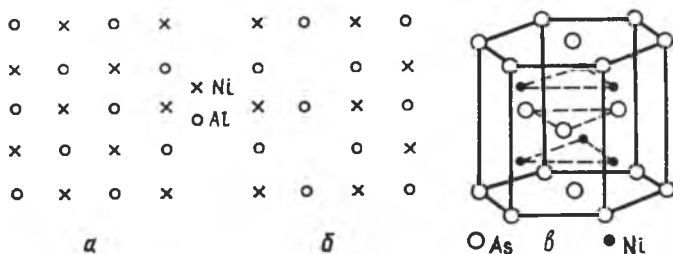


Рис. 94. Двухмерная модель фазы NiAl с упорядоченной заполненной решеткой (а) и решеткой вычитания (б). Решетка фазы NiAs (в)

валентных электронов, приходящихся не на один атом, а на одну элементарную ячейку.

На рис. 94 приведена двухмерная схема нормальной решетки (а) и решетки вычитания (б) β -фазы NiAl. Для случая а относное содержание алюминия принято равным 50 %, для случая б для удобства построения — 60 %. Из схемы видно, что в обоих случаях число элементарных ячеек равно 12 ($4 \cdot 3$). При расчете числа атомов следует учитывать, что атом, находящийся в вершине рассматриваемого двухмерного «кристалла», принадлежит ему на $1/4$, а находящийся на стороне — на $1/2$. Валентность алюминия равна 3, никеля — нулю. В случае а имеется 12 атомов, из них 6 атомов алюминия и 6 никеля, валентных электронов 18 ($3 \cdot 6$). На каждый атом приходится 1,5 электрона ($18:12$). Такое же количество приходится на одну ячейку. В случае б в «кристалле» с двумя незаполненными узлами имеется только 10 атомов и по-прежнему среди них 6 атомов алюминия, что дает 18 валентных электронов и только 4 никеля. В этой схеме число электронов повысилось до 1,8 на один атом. Однако при расчете на одну ячейку электронная концентрация сохранилась равной 1,5.

Фазы никель-арсенидного типа образуются в результате взаимодействия одновалентных металлов, таких как медь, золото, или переходных металлов с простыми высокой валентности (от 4 до 6) или металлоидами. Если состав никель-арсенидной фазы, описываемой формулой AB, находится в пределах соответствующей однофазной области, то на диаграмме равновесия ей соответствует явно выраженный максимум. В отсутствие такого максимума плавление происходит как превращение перитектического типа (см. с. 134).

Название фаз этого типа можно объяснить сходством их атомного строения со строением промежуточной фазы NiAs. На рис. 94,в приведена схема пространственной решетки фазы NiAs при 50 % (ат.) каждого из компонентов. Решетка относится к гексагональной системе, причем атомы ме-

таллонда или простого металла образуют ГП решетку (число атомов на элементарную ячейку $2 \cdot \frac{1}{2} + 12 \cdot \frac{1}{6} + 3 = 6$), а атомы одновалентного или переходного металла занимают в этой решетке октаэдрические позиции (число атомов на элементарную ячейку равно 6).

Примером промежуточных фаз с никель-арсенидной структурой являются: FeSe, NiTe, FeSn, CoSb, PdSb, NiSe, CrTe, MnSb, FeSb и др. Они являются переходной ступенью от фаз металлического характера к химическим соединениям с явно выраженной ковалентной связью. Соответственно этому среди них есть проводники с металлической проводимостью и полупроводники.

σ -фазы образуются при соединении переходных металлов и обнаружены во многих двойных системах, например Cr—Mn, V—Mn, Mo—Mn, Cr—Fe, U—Fe, Mo—Fe, W—Fe, Cr—Co, V—Co, Mo—Co, W—Co, а также в тройных системах, включающих эти двойные. Они ферромагнитны, но только при низких температурах. Точка Кюри σ -фаз разного состава находится при температуре от минус 70 до минус 220 °С. Решетка σ -фазы имеет слоистую тетрагональную элементарную ячейку, содержащую 30 атомов. Она очень похожа на решетку β -урана.

В одних системах σ -фаз устойчива до плавления, в других она при нагреве диссоциирует и превращается в твердый раствор, например в системе железо—хром (см. рис. 269). В этой системе и многих других область σ -фазы на диаграмме равновесия широка по оси составов. По-видимому, соотношение атомных диаметров играет определенную роль в образовании σ -фаз. В большинстве случаев различие атомных диаметров не превышает 8%. Исключением являются σ -фазы в системах Fe—Mo (10%), W—Fe, W—Co (12%). При различиях более чем на 10% наблюдается тенденция к появлению σ -фазы, стабильной только при высокой температуре и распадающейся при охлаждении по эвтектоидной реакции.

Сопоставление двойных σ -фаз показывает, что один из их компонентов имеет объемноцентрированную кубическую решетку, а другой—гранецентрированную кубическую решетку хотя бы в одной из своих аллотропических разновидностей. Некоторые авторы относят σ -фазы к электронным соединениям, приписывая им концентрацию электронов $d+s$ на один атом, равную семи.

В двойных и тройных сплавах из переходных металлов встречается также ξ -фаза, решетка которой похожа на решетку σ -фазы. Такая фаза обнаружена в системах Fe—Mo, Co—Mo, Fe—W, Co—W. Она образуется в качестве одной из составляющих при эвтектоидном распаде σ -фазы.

В сложнелегированных сталях, содержащих молибден, наряду с σ -фазой образуется η -фаза, имеющая решетку типа α —Mn.

Промежуточные фазы внедрения, как и граничные растворы внедрения, образуются при взаимодействии элементов, сильно различающихся своими атомными диаметрами. Отношение малого диаметра к большому обычно лежит в пределах 0,41—0,59. Атомы меньшего размера помещаются в междоузлиях решетки между атомами большего размера. Фазы внедрения образуются при соединении переходных металлов (молибдена, вольфрама, циркония, титана, тантала, палладия, ванадия, ниобия и др.) с углеродом, азотом и бором, т. е. с металлоидами, имеющими малый атомный диаметр. Обычно эти фазы называют карбидами, нитридами, боридами. Эти соединения, имеющие высокую температуру плавления и обладающие значительной твердостью, используют на практике как жаропрочные и режущие материалы. Кроме того, они являются важными структурными составляющими легированной стали и других сплавов. Ниже приведены приблизительные температуры плавления при стехиометрическом составе фаз:

Фаза	Температура, °С	Фаза	Температура, °С	Фаза	Температура, °С
TiC	3150	ZrC	3530	HfC	3900
TiN	2940	ZrN	2980	TaC	3900
VC	2750	NbC	3500	TaN	3087
VN	2050—2300	NbN	1050—2300		

Фазы внедрения имеют металлический характер. Обычно их электропроводность высока и некоторые из них обладают сверхпроводимостью. При образовании фаз внедрения часто сохраняется пространственная решетка металла, входящего в них в качестве компонента. В тех случаях, когда решетка имеет другой вид, она все же принадлежит к типу решеток, встречающихся среди металлов (кубическая, гексагональная, тетрагональная).

Состав фаз внедрения в некоторых случаях колеблется в очень широких пределах, например для карбидов:

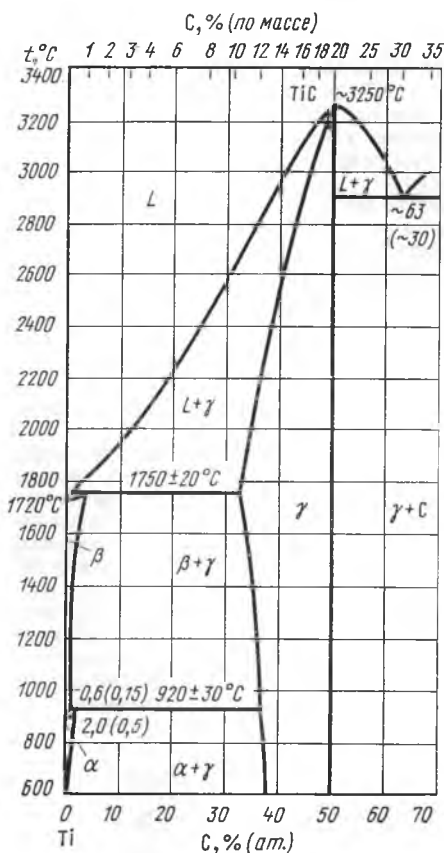
Фаза	Nb ₂ C	ThC	TiC	V ₂ C	VC
C, %	26—33	25—50	33—50	27—33	42—50

Видно, что карбид титана можно обозначить как TiC, так и Ti₂C, карбид ниобия — как Nb₂C, так и Nb₃C и т. п.

Для NbN и TiN содержание азота равно соответственно 44—47 и 30—53 %.

В большинстве случаев нижний предел концентрации неметаллического компонента сдвинут по оси составов диаграммы равновесия в сторону металлического компонента, а верхний предел соответствует формуле, приписываемой фазе внедрения, или несколько выше.

На рис. 95 приведена диаграмма равновесия титан—углерод, из которой



видно, что в данной системе имеются граничные растворы внедрения α и β на основе титана и промежуточная фаза внедрения γ .

Промежуточные фазы постоянного состава образуют металлы, занимающие различное положение в таблице Менделеева. Определенно сформулировать, какие из металлов соединяются в виде фазы постоянного состава, а какие не образуют таких фаз, в настоящее время не представляется возможным. Среди таких фаз только некоторые подчиняются правилу валентности, остальные же ему не подчиняются.

Намечается тенденция к образованию валентных соединений простых металлов с низкой валентностью (меди, свинца, кальция, магния, алюминия и др.) и элементов с относительно высокой валентностью — от 4 до 6 (селена, теллура, кремния, олова и др.). При этом чем больше различаются элементы по валентности и атомному диаметру, тем устойчивее соединения и тем выше температура его плавления. Так, в ряду Mg₂Si, Mg₂Sn и Mg₂Pb температура плавления снижается от 1085 °C к 778 и 550 °C соответственно. Как видно, родство между этими элементами тем больше, чем сильнее у одного из них выражен металлический характер, а у другого металлоидный, что следует из общих принципов химии.

Рис. 95. Диаграмма равновесия Ti — C

В табл. 5 приведены формулы соединений с решеткой NaCl и CaF₂. Среди них имеются полупроводники и фазы с металлической проводимостью.

Большая группа промежуточных фаз постоянного состава образуется элементами IIIВ и VВ подгрупп системы Менделеева (соединения A^{III}B^V). Эти фазы имеют решетку цинковой обманки ZnS подобную структуре алмаза. Связь между атомами в соединениях A^{III}B^V преимущественно ковалентная. Эти соединения обладают ярко выраженными полупроводниковыми свойствами: GaAs, GaSb, InSb, PbSe, PbTe.

Фазы Лавеса постоянного состава образуются при большом различии атомных диаметров компонентов (около 20 %) и не подчиняются законам валентности. Составы фаз Лавеса приведены в табл. 6 в виде соответствующих формул. В подавляющем большинстве случаев приведенные формулы точно описывают состав этих фаз. Соединения такого типа образуют кристаллы кубической (тип MgCu₂) и гексагональной (тип MgZn₂ и MgNi₂) симметрии. Их компоненты могут принадлежать к любой группе элементов таблицы Менделеева. Они могут быть простыми и переходными металлами, причем в разных соединениях один и тот же металл может вступать в соединение с компонентом меньшего или большего диаметра (например, BiAu₂ и KBi₂, MgCu₂ и CaMg₂, AgBe и CaAg₂). Наличие таких соединений, как KNa₂, BaMg₂, TiCr₂, CaMg₂, SrMg₂ и др., компоненты которых стоят очень близко или даже рядом в одной группе или в одном периоде, указывает на то, что заметное химическое различие компонентов, образующих фазы Лавеса, не обязательно. Большинство фаз Лавеса плавится неконгруэнтно, по перитектической реакции.

Независимо от типа образующихся соединений постоянного состава среди них встречаются полупроводники с явно выраженной ковалентной связью и соединения с металлической проводимостью.

Промежуточные фазы со структурой β-вольфрама имеют формулу A₃B и образуются из переходных элементов IV—VI групп (атом A) и переходных элементов VIII группы либо Ga, Si, Ge, Sn, As, Sb, Au, Cu (атом B). Атомы B образуют объемноцентрированную кубическую решетку. Каждый атом B окружен 12 атомами A.

Таблица 5. Структура фаз постоянного состава

Структура хлористого натрия	Структура, антиизо-морфная плавиковому шпату	Структура плавикового шпата
MgSe	MgSi	PtSn ₂
CaSe	MgGe	PtP ₂
SrSe	MgSn	PtIn ₂
BaSe	MgPb	AuAl ₂

Таблица 6. Соединения со структурой фаз Лавеса

Тип MgCu ₂	Тип MgZn ₂	Тип MgNi ₂
AgBe ₂	BaMg ₂	HfCr ₂
BiAu ₂	CaAg ₂	HfMn ₂
CaAl ₂	CaCd ₂	HfMo ₂
CeAl ₂	CaMg ₂	ReBe ₂
CeCo ₂	CrBe ₂	FeBe ₂
GeMg ₂	CuLi ₂	FeB ₂
CdFe ₂	FeBe ₂	NbB ₂
CdMn ₂	HfFe ₂	NbCo ₂
HfSo ₂	KNa ₂	NaCo ₂
HfFe ₂	MnBe ₂	TiCo ₂
HfMo ₂	MoBe ₂	WBe ₂
HfV ₂	MoFe ₂	ZrFe ₂

с избытком металла B

Фазы со структурой β -вольфрама имеют упорядоченное строение. Они интересны тем, что некоторые из них, например Nb_3Sn , V_3Ga , V_3Si , Nb_3Au , обладают сверхпроводимостью, которая сохраняется в них до относительно высоких температур (до 22 К). Из проволоки Nb_3Sn (критическая температура 18 К) изготавливают сверхпроводящие соленоиды для получения сильных магнитных полей — порядка 10^6 — 10^7 А/м.

Очень часто в одной бинарной системе компоненты образуют несколько соединений разного стехиометрического состава, например: Mg_2Ni и $MgNi_2$; Ca_2Si , $CaSi$ и $CaSi_2$; $CaAg_4$, $CaAg_3$, $CaAg_2$, $CaAg$, Ca_2Ag и др. В большинстве случаев при образовании в качестве промежуточных фаз только соединений постоянного состава в системе почти отсутствует или очень мала растворимость на основе металлов-компонентов.

Многочисленные промежуточные фазы почти постоянного состава не относятся ни к одному из перечисленных видов и в настоящее время не могут быть классифицированы.

Часто промежуточные фазы постоянного состава называют *химическим соединением* или *интерметаллидом*. Одним из признаков химического соединения является высокая теплота образования. При наличии явного максимума на диаграмме фазового равновесия она составляет более 42 кДж/моль. Высокие значения ее характерны также другим промежуточным фазам, которым также соответствует явный максимум на диаграмме равновесия. Теплота образования химических соединений, плавящихся неконгруэнтно, составляет 8—42 кДж/моль. Еще ниже она для промежуточных фаз переменного состава, если на диаграмме равновесия им не соответствует явный максимум (от 4,2 до 21 кДж/моль), и совсем мала для твердых растворов (0,63—6,3 кДж/моль).

При рассмотрении всех твердых фаз в металлических системах напрашивается вывод, что в последовательности обыкновенный (статистический) твердый раствор — упорядоченный твердый раствор — промежуточная фаза переменного состава — соединение постоянного состава при переходе от твердого раствора к соединению постоянного состава металлическая связь, которая осуществляется свободными электронами, ослабевает и усиливается ковалентная (направленная) связь, осуществляемая спаренными электронами. В большинстве металлических фаз в той или иной мере имеются связи обоих видов и в зависимости от их соотношения фазы принадлежат к той или иной разновидности. Усиление ковалентной направленной связи приводит к упорядоченному расположению атомов. В соединениях постоянного состава оно сохраняется вплоть до температуры плавления. Усиление же металлической ненаправленной связи делает атомы разных компонентов равноценными в структурном отношении, и они могут занимать любое место в решетке раствора или промежуточной фазы при любой температуре или в некоторых случаях при высоких температурах (выше точки Курнакова).

Согласно Н. С. Курнакову, фазы постоянного состава называются *дальтонами* фазы переменного состава — *бертоллидами*. Эти названия хотя и устарели, тем не менее в ряде случаев ими удобно пользоваться.

2. Типовые диаграммы равновесия и структурообразование в двухкомпонентных системах

ОСНОВЫ ГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА ТЕРМОДИНАМИКИ

Как известно, условием равновесия является минимум термодинамического потенциала. Самопроизвольно в системе могут идти только такие процессы, при которых термодинамический потенциал G уменьшается: $G = U - TS + PV$, где U — внутренняя энергия; S — энтропия; V — объем; T — абсолютная температура; P — давление.

Если система состоит из двух фаз, то при постоянных T и P ее термодинамический потенциал складывается из термодинамических потенциалов этих фаз, т. е. обладает свойством аддитивности. Свойство аддитивности термодинамического потенциала относится и к многофазным системам при любом числе компонентов.

На рис. 96 показана изотерма G для двухфазной смеси $\alpha + \beta$ при постоянной температуре. Гетерогенный сплав D , находящийся в двухфазной области, имеет потенциал G_D . Соответствующая точка лежит на прямой линии между G_α и G_β .

При полной растворимости в жидком или твердом состоянии кривая зависимости термодинамического потенциала от состава сплава $G(c)$ касается осей ординат и обращена выпуклостью к оси абсцисс (рис. 97). Докажем это. Раствор произвольного состава α_3 имеет потенциал G_{α_3} . Если бы он распался на две фазы α_1 и α_2 , то по правилу аддитивности его потенциал равнялся бы G' , но $G' > G_{\alpha_3}$. Следовательно, условием равновесия однофазных сплавов действительно является зависимость $G(c)$, описываемая кривой, обращенной своей выпуклостью на любом ее участке к оси абсцисс. Сказанное относится к форме $G(c)$ любой фазы, независимо от того, насколько широка по оси составов область ее гомогенности. Она может быть очень узкой. Это относится к твердым растворам на основе A и B , а также к промежуточным фазам. Равновесие двух растворов при постоянных температуре и давлении описывается общей касательной к кривым $G(c)$ каждой фазы (рис. 98). Из рис. 98 видно, что минимальное значение G в области составов от α_1 до β_1 получается для двухфазной смеси $\alpha_1 + \beta_1$. Слева и справа на диаграмме показаны $G(c)$ для гомогенных областей растворов α и β , в средней ее части — для смеси растворов предельных концентраций α_1 и β_1 . Минимум G описывается ломаной $G_A^\alpha - G_{\alpha_1}^\alpha - G_{\beta_1}^\beta - G_B^\beta$. Величина G_A^α обозначает термодинамический потенциал фазы α , состоящий из 100% A (чистый металл), $G_{\alpha_1}^\alpha$ — то же, для раствора предельной концентрации α_1 (фаза α) и т. п.

Растворы α и β могут быть жидкими и твердыми или один из них жидким, а другой твердым. Если оба они твердые, то рис. 98 может характеризовать равновесие аллотропических модификаций. Если α — твердый, а β — жидкий раствор (или наоборот), то рис. 98 характеризует равновесие жидкого и твердого раствора при заданных T и P .

Если сплав состоит из двух фаз, то их количественное соотношение определяется *правилом рычага*. Например, сплав со-

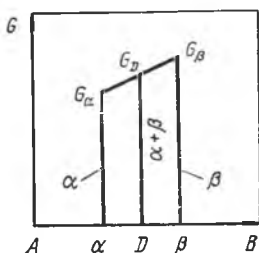


Рис. 96. Зависимость термодинамического потенциала от состава гетерогенных сплавов

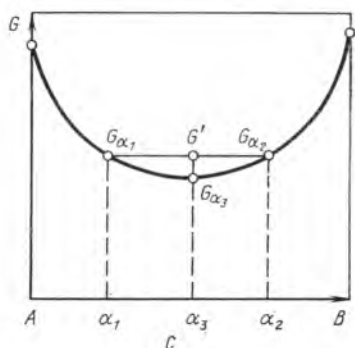


Рис. 97. Зависимость термодинамического потенциала от состава однородных сплавов

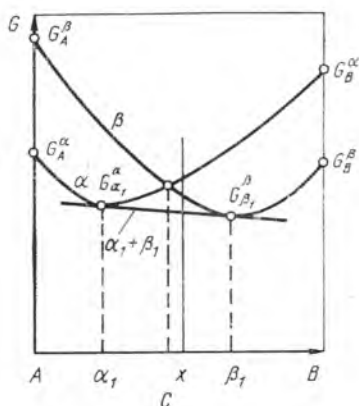


Рис. 98. Зависимость термодинамического потенциала от состава сплавов, образующих граничные растворы (α и β) и гетерогенные смеси $\beta + \alpha$

става x (см. рис. 98) состоит при заданных T и P из фазы α_1 и β_1 . Количество фазы α_1

$$Q_{\alpha_1} = (x\beta_1/\alpha_1\beta_1) Q_x, \quad (31)$$

а фазы β_1

$$Q_{\beta_1} = (x\alpha_1/\alpha_1\beta_1) Q_x, \quad (32)$$

где Q_x — общее количество сплава x .

Видно, что количество фаз α_1 и β_1 относятся друг к другу как отрезки $x\beta_1$ и $x\alpha_1$. Это следует из аддитивности массы. Если отрезок $\alpha_1\beta_1$ принять за 100 %, то относительные количества фаз будут выражены в процентах. Сказанное применимо к весовым, объемным и молярным отношениям в зависимости от того, что отложено по оси абсцисс.

Ниже рассмотрены типовые диаграммы фазового равновесия и в первую очередь — равновесия при плавлении и затвердевании, т. е. такого, в котором участвует жидкая фаза, затем — фазовых равновесий в твердом состоянии (при отсутствии жидкости).

Система линий на диаграмме фазового равновесия, характеризующая температуру начала затвердевания, называется термином «ликвидус», система линий конца затвердевания — термином «солидус».

РАВНОВЕСИЕ И
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ
ПРИ НАЛИЧИИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

*Полная растворимость в твердом
и жидком состояниях*

Полная растворимость в твердом состоянии возможна только при *изоморфных* компонентах (компонентах, имеющих одинаковую решетку).

На рис. 99 показаны кривые термодинамического потенциала G для твердых и жидких растворов при температурах T_1, T_2, T_3 и T_4 , где $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$. При высокой температуре T_1 все сплавы системы жидкие. Кривая G жидкой фазы лежит ниже кривой твердой фазы. При низких температурах (T_4 и ниже) кривая G жидкой фазы расположена выше, чем кривая твердой фазы. Это значит, что при низких температурах стабильна твердая фаза. Между температурами плавления компонентов A и B (T_1 и T_4) кривые жидкой и твердой фаз пересекаются и при проведении к ним общей касательной можно найти составы жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии при той или иной температуре.

На рис. 100 приведена диаграмма равновесия системы $Bi-Sb$. В данном случае, как и в других подобных, все сплавы затвердевают одностипно, поэтому достаточно рассмотреть один пример. Возьмем сплав 40 % Sb и 60 % Bi

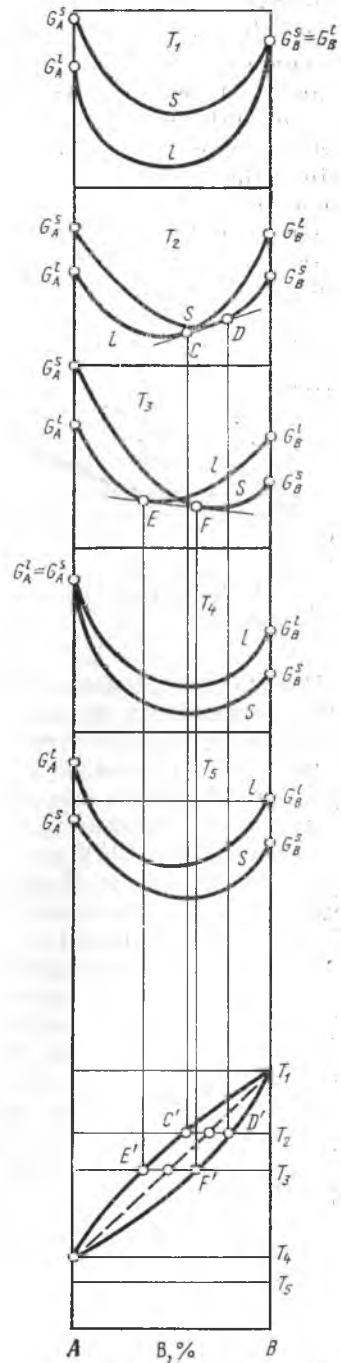


Рис. 99. Зависимость термодинамического потенциала от состава и температуры и диаграмма равновесия сплавов из компонентов, неограниченно растворимых в жидком и твердом состояниях. Штриховая линия — начало безызбирательного затвердевания (см. с. 114)

(40/60)*. Выше 490 °С он жидкий. При затвердевании (ниже 490 °С) из жидкости выпадает первое небольшое количество твердого раствора. При этом, как и для чистых металлов (рис. 23), необходимо определенное переохлаждение (до T_M), чтобы получить некоторый выигрыш свободной энергии для создания поверхности раздела между жидкой и твердой фазами. Пренебрегая этим обстоятельством, примем, что при очень медленном охлаждении сплав 40/60 начинает затвердевать точно при 490 °С и из жидкой фазы выпадает бесконечно малое количество (первый кристаллик) твердой фазы. Чтобы определить состав находящихся в равновесии фаз, внутри двухфазной

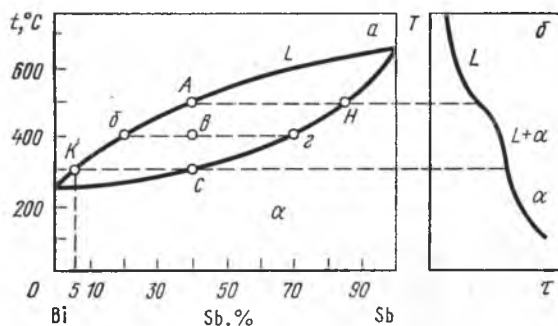


Рис. 100. Диаграмма фазового равновесия Bi — Sb (а) и кривая охлаждения сплава 40 % Sb+60 % Bi (б)

области диаграммы необходимо провести изотерму до пересечения с границами области. Эта изотерма называется конодой, ее концы соответствуют составам фаз, находящихся в равновесии. При 490 °С состав жидкой фазы обозначен на рис. 100 буквой А (40/60)*, состав твердой фазы — Н (83/17)*. При дальнейшем охлаждении состав жидкости изменяется по линии ликвидуса от А до К (от 40/60 до 5/95), а состав твердого раствора — по линии солидуса от Н до С (от 83/17 до 40/60). При 300 °С затвердевание заканчивается. Последняя капля жидкости имеет состав 5/95 (точка К).

На первый взгляд кажется парадоксальным, что обе фазы при затвердевании сплава обогащаются висмутом и соответственно обедняются сурьмой. Однако количественный анализ показывает, что это не противоречит закону сохранения массы. В табл. 7 приведен расчет для 100 кг сплава.

Из табл. 7 видно, что обе фазы обогащаются висмутом (обедняются сурьмой), но его суммарное количество в обеих фазах остается равным 60 кг (соответственно количество сурьмы 40 кг).

Если охлаждение идет очень медленно, то состав жидкой и твердой фаз в течение процесса затвердевания соответствует диаграмме равновесия. Остающаяся жидкость и уже выпавшие

* В дальнейшем в числителе указывается содержание Sb, а в знаменателе Bi.

Таблица 7. Расчет содержания Sb и Bi в фазах жидкой и α

Температура, °C	Жидкая фаза				Твердая масса			
	доля жидкости	Sb, %	Bi, %	масса Bi в жидкой фазе, кг	доля α -фазы	Sb, %	Bi, %	масса Bi в α -фазе, кг
490	1	40	60	60	0	85	15	0
450	0,77	30	70	54	0,23	74	26	6
400	0,60	20	80	48	0,40	70	30	12
300	0	5	95	0	1	40	60	60

кристаллы постоянно обмениваются атомами компонентов. Этот диффузионный процесс приводит к непрерывному изменению и выравниванию их состава. Процесс затвердевания идет посредством «разделительной диффузии» (термин А. А. Бочвара). Относительное количество твердой или жидкой фазы можно получить, применив правило рычага. Справа на рис. 100, приведена кривая охлаждения сплава 40/60 в координатах температура — время. При температурах однофазного состояния (L и α) ход кривой определяется условиями теплоотдачи. Между 490 и 300 °C в области $L+\alpha$ участок кривой обращен выпуклостью кверху из-за выделения скрытой теплоты затвердевания. По точкам пересечения участков кривой определяют критические точки (температуры начала и конца затвердевания).

В результате практически равновесного затвердевания формируется микроструктура, состоящая из зерен (кристаллитов) однородного твердого раствора, которую под микроскопом трудно, а иногда невозможно отличить от микроструктуры чистого металла, не прибегнув к дополнительным методам исследования (на микротвердость, рентгеноструктурному анализу и т. п.).

В случае полной растворимости диаграммы могут иметь минимум или максимум на кривых ликвидуса и солидуса (рис. 101). Теоретически Д. П. Коноваловым было показано, что в точке экстремума имеется общая касательная к обеим кривым, параллельная оси абсцисс. Сплавы, имеющие состав, отвечающий точке экстремума, затвердевают при постоянной температуре.

В реальных условиях охлаждения с конечной

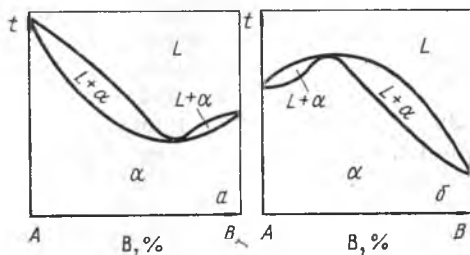


Рис. 101. Диаграмма равновесия с минимумом (а) и максимумом (б) при неограниченной растворимости в жидком и твердом состояниях

скоростью при затвердевании сплава равновесия не наблюдается. Диффузия идет медленно и состав во всем объеме жидкой и твердой фаз не выравнивается. Особенно это относится к твердой фазе. В результате затвердевания образуется химически неоднородный твердый раствор. Например, в системе Bi—Sb внутренняя часть каждого кристалла, затвердевшая в начале кристаллизации, обогащена сурьмой. Сначала выпадают кристаллы, обогащенные более тугоплавким компонентом (в данном случае сурьмой), а в их наружных слоях оказывается меньше сурьмы и больше висмута (по сравнению со сред-

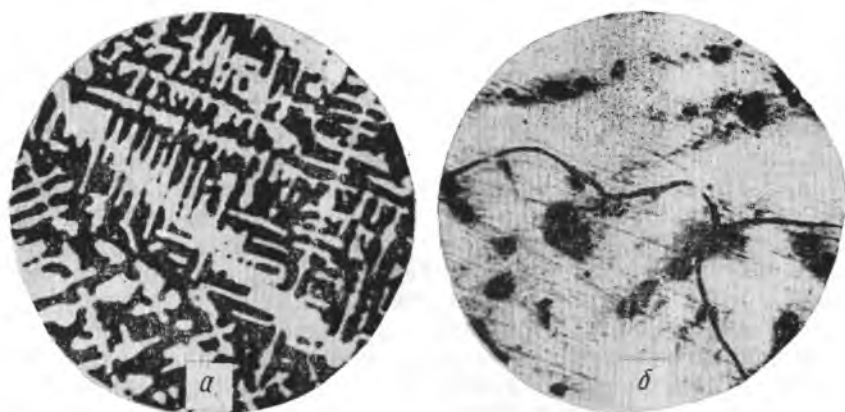


Рис. 102. Микроструктура сплава 75 % Cu + 25 % Ni. $\times 100$: а — в литом состоянии (дендритная ликвация); б — после гомогенизирующего отжига

ней концентрацией в сплаве). Такая химическая неоднородность в пределах каждого зерна (дендрита) называется *внутризеренной* или *дендритной* ликвацией. Оси дендрита, затвердевшие раньше, обогащены тугоплавким и обеднены легкоплавким компонентом по сравнению с межзосными пространствами. На рис. 102 показана структура сплава 25 % Ni + 75 % Cu. Согласно диаграмме равновесия, сплав должен иметь структуру однородного твердого раствора, однако, как видно из рис. 102, а, при кристаллизации в реальных условиях он имеет дендритную структуру с явно выраженной неоднородностью.

Рассмотрим, как образуется дендритная ликвация. Примем для упрощения, что процессы диффузии выравнивают состав жидкой фазы и что этот состав соответствует равновесию на границе раздела твердый раствор — жидкость. Практически достичь однородности жидкой фазы при затвердевании, как и твердой, невозможно, хотя степень неоднородности жидкой фазы меньше, чем твердой. Однако принятое упрощение не мешает сделать правильные выводы. Рассмотрим сплав состава x (рис. 103), в котором при T_1 начинается выделение кристаллов

состава α_1 . При охлаждении до T_2 жидкость изменяет состав от L_1 до L_2 . Вся твердая фаза при T_2 имеет состав α_2 . Но в отсутствие равновесия этот состав имеют только верхние слои кристаллов (на границе раздела жидкость — твердый раствор). Остальные части кристаллов, образовавшиеся выше T_2 , не изменяют своего состава, и средний состав всей твердой фазы соответствует точке α_2' . Состав α_2' находится между составами α_1 и α_2 . При понижении температуры до T_3 средний состав твердой фазы еще больше отклоняется от равновесного и соответствует точке α_3' , а не α_3 . В данном случае состав α_3 находится только на границе раздела с жидкой фазой. Состав α_3' лежит между α_1 и α_3 . При T_4 затвердевание в условиях равновесия должно было бы закончиться, но в отсутствие равновесия этого не произойдет, так как в сплаве останется еще некоторое количество жидкости, равное, %:

$$(\alpha_4' \alpha_4 / \alpha_4' L) 100 \approx 15,$$

где α_4' — средний состав твердого раствора α .

Затвердевание заканчивается при T_5 , когда средний состав твердой фазы α_5' совпадает со средним составом x . Состав поверхности кристаллов — α_5 . Отсюда следует, что состав твердой фазы изменяется от α_1 до α_5 , т. е. она в некоторой своей части ($\alpha_1 - \alpha_4$) обеднена, а в другой части ($\alpha_4 - \alpha_5$) обогащена компонентом B . Видно также, что образование ликвации сопровождается расширением интервала затвердевания. Пунктирную линию типа $\alpha_1' - \alpha_5'$ часто называют «*неравновесный солидус*». Описанный случай ликвации при совершенной диффузии в жидкой фазе характерен для ограниченной диффузии в твердом (неоднородном) растворе. При полном отсутствии в нем диффузии неравновесный солидус дошел бы до 100 % B (предполагается случай неограниченной растворимости в твердом состоянии) и полное затвердевание сплава произошло бы при температуре затвердевания B .

Ликвационную неоднородность твердого раствора можно устранить отжигом затвердевшего сплава при высокой температуре (см. рис. 102, б). Как видно из рис. 102, б при отжиге из дендритов образовались светлые полиэдрические зерна. Отдельные темные места на шлифе указывают на частично сохранившуюся неоднородность состава. Состав твердой фазы выравнивается диффузией, поскольку ниже температуры солидуса равновесным является однофазное состояние. Однако следует

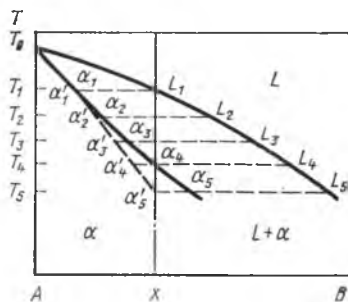


Рис. 103. Изменение состава α -фазы при кристаллизации в условиях ускоренного охлаждения (образование ликвации)

быть осторожным в выборе температуры отжига. В рассмотренном примере (см. рис. 103) быстрый нагрев до T_5 может привести к началу плавления, так как участки состава α_5 сохранились и могут расплавиться, хотя по диаграмме равновесия сплав x должен плавиться при температуре выше T_4 . Температуру отжига следует плавно повышать от T_5 до T_4 по мере прохождения диффузии.

Процесс устранения ликвационной неоднородности и соответствующий отжиг в практике термической обработки называют *гомогенизацией*. В тех случаях, когда в сплаве имеются примеси, затрудняющие диффузию, гомогенизация, даже очень продолжительная, не приводит к полному устранению дендритной ликвации.

Из рис. 99 видно, что кривые G при температурах двухфазного равновесия (T_2 и T_3) пересекаются, причем точки пересечения лежат выше прямых CD и EF , соответствующих равновесию (отчетливо такая точка видна на рис. 98). Эти точки пересечения характеризуют равенство термодинамических потенциалов жидкого и твердого растворов одного и того же состава. При очень быстром охлаждении расплава возможен переход жидкой фазы в твердую без разделительной диффузии, т. е. возможна кристаллизация без изменения состава. В нижней части рис. 99 штриховой линией показана зависимость температуры переохлаждения жидкости, необходимого для такого перехода, от состава. На эту линию перенесены точки пересечения при T_2 и T_3 . Такая кристаллизация называется *безизбирательной*¹.

Описанное явление возможно только в том случае, когда диффузия идет не слишком быстро и скорость образования зародышей твердой фазы невелика. Во многих случаях безизбирательная кристаллизация идет только частично, т. е. происходит неполное разделение компонентов.

Легко понять, что при отсутствии разделительной диффузии дендритной ликвации не будет. Таким образом, ее не будет как при очень медленном охлаждении расплава, когда диффузия идет сполна в соответствии с диаграммой фазового равновесия, так и при очень быстром охлаждении. Если степень ликвации нанести в виде кривой в функции скорости охлаждения, то зависимость получится экстремальной. Наибольшая степень ликвации наблюдается при некотором промежуточном значении скорости охлаждения.

Явление ликвации может быть использовано в технике. Так, никельмедные сплавы с ликвационной неоднородностью имеют

¹ Иногда ее называют бездиффузионной, что не отражает существа явления, так как диффузия идет и атомные перемещения в атомном масштабе могут быть значительными. Соседством атомов нарушается, сохраняется лишь неизменным состав при переходе $L \rightarrow S$.

не строго определенную точку Кюри, а температурный интервал, внутри которого намагниченность плавно уменьшается до нуля.

Это свойство используют в приборостроении. Самым важным практическим применением ликвации является получение чистых металлов и полупроводников путем направленной кристаллизации и зонной плавки.

Рассмотрим сначала направленную кристаллизацию. Представим себе жидкий сплав из двух компонентов, образующих твердый раствор, помещенный в горизонтальную трубу, которая охлаждается с левого конца, как показано на рис. 104. Стрелка на этом рисунке показывает направление, по которому перемещается фронт кристаллизации. На рис. 105 приведена диаграмма равновесия. Для простоты принято, что линии ликвидуса и солидуса прямые. Возьмем сплав с содержанием c_0 компонента B . На рис. 105 ви-

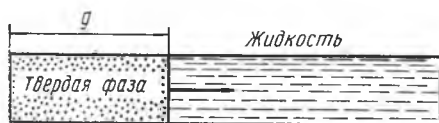


Рис. 104. Схема направленной кристаллизации (g — длина затвердевшей части)

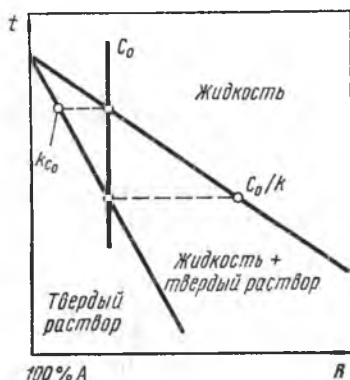


Рис. 105. Диаграмма равновесия с постоянным коэффициентом распределения

дно, что в условиях равновесия содержание B в первом выпавшем кристалле должно равняться kc_0 , а в последней капле затвердевающей жидкости — c_0/k . Если B понижает температуру плавления (как в рассматриваемом случае), то коэффициент распределения $k < 1$. Если B повышает температуру плавления (линии ликвидуса и солидуса идут вверх), то $k > 1$.

В неравновесных условиях при направленной кристаллизации содержание B в твердом растворе изменяется вдоль затвердевающего стержня соответственно теоретически выведенному уравнению

$$c = kc_0(1 - g)^{k-1}, \quad (33)$$

где g — доля длины (или объема) затвердевшего сплава.

При выводе этого уравнения принято, как и на с. 113, что диффузия в жидком сплаве совершенна (состав выравнивается соответственно диаграмме равновесия) и полностью отсутствует в его твердом состоянии.

На рис. 106 показана зависимость c от g (принято $c_0 = 1$)

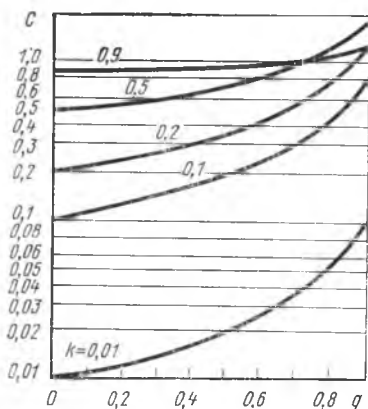


Рис. 106. Изменение состава по длине затвердевшего стержня при различных значениях k

для различных $k < 1$. Кривые пересекают горизонталь $c = 1$. Другими словами, в левой части затвердевшего стержня содержание B меньше c_0 , а в правой оно значительно больше. Особенно круто поднимаются кривые в интервале значений g от 0,9 до 1,0*.

Если отрезать часть затвердевшего стержня справа (10%), а остаток (90%) снова расплавить, то в жидкости первоначальное значение c_0 понизится. Многократно повторяя направленную кристаллизацию и отрезая правую часть затвердевшего стержня, можно получить металл

A высокой чистоты, освободив его от примеси B , которая сконцентрирована в отрезанных частях.

Для упрощения примем в уравнении (33) $k \ll 1$. Тогда $c = kc_0/l - g$. При $g = 1$ содержание c компонента B равно бесконечно большой величине. Этот неожиданный результат наталкивается на физическое ограничение. Содержание B дойдет до 100%. Поэтому уравнение (33) можно рассматривать как



Рис. 107. Схема кристаллизации при зонной плавке

уравнение ликвации и как доказательство того, что «неравно-весный солидус» на рис. 103 дойдет до 100% B .

Зонная плавка заключается в расплавлении и затвердевании узкой зоны твердого стержня, вдоль которого эта зона перемещается. Представим себе химически однородный стержень металла A с примесью металла B в твердом растворе. Такой однородный стержень может быть получен при очень быстром затвердевании расплава или путем измельчения обычного слитка в порошок и его спекания.

На рис. 107 изображен пруток¹, внутри которого находится расплавленная зона длиной l , расплавленная и уже затверде-

* На рис. 106 участки кривых в этом интервале не показаны. Их легко себе представить как продолжение нанесенных кривых. Уравнение (33) точно описывает форму кривых до $g \leq 0,9$.

¹ Пруток помещают в цилиндре из огнеупорного материала, не взаимодействующего с расплавом.

шая часть длиной x и исходная твердая часть (справа). Расплавленная зона перемещается слева направо, как показано стрелкой. Такое перемещение можно получить, двигая в этом направлении индуктор высокочастотной печи длиной l , внутри которого происходит плавление. При перемещении расплавленной зоны на величину Δx часть ее такой же длины затвердевает (слева) и на такой же длине исходного стержня происходит плавление (справа). В соответствии с диаграммой равновесия (см. рис. 105) в первый момент при $x=0$ образуется твердый раствор, содержащий kc_0 компонента B . Эта величина меньше c_0 , так как $k \ll 1$. Обоеднение твердого раствора приведет к обогащению жидкости компонентом B . Обогащение жидкости будет продолжаться в течение всего времени перемещения расплавленной зоны. Оно прекратится, когда содержание компонента B в жидкости достигнет величины c_0/k . К этому моменту между исходным твердым раствором (c_0 на кривой солидус) и жидкостью (c_0/k на кривой ликвидуса) устанавливается

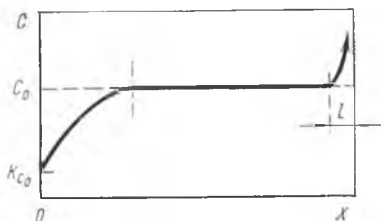


Рис. 108. Концентрация примеси C до (штриховая линия) и после одного прохода расплавленной зоны

равновесие — концентрация компонента B в твердом растворе, выходящем из жидкой зоны слева и входящем (из твердой загрузки) в нее справа, одинакова. При перемещении зоны до конца образца состав затвердевающего раствора не изменяется. Только оставшаяся на длине l жидкость затвердевает так, как описано выше, — путем направленной кристаллизации. На рис. 108 показано распределение компонента B по длине стержня после однократного прохода зоны. Слева имеется довольно широкая область, обедненная компонентом B , а справа — узкая область резкого обогащения. Кривая на рис. 108 (кроме последней области) теоретически описывается уравнением:

$$c/c_0 = 1 - (1 - k) e^{-kx/l}. \quad (34)$$

При малом k неоднородность распределения возрастает. Если многократно (10—15 раз) повторить зонную плавку в одном и том же направлении, можно почти весь компонент B переместить в правую часть стержня, а в левой его части получить очень чистый металл A . Многократным попеременным перемещением зоны справа налево и слева направо можно добиться высокой однородности твердого раствора (состава c_0) в средней части стержня.

Направленную кристаллизацию и зонную плавку можно осуществить только в таких условиях теплоотвода, при которых поддерживается плоский фронт кристаллизации. Дендриты не

должны расти, так как их ветвление, приводя к поперечной ликвации, нарушают распределение примесных атомов (см. рис. 106 и 108).

Образование эвтектики при полной растворимости в жидком состоянии

Рассмотрим систему, в которой из жидкости при затвердевании выпадают кристаллы чистых компонентов A и B , не образуящие в твердом состоянии растворов и соединений. В реальных системах такие случаи не наблюдаются: на базе твердых металлов всегда образуются твердые растворы, хотя предельная растворимость их может быть очень незначительной.

На рис. 109 показано изменение термодинамического потенциала при понижении температуры от T_1 до T_5 . Термодинамический потенциал обозначен буквой G с индексами A и B для соответствующих компонентов, а также L и S соответственно для жидкой и твердой фаз. Например, G_A^L означает термодинамический потенциал металла A в жидком состоянии. При T_1 все сплавы находятся в жидком состоянии. Кривая G (выпуклая к оси концентраций) характерна для непрерывной растворимости. Неравенства $G_B^S > G_B^L$ и $G_A^S > G_A^L$ показывают, что минимум потенциала соответствует жидкому состоянию. При T_2 может затвердевать только твердая фаза B . Равенство $G_B^S = G_B^L$ указывает на равновесие жидкой и твердой фазы B . Все остальные сплавы находятся еще в жидком состоянии. При T_3 вещество A затвердевает ($G_A^L = G_A^S$); правее сплава D наблюдается двухфазное равновесие жидкой фазы D и твердой B , о чем свидетельствует касательная $G_B^S D$. При T_4 жидкими являются сплавы от H до G . Правее и левее этой области находятся двухфазные

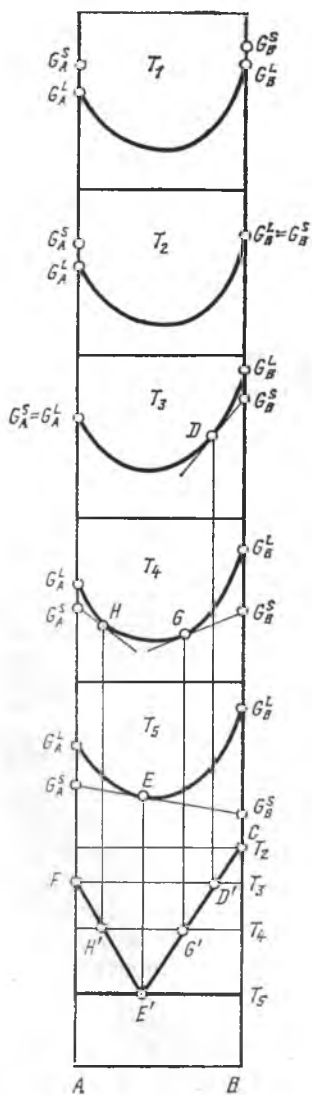


Рис. 109. Изменение термодинамического потенциала в зависимости от состава и температуры и диаграмма равновесия сплавов с эвтектическим превращением

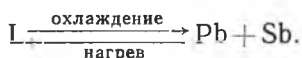
сплавы: жидкая фаза H + твердая A и жидкая фаза G + твердая B . При T_5 наступает равновесие трех фаз: жидкости E и двух твердых фаз A и B . Спроектировав точки касания (D, G, E, H) на диаграмму состав—температура, получим диаграмму равновесия (рис. 109, внизу). Точки плавления компонентов на диаграмме обозначены F и C .

Эта диаграмма характеризуется понижением температуры плавления при введении в каждый из компонентов (A или B) некоторого количества второго компонента. Кривые ликвидуса пересекаются при некоторой температуре. Точка их пересечения, соответствующая составу сплава с самой низкой температурой плавления, называется *эвтектической*.

Сделанное допущение об отсутствии твердых растворов на основе A и B некорректно и его следует рассматривать, скорее, как первоначальный подход к применению геометрической термодинамики к эвтектическим системам. Действительно, из рис. 109 видно, что отношение количеств A и B ($Q_A : Q_B$) в эвтектике описывается пропорцией $Q_A : Q_B = G_B^s E : G_A^s E$, где последние два члена — это отрезки, соответствующие правилу рычага. Если один из них очень мал (точка E смещена к A или B), то другой стремится к бесконечности, т. е. потенциал G одного из компонентов при переходе из жидкого состояния в твердое изменяется на нереально большую величину, что никак не соответствует всем имеющимся экспериментальным данным.

Выход из создавшегося противоречия только в том предположении, что на основе A и B всегда имеются, хотя бы очень разбавленные, твердые растворы (α_1 и β_1). Тогда часть рисунка 109 при T_5 имеет вид, показанный на рис. 110. Из сказанного неизбежно следует, что при эвтектическом превращении с участием промежуточной фазы, так называемого «химического соединения», эта фаза должна характеризоваться непостоянством состава, т. е. иметь по оси составов хотя бы весьма узкую область гомогенности.

Рассмотрим систему $Pb-Sb$, пренебрегая имеющейся незначительной растворимостью в твердом состоянии (рис. 111). Сплав III (эвтектический) в условиях стабильного равновесия плавится и затвердевает при постоянной температуре, которая также называется эвтектической, в соответствии с реакцией



При охлаждении жидкость L распадается на кристаллы Pb и

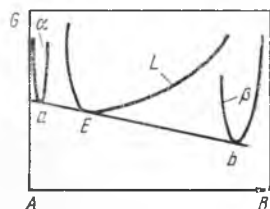


Рис. 110. Зависимость термодинамического потенциала от состава при эвтектической температуре

Sb. При нагреве кристалла свинца и сурьмы *соединяются* и образуют жидкую фазу. Таким образом, это эвтектическое превращение можно рассматривать как реакцию распада или соединения в зависимости от того, рассматриваем ли мы ее при охлаждении или при нагреве. В изобарических условиях, согласно правилу фаз Гиббса, эвтектическое превращение является безвариантным ($C=0$), т. е. превращение происходит при постоянной температуре и неизменных составах участвующих фаз.

При образовании жидкости эвтектического состава кристаллы сурьмы и свинца вступают в реакцию в пропорции

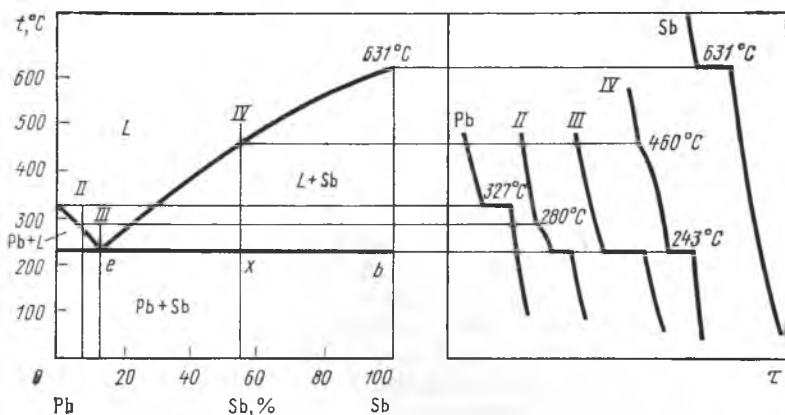


Рис. 111. Диаграмма фазового равновесия Pb—Sb и кривые охлаждения сплавов этой системы

13:87, что определяется составом этой жидкости. Избыток в сплаве свинца (сплав II состава 7/93) или сурьмы (сплав IV состава 55/45) приводит к тому, что плавление не заканчивается при эвтектической температуре (243 °C), а продолжается до более высокой температуры (280 °C для сплава II, 460 °C для сплава IV). При этом происходит *растворение* в уже образовавшейся жидкости первичных кристаллов свинца или сурьмы. Зависимость состава жидкой фазы от температуры описывается линиями ликвидуса, которые, таким образом, не только дают температуру начала затвердевания в зависимости от состава, но и характеризуют состав жидкой фазы, находящейся в равновесии с твердой в зависимости от температуры (это относится ко всем диаграммам фазового равновесия).

При охлаждении в сплавах неэвтектического состава идут те же реакции, но в обратном направлении. В доэвтектическом сплаве II сначала из жидкого раствора выпадают первичные кристаллы свинца. При этом жидкость изменяет свой состав.

приближаясь к эвтектическому. Затем жидкость эвтектического состава распадается и образуется смесь кристаллов свинца и сурьмы. В заэвтектическом сплаве IV затвердевание начинается с выделения из жидкой фазы кристаллов сурьмы. По мере увеличения числа кристаллов сурьмы состав жидкости смеща-

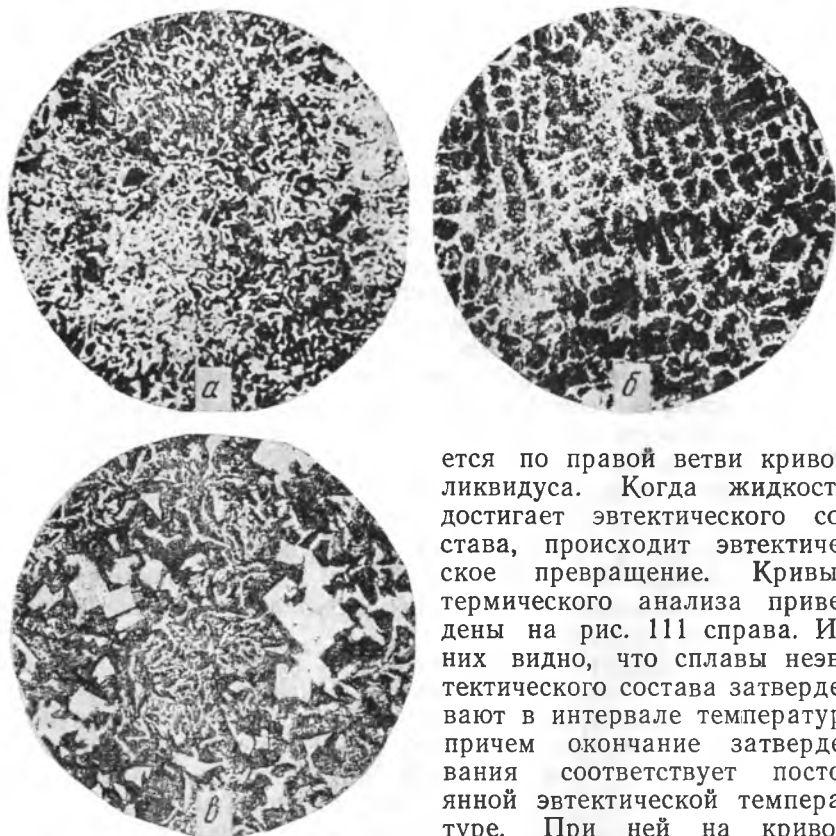


Рис. 112. Микроструктура сплавов Pb—Sb. $\times 100$: *a* — эвтектический сплав; *б* — доэвтектический сплав 7 % Sb+93 % Pb; *в* — заэвтектический сплав 55 % Sb+45 % Pb

ется по правой ветви кривой ликвидуса. Когда жидкость достигает эвтектического состава, происходит эвтектическое превращение. Кривые термического анализа приведены на рис. 111 справа. Из них видно, что сплавы неэвтектического состава затвердевают в интервале температур, причем окончание затвердевания соответствует постоянной эвтектической температуре. При ней на кривой охлаждения получается остановка. Эта остановка, как и замедление охлаждения в интервалах 280—243 и 460—243 °C, обусловлена выделе-

нием скрытой теплоты затвердевания. При эвтектическом распаде, когда из жидкости одновременно выпадают две твердые фазы, выделяется больше теплоты (на единицу вещества), чем при выпадении кристаллов сурьмы или свинца в указанных интервалах. Число степеней свободы для сплава IV до 460 °C (только жидкая фаза) $C=2$; 460—143 °C ($L+Sb$) $C=1$ и при 243 °C ($L+Sb+Pb$) $C=0$. Остановка на кривой охлаждения получается при $C=0$. Ниже 243 °C ($Sb+Pb$) $C=1$.

Продолжительность остановки при эвтектической реакции тем больше, чем ближе состав сплава к эвтектическому. Для определения количества жидкой фазы эвтектического состава используют правило рычага. На рис. 111 такое построение выполнено для сплава IV; концы коноды обозначены буквами e и b , состав сплава x . Количество жидкости состава e равно $Q_{L_e} = (bx/be)Q_x$, число кристаллов сурьмы, выделившихся до начала эвтектической реакции, $Q_{Sb} = (ex/be)Q_x$.

На рис. 112 приведена микроструктура сплавов II, III, IV, показанных на диаграмме равновесия Pb—Sb (см. рис. 111). В структуре сплава III (рис. 112, а) видна смесь кристаллов свинца и сурьмы, образовавшаяся при эвтектической реакции. Такая смесь называется *эвтектикой*. В доэвтектическом сплаве II, кроме эвтектики, видны первичные кристаллы свинца (рис. 112, б); в заэвтектическом сплаве IV наряду с эвтектикой есть первичные кристаллы сурьмы (рис. 112, в).

В рассматриваемых сплавах II и IV структурными составляющими являются эвтектика и первичные кристаллы, в сплаве III есть одна структурная составляющая — эвтектика. Эвтектика представляет собой однородную смесь двух фаз, избыточные кристаллы свинца имеют форму сферидов, избыточные кристаллы сурьмы обладают огранкой. Относительные количества структурных составляющих определяют по правилу рычага. Выше для сплава IV было подсчитано количество жидкости, превратившейся в эвтектику. Очевидно, эвтектики образуется столько, сколько было такой жидкости. Масса первичных кристаллов равна массе твердой фазы, выделившейся до начала эвтектической реакции.

Типовая диаграмма равновесия при наличии ограниченной растворимости в твердом состоянии приведена на рис. 113, а. В области концентрации $a—e—b$ затвердевание заканчивается образованием эвтектической смеси двух твердых растворов — α (состав a) и β (состав b) при эвтектической температуре T_e (линия FG). При затвердевании сплавов состава $a—e$ (или $e—b$) твердый раствор α (или β) изменяет свой состав, как в системе с полной растворимостью, по линии $T_A F$ (или $T_B G$), достигая при эвтектической температуре предельной растворимости a (или b).

Таким образом, как следует из правила фаз, в конце затвердевания первичные кристаллы твердых растворов α или β имеют такой же состав, как и кристаллы, входящие в эвтектику. В области составов $A—a$ или $B—b$ затвердевание заканчивается образованием твердого раствора α или β при температурах, обозначенных линиями солидуса $T_A F$ и $T_B G$, как в системах с полной растворимостью. Твердые растворы α и β на базе компонентов — это *граничные твердые растворы*.

Все сказанное выше о ликвации может быть перенесено и на сплавы рассматриваемой системы. В результате дендритной

ликвации при затвердевании однофазных сплавов граничные твердые растворы α и β химически неоднородны. Кроме того количество эвтектики, содержащейся в сплавах, будет повышенным по сравнению с тем, которое должно быть в соответствии с диаграммой равновесия. Это видно из рис. 113, б. В сплаве состава x средний состав первичного твердого раствора при его выделении из жидкой фазы изменяется в последовательности $\alpha_1, \alpha_2', \alpha_3', \alpha_4'$. При эвтектической температуре

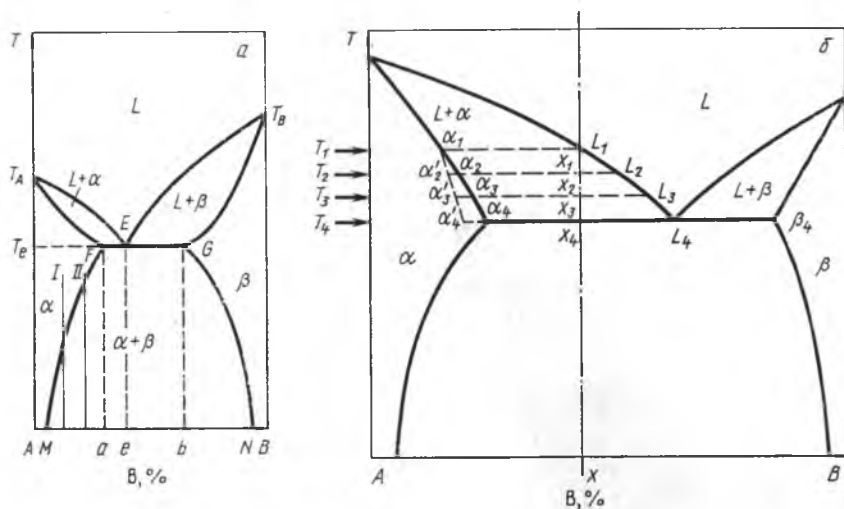


Рис. 113. Диаграмма равновесия системы с эвтектическим превращением и ограниченной растворимостью в твердом состоянии (а) и изменение состава α -раствора при ликвации в этой системе (б)

T_4 количество жидкости эвтектического состава L_4 составит, %: $(\alpha_4'x_4/\alpha_4'L_4)100$ (в нашем примере около 65 %) вместо $(\alpha_4x_4/c_4L_4)100 \approx 50\%$ в условиях равновесия. Эвтектической составляющей будет повышенное количество, так как она выпадает из жидкости L_4 . Это относится и к заэвтектическим сплавам.

В результате дендритной ликвации эвтектика может образоваться в сплавах, состав которых находится левее точки a или правее точки b (см. рис. 113, а). Отжиг при высокой температуре (гомогенизация) приведет эти сплавы в равновесное состояние. Результатом будет исчезновение эвтектики вследствие растворения фазы β в фазе α или наоборот, фазы α в фазе β в зависимости от состава сплава. Гомогенизацию следует вести осторожно при температуре ниже T_e , чтобы не произошло расплавления эвтектики раньше ее исчезновения, так как диффузия в твердых растворах идет очень медленно. Гомо-

генизация сплавов состава от *a* до *e* при температуре несколько ниже T_e приведет к уменьшению количества эвтектики, приблизив его к соответствующему диаграмме равновесия.

В системах с граничными твердыми растворами и эвтектикой, как и в системах с полной растворимостью, степень ликви-

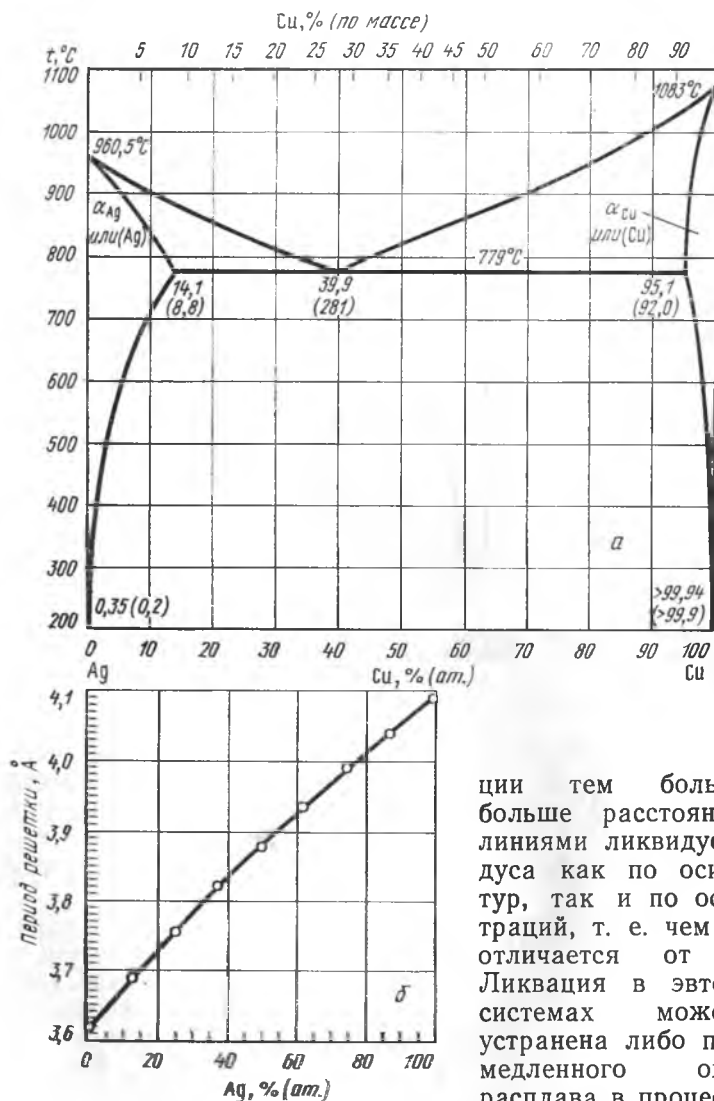


Рис. 114. Диаграмма равновесия системы Ag—Cu (*a*) и полная растворимость в твердом состоянии (*б*) при закалке из жидкого состояния (Дувез)

ции тем больше, чем больше расстояние между линиями ликвидуса и солидуса как по оси температур, так и по оси концентраций, т. е. чем больше k отличается от единицы. Ликвация в эвтектических системах может быть устранена либо путем очень медленного охлаждения расплава в процессе его затвердевания, либо ускоренным охлаждением, когда переохлаждение приводит

к безызбирательному затвердеванию. При очень быстром охлаждении (закалка из жидкого состояния) эвтектика может быть подавлена, и твердая фаза выделится при всех содержаниях компонентов, как в системе с неограниченной растворимостью. Такой случай показан на рис. 114 для эвтектической системы Ag—Cu . Рентгенографически показано, что в интервале от 100 % Ag до 100 % Cu образуется только одна фаза, период которой показан на рис. 114, б. Такой случай возможен только тогда, когда оба компонента в твердом состоянии изоморфны — в данном случае у меди и серебра ГЦК решетка.

Впервые в 1929 г. А. А. Бочвар ввел представление об эвтектической колонии. В двухкомпонентной системе колония — это структурная составляющая из двух фаз, которые растут совместно при их определенном кристаллоориентационном соответствии. Колонии под микроскопом легко различимы, каждая из них просматривается отдельно. Получающаяся эвтектика называется *нормальной*. Тогда же А. А. Бочвар ввел понятие *грубого конгломерата*, который иногда называют вырожденной эвтектикой.

Шайль (1946 г.) ввел понятие *аномальной* эвтектики и предложил классификацию эвтектики: нормальная; аномальная; вырожденная (разделенная).

В свою классификацию Шайль вложил соответствие между морфологией и механизмом образования эвтектики. Классификация Шайля, однако, не позволяет соотносить ту или иную конкретную систему с определенным типом эвтектики. В одной и той же системе могут возникнуть эвтектики различного типа в зависимости, главным образом, от условий охлаждения и от различия (сходства) пространственных решеток соприкасающихся твердых фаз. Кроме того при образовании колоний возможен различный механизм этого процесса в зависимости от скорости охлаждения и наличия инородных примесных атомов.

При образовании эвтектической колонии одна из

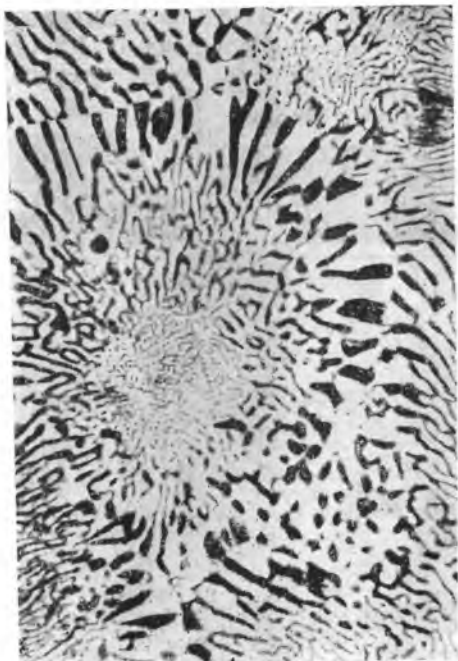


Рис. 115. Колония нормальной эвтектики в системе Pb—Sn . $\times 200$

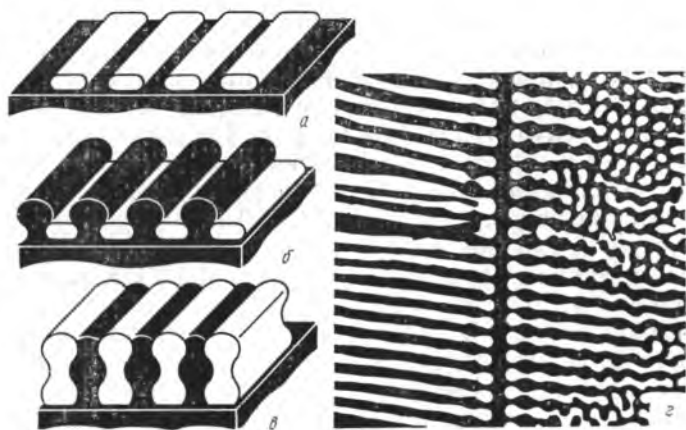


Рис. 116. Формирование основания колониального участка: *a—в* — схемы; *г* — микро- структура эвтектики $\text{Al}+\text{CuAl}_2$. $\times 1000$ (Ю. Н. Таран, В. И. Мазур)

фаз является ведущей. Она называется так потому, что появляется первой и становится зародышем колонии. В подавляющем большинстве случаев непосредственно на ней кристаллизуется вторая фаза. Далее они растут совместно в виде колонии, причем с большой скоростью. Каждая из них способствует росту другой. Допустим, что в эвтектике Pb—Sn^* (рис. 115), содер-

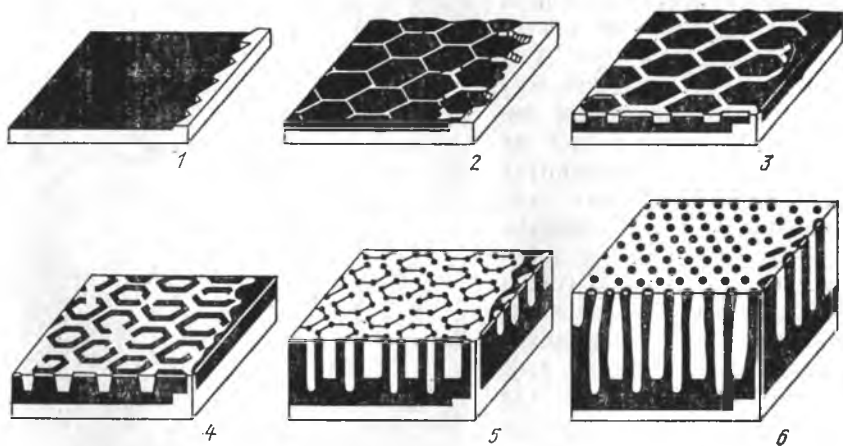


Рис. 117. Формирование сотовой эвтектики твердого раствора (*1—6*) $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$ при образовании сплошного слоя γ -фазы на базовой пластине Fe_3C (Ю. Н. Таран, В. И. Мазур)

* В действительности образуются твердые растворы на основе свинца и олова.

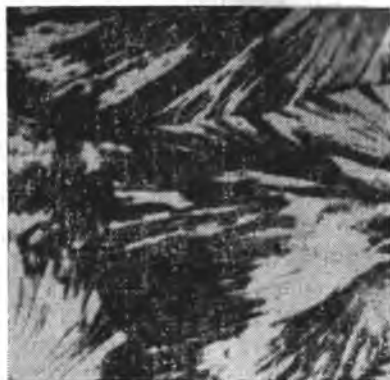
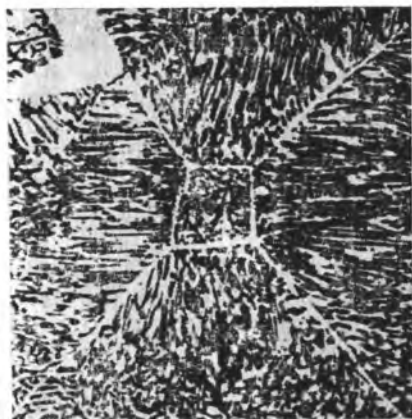


Рис. 118. Сечение эвтектических секторов пирамид (колоний) $\text{Bi} + \text{твердый раствор}$ на основе Sn (Bi — светлый, $\alpha\text{-Sn}$ темный). $\times 100$ (Ю. Н. Таран, В. И. Мазур)

Рис. 119. Сферолиты эвтектики $\text{Al} + \text{CuAl}_2$. $\times 250$ (И. С. Мирошниченко)

жацией 38 % Pb и 62 % Sn кристаллизация начинается с появления кристалла олова. Тогда жидкость вокруг него обогащается свинцом и твердый кристалл свинца откладывается на кристалле олова. Кажется бы естественным чередование указанных фаз и их боковой рост при контакте с жидкой фазой. В действительности механизм образования эвтектики сложнее. На рис. 116, *г* дана структура эвтектики α — раствор (на основе алюминия) + CuAl_2 (θ -фаза), а на рис. 116, *а*, *б*, *в* — схема последовательного образования эвтектики. Ведущей фазой является CuAl_2 (темная пластинка на рис. 116, *а*). При ее образовании жидкость обедняется медью и обогащается алюминием. На поверхности пластины θ -фазы выкристаллизовываются участки α -фазы, которые вследствие определенного ориентационного соотношения между двумя твердыми фазами можно рассматривать как ветви одного дендрита. Сквозь эти ветви прорастает θ -фаза (рис. 116, *б*), но ее слиянию препятствует рост α -фазы (рис. 116, *в*). В результате получается колония из двух кристаллов

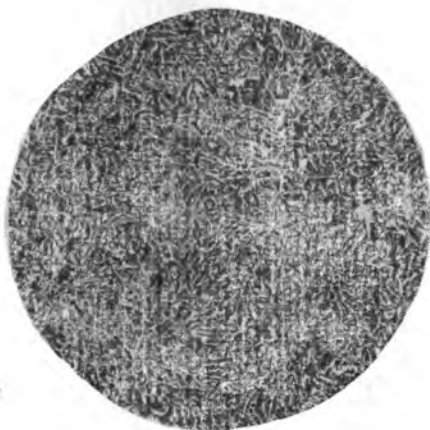


Рис. 120. Аномальная эвтектика в системе Pb-Sb . $\times 120$

(бикристалл), пронизывающих своими ветвями друг друга. По данным К. П. Бунина и его учеников, образование колонии в виде бикристалла является основной формой нормальной эвтектики. На рис. 117 показана эволюция формирования сотовой эвтектики. Черная составляющая — ведущая фаза. Обе фазы (черная и белая) — монокристаллы. Нормальная эвтектика характеризуется общим фронтом кристаллизации обеих фаз.

Если эвтектика состоит из двух твердых растворов, то ведущей фазой является, как правило, твердый раствор на базе более тугоплавкого компонента. Если же одна из фаз промежуточная или обе фазы промежуточные, то ведущей (базовой) будет фаза, более сложная в кристаллохимическом отношении. Примером может служить фаза Лавеса (CuAl_2) (см. рис. 116). Во всех случаях для ведущей фазы разница между температурой ликвидуса и температурой T_m (граница метастабильности) больше, чем для второй фазы.

В ряде случаев колонии развиваются в виде секторов (рис. 118) или при очень большой скорости охлаждения в виде сферолитов (рис. 119). Сферолиты на рис. 119 получены в тонких пленках при скорости охлаждения расплава 10^5 К/с.

Аномальные эвтектики образуются в случае отсутствия сопряженного роста фаз, при неупорядоченном расположении кристаллов этих фаз. Границ колоний нет (рис. 120). Как пра-

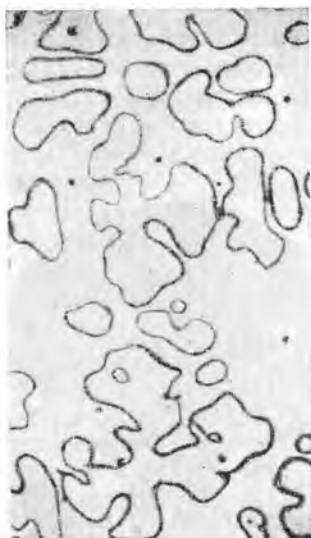


Рис. 121. Разделенная эвтектика в системе Al—Sn. $\times 200$

Рис. 122. Эвтектические стержни карбида тантала в матрице на основе кобальта. Матрица вытравлена так, что видны выступающие стержни (Бибринг, Сейбл, Рабинович)

вило, такие эвтектики появляются тогда, когда твердые фазы значительно различаются своими решетками и кристаллогеометрического соответствия при их соприкосновении не возникает. Из теории А. А. Бочвара следует, что для получения разделенной эвтектики нужно, чтобы скорость охлаждения была незначительной, т. е. ΔT должно быть мало. Так, в системе Cd—Sn такую эвтектику удалось получить только при скорости охлаждения расплава 0,5 К/сутки. На рис. 121 приведена разделенная эвтектика (система Al—Sn) из двух твердых растворов на базе алюминия и олова.

При сохранении плоского фронта кристаллизации, например при направленной кристаллизации, могут получаться стержень-

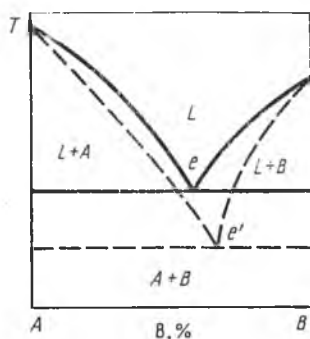


Рис. 123. Схема диаграммы, иллюстрирующая различную переохлаждаемость $L+A$ и $L+B$ (штриховые линии)

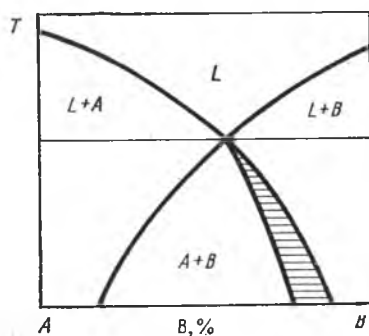


Рис. 124. Смещение области образования квазиэвтектических структур (заштрихована)

ковые и пластинчатые эвтектики. На рис. 122 приведен пример стерженьковой эвтектики. Расстояние λ между стержнями и пластинами зависит от переохлаждения, которое влияет также на скорость роста эвтектики R . Для пластин $\lambda^2 R = A$. Для стержней $\lg \lambda = B / \lg R$. A и B постоянные, зависящие от природы фаз.

Часто при затвердевании сплавов неэвтектического состава образуется ясно выраженная 100 %-ная эвтектическая структура без признаков первичной фазы. Такая структура называется *квазиэвтектической*. Она получается при переохлаждении жидкой фазы. Существенно то, что жидкий раствор при заданных условиях охлаждения переохлаждается различно, в зависимости от того, находится он в метастабильном равновесии с фазой A или с фазой B . На рис. 123 показано, что при определенной скорости охлаждения переохлаждаемость жидкой фазы по отношению к фазе B значительно больше, чем по отношению к фазе A . При образовании эвтектики фаза B является ведущей. Эвтектическая точка при этом смещается от e к e' и сплав эвтектического состава в этих условиях затверде-

вают как доэвтектический. В нем сначала выделяется A , а затем — эвтектика. При повышении скорости охлаждения (переохлаждения) область квазиэвтектических структур смещается в сторону от эвтектической точки, как показано на рис. 124 (заштрихованная область). При таком смещении квазиэвтектические структуры при любом ΔT будут образовываться только в сплавах, состав которых отличается от эвтектического. Сплав эвтектического состава не будет иметь только эвтектическую структуру.

Такое же явление можно наблюдать при введении в расплав модификатора (поверхностно активного вещества), который по своей физической природе абсорбируется на поверхности кристаллов B (рассматриваемый случай) и тем самым препятствует их росту.

Перитектическое превращение при наличии ограниченной растворимости в твердом состоянии

Типовая диаграмма фазового равновесия приведена на рис. 125. На этом же рисунке приведена зависимость G от состава при различных температурах. Видно, что при T_p в равновесии находятся три фазы; T_p — перитектическая температура. При T_3 затвердевание закончилось в левой части диаграммы с образованием фаз α , $\alpha+\beta$ и β . В правой части, со стороны B , при T_3 имеется еще жидкая фаза ($L+\beta$ и L). При охлаждении сплава состава c_0 в равновесных условиях при температуре T_0 начинается выделение из жидкости кристаллов твердого раствора α . По мере дальнейшего охлаждения составы твердого раствора и жидкой фазы изменяются, пока не достигают при температуре T_p значений, указанных на рис. 125 точками G и P . При этой температуре происходит перитектическое превращение.

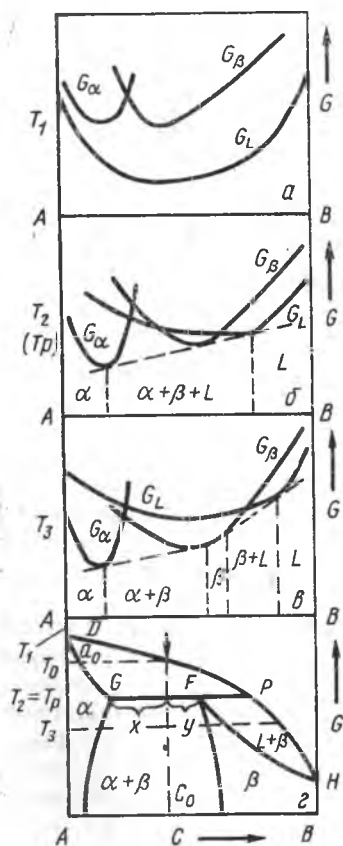
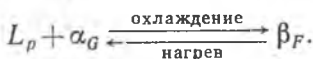


Рис. 125. Изменение энергии G твердых растворов α , β и жидкой фазы L при температурах T_1 (α — расплав), T_2 (β — перитектическое превращение), T_3 (σ) и диаграмма равновесия (z)



Поскольку мы имеем дело с двухкомпонентной системой, то при этом превращении в изобарических условиях, согласно правилу Гиббса, $C=0$, т. е. оно идет при постоянной температуре и неизменных составах взаимодействующих фаз. Последнее отражено в записи реакции. Это превращение в некотором смысле противоположно эвтектическому. Оно представляет собой реакцию соединения при охлаждении и реакцию распада при нагреве, в то время как эвтектическое превращение — реакция распада при охлаждении и реакция соединения при нагреве.

На рис. 126 приведена диаграмма равновесия Pt—Ag с перитектическим превращением. Рассмотрим равновесное затвердевание сплавов этой системы.

Сплав состава 46 % Ag и 54 % Pt (46/54) начинает затвердевать при 1500 °С и при этом выделяется α -фаза (твердый раствор на основе платины). Выпадение α -фазы из жидкости заканчивается при 1185 °С. По мере охлаждения сплава с 1500 до 1185 °С кристаллов α -фазы становится все больше, а их состав изменяется от 8 % Ag, 92 % Pt до 12 % Ag, 88 % Pt (от 8/92 до 12/88), обогащаясь серебром. Жидкость при этом изменяет свой состав от 46/54 до 69/31, также обогащаясь серебром. При 1185 °С (перитектическая температура) происходит реакция соединения жидкой фазы 69/31 и α -фазы 12/88. Соединяются они в количественном отношении $(46-12) : (69-46) \approx 1,5$, т. е. жидкости вступает в реакцию с α -фазой приблизительно в 1,5 раза больше, чем α -фазы.

Если состав сплава лежит левее состава 46/54, например 25/75 на рис. 126, то затвердевание начинается при 1600 °С выпадением α -фазы (первоначальный состав 5/95), которое будет продолжаться до 1185 °С. Состав α -фазы изменяется по линии солидуса и при 1185 °С принимает значение 12/88. Состав жидкой фазы изменяется по линии ликвидуса от 25/75 до 69/31. Таким образом, при 1185 °С жидкая фаза и α -фаза имеют такой же состав, как и в сплаве 46/54. Они вступают, как и в первом сплаве, во взаимодействие, образуя β -фазу состава 46/54. При этом на ее образование жидкой фазы расходуется также в 1,5 раза больше, чем α -фазы. Однако непосредственно над перитектической температурой твердой фазы приблизительно в 3,4 раза больше, чем жидкой [по правилу рычага $(69-25) : (25-12) = 3,4$]. Количество α -фазы равно 77 %, а жидкости — 23 %. Поэтому α -фаза участвует в реакции неполностью и в рассматриваемом сплаве остается некоторое ее избыточное

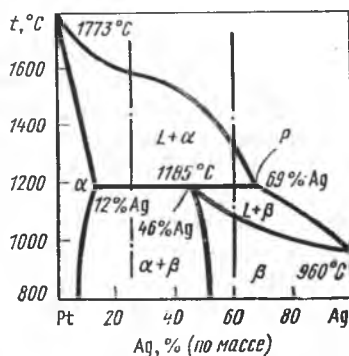


Рис. 126. Диаграмма равновесия Pt—Ag

количество, а жидкость расходуется полностью. Чуть ниже перитектической температуры этот сплав состоит приблизительно из 62 % α -фазы и 38 % β -фазы (соответственно отрезки $46 - 25 = 21$ и $25 - 12 = 13$, на которые делится перитектическая горизонталь между α и β при 1185°C). Количество α -фазы заметно уменьшилось.

В сплаве 60 % Ag и 40 % Pt, состав которого находится правее состава 46/54, затвердевание начинается при 1350°C . Применяя правило рычага, можно убедиться, что при 1185°C перед перитектической реакцией сплав 60/40 состоит приблизительно из 84 % жидкой фазы и 16 % α -фазы, а чуть ниже перитектической температуры — из 60 % жидкости и 40 % β -фазы. Во всех сплавах, находящихся правее точки 46/54, затвердевание не заканчивается при перитектической температуре. В частности, затвердевание сплава 60/40 заканчивается при 1080°C . Из оставшейся жидкости выделяется β -фаза, как в системе с полной растворимостью, и затвердевший сплав состоит из одной β -фазы.

Сплавы, в составе которых серебра содержится менее 12 или более 69 %, затвердевают как однофазные в твердом состоянии (твердые растворы).

Отклонение от равновесия при реальном затвердевании сплавов перитектической системы очень велико: оно значительно выше, чем в сплавах системы с полной растворимостью. Это обусловлено тем, что при затвердевании β -фаза образуется на поверхности кристаллов ранее образовавшейся фазы α , экранируя их от жидкой фазы, с которой они должны взаимодействовать, чтобы образование β -фазы продолжалось. Например, в сплаве 60/40 сначала образуется α -фаза, причем она неоднородна и при перитектической температуре 1185°C , средний состав ее обеднен серебром против равновесного в соответствии с изложенным о ликвации в твердых растворах. Поэтому к началу перитектической реакции количество жидкости состава 69/31 больше, чем следует из диаграммы равновесия. При взаимодействии жидкости с неоднородной α -фазой вокруг нее быстро образуется тонкий слой β -фазы состава 46/54, но дальнейшее его утолщение весьма затруднено, так как для его образования посредством соединения жидкости с α -фазой необходимо, чтобы сквозь него диффундировали атомы серебра из жидкости и атомы платины из α -фазы. Диффузия же в твердом веществе идет очень медленно. При непрерывном охлаждении жидкая фаза состава 69/31 затвердевает непосредственно с образованием кристаллов β -фазы этого же состава (в среднем, так как в них также протекает внутрикристаллическая ликвация). Таким образом, сплав 60/40, который в условиях равновесия должен затвердевать при 1080°C как однофазный в виде кристаллов β , реально состоит из ликвидовавшейся α -фазы и участков β -фазы перитектического состава, на которые насла-

иваются участки ликвировавшей β -фазы среднего состава 69/31, образовавшиеся при температуре ниже перитектической. Затвердевание будет лежать ниже 1080°C и при полном отсутствии диффузии может закончиться при 960°C . Другими словами, верхний слой β -раствора доходит до 100 % Ag.

Микроструктура сплава системы Pt—Ag, затвердевшего в реальных условиях дендритной ликвации, приведена на рис. 127. Белые поля — это α -фаза, а темные участки — β -фаза, у которой наружные зоны имеют перитектический состав, а центральные зоны (самые темные) представляют собой неоднородный твердый раствор β , образовавшийся в интервале температур ниже перитектической температуры.

Сравнение рис. 113 и 125 показывает, что диаграммы эвтектической системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии одинаковы при низких температурах, при которых имеется область $\alpha+\beta$. В верхней своей части (система линий ликвидуса и солидуса) они различны. Как правило, если температуры плавления компонентов не очень сильно различаются, то получается эвтектическая диаграмма, если же эти температуры различаются значительно, то получается перитектическая диаграмма.

Наличие химического соединения или другой промежуточной фазы при незначительной граничной растворимости

На рис. 128 приведена диаграмма равновесия Mg—Ca, относящаяся к рассматриваемому типу. В этой системе образуется стойкое соединение Mg_4Ca_3 . Стойким называется соединение, плавящееся *конгруэнтно*, т. е. без изменения состава. На линии ликвидуса имеется максимум. На базе компонентов всегда имеется хотя и очень незначительная, растворимость в твердом состоянии. Однако при большом химическом сродстве компонентов, когда образуются соединения практически постоянного состава, как в данном случае, раство-

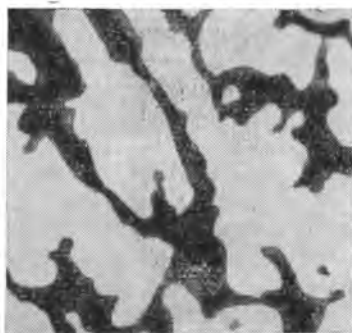


Рис. 127. Микроструктура сплава 60 % Ag+40 % Pt после завершения кристаллизации (по диаграмме равновесия сплав должен быть однофазным). $\times 1000$

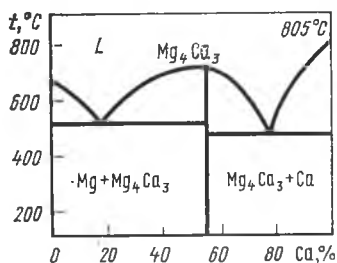


Рис. 128. Диаграмма равновесия Mg—Ca

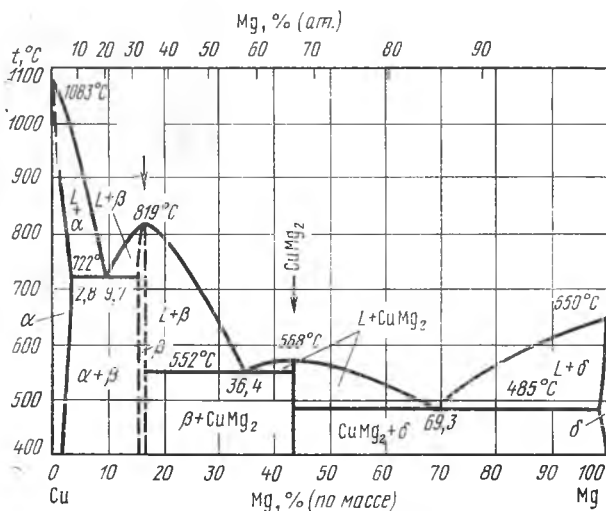


Рис. 129. Диаграмма равновесия Cu—Mg

римость на базе компонентов в твердом состоянии очень мала и во многих случаях ею можно пренебречь.

Для металлографического анализа диаграмму Mg—Ca можно разделить на две части: Mg—Mg₄Ca₃ и Mg₄Ca₃—Ca и каждую из них рассматривать как самостоятельную эвтектическую систему.

Систему Cu—Mg (рис. 129), в которой образуются два соединения, можно рассматривать как состоящую из трех частей: Cu—Cu₂Mg (β), Cu₂Mg—CuMg₂ и CuMg₂—Mg.

На рис. 130 приведена диаграмма равновесия Na—K, в которой образуется нестойкое соединение Na₂K. Нестойким называется соединение, плавящееся *неконгруэнтно*, т. е. с изменением состава. Левая часть диаграммы по типу равновесия

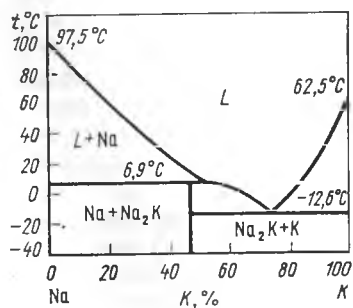
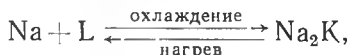


Рис. 130. Диаграмма равновесия Na—K

может быть отнесена к перитектическому. В результате нагрева при 6,9 °C соединение Na₂K распадается на две фазы: твердый Na и жидкость состава 54 % K и 46 % Na. При охлаждении в результате соединения этих фаз образуется Na₂K:



где L — жидкость перитектического состава (54/46). В правой части диаграммы в интервале от 100 до

46 % К показана эвтектика, однако наличие нестойкого соединения не обязательно должно сочетаться с эвтектикой. Возможны и другие сочетания.

В сплавах левой части диаграммы при охлаждении выпадает твердый натрий, который при 6,9 °С (перитектическая температура) соединяется с жидкостью состава 54/46, образуя Na_2K . Если состав сплава лежит левее состава Na_2K , то после реакции соединения в избытке остается твердый натрий и при 6,9 °С затвердевание заканчивается. Если же состав сплава лежит правее Na_2K (до 54/46), то после перитектического превращения (реакция соединения) остается жидкость, не израсходованная на образование Na_2K . При 6,9 °С затвердевание не заканчивается и продолжается уже по эвтектической системе: из жидкости выпадает Na_2K и затем эвтектика ($\text{Na}_2\text{K} + \text{K}$).

Микроструктура сплавов с химическими соединениями очень характерна, так как кристаллы химических соединений своеобразны по своей форме. На рис. 131 показана микроструктура с избыточными кристаллами соединения Cu_2Sb .

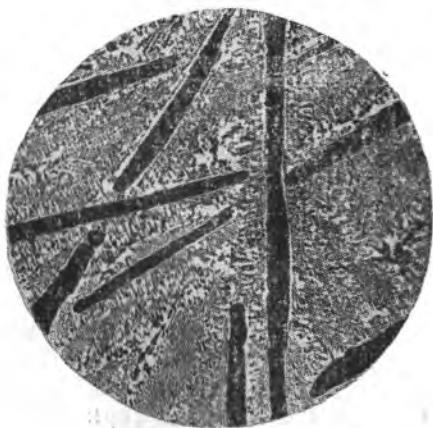


Рис. 131. Узкие пластины химического соединения Cu_2Sb на фоне эвтектики в сплаве 70 % Sb+30 % Cu. $\times 100$

Ограниченная сплавляемость в жидком виде

До сих пор мы рассматривали различные типы фазовых равновесий, при которых компоненты жидкой фазы обладали неограниченной растворимостью. В ряде систем наблюдается расхождение жидкости, т. е. в равновесии при определенных температурах находятся две жидкие фазы различного состава, разделенные поверхностью раздела.

На рис. 132 приведена диаграмма равновесия системы $\text{Cu}-\text{Pb}$, в которой при температуре выше 954 °С в определенной области составов в равновесии находятся жидкие фазы L_1 и L_2 (с содержанием соответственно 36 и 92,5 % Pb при 954 °С). При этой температуре жидкость L_1 распадается на $L_2 + \text{Cu}$. Такое равновесие называется *монотектическим*. Распад похож на эвтектический. Разница заключается лишь в том, что продуктом распада является жидкая фаза L_2 вместо твердой. Левее монотектической точки при охлаждении из L_1 сначала выпадает твердая медь, жидкость обогащается свинцом

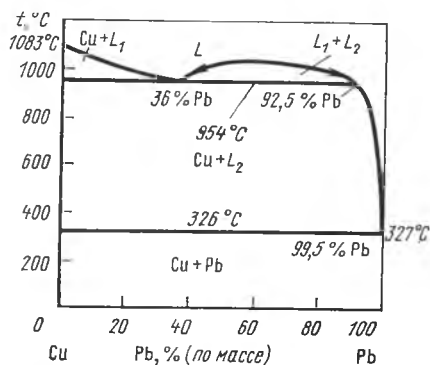


Рис. 132. Диаграмма равновесия Cu—Pb

обогащается свинцом (до 99,5 %). При 326 °С затвердевает почти один свинец.

На рис. 133 приведена микроструктура монотектического сплава (36/64). Медь имеет вид светлых участков, а свинец — темных, сохранивших форму жидких капель, затвердевших в последнюю очередь (при 326 °С).

Если представить себе монотектическую точку сдвинутой влево до оси ординат, правую точку L_2 на монотектической горизонтали сдвинутой до оси ординат вправо и область L_1+L_2 поднятой до очень высоких температур, то можно получить диаграмму полной несмешиваемости в жидком и твердом состояниях.

Случай, близкий к описанному, представляет собой диаграмма системы Al—Na (рис. 134). На соответствующей диаграмме равновесия остались только две горизонтальные линии на уровне температур затвердевания компонентов. В данном случае поочередно затвердевают при 657 °С слой жидкого алюминия, а при 97,5 °С слой жидкого натрия.

Подобно тому, как монотектическое превращение является аналогом эвтектического, *синтектическое* превращение является аналогом перитектического. При охлаждении в результате синтектического превращения $L_1+L_2 \rightarrow \beta$, где β — твердая фаза (химическое соединение или промежуточная фаза). При нагреве β -фаза распадается с образованием двух жидких фаз L_1 и L_2 . На рис. 135 приведена диа-

и принимает состав 36/64, при котором она претерпевает монотектическую реакцию. В сплавах замонотектических (36—92,5 % Pb) сначала происходит расслоение жидкости, причем одна из жидких фаз (L_1) обогащается медью, а другая (L_2) — свинцом (показано стрелками). При 954 °С и в этом случае L_1 (36 % Pb) распадается на L_2 и твердую медь. Ниже 954 °С во всех сплавах данной системы из жидкости L_2 выпадают кристаллы меди и она

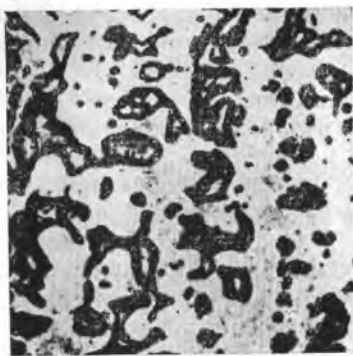


Рис. 133. Микроструктура сплава 36 % Pb+64 % Cu. $\times 100$

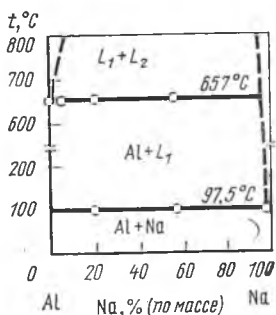


Рис. 134. Диаграмма равновесия Al—Na

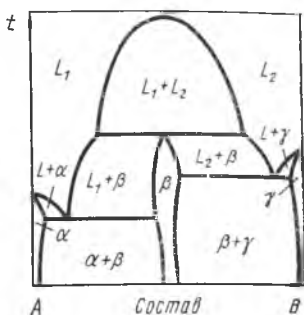


Рис. 135. Диаграмма равновесия системы с синтетическим превращением (схема)

грамма с синтетическим превращением. В реальных металлических сплавах синтетическая реакция встречается редко.

Предельные случаи безвариантных равновесий

Для рассмотрения этого вопроса нет необходимости разбирать все случаи безвариантного равновесия в двойных системах. Достаточно разобрать эвтектическую и перитектическую реакцию, так как монотектическая реакция является аналогом эвтектической, а синтетическая — аналогом перитектической. Из дальнейшего будет видно, что безвариантные превращения в твердом состоянии также могут быть описаны аналогичными реакциями: *эвтектоидной* и *перитектоидной*, если вместо жидкого раствора в реакции участвует твердый раствор.

Из рис. 136, а видно, каким образом при смещении точки *a* вправо и совмещении ее с точкой *e* можно получить «эвтектику», состоящую из 100% твердого раствора состава α_1 . В данном случае предельный твердый раствор α_1 плавится при постоянной «эвтектической» температуре.

То же можно сказать о вырождении перитектики. Совмещение точек *p* и *a* на рис. 136, б приводит к тому, что при

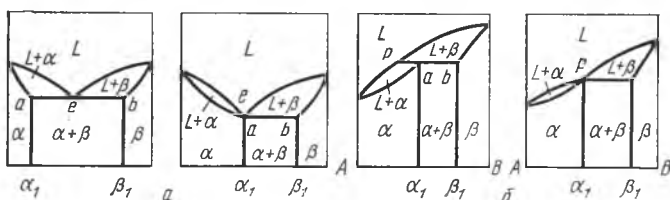


Рис. 136. Предельные случаи эвтектического (а) и перитектического (б) превращений

постоянной «перитектической» температуре плавится (или затвердевает) твердый раствор предельного состава α_1 . Формальное описание таково: α_1 -фаза образуется при охлаждении из 100 % жидкости состава p и 0 % β_1 -фазы. Сравнение правых частей рис. 136, *a* и *b* показывает, что они одинаковы. В данном случае различие между «вырожденной эвтектикой» и «вырожденной перитектикой» чисто условно. Оно скорее характеризует левую (сигарообразную) часть диаграммы. Если она опускается слева направо, то линию *ab* можно считать эвтектической, а если поднимается,— перитектической.

СТРУКТУРА СЛИТКА

Диаграмма равновесия в той части, которая описывает процесс кристаллизации (плавления), позволила нам рассмотреть вопросы дендритной ликвации (с. 113) и образования столбчатой структуры (с. 37). Однако для полного описания структуры слитка необходимо рассмотреть еще две существенные особенности его *макроструктуры*. Одна из них — *зональная ликвация*

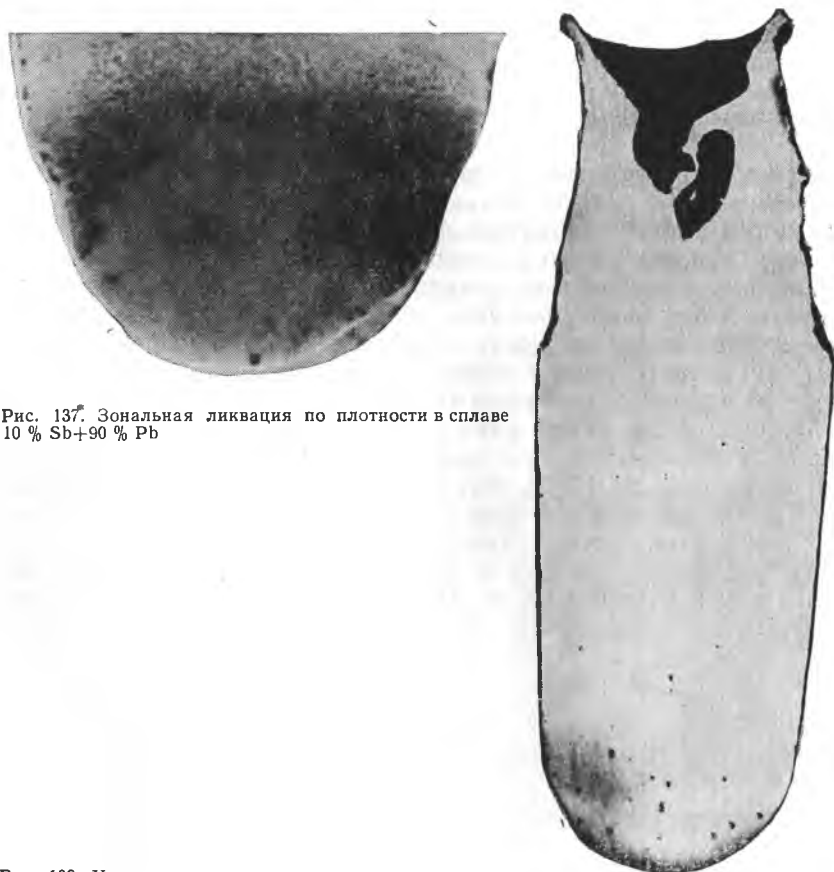


Рис. 137. Зональная ликвация по плотности в сплаве 10 % Sb+90 % Pb

Рис. 138. Усадочная раковина

ция, другая — неизбежно сопутствующие затвердеванию несплошности (пустоты) слитка.

Зональная ликвация, как и дендритная, определяется незавершенной разделительной диффузией. При этом компоненты неоднородно распределены по всему объему слитка. Она получается наряду с дендритной ликвацией. Другими словами, средний состав дендритов в наружной и внутренней зонах слитка различен.

Примем, что коэффициент распределения $k < 1$ (наиболее частый случай). Допустим, что сплав состоит из основного металла A и примеси B , которая понижает температуру ликвидуса. При соприкосновении жидкого сплава со стенкой изложницы в наружных слоях слитка закристаллизуется слой с пониженным содержанием B . Этот компонент будет оттесняться к средней части слитка. Последовательное оттеснение приведет к тому что центральная часть слитка будет обогащена компонентом B , а наружная часть — обеднена. Содержание B будет плавно повышаться от поверхности к середине слитка. Такова нормальная ликвация. Бывают случаи и обратной ликвации, когда такое распределение нарушается и в центральной части слитка содержание B меньше, чем в средних слоях и даже на его поверхности. Это обусловлено тем, что обогащенная компонентом B жидкость просачивается по границам дендритов к периферической зоне слитка. Такое просачивание является следствием термического сжатия затвердевшей части слитка и собственного давления жидкой фазы, которая затвердевает в последнюю очередь в головной части слитка. Нормальная и обратная ликвации представляют собой две разновидности ликвации, которые обусловлены избирательным затвердеванием.

Существует еще один вид зональной ликвации — это ликвация, обусловленная различием плотностей фаз. В качестве примера на рис. 137 показана ликвация в слитке эвтектического сплава $Pb-Sb$ (диаграмму см. на рис. 111). В процессе медленного затвердевания в тигле кристаллы более легкой сурьмы всплывают в верхнюю часть отливки, а нижняя часть слитка обогащается свинцом (плотность свинца в 1,72 раза больше плотности сурьмы). В результате в нижней части слитка обнаруживается структура доэвтектического сплава, сильно обогащенного свинцом, тогда как в верхней (более светлой) он имеет строение заэвтектического сплава, по составу близкого к чистой сурьме. Возможно совместное действие избирательного затвердевания и различия плотностей. Заметим, что в качестве компонента B может выступать легирующий или примесный компонент. Их может быть несколько.

Еще одна из особенностей слитка — несплошность, которая может присутствовать в виде усадочной раковины, а также пузырей и рассеянной пористости. Пузыри образуются в результате скопления газов, растворенных в жидком металле. Усадочная раковина может быть сплошной и перегороденной, как на рис. 138. Верхнюю часть изложницы утепляют, чтобы усадочная раковина сосредотачивалась в головной части слитка, которая идет в обреш и затем в переплавку. В настоящее время широко применяют непрерывную разливку, при которой слиток наращивается постепенно, на

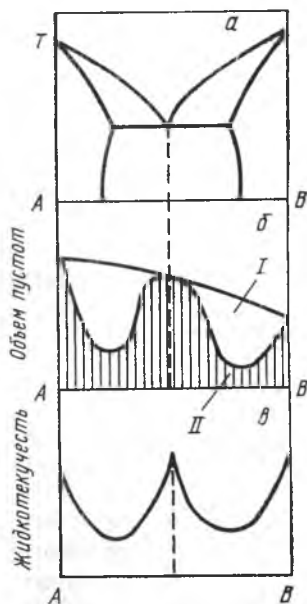


Рис. 139. Диаграмма равновесия (а) и зависимость от состава внутренних пустот (б) и жидкотекучести (в): I — объем рассеянных пор; II — объем крупных раковин

один такой слиток приходится одна усадочная раковина¹. Благодаря этому снижается количество переплавляемой обрезки, выход годного стального проката увеличивается на 6—12 %.

В каждом слитке определенного состава сумма объемов усадочной раковины и рассеянной пористости — величина постоянная, равна в первом приближении разности объемов жидкого и твердого металла в температурном интервале кристаллизации. Распределение объемов между сосредоточенной усадочной раковинной и рассеянной пористостью зависит от жидкотекучести расплава. Чем она выше, тем больше объем усадочной раковины. Чем ниже жидкотекучесть, тем больше объем рассеянной пористости. На рис. 139 приведена диаграмма равновесия с областями твердых растворов и эвтектикой. Наибольшую жидкотекучесть имеют металлы-компоненты и эвтектический сплав, т. е. расплавы, затвердевающие при постоянной температуре. Они дают и наибольшую усадочную раковину. Максимальная рассеянная пористость при минимальной жидкотекучести наблюдается в сплавах с наибольшим температурным интервалом затвердевания. Пузыри относятся к рассеянной пористости, если они сравнительно невелики. Крупные пузыри следует суммировать с усадочной раковинной, рассматривая их как несосредоточенную усадку.

РАВНОВЕСИЕ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СПЛАВОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Изменение растворимости с изменением температуры и распад пересыщенных твердых растворов

Только в отдельных случаях можно указать на некоторые закономерности относительно предела растворимости и формы кривой, ограничивающей растворимость в твердом состоянии.

Растворимость может и уменьшаться и увеличиваться с повышением температуры. Экспериментальное исследование твердых растворов затруднительно из-за малой скорости диффузии, поэтому к числовым значениям растворимости, особенно при низких температурах, следует относиться критически. Из термодинамики следует, что границы двухфазных областей независимо от типа диаграммы фазового равновесия должны пересекаться таким образом, чтобы их продолжение проходило в двухфазной, а не в однофазной области. Из рис. 140, а и б видно, что это правило соблюдается и при уменьшении, и при увеличении растворимости в твердом состоянии с повышением температуры. На рис. 140, в изображена неправильно построенная диаграмма равновесия.

В тех случаях, когда из твердого раствора выпадает фаза, состав которой не зависит от температуры, кривая ограниченной растворимости подчиняется уравнению Шредера—Вант-Гоффа: $d \ln x / dT = Q / RT^2$ или после интегрирования $\ln x = -Q / RT + C$, где x — атомное содержание растворенного элемента; Q — теплота растворения на 1 моль; C — константа интегрирования. Это уравнение выведено в приближении, что Q

¹ Большой слиток разрезают на заготовки.

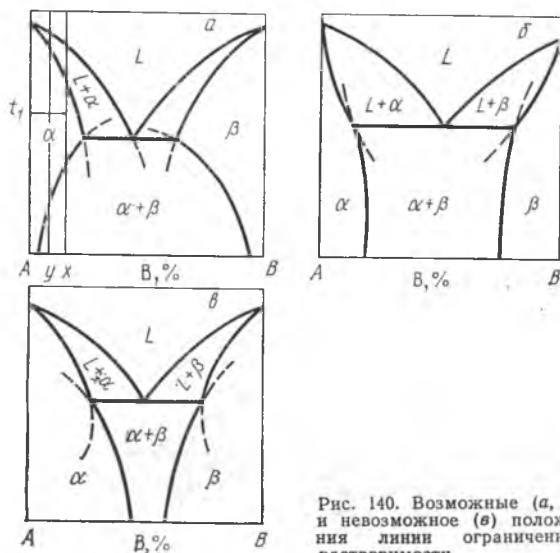


Рис. 140. Возможные (а, б) и невозможное (в) положения линии ограниченной растворимости

не зависит от температуры. Оно относится к случаю повышения растворимости с повышением температуры.

Очень часто при низких температурах кривая растворимости почти вертикальна. Отсутствие зависимости растворимости от температуры свидетельствует о невозможности достижения равновесия из-за резкого уменьшения диффузионной подвижности с понижением температуры. Воспользовавшись уравнением Шредера—Вант-Гоффа, можно найти температуру, при которой заметно отклонение от равновесия (T_u на рис. 141, а). Для этого следует экспериментально полученные значения x нанести в координатах $\ln x—1/T$. Температура T_u на рис. 141, б получается в точке пересечения прямых линий. На рис. 141 экспериментальные данные указаны крестиками. Кристаллы, выделяющиеся из твердой фазы вследствие изменения растворимости, называются *вторичными* в отличие от первичных, выделяющихся из расплава.

Микроструктура, образующаяся в результате выпадения из твердого раствора второй фазы в соответствии с линией ограниченной растворимости зависит прежде всего от условий охлаждения и температуры выпадения. Например, из α -раствора в сплаве x β -

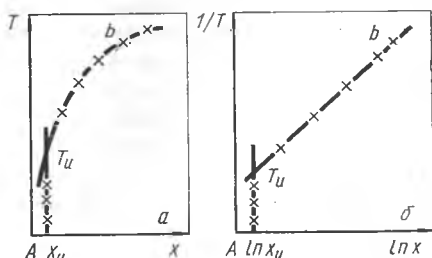


Рис. 141. Линия ограниченной растворимости, построенная по экспериментальным данным, в координатах $T—x$ (а) и $1/T—\ln x$ (б)

фаза выделяется при более высокой температуре, чем в сплаве y (см. рис. 140, a). Поэтому скорость диффузии при выпадении β -фазы в сплаве x больше. Состояние сплава при медленном охлаждении ближе к равновесному, чем при быстром охлаждении.

При охлаждении однофазного сплава с высокой температуры и превращения $\alpha \rightarrow (\alpha + \beta)$ понижается объемная свободная энергия, причем этим понижением компенсируется возрастание межфазной (на границе раздела α/β) и упругой энергий. Получением минимума энергии определяются форма и место выделения кристаллов β . В данном случае действуют в основном факторы, описанные на с. 84 при рассмотрении аллотропического превращения.

Из твердого раствора α (рис. 142) сначала может выделиться фаза неравновесного состава β'' и с изменением внешних воздействий (температуры, времени, давления) она перейдет в стабильное (или более стабильное) состояние. Такая фаза может иметь состав, отличный (β'') от состава стабильной фазы β , или такой же, как у нее (β'). Решетка фазы β' отлича-

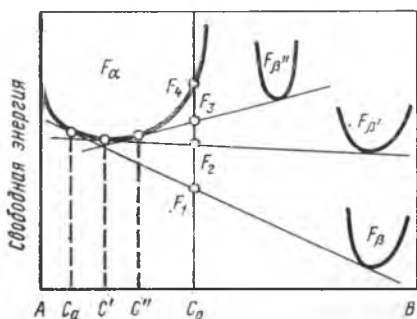


Рис. 142. Схема равновесия α -фазы и β -фазы (стабильной) и метастабильных β' или β''

ется от решетки фазы β . Минимизация свободной энергии показывает, что при выпадении метастабильной фазы раствор α содержит больше растворенного в нем компонента B , чем при выпадении стабильной фазы β . Изменение состава или решетки выпадающей фазы свидетельствует о том, что при выпадении фазы β в потенциальной энергии существенен не только вклад энергии F , но и упругой E и зернограничной σ . Другими словами, метастабильная фаза лучше приспособляется к фазе α , чем стабильная. С течением времени, если температура достаточно высокая, протекает релаксация напряжений (уменьшается удельная энергия E и σ), и метастабильная фаза превращается в стабильную. Таким образом, рис. 142 отражает кинетический аспект выделения на его определенной стадии.

Отличие превращений в сплавах в твердом состоянии от уже рассмотренного аллотропического превращения в чистых металлах заключается в наличии диффузионного перераспределения компонентов при превращении в сплавах.

При выделении из твердого раствора и других превращениях в сплавах происходит образование зародышей новой фазы. Помимо уже рассмотренного влияния дефектов решетки на образование зародышей, этому способствует также скопление

атомов растворенного компонента у границ зерен, блоков и дислокаций. Образованию зародышей новой фазы на дефектах решетки благоприятствует также повышенная скорость диффузии и самодиффузии по границам и вдоль дислокаций.

Таким образом, при образовании новой фазы в результате изменения растворимости с понижением температуры кристаллы β -фазы зарождаются по границам зерен раствора α и в местах различных дефектов (границы блоков, линии скольжения и т. п.). При медленном охлаждении и достаточно высокой температуре диффузия компонента B (необходимого для образования β -фазы) пройдет с достаточной полнотой через



Рис. 143. Выделение второй фазы внутри зерна в результате длительной выдержки при 160°C после резкого охлаждения с 525°C . Сплав $\text{Al}+4,4\% \text{Ag}$ (см. диаграмму на рис. 153, а)

поперечник зерна раствора α , и выделение β -фазы произойдет в основном по границам зерна в виде сетки (рис. 215). На рис. 215 приведена микроструктура технического железа после медленного охлаждения. Растворимость углерода в этом сплаве ограниченная и при охлаждении выделяется Fe_3C . Светлые выделения Fe_3C расположены по границам зерен твердого раствора углерода в железе.

При более низкой температуре превращения или ускоренном охлаждении β -фаза в основном выделяется внутри зерна. Форма выделений определяется соотношением значений упругой и поверхностной энергий (с. 84). Они могут иметь форму пластин, игл, сфероидов. Чаще всего мы встречаемся с пластинчатыми выделениями β -фазы, ориентированными по α -фазе (рис. 143); образуется видманштеттова структура. Величина зерна α -фазы играет существенную роль в образовании выделений β -фазы. Если зерно большое, то диффузия от его середины к границам продолжительна. Это затрудняет образование пограничной сетки и способствует получению видманштеттовой структуры.

Если сплав, в котором образовалась видманштеттова структура, нагревать до высокой температуры, находящейся в обла-

сти $\alpha + \beta$, то пластинчатые выделения постепенно превращаются в шаровидные и при этом укрупняются. Скругление пластинчатых или игольчатых выделений называют *сфероидизацией*, укрупнение выделений — *коалесценцией*¹.

Механизм сфероидизации и коалесценции объяснен С. Т. Кобелевским на основе разработанной им общей теории растворимости в твердом состоянии. Линии фазового равновесия на диаграммах состояния соответствуют минимуму свободной энергии при том условии, что поверхностной энергией можно пренебречь. Такое пренебрежение оправдано в тех случаях, когда можно принять, что радиус кривизны отдельных частей системы (кристаллов, капель и т. д.) бесконечно велик. Согласно уравнению Томсона—Фрейндлиха, состав c твердого раствора,

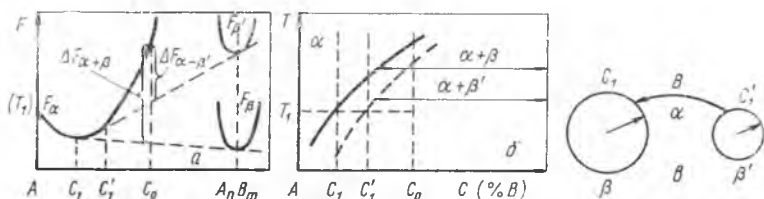


Рис. 144. Значения свободной энергии (а), граничной растворимости в фазе α (б) и диффузия компонентов В (в) в процессе коалесценции

находящегося в равновесии со второй фазой изменяется в зависимости от радиуса кривизны кристаллитов второй фазы:

$$\ln(c_r/c_\infty) = (2M\sigma/RT\rho) 1/r,$$

где c_r — концентрация растворенного компонента в твердом растворе, соприкасающемся с кристаллитом второй фазы радиусом r ; c_∞ — то же, для случая $r \rightarrow \infty$; M — молекулярная масса; σ — поверхностное натяжение; ρ — плотность.

Из уравнения видно, что при постоянной температуре c_r растет с уменьшением r . Отсюда следует, что линия ограниченной растворимости при любом конечном значении r сдвигается вправо по оси абсцисс и тем больше, чем меньше r (рис. 144, б).

Коалесценция происходит следующим образом. Примем, что из твердого раствора α в сплаве c_0 выделяется промежуточная фаза β . Допустим, что состав ее при температуре коалесценции T_1 записывается формулой $A_n B_m$ и m существенно выше n . Обозначим буквой β кристаллик с большим радиусом и β' с меньшим.

На рис. 144, а показано, что свободная энергия F при T_1 у меньшей частицы больше, чем у большей. Проведя минимизацию F соответствующими касательными для двухфазного со-

¹ Часто вместо термина «коалесценция» употребляют термин «коагуляция», что неправильно. Коагуляция — это процесс слипания твердых частиц с образованием хлопьев или комков.

стояния $\alpha + \beta$ и $\alpha + \beta'$, получим точки касания c_1 и c_1' , по которым определяют состав α -фазы, находящейся в метастабильном равновесии с фазами β и β' . Такое построение дает возможность при разных температурах провести линии ограниченной растворимости для частиц, различающихся размером (рис. 144, б). На поверхности раздела α/β' концентрация компонента B в α -фазе (c_1') выше, чем на поверхности α/β (c_1). Поэтому компонент B будет диффундировать от β' к β , т. е. частица β_1' будет растворяться, а частица β расти, чтобы поддерживать на границах раздела концентрации c_1 и c_1' . Так должно продолжаться до исчезновения частиц β' (рис. 144, в). Из рис. 144, а видно также, что в сплаве C_0 уменьшение свободной энергии ΔF переохлажденной α -фазы при переходе от пересыщенного состояния к структуре $\alpha + \beta$ больше, чем при переходе к структуре $\alpha + \beta'$.

По терминологии А. А. Бочвара описанный механизм коалесценции называется *растворно-осадительным*.

Процесс сфероидизации описывается аналогично. Отличие состоит лишь в том, что рассматривается изменение локального радиуса кривизны r в различных точках частицы β -фазы. Примем, что частица имеет форму эллипсоида (рис. 145) и имеет малый радиус r_2 по краям и большой r_1 в средней части. Перераспределение атомов B в α -фазе, окружающей пластинки β -фазы, приведет к растворению пластинки на кромке и ее утолщению в средней части. Процесс будет продолжаться до тех пор, пока радиус кривизны частицы не станет во всех точках примерно одинаковым.

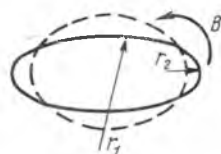


Рис. 145. Схема сфероидизации

Скорость сфероидизации и коалесценции зависит от скорости диффузии и возрастает с повышением температуры. При малых различиях в размере кристаллов β -фазы коалесценция идет медленно, так как при малом градиенте концентраций скорость диффузии невелика¹. И сфероидизация, и коалесценция приводят сплав в более стабильное состояние, так как уменьшается свободная энергия межфазных границ в единице объема металла (благодаря уменьшению площади граничных поверхностей). Если исходные выделения имеют когерентные границы с низкой свободной энергией, то процессы сфероидизации и коалесценции идут замедленно.

Наличие переменной растворимости в твердом состоянии является основой технологического процесса, называемого *старением* или *дисперсионным твердением*. Если двухфазный сплав состава x (см. рис. 140, а) нагреть до температуры t_1 и затем быстро охладить, то при низкой температуре, в частности при

¹ Первое уравнение Фика.

комнатной, можно получить этот сплав в однофазном состоянии. Последующий низкотемпературный нагрев ниже линии ограниченной растворимости, а в некоторых случаях просто продолжительная выдержка при комнатной температуре приводят к тому, что из пересыщенного твердого раствора α выделяется β -фаза. В соответствии с диаграммой равновесия, это понижает свободную энергию сплава. β -фаза при низкой температуре выпадает в виде очень мелких (дисперсных) кристалликов значительно меньшего размера, чем кристаллики, выделяющиеся при непрерывном охлаждении с переходом через линию ограниченной растворимости. Высокая дисперсность выделяющейся фазы во многих сплавах значительно повышает твердость и изменяет другие свойства. Поэтому быстрое охлаждение пересыщенных твердых растворов и их распад при низкой температуре называют дисперсионным твердением. Низкотемпературный распад после получения пересыщенного раствора называют старением.

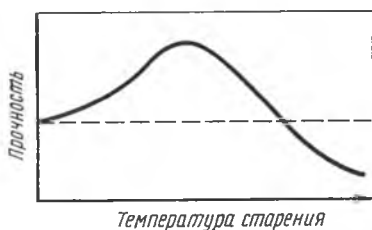


Рис. 146. Схема зависимости прочности от температуры старения. Время выдержки при каждой температуре — величина постоянная

На рис. 146 дана схема изменения прочности в зависимости от температуры старения (изо-

хрона). Начальный уровень прочности переохлажденного твердого раствора (штриховая линия) определяется содержанием растворенного в нем второго компонента (*твердорастворное упрочнение*). Изменение прочности (твердости) при старении объясняется теорией дислокаций. Выделившиеся при старении частицы второй фазы создают вокруг себя искажения в решетке основной фазы (матрице), из которой они выделились. Эти искажения тем больше, чем больше структурное несоответствие решеток твердого раствора и выделяющейся из него фазы. Упрочнение обусловлено сопротивлением, которое оказывают эти искажения движению дислокаций. Независимо от возникающих искажений сами частицы второй фазы являются препятствием для движения дислокаций, что также усиливает упрочнение. Другими словами, движение дислокаций задерживается частицами второй фазы. Причины такой задержки определяются тем, что при отсутствии структурного и размерного соответствий между решетками матрицы и второй фазы скользящая дислокация не может пройти через границу раздела между частицей и матрицей и даже при наличии структурного и размерного соответствий между решетками второй фазы и матрицы системы скольжения в частице и матрице обычно не совпадают.

Прохождение дислокаций через препятствия показано на

рис. 147. Приложенная сила выгибает дислокацию при ее приближении к препятствиям (линия *A*). При увеличении внешней силы прогибы увеличиваются (линия *B*) и дислокация огибает препятствия. Включения второй фазы, образовавшиеся при старении, на рис. 147 изображены точками. При дальнейшем увеличении напряжения смежные участки соседних петель сливаются и дислокация проходит между включениями (линия *C*), вокруг которых остаются маленькие кольцеобразные дислокации.

Из теории следует, что максимальное упрочнение наблюдается при дисперсности, которой соответствует критическое расстояние между частицами упрочняющей фазы, равное 25—50 межатомным расстояниям. При разупрочнении (ниспадающая ветвь на рис. 146) выделившиеся частицы становятся крупными (порядка 10^{-5} см), различимыми под обычным световым микроскопом. Их число уменьшается, а расстояние между ними увеличивается на 2—3 порядка по сравнению с критическим.

Ход кривой на рис. 146 определяется тем, что при старении одновременно идут два процесса — выпадение частиц второй фазы и их коалесценция. На первой стадии при повышении температуры старения преобладает упрочняющее действие выпадающих частиц, на второй (дальнейшее повышение температуры) — разупрочняющее действие коалесценции. Пересечение пунктирной линии и кривой прочности свидетельствует о том, что выделившиеся грубые частицы не упрочняют сплава, а в твердом растворе содержание второго компонента так мало, что твердорастворное упрочнение незначительно.

Для многих сплавов на основе никеля, меди, алюминия и др. старение используют как технологический метод придания им нужных в эксплуатации физических и механических свойств.

Аллотропическое превращение

Аллотропическое превращение может сочетаться с другими фазовыми превращениями и на диаграмме фазового равновесия появляются соответствующие ему линии и точки. Рассмотрим, каким образом отмечается аллотропия компонентов при наличии ограниченной или неограниченной растворимости в твердом состоянии.

На рис. 148, *a* приведен случай практически полной нерастворимости в твердом состоянии. T_A — температура аллотропического превращения компонента *A*. Здесь она ниже эвтектической температуры T_e ($T_A < T_e$). По обозначениям областей

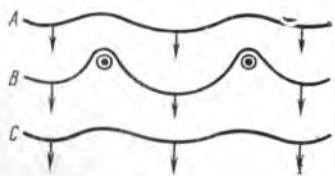


Рис. 147. Движение дислокации в сплаве с частицами второй фазы (схема)

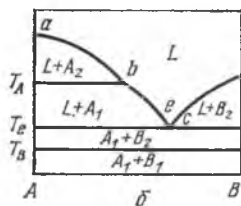
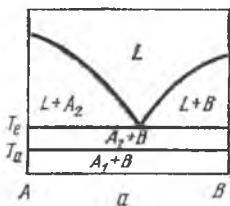


Рис. 148. Разновидности эвтектических диаграмм равновесия компонентов, испытывающих аллотропическое превращение

диаграммы можно судить о равновесии жидкой фазы L и твердых фаз A_1 , A_2 и B (A_1 — низкотемпературная, A_2 — высокотемпературная аллотропические разновидности твердой фазы A).

На рис. 148, б приведен случай $T_A > T_e$. Фаза B также испытывает аллотропическое превращение, причем $T_B < T_e$. Все горизонтальные линии на этой диаграмме соответствуют температуре трехфазного равновесия (число степеней свободы равно нулю). Из термодинамики следует, что линия ликвидуса в левой части (рис. 148, б) состоит из двух пересекающихся ветвей ab и bc . Возможны и другие сочетания, например $T_B < T_A < T_e$ или $T_B > T_A > T_e$. Читатель без труда может нарисовать соответствующие диаграммы равновесия.

Если в системе с неограниченной растворимостью оба компонента испытывают аллотропическое превращение и изоморфны обе модификации (как высокотемпературная, так и низкотемпературная), то на диаграмме между осями ординат имеются три области неограниченной растворимости: область жидкого состояния L и две области твердого раствора α_1 и α_2 с решеткой A_1 и A_2 (рис. 149). В данном случае оба компонента (титан и цирконий), образующие непрерывный ряд твердых растворов, имеют при низкой температуре гексагональную плотноупакованную решетку, а при высокой — объемноцентрированную кубическую.

Следует обратить внимание на то, что в твердом растворе

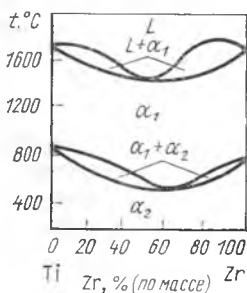
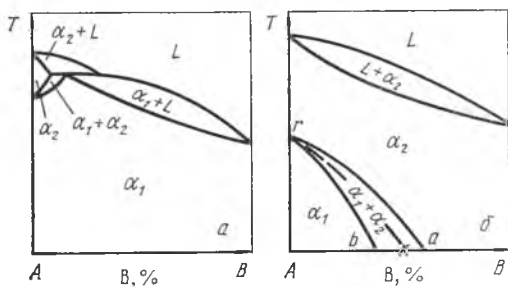


Рис. 149. Диаграмма равновесия $Ti-Zr$. Оба компонента изоморфны в обеих аллотропических модификациях

(в общем случае) аллотропическое превращение протекает в интервале температур, как и затвердевание жидкого раствора. Это следует из правила фаз: с прибавлением второго компонента при аллотропическом превращении появляется степень свободы и аллотропическая точка компонента в изобарических условиях превращается в температурный интервал превращения. На диаграмме появляются линии, ограничивающие область $\alpha_1 + \alpha_2$, являющиеся термодинамическим аналогом линий солидуса и ликвидуса.

Допустим, что только один из компо-

Рис. 150. Диаграммы равновесия при наличии аллотропии у одного из компонентов



нентов (A) имеет аллотропическое превращение и одна из его аллотропических разновидностей изоморфна со вторым компонентом (B). При этом изоморфными могут быть либо B и A_1 , либо B и A_2 . По-прежнему A_1 — низкотемпературная, а A_2 — высокотемпературная аллотропические разновидности, а α_1 и α_2 — твердые растворы B в A_1 и A_2 соответственно. В первом случае температура аллотропического превращения повышается и при столкновении областей $\alpha_1 + \alpha_2$ и $L + \alpha_2$ на диаграмме имеется трехфазное перитектическое превращение $L + \alpha_2 \rightleftharpoons \alpha_1$ (рис. 150, а). Во втором случае температура аллотропического превращения понижается (рис. 150, б). На рис. 276 приведена система Fe—Ni, в которой сочетаются оба эти случая, так как γ -Fe (ГЦК решетка) изоморфно никелю в интервале от 910 до 1401 °С, а выше и ниже этого интервала температур железо существует в виде α -Fe (ОЦК решетка), т. е. с иной пространственной решеткой.

На рис. 151, а и б видно, каким образом на диаграмме равновесия появляются безвариантные равновесия и превращения, аналогичные эвтектическому и перитектическому. Превращения, в которых не принимает участия жидкая фаза, называются *эвтектоидными* (а) и *перитектоидными* (б). Они являются результатом наложения области аллотропического превращения ($\alpha_1 + \alpha_2$) на область двух твердых растворов ($\alpha_1 + \beta$). Линия ограниченной растворимости со стороны A как бы распалась на два отрезка ab и cd (они смещены в горизонтальном направлении), причем первый из них указывает на равновесие фазы β с фазой α_2 , а второй — с α_1 . Эти равновесия можно обозна-

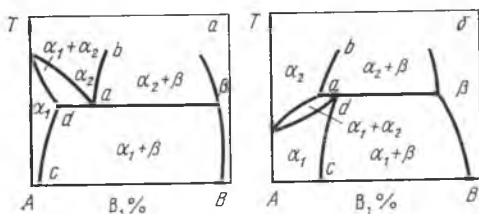


Рис. 151. Диаграмма равновесия с ограниченной растворимостью при наличии аллотропии у одного из компонентов: а — эвтектоидная; б — перитектоидная

чить следующим образом: эвтектоидное $\alpha_2 \rightleftharpoons \alpha_1 + \beta$, перитектоидное $\alpha_2 + \beta \rightleftharpoons \alpha_1$.

Термодинамически они не отличаются от эвтектического и перитектического. Эвтектоидное и перитектоидное превращения в некоторых системах связаны с аллотропией промежуточных фаз. Термодинамическое описание равновесного аллотропического превращения твердых растворов такое же, как и описание их затвердевания. Температурная зависимость термодинамического потенциала, показанная на рис. 99, вполне подходит



Рис. 152. Эвтектоид в системе Fe—C. Видны пластины фаз α (светлая) и Fe_3C , образовавшихся при эвтектоидной реакции. $\times 400$

для случая аллотропии твердых растворов. Кривая S в этом случае относится к низкотемпературной разновидности α , а кривая L — к высокотемпературной разновидности β . Используя температурную зависимость термодинамического потенциала, можно описать эвтектоидную и перитектоидную реакции.

Эвтектоидное превращение приводит к получению механической смеси кристаллов двух фаз, которая носит название *эвтектоида*. Превращение протекает в твердом состоянии: 1) оно начинается на границах зерен высокотемпературного твердого раствора α_2 ; 2) образующиеся кри-

сталлы α_1 и β обладают определенной взаимной ориентировкой, а также определенной ориентировкой по отношению к фазе α_2 ; 3) размеры кристаллов α_1 и β зависят от скорости диффузии при температуре превращения. Вследствие затрудненности диффузии на большие расстояния в сплавах неэвтектоидного состава легко получить квазиэвтектоидную структуру. В условиях высокой диффузионной подвижности эвтектоид имеет пластинчатое строение, как показано на рис. 152.

На рис. 150, б проведены линии ra и rb начала и конца аллотропического превращения при наличии равновесия в условиях разделительной диффузии. Кроме того нанесена линия rk , указывающая на температуру переохлаждения α_2 -раствора, ниже которой аллотропическое превращение идет без разделительной диффузии. Линия rk — это аналог штриховой линии на рис. 99. Такую линию можно провести во всех областях $\alpha_1 + \alpha_2$ рис. 150 и 151. Превращение $\alpha_2 \rightleftharpoons \alpha_1$ без разделительной диффузии называется *массивным*. При охлаждении образуются зародыши α_1 -фазы, которые растут за счет фазы α_2 . Изменя-

ется решетка при неизменном составе, когерентный рост не реализуется, диффузия на большие расстояния ограничена.

Для иллюстрации сказанного на рис. 153, а изображена диаграмма равновесия Ag—Al, согласно которой при охлаждении в условиях, близких к равновесным, β -фаза при 610°C взаимодействует с α -фазой. В результате перитектоидной реакции

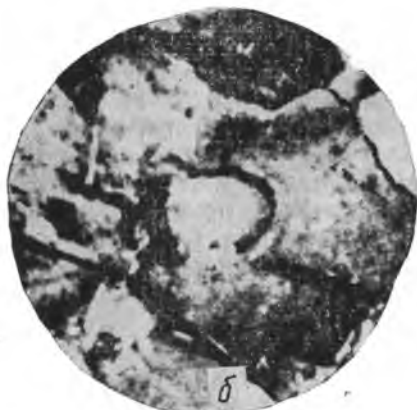
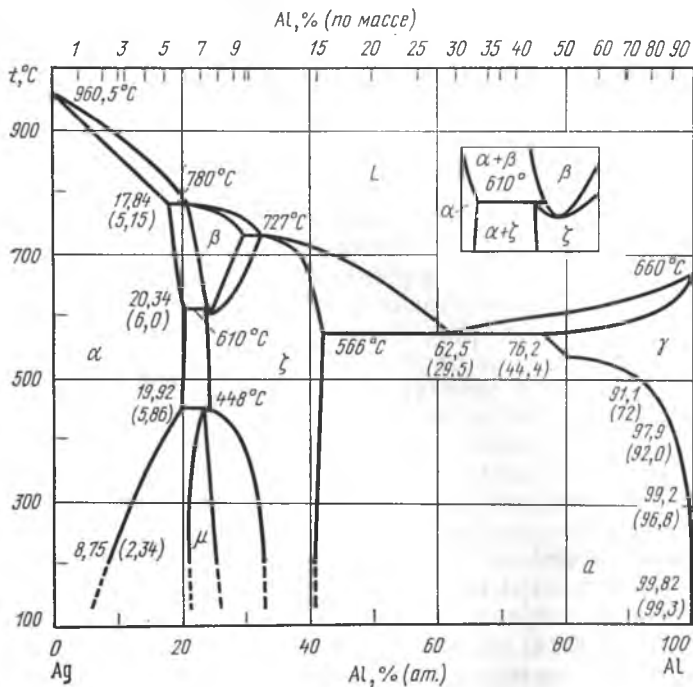


Рис. 153. Диаграмма равновесия Ag—Al (а), микроструктура сплава Ag+22% (ат.) Al после массивного (б) и мартенситного (в) превращений. $\times 200$

образуется ζ -фаза. На рис. 153, б приведена структура, образующаяся при массивном превращении в сплаве $\text{Ag}+22,2\%$ (ат) Al . Для сравнения на рис. 153, в приведена структура того же сплава после мартенситного превращения.

Кинетика массивного превращения, обычная для диффузионных превращений, протекающих путем образования зародышей и их роста, описывается кривыми типа изображенных на рис. 19, а именно: зависимость количества фазы V от времени τ , описывается σ -образной кривой, а скорость ($dV/d\tau$) — кривой с максимумом. В принципе такого рода превращение может идти в твердом растворе любого состава при подходящем для этого состава переохлаждении. Оно может быть описано кривыми типа изображенных на рис. 30 и 31.

В ряде случаев аллотропическое превращение твердых растворов осуществляется по мартенситному механизму. Его возникновение обусловлено причинами, описанными на с. 90—92.

Рис. 87 можно рассматривать как схему термодинамической обратимости мартенситного превращения, относящуюся также и к случаю твердого раствора. При мартенситном превращении в твердых растворах образуется метастабильная фаза, поэтому температура метастабильного равновесия M_0 значительно ниже температуры аллотропического превращения, указанной на диаграмме фазового равновесия. Мартенситное превращение начинается при температуре M_n ниже температуры M_0 . Разность $M_0 - M_n$ намного больше переохлаждения, необходимого для диффузионного превращения, так как энергия выделяющаяся при фазовом превращении ΔF , должна компенсировать не только энергию образования поверхности раздела между кристаллами двух фаз, но и энергию упругих напряжений, возникающих при превращении.

На рис. 277 линиями Ga и Gb (охлаждение) показано мартенситное превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ в системе $\text{Fe}-\text{Ni}$ при охлаждении и устойчивость мартенсита при нагревании (линии Gc и Gd).

На рис. 154, а показано (по данным Г. В. Курдюмова и О. П. Максимовой), что скорость мартенситного превращения в однофазном сплаве $\text{Fe}+22,5\% \text{ Ni}+3,4\% \text{ Mn}$ повышается, достигает максимума и затем падает с понижением температуры превращения (с повышением ΔT) ниже мартенситной точки $M_n = -30^\circ\text{C}$. Авторы показали, что характер этой кривой такой же, как кривой зависимости образования зародышей от переохлаждения n (ΔT). Что касается линейной скорости роста мартенситных игл (c), то она часто так велика, что не влияет на характер кривой зависимости $dV/d\tau$ от ΔT .

Мартенситное превращение протекает при переохлаждении твердого раствора, который в условиях фазового равновесия претерпевает и эвтектоидное превращение, и упорядочение, и другие превращения. Поэтому описанное мартенситное превращение — это бездиффузионное превращение, которое можно за-

писать: *стабильная фаза* \rightleftharpoons *метастабильная фаза*. Поскольку мартенситное превращение реализуется путем образования зародышей и их роста, оно может быть описано С-кривыми (рис. 154, б).

Г. В. Курдюмов и Л. Г. Хандрос (1949 г.) показали, что в ряде случаев наблюдается не только термодинамическая, но и морфологическая обратимость мартенситного превращения. На рис. 155 показано такое превращение в алюминиевой бронзе состава $\text{Cu} - 14,7\% \text{ Al} - 1,5\% \text{ Ni}$. В условиях равновесия высокотемпературная β -фаза (ОЦК решетка) при охлаждении

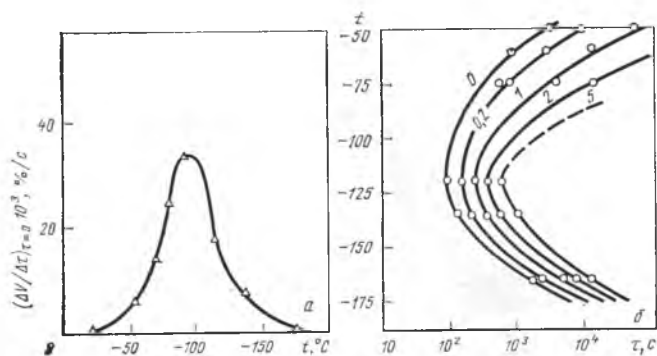


Рис. 154. Зависимость скорости мартенситного превращения от температуры (а) и соответствующие С-кривые (б), на которых цифрами указано количество образовавшегося мартенсита

испытывает эвтектоидный распад $\beta \rightleftharpoons \alpha$ (ГЦК решетка) + γ_2 (решетка типа α -Mn). В процессе охлаждения при 10°C начинается мартенситное превращение $\beta \rightarrow \beta'$. Иглы β' (мартенсит)¹ при 10°C очень тонкие. При дальнейшем охлаждении они утолщаются и объем фазы β' (на рисунке темная составляющая) доходит почти до 50%. При нагревании β' -фаза превращается в β -фазу. Иглы фазы β' делаются тоньше, причем при любой температуре в процессе нагревания они становятся по *размеру* и *форме* такими же, какими они были при этой же температуре в случае охлаждения. Термического гистерезиса не наблюдается. При обратном превращении атомы перемещаются тем же путем, что и при охлаждении. Повторное охлаждение ниже 10°C и нагревание воспроизводит описанное превращение и структуры получают теми же. Процесс можно повторять многократно при полной воспроизводимости структуры.

¹ Решетка β' -мартенсита может быть приблизительно описана как гексагональная плотноупакованная (ГП) с закономерно расположенными дефектами упаковки.

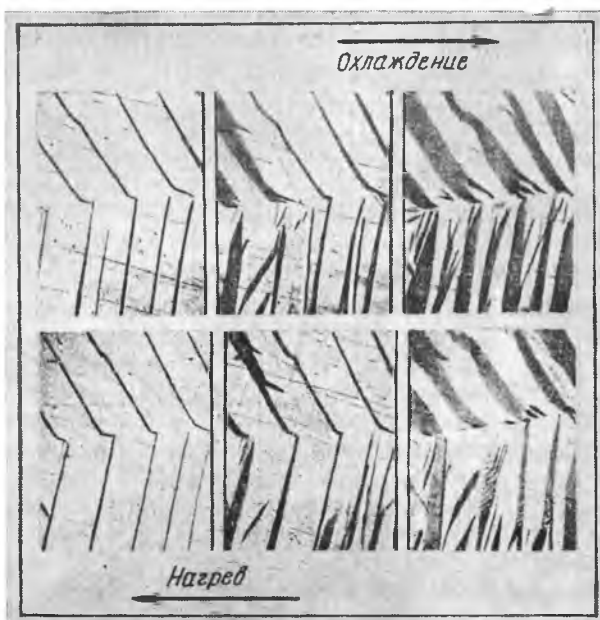


Рис. 155. Морфологически обратимое термоупругое мартенситное превращение в алюминиевой бронзе при охлаждении и нагреве (Г. В. Курдюмов и Л. Н. Хандрос)

Поскольку главенствующая роль в этом процессе играет изменение свободной энергии упругих напряжений, морфологически обратимое превращение называют *термоупругим*.

Атомное дальнее упорядочение

На рис. 156 приведена диаграмма равновесия Pt—Co с неограниченной растворимостью при высоких температурах. Ниже 830 °С (точка Курнакова) сплав с 50 % Pt и 50 % Co упорядочен. Области неупорядоченного α и упорядоченного α' состояний разделены двумя линиями, ограничивающими двухфазные области ($\alpha + \alpha'$). Здесь следует обратить внимание на то, что в упорядоченном состоянии может находиться не только сплав стехиометрического состава PtCo, но и непрерывный ряд сплавов в определенной области концентраций (концентрационное разупорядочение, см. с. 98). Линии в нижней части рис. 156 типичны для диаграмм равновесия систем, в которых наблюдается упорядочение твердого раствора, совершающееся как превращение первого рода. Они указывают на изменение состава фаз α и α' при нагреве (разупорядочение) и охлаждении (упорядочение). Только сплав стехиометрического состава PtCo упорядочивается (или разупорядочивается) при **постоянной** температуре, соответствующей максимуму на этих линиях.

Остальные сплавы этой области упорядочиваются при охлаждении в интервале температур, причем фазы α и α' , находящиеся в равновесии, изменяют свой состав в зависимости от температуры.

К рассматриваемому превращению, как и ко всякому превращению первого рода, приложимо правило фаз Гиббса.

Упорядочение как фазовое превращение первого рода встречается и в промежуточных фазах. На рис. 157 приведена схема

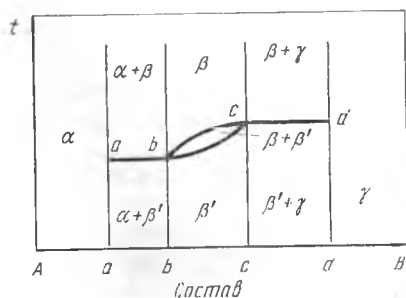
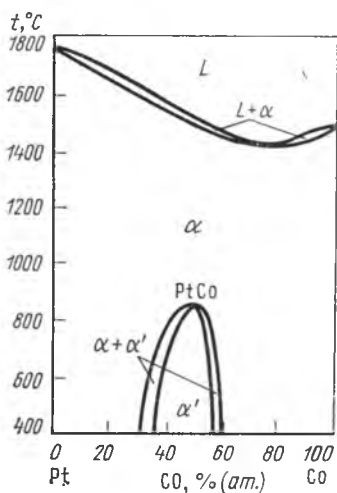


Рис. 156. Диаграмма равновесия Pt—Co, в которой упорядочение α α' идет как превращение первого рода

Рис. 157. Часть диаграммы равновесия A—B, в которой однофазные сплавы состава от b до c претерпевают упорядочение (превращение первого рода)

диаграммы равновесия, соответствующей такому превращению ($\beta \rightleftharpoons \beta'$). Упорядочение (разупорядочение) промежуточной фазы проходит через двухфазное состояние $\beta + \beta'$. Ему соответствует одновариантное равновесие ($C=1$). Горизонтальные линии в области составов ab и cd представляют собой линии безвариантного равновесия ($C=0$) трех фаз (α, β, β' от a до b и γ, β, β' от c до d).

Второй путь перехода от упорядоченного состояния к неупорядоченному — это *фазовое превращение второго рода*. Некоторые упорядоченные фазы при нагреве постепенно разупорядочиваются путем обмена атомов местами и при T_k становятся полностью неупорядоченными. При охлаждении они упорядочиваются также постепенно. При таком превращении сплав остается однофазным в течение всего процесса разупорядочения (или упорядочения). Здесь нет зарождения одной фазы внутри другой, нет увеличения количества одной фазы путем передви-

жения межфазной границы. Это особый вид внутрикристаллического превращения, которое не подчиняется законам гетерогенного равновесия и, в частности, правилу фаз Гиббса о числе степеней свободы.

На рис. 158 приведены схемы соответствующих диаграмм равновесия с упорядочением твердого раствора α и промежуточной фазы β . В отличие от всех ранее рассмотренных диаграмм фазового равновесия здесь однофазные области (α и α' на рис. 158, а; β и β' на рис. 158, б) непосредственно соприкасаются и разделены одной линией, а не двухфазной областью.

Прямые, параллельные оси абсцисс (ab и cd на рис. 158, б) не относятся, как и в системах других типов, к безвариантному

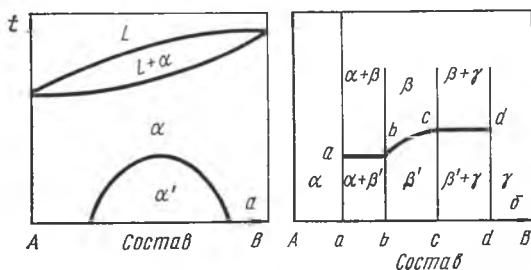


Рис. 158. Диаграмма равновесия сплавов $A-B$, упорядочение которых в некоторой области концентраций идет как превращение второго рода

равновесию, и при соответствующих температурах в равновесии находятся не три фазы, а только две. При фазовом переходе на кривых термического анализа (температура — время) получаются не остановки, а только замедления нагрева или охлаждения (аналогично рис. 14, б). То же относится и к прохождению через температуру максимума (между α и α') на рис. 158, а. Прямые ab и cd на рис. 158, б параллельны оси абсцисс по той причине, что каждая из них на всем своем протяжении характеризует точку Курнакова фазы постоянного (предельного) состава (b в области $\alpha+\beta$, c — в области $\gamma+\beta$), участвующей в двухфазном равновесии.

На рис. 288 видно, что упорядочение (разупорядочение) промежуточных фаз $\beta \rightleftharpoons \beta'$ и $\gamma \rightleftharpoons \gamma'$ относится к фазовым переходам второго рода.

Магнитное превращение (спиновое упорядочение)

На диаграммах фазового равновесия систем, содержащих ферромагнитный компонент (металл, химическое соединение), имеются линии, характеризующие переход твердого раствора или промежуточной фазы из ферромагнитного состояния в парамагнитное при нагреве (и наоборот при охлаждении). Темпе-

ратура такого перехода, как уже сообщалось, называется точкой Кюри и обозначается θ_c . Такой переход является фазовым превращением второго рода. При нагреве ферромагнитной фазы ее намагниченность постепенно уменьшается и при температуре θ_c она становится парамагнитной.

Линии магнитного превращения на диаграммах равновесия дают зависимость θ_c от состава сплава. Эти линии по сути фазовых переходов такие же, как и линии упорядочения на рис. 158, *a* и *б*. По ним непосредственно соприкасаются однофазные области существования ферромагнитной и парамагнитной фаз. Термодинамику гетерогенного равновесия, в частности правило фаз, нельзя применять и в данном случае.

На рис. 317 приведена диаграмма равновесия Ni—Cu. Со стороны никеля нанесена линия точек Кюри в зависимости от состава твердого раствора. Чем больше в растворе меди, тем ниже температура Кюри. Если в системе при низкой температуре имеется двухфазное равновесие парамагнитной и ферромагнитной фаз разного состава, то в соответствующей области диаграммы равновесия проходит горизонтальная линия θ_c , для которой характерно все сказанное о горизонтальных линиях *ab* и *cd* на рис. 158, *б*.

Сложные диаграммы фазового равновесия. Знание простейших типовых диаграмм равновесия, рассмотренных выше, позволяет проанализировать все реальные, подчас сложные диаграммы. Любую сложную диаграмму равновесия можно разделить на части, каждая из которых похожа на типовую диаграмму. Установившейся методики разделения диаграммы на части не существует; она зависит в каждом случае от конструкции конкретной диаграммы.

При анализе сложных диаграмм равновесия необходимо руководствоваться следующим порядком действий. Сначала следует назвать все фазы, из которых состоит система, и разметить соответствующие им однофазные области, затем рассмотреть превращения при участии жидкой фазы (области затвердевания или плавления) и после этого превращения в твердом состоянии. Рассматривая эти превращения, каждую часть диаграммы следует ограничить температурными и концентрационными пределами. Ниже приведен пример разделения сложной диаграммы.

Рассмотрим диаграмму равновесия Cu—Sb (рис. 159). Укажем фазы, из которых состоит эта система. Имеется жидкая фаза *L*, граничные твердые растворы α и β , промежуточные фазы γ и δ и нестойкое химическое соединение Cu_2Sb . Фаза α (до 12 % Sb) затвердевает как фаза в системе с неограниченной растворимостью в твердом состоянии. Фаза γ (32—46 % Sb) затвердевает так же. В сплавах с 12—30 % Sb затвердевание начинается с выпадения фазы α (по линии ликвидуса *ab*) и заканчивается эвтектическим превращением. Фаза Cu_2Sb

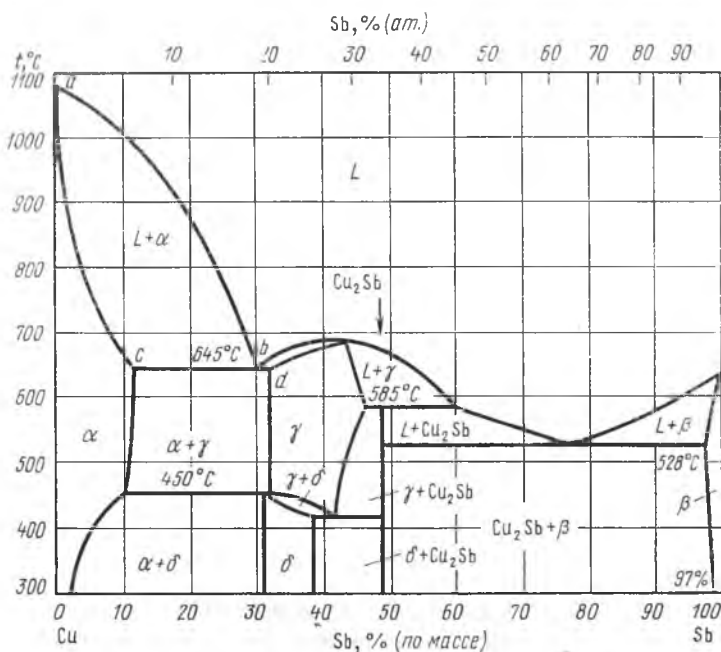


Рис. 159. Диаграмма равновесия Cu—Sb

образуется по перитектической реакции при 585 °С из жидкости состава 60/40 (60 % Sb и 40 % Cu) и фазы γ состава 46/54. При 528 °С протекает эвтектическая реакция, при которой жидкость состава 77/23 при охлаждении распадается на твердый раствор β состава 97/3 и соединение Cu_2Sb .

В твердом состоянии происходят следующие превращения. Во-первых, из фазы β при охлаждении выделяется соединение Cu_2Sb , так как растворимость меди в сурьме изменяется с температурой, уменьшаясь при ее понижении. Во-вторых, промежуточная фаза γ при содержании от 32 до 38 % Sb испытывает аллотропическое превращение ($\gamma \rightleftharpoons \delta$). При охлаждении она превращается в фазу δ . Фаза γ с 32 % Sb при 450 °С соединяется с α -фазой состава 10/90 и образуется δ -фаза 31/69, т. е. идет перитектоидная реакция. С увеличением содержания сурьмы аллотропическое превращение протекает в интервале температур, который понижается. При содержании сурьмы от 38 до 49 % происходит эвтектоидное превращение $\gamma \rightleftharpoons \delta + \text{Cu}_2\text{Sb}$. При этом из фазы γ в доэвтектоидных сплавах сначала выпадает фаза δ , а в заэвтектоидных сплавах — Cu_2Sb . При эвтектоидной реакции фаза γ состава 42/58 распадается на смесь кристаллов фазы δ (состава 38/62) и соединения Cu_2Sb .

Рассмотрим еще одну сложную диаграмму и обратим здесь внимание на формирование структуры. На рис. 160, а приведена диаграмма равновесия $A-B$. В сплавах этой системы существуют жидкая фаза L , граничные твердые растворы α , β и γ , нестойкое химическое соединение M . Фазы α и β — твердые растворы компонента B в различных аллотропических модификациях компонента A . Сплавы в интервале составов ab затвер-

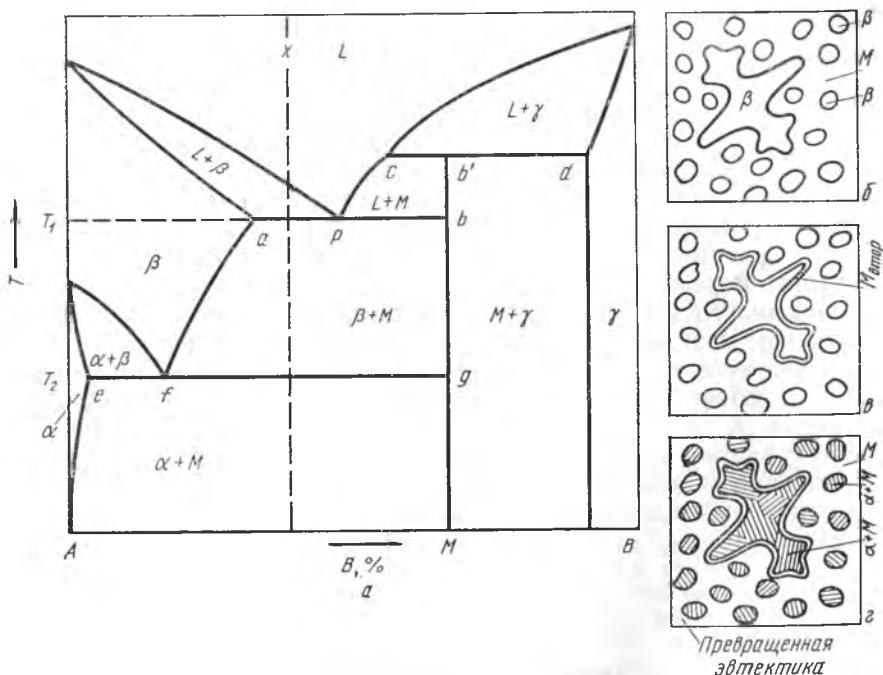


Рис. 160. Диаграмма равновесия сплавов $A-B$ с эвтектическим и эвтектоидным превращением (а) и последовательные стадии формирования структуры в сплаве x (б—г)

девают по эвтектической реакции $L_p \rightleftharpoons \beta_a + M$. В сплавах, составы которых лежат в интервале cd , при затвердевании идет перитектическая реакция $L_c + \gamma_d \rightleftharpoons M$, причем в сплавах от b' до d на этом затвердевание заканчивается, а в остальных (от c до b') происходит еще эвтектическая реакция. Сплавы, в которых нет ни эвтектической, ни перитектической реакции, затвердевают так же, как в системе с неограниченной растворимостью. В фазе β растворимость B изменяется согласно линии af , в результате чего из фазы β при охлаждении выделяются вторичные кристаллы соединения M . При температуре T_2 фаза β претерпевает эвтектоидное превращение $\beta_f \rightleftharpoons \alpha_e + M$. Такое превращение происходит во всех сплавах от e до g . В сплавах левее точки e идет аллотропическое превращение $\beta \rightarrow \alpha$.

Разберем формирование структуры в сплаве x . После окончания затвердевания ниже T_1 в структуре этого сплава (рис. 160, б) имеются избыточные (первичные) кристаллы β и эвтектика ($\beta + M$). Избыточные кристаллы имеют вид дендритов, а эвтектика состоит из округлых включений фазы β в фазе M . При охлаждении сплава x от T_1 до T_2 в результате изменения растворимости из фазы β выделяется вторичная фаза $M(M_{\text{втор}})$, которая в данном случае располагается в виде оторочки по границам зерен $\beta_{\text{изб}}$. $M_{\text{втор}}$ сливается с M , входящей в эвтектику. $M_{\text{втор}}$ выделяется также из β -кристаллов, входящих в эвтектику. На схеме рис. 160, в изображена структура сплава с выделившимися вторичными кристаллами M , причем показана только оторочка $M_{\text{втор}}$, выделившаяся из избыточных (первичных) кристаллов β . Ниже температуры T_2 β -фаза состава f претерпевает эвтектоидное превращение, вместо кристаллов β появляется эвтектоидная смесь ($\alpha + M$). Это относится как к кристаллам $\beta_{\text{изб}}$, так и к β -кристаллам, входящим в эвтектику. В результате получаем структуру (рис. 160, г) со следующими структурными составляющими: колониями эвтектоида (бывшие избыточные кристаллы β) и *превращенной эвтектикой*, в которой одна из фаз — твердый раствор β — превратилась в эвтектоидную смесь $\alpha + M$). $M_{\text{втор}}$ присоединяется, как правило, к M эвтектики и в большинстве реальных сплавов структурно не различима. Следует отметить, что несмотря на прошедшее эвтектоидное превращение, вид эвтектики не изменился: наблюдаются округлые включения эвтектоида ($\alpha + M$) в фазе M .

Глава 6

РАВНОВЕСИЕ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

В настоящее время сплавы, применяемые на практике, в большинстве своем многокомпонентны. Однако до сих пор нет еще наглядных методов изображения фазового равновесия в системах с числом компонентов более трех. Чтобы приступить к изучению таких сплавов необходимо изучить фазовое равновесие системы из трех компонентов и, взяв ее за основу, исследовать влияние четвертого, пятого компонента и т. д. на фазовое равновесие, структуру и свойства сплавов, находящихся в той или иной области тройной системы. В свою очередь фазовое равновесие в системе из трех компонентов (A , B и C) при всех составах можно определить, если изучено равновесие в двойных системах $A-B$, $B-C$ и $C-A$.

Состав тройных сплавов определяется двумя переменными: содержаниями компонентов A и B . Содержание компонента C (%) определяется по разности $100 - A$ (%) $- B$ (%). При наличии двух переменных непрерывное изменение состава может быть изображено на плоскости. Для этого берут равносторонний треугольник — так называемый *концентрационный треугольник*. Назначение его такое же, как и оси абсцисс в двойных системах. Вершины треугольника соответствуют 100 % каждого из компонентов и обозначаются A , B , C . На сторонах указывается состав двойных сплавов. Из рис. 161 видно, что состав тройного сплава или фазы M может быть

определен тремя перпендикулярами, опущенными на стороны треугольника. Длина каждого из них пропорциональна содержанию одного из компонентов. Отрезок Ma пропорционален % A , Mb — % B и Mc — % C в сплаве или фазе M . Очевидно, что длина перпендикуляра Ma тем больше, чем ближе точка M к вершине A , т. е. чем больше содержание A в сплаве M . Пропорциональность между ними доказать очень легко. Если точка M лежит на стороне BC , то $Ma=0$, т. е. сплав состоит из двух компонентов (Mb и Mc не равны нулю). Если точка M находится в вершине A , то Ma имеет наибольшее возможное значение, принимаемое за 100 %, а $Mb=Mc=0$, т. е. сплав состоит из 100 % A . Наибольшее значение перпендикуляра, опущенного из вершины треугольника (его высоты), принимается за 100 % вследствие того, что сумма трех перпендикуляров, опущенных на стороны из любой точки треугольника, включая точки, лежащие на его сторонах, равна его высоте. Из рис. 161 видно, что отрезки Ad , Be и Cf пропорциональны перпендикулярам Mb , Mc и Ma . Сумма их для любой точки равностороннего треугольника равна его стороне. Поэтому вместо указанных перпендикуляров для определения содержания A , B и C в сплаве (или фазе) M можно использовать отрезки Ad , Be и Cf . Для этого через точку M следует провести линии, параллельные сторонам треугольника, и измерить длину соответствующих отрезков, отсекаемых на сторонах. Для определения содержания B проводят линию, параллельную AC , содержание A — параллельную BC и содержание C — параллельную AB . Отрезки $Ad=Cn$, $Be=Ak$ и $Cf=Bg$. Отсюда следует, что для определения состава M можно также воспользоваться отрезками Cn , Bg и Ak , т. е. можно измерять отрезки, отсекаемые от каждой вершины, идя по часовой стрелке и против нее. Обычно отсчет ведут по часовой стрелке, причем на концентричный треугольник заранее наносят сетку для отсчета (рис. 162). Сплав N на этом рисунке содержит 20 % A , 20 % B и 60 % C . Из сказанного ясно, что линия, параллельная одной из сторон, представляет собой непрерывный ряд составов с постоянным содержанием одного компонента. Все сплавы линии BE , проведенной через вершину B (рис. 163), содержат компоненты A и C с постоянным соотношением их концентраций (% A : % C = const). Это видно из постоянства соотношения длин перпендикуляров, опущенных из любой точки (x , x_1 , x_2 и т. д.) на стороны BA и BC и относится ко всем угловым линиям, проведенным через любую из трех вершин треугольника.

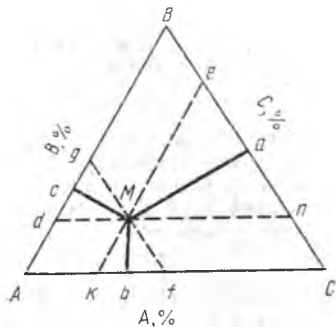


Рис. 161. Определение состава сплава M в трехкомпонентной системе

В тройной системе, как и в двойной, справедливо правило рычага. Легко показать, что состав любого сплава, состоящего из фаз (или структурных составляющих) состава a и b , лежит на прямой, соединяющей соответствующие точки (рис. 164). Состав сплава s зависит от относительных количеств фаз a и b . На рис. 164 сплав состава s лежит ближе к b , чем к a , так как количественно в сплаве преобладает фаза b . Из правила аддитивности следует, что $Q_b : Q_a = ac : cb = 3 : 2$ (буквой Q обозначена доля той фазы, которая указана индексом при Q).

В тройной системе действует правило центра тяжести (рис. 165). Если сплав M состоит из фаз состава a , b и c , то его состав лежит внутри треугольника abc , а точка M лежит в центре тяжести этого треугольника, к соответствующим вершинам которого подвешены грузы, пропорциональные количествам фаз a , b и c . Чтобы найти количество фазы c в сплаве M , нужно через соответствующие точки провести прямую до пересечения ее с прямой ab и воспользоваться правилом рычага. Доля фазы c составляет $Q_c = Mf/cf$. Аналогично для двух других фаз: $Q_a = Md/ad$ и $Q_b = Me/be$.

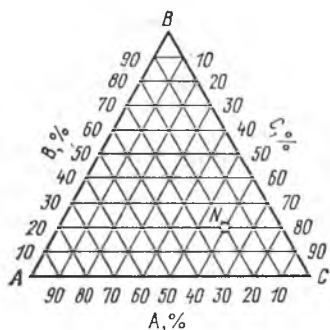


Рис. 162. Концентрационный треугольник с координатной сеткой для определения состава

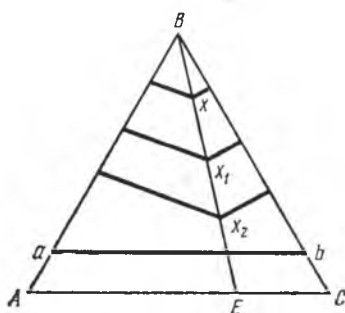


Рис. 163. Параллельное (ab) и угловое (BE) сечения концентрационного треугольника

Тройная диаграмма может быть построена только в трех измерениях, так как ось температур перпендикулярна плоскости концентрационного треугольника. Однако в практической металлографии пользуются, как правило, проекцией этой фигуры на плоскость основания и ее горизонтальными и вертикальными разрезами. В горизонтальной проекции температура показывается изотермами (линиями на проекциях поверхностей равновесия). Изотермы играют такую же роль, как линии постоянной высоты на геодезических картах. На рис. 169 показаны изотермы на поверхности ликвидуса в системе $Pb-Sn-Bi$. Как видно, поверхность Pbe_1Ee_2Pb спускается круче, чем Sne_3Ee_2Sn .

Рассмотрим фазовое равновесие в некоторых типовых системах. Что касается структурообразования, то в данной главе оно не рассматривается, так как аналогично рассмотренному для двойных систем.

Тройная эвтектическая система

При дальнейшем описании тройных систем принято, что растворимость в жидком состоянии неограниченная. В рассматриваемой системе при затвердевании образуются только кристаллы чистых металлов A , B и C . Условность такого допущения была уже отмечена при описании двойных систем.

На рис. 166 приведена соответствующая диаграмма равновесия в виде трехгранной призмы и ее проекция на плоскость основания. На гранях тре-

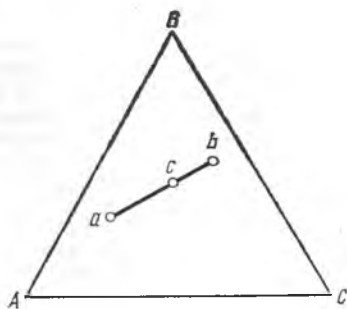


Рис. 164. Применение правила рычага в трехкомпонентной системе для двухфазных сплавов

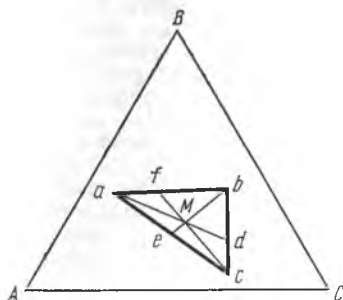


Рис. 165. Применение правила центра тяжести в трехкомпонентной системе для трехфазных сплавов

угольной призмы построены двойные диаграммы равновесия AB , BC и CA . Это простые эвтектические диаграммы. Каждому из трех компонентов соответствует поверхность ликвидуса, начинающаяся в точке плавления данного компонента и опускающаяся к более низким температурам. На поверхностях ликвидуса нанесены изотермы. Выпадению кристаллов компонента A соответствует поверхность ликвидуса $A_1e_1'E_1e_3'A_1$, компонента B — $B_1e_2'E_1e_1'B_1$ и компонента C — $C_1e_3'E_1e_2'C_1$. Каждая точка такой поверхности дает температуру и состав жидкости, находящейся в равновесии с соответствующей твердой фазой при данной температуре. Каждые две поверхности ликвидуса пересекаются по пространственной кривой ($e_1'E_1$, $e_2'E_1$ и $e_3'E_1$), которая называется *линией двойной эвтектики* и дает зависимость состава жидкой фазы, находящейся в равновесии с двумя твердыми фазами, от температуры. Линия $e_1'E_1$ соответствует двойной эвтектике $A+B$, линия $e_2'E_1$ — эвтектике $B+C$, линия $e_3'E_1$ — эвтектике $C+A$. Три линии двойной эвтектики пересекаются в одной точке E_1 . Это точка тройной эвтектики, определяющая состав жидкой фазы, находящейся в равновесии с тремя твердыми фазами A , B и C , и температуру этого равновесия. На рис. 166 видна также изотермическая плоскость тройной эвтектики grp , определяющая температуру конца затвердевания всех тройных сплавов рассматриваемой системы. Между началом затвердевания (выпадением избыточной фазы A , B или C) и его концом (выпадением тройной эвтектики) протекает еще одно превращение — выпадение двойной эвтектики. Этому превращению на диаграмме между поверхностями ликвидуса и плоскостью тройной эвтектики соответствует шесть *поверхностей* начала выпадения двойной эвтектики: $ae_1'E_1ga$, $be_2'E_1rb$ — для эвтектики $A+B$; $ce_2'E_1rc$, $de_2'E_1pd$ — для эвтектики $B+C$ и $e'e_3'E_1pe'$, $fe_3'E_1gf$ — для эвтектики $C+A$. Каждая пара этих поверхностей (для каждой эвтектики) пересекается по линии двойной эвтектики. Смежные поверхности пересекаются в плоскости тройной эвтектики по прямым линиям E_1r (для $A+B$ и $B+C$) E_1p (для $B+C$ и $C+A$) и E_1g (для $C+A$ и $A+B$). На горизонтальную проекцию диаграммы проектируются эти линии (штриховые), линии двойных эвтектик (сплошные со стрелками, указывающими направление понижения температуры) и точка тройной эвтектики E .

Для большей ясности одна из поверхностей двойной эвтектики и ее горизонтальная проекция изображены на рис. 167. Поверхность двойной эвтектики независимо от типа диаграммы является *линейчатой*. Ее образующая (конода) — всегда прямая линия, скользит одним концом по линии двойной эвтектики, а другим — по линии, характеризующей изменение состава твердой фазы, выделяющейся из жидкости (в данном случае ag). Это показано стрелками на рис. 167.

Рассмотрим затвердевание сплава состава x (см. рис. 166). При температуре T_1 выделением избыточной фазы A начнется затвердевание. Температура и состав жидкой фазы изменяются по кривой x_1y_1 . При выпадении компонента A из жидкости ее состав изменяется таким образом, что соот-

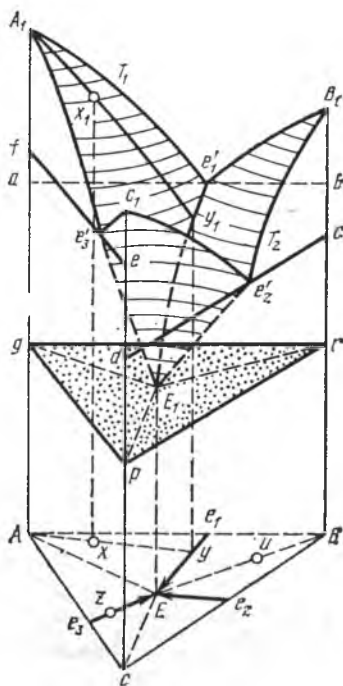


Рис. 166. Диаграмма равновесия эвтектической системы $A-B-C$ и ее проекция на концентрационный треугольник

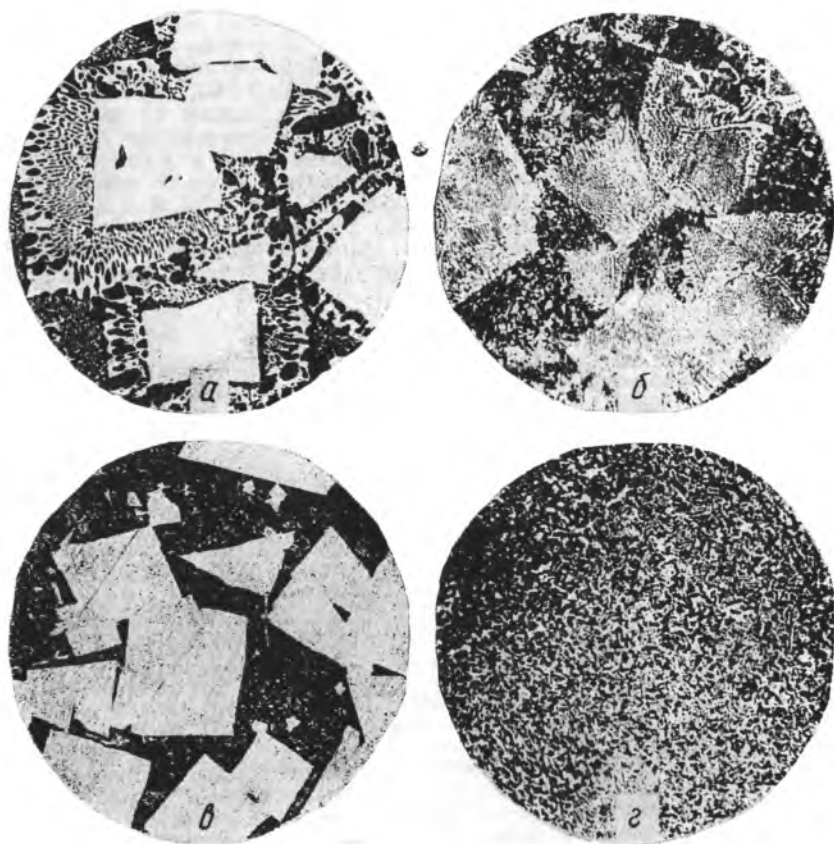


Рис. 170. Микроструктура двойных сплавов Pb—Bi—Sn. $\times 100$
 Состав сплавов. %:

	Bi	Sn	Pb		Bi	Sn	Pb
<i>a</i>	73	20	7	<i>в</i>	61	15	24
<i>б</i>	58	26	16	<i>г</i>	50	17	33

а другой — на изотермической линии *ab* или *fg*. Эти линии, полученные в результате пересечения плоскости разреза с поверхностями ликвидуса, дают состав жидкой фазы, находящейся в равновесии с *A* (линия *ab*) или *B* (линия *fg*). К двухфазной области можно применить правило рычага. Количество жидкой фазы и кристаллов *A* в сплаве *x* при T_1 соотносятся как отрезки *Ax* и *lx*.

При $T_2 < T_{AB}$ двухфазные области *A+L* (*Aa₁k*) и *B+L* (*Bg₁k*) больше, чем в разрезе T_1 , и встречаются в точке *k*. Появляется также трехфазная область *A+B+L*, указывающая на выпадение двойной эвтектики *A+B* в части тройных сплавов, состав которых ограничен треугольником *ABk*. Точка *k* лежит на линии двойной эвтектики и соответствует составу жидкости, находящейся в равновесии с *A* и *B*. Прямые линии *Ak* и *Bk* получились в результате пересечения изотермической плоскости сечения с поверхностями двойной эвтектики и являются конодами. Поэтому полученные тре-

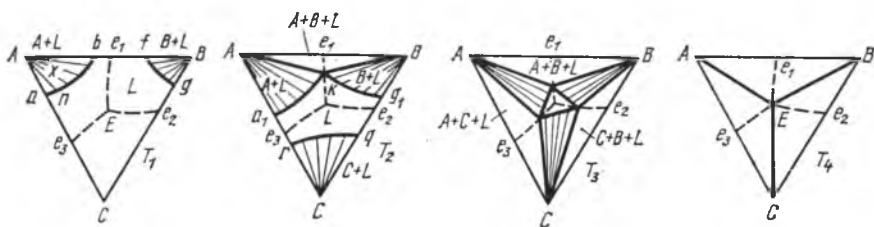


Рис. 171. Изотермические разрезы диаграммы, изображенной на рис. 166

угольник называют *конодным*, его стороны — всегда прямые линии. Количество каждой из трех фаз в сплавах этой области может быть найдено по правилу центра тяжести.

Кривые линии (a_1k и g_1k), как и при T_1 лежат на поверхностях ликвидуса. Из разреза при T_2 видно также, что эта температура ниже T_C . У вершины C появилась область $L+C$, т. е. в части сплавов уже выпала избыточная фаза C . Однако температура T_2 выше T_{BC} и T_{CA} — соответствующие двойные эвтектики еще не появились при ней ни в двойных, ни в тройных сплавах. Они появляются при T_3 . В соответствующем T_3 сечении мы видим семь областей: три двухфазные (заштрихованы), три трехфазные (в виде линейных треугольников) и одну однофазную (L в середине).

Трехфазные треугольники во всех тройных диаграммах должны быть ограничены прямыми линиями, что следует из аддитивности массы. В противном случае правило центра тяжести не было бы применимо к трехфазным сплавам. Только одна из этих прямых в данном случае является стороной треугольника ABC , а две другие лежат на поверхностях двойных эвтектик. Отсюда понятно, почему образующие этих поверхностей обязательно прямые линии (см. рис. 167). В сечении T_4 область L превратилась в точку E , а двухфазные области превратились в прямые AE , BE , CE ; T_4 — это температура тройной эвтектики. Приведенный разрез дан для того момента, когда жидкая фаза E еще не полностью распалась на $A+B+C$. Три трехфазных равновесия превратились в четырехфазное и применить правило центра тяжести нельзя. Когда жидкость состава E полностью распадается и сечение при $T < T_4$ имеет вид пустого треугольника ABC , по правилу центра тяжести снова можно определить количества фаз A , B и C .

Вертикальное сечение тройной диаграммы позволяет определить критические точки каждого сплава, состав которого лежит в данном сечении. Обычно вертикальные сечения строят путем термического анализа. По вертикальному сечению нельзя определить фазовое равновесие¹, так как коноды сплавов данного сечения лежат в других плоскостях.

На рис. 172 приведены следующие сечения: параллельное при постоянном содержании компонента C (рис. 172, а) и угловые при постоянном соотношении концентраций $A : B$ (рис. 172, б). Из обозначений в отдельных областях этих сечений видны температуры начала и конца выпадения избыточных фаз, двойных и тройной эвтектик.

Следует остановиться на прямых линиях, параллельных оси абсцисс, вертикальных сечений. Прямая, проходящая через все сечения на уровне T_E , соответствует тройной эвтектике. Кривая охлаждения при T_E имеет остановку. Короткая прямая линия под областью $L+C$ на рис. 172, б указывает, что температура, при которой начинает выпадать двойная эвтектика в сплавах разреза от C до e , для всех указанных сплавов одна и та же. Постоянство температуры выделения двойной эвтектики связано

¹ Это возможно лишь в некоторых исключительных случаях, которые указаны ниже.

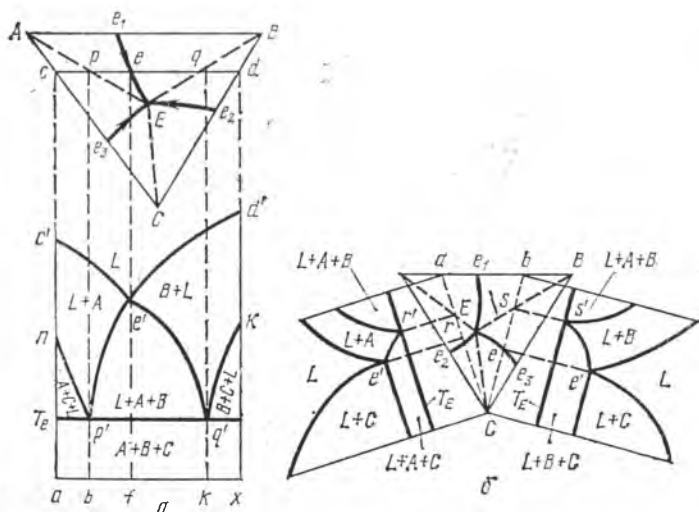


Рис. 172. Вертикальные (политермические) разрезы диаграммы, изображенной на рис. 166

с тем, что во всех этих сплавах жидкость, в которой начинается образование двойной эвтектики, имеет один и тот же состав e . При этой температуре на кривой охлаждения не будет остановки, а будет лишь замедление, так как имеется одна степень свободы.

Наличие двойного стойкого химического соединения и отсутствие растворимости в твердом состоянии

При наличии двойного стойкого соединения и отсутствии твердых растворов возможны два типа диаграмм равновесия. В одном из них протекают только эвтектические превращения, в другом наряду с ними наблюдается также тройное перитектическое превращение. Ниже рассмотрены диаграммы и того и другого типа.

На рис. 173 представлена горизонтальная проекция пространственной диаграммы на плоскость концентрационного треугольника, к сторонам кото-

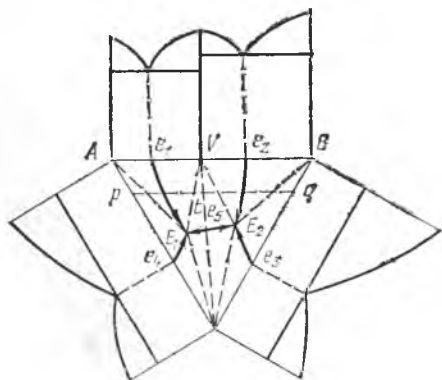


Рис. 173. Проекция на концентрационный треугольник диаграммы равновесия

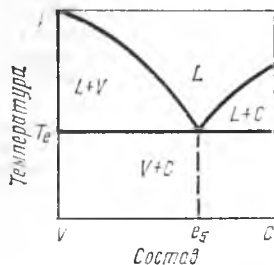


Рис. 174. Квазибинарный разрез V—C тройной диаграммы равновесия, изображенной на рис. 173

рого пристроены двойные системы, ограничивающие тройную систему. В этой типовой системе компонент C и соединение V образуют двойную эвтектическую систему, причем соединение V можно рассматривать как компонент.

На рис. 174 дано вертикальное сечение тройной диаграммы по линии VC , которое характеризует фазовое равновесие между компонентами V и C . Этим данное сечение отличается от других вертикальных сечений и называется «квазибинарным сечением».

Систему, приведенную на рис. 173, можно рассматривать как состоящую из двух тройных систем: $A-V-C$ и $B-V-C$ (см. с. 163), ограниченных двойными эвтектическими системами и содержащих одну тройную эвтектику (E_1 или E_2 соответственно). В каждой из этих тройных систем имеются три поверхности ликвидуса, три линии двойной эвтектики, шесть поверхностей выпадения двойной эвтектики, плоскость и точка тройной эвтектики, т. е. те же элементы конструкции, что и на рис. 166.

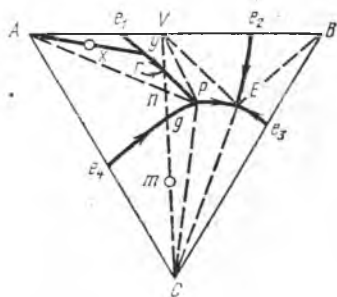


Рис. 175. Проекция на концентрационный треугольник тройной диаграммы равновесия $A-B-C$ со стойким химическим соединением при наличии тройного перитетического превращения

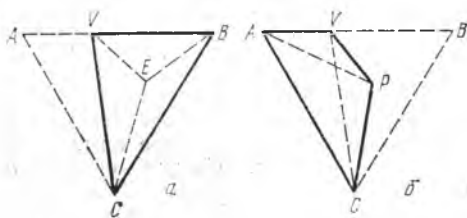


Рис. 176. Области составов сплавов $A-B-C$, в которых происходит эвтектическое (а) и перитетические (б) превращения. Проекцию диаграммы см. на рис. 175

Проекция диаграммы второго типа с двойным стойким химическим соединением приведена на рис. 175, из которого видно, что разрез $V-C$ не делит, как в первом случае, диаграмму на две одинаковые части. Сечение $V-C$ не является квазибинарным. На этой диаграмме отражена тройная перитетическая реакция. Она идет в сплавах, состав которых находится в части $AVPC$ концентрационного треугольника. В этой реакции ($L_p + A \rightleftharpoons V + C$) при охлаждении жидкость состава $P(L_p)$ соединяется с твердой фазой A и в результате образуются соединения V и фаза C . При нагреве идет обратный процесс.

В тройных системах возможны четырехфазные равновесия двух видов: *тройное* эвтектическое и *тройное* перитетическое¹. Слово «тройное» здесь указывает на число твердых фаз, находящихся в равновесии с жидкой фазой.

На рис. 176 сплошными линиями указано, в какой области диаграммы расположены сплавы, в которых идут соответствующие реакции: 1) $L_E \rightleftharpoons V + B + C$ (рис. 176, а); 2) $L_p + A \rightleftharpoons V + C$ (рис. 176, б). Соответственно этим двум реакциям на рассматриваемой пространственной диаграмме имеются две изотермические плоскости, которые на рис. 175 проектируются в виде $AVPC$ и VCB . Первая из них находится при более высокой температуре, чем вторая. В области составов VPC имеется перекрытие двух изотермиче-

¹ При замене жидкого раствора твердым такие равновесия называются эвтектоидным и перитектоидным.

ских плоскостей. Это означает, что в соответствующих сплавах идут обе реакции — тройная перитектическая и тройная эвтектическая: при охлаждении сначала первая, затем вторая. Из рис. 175 видно, что диаграмма имеет четыре части поверхности ликвидуса: Ae_1Pe_4A , $e_1PEe_2e_1$, Be_3Ee_2B и Ce_4PEe_3C соответственно выпадению первичных фаз A , V , B и C . В сплавах, состав которых лежит правее ломаной VPC , затвердевание идет, как в простейшей эвтектической системе (с. 164). Оно начинается с выпадения фаз V , B или C , затем проходит через стадию образования двойной эвтектики $V+B$, $B+C$ или $C+V$ и заканчивается выпадением тройной эвтектики $V+B+C$.

На рис. 175 легко определить проекции линий и поверхностей двойных эвтектик.

Рассмотрим сплавы области $AVPC$. В сплавах области Ae_1P сначала выпадает твердая фаза A и состав жидкости перемещается по прямой линии в направлении от вершины A , пока не достигнет линии e_1P . Например, в сплаве x состав жидкости перемещается по прямой xP . После этого состав жидкости изменяется по линии двойной эвтектики e_1P , так как выпадает двойная эвтектика $A+V$. Когда состав жидкости переместится в точку P , начнется тройная перитектическая реакция $A+L_p \rightarrow V+C$. Если состав сплава лежит левее линии VC (сплав x), то этой реакцией закончится затвердевание, т. е. реагент L_p будет полностью израсходован. Если же состав лежит правее VC (в области VPC), то на перитектическую реакцию израсходуется все количество фазы A , а жидкость L_p останется в избытке и из нее при дальнейшем охлаждении выпадает двойная эвтектика $V+C$, а состав этой жидкости будет меняться по линии PE до точки E . После этого произойдет эвтектическое превращение $L_E \rightarrow V+B+C$, которым закончится затвердевание. Сплавы области Ae_4P затвердевают так же, как только что рассмотренные, с той лишь разницей, что за выпадением A следует выпадение двойной эвтектики $A+C$ вместо $V+C$. В сплавах области e_1VP сначала выпадает V , затем двойная эвтектика $A+V$, после чего протекает тройная перитектическая реакция, которой заканчивается затвердевание в области e_1Vr . Затвердевание сплавов области Ce_4P начинается с выделения C , затем следуют выпадение эвтектики $A+C$ и перитектическая реакция. Ею заканчивается затвердевание в сплавах области Ce_4g . В сплавах же области CgP при перитектической реакции полностью расходуются фаза A и до конца затвердевания из жидкости L_p выделяются эвтектики $V+C$ и $V+C+B$.

Из изложенного можно заключить, что затвердевшие сплавы области AVC состоят из фаз A , V и C , а сплавы области VBC — из фаз V , B и C , как и на диаграмме со стойким химическим соединением без перитектического превращения.

На рис. 177 приведены изотермические сечения диаграммы, проекция которой показана на рис. 175. В данном случае температура T_1 ниже температур затвердевания всех твердых фаз (A , B , C) и соединения V и температур двойных эвтектик $V+A$ и $V+B$. Она выше температур двух других двойных и более легкоплавких эвтектик ($A+C$ и $C+B$). Поэтому в разрезе имеются две трехфазные области — $L+A+V$ и $L+B+V$, четыре двухфазные — $L+A$, $L+B$, $L+C$ и $L+V$ и одна однофазная — L .

Температура T_2 ниже T_1 и ниже температуры образования более легкоплавкой эвтектики $A+C$, поэтому в сечении появляется еще одна трехфазная область $L+A+C$. Остальные области те же, что и при T_1 . Из рис. 177 видно, что T_3 — это температура тройной перитектики. Здесь приведен разрез, соответствующий началу перитектического превращения. Область $L+A$, сужающаяся при переходе от T_1 к T_2 , при T_3 полностью выродилась в прямую AP ; области $L+A+V$ и $L+A+C$ разделены этой прямой. С течением времени при T_3 перитектическое превращение закончится и четырехугольник $AVPC$ разделится линией VC на два треугольника: AVC ($A+V+C$) и VCP (L_p+C+V). Видно, что T_3 выше температуры самой легкоплавкой двойной эвтектики $B+C$, T_4 ниже нее и в соответствующем разрезе имеется область $L+B+C$. При T_4 все сплавы области AVC уже

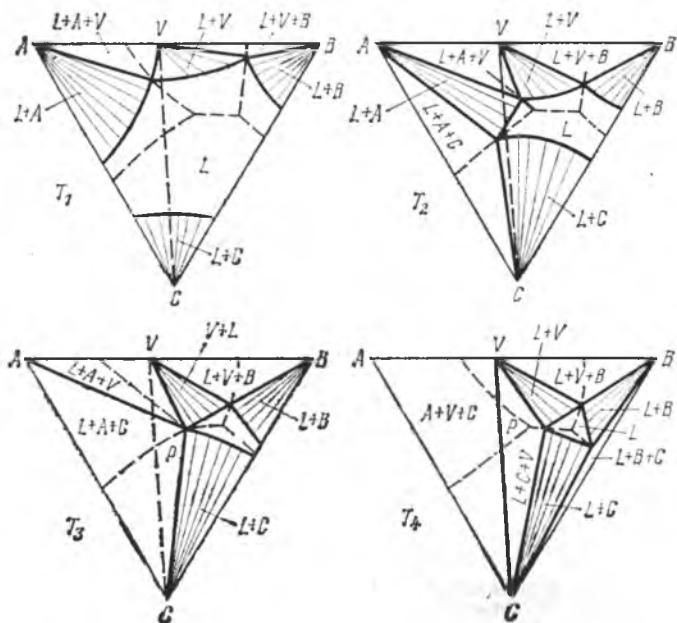


Рис. 177. Изотермические разрезы диаграммы рис. 175 при различных температурах

полностью затвердели. Как уже указывалось, затвердевание заканчивается при температуре тройной перитектики.

Двухфазные области заштрихованы расходящимися прямыми, каждая прямая — это конода. Можно воспользоваться правилом центра тяжести, если состав сплава лежит в трехфазной области. Все такие области и в данном случае представляют собой линейные конодные треугольники.

Наличие двойного нестойкого химического соединения и отсутствие растворимости в твердом состоянии

Как показано на рис. 178, такая система ограничена двумя эвтектическими системами ($A-C$ и $B-C$) и одной с перитектикой ($A-B$). В системе $A-B$ есть двойная эвтектика $M-B$. В тройной системе существуют твердые фазы A, B, C , нестойкое соединение M и жидкая фаза L .

На рисунке горизонтальная проекция пространственной тройной диаграммы равновесия дана в плоскости основания соответствующей трехгранной призмы.

Диаграмма содержит две изотермические плоскости, эвтектический треугольник $MB''C$ (затушеван) и перитектический четырехугольник $A'M'P'C'$ (заштрихован). Каждая из этих плоскостей соответствует четырехфазному равновесию. При эвтектической температуре жидкость состава E находится в равновесии с тремя твердыми фазами: M, B и C . Идет реакция $L_E \rightleftharpoons M + B + C$.

При перитектической температуре, которая выше эвтектической, в процессе охлаждения жидкость состава P соединяется с твердой фазой A и в результате этого образуются твердые фазы M и C : $L_P + A \rightleftharpoons M + C$.

Поскольку состав твердых фаз, выпадающих из жидкости, известен (A, B, C и M), можно точно определить изменение ее состава при затвер-

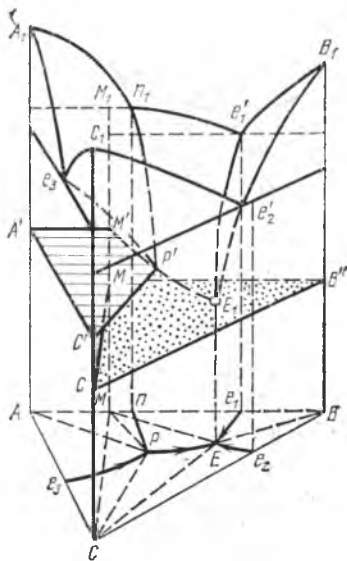


Рис. 178. Диаграмма равновесия $A-B-C$ с нестойким химическим соединением

девании. Воспользуемся для этого проекцией диаграммы (рис. 179).

В сплавах 1 и 2 сначала выпадает фаза A и состав жидкой фазы, изменяясь по прямой, проходящей через вершину A , приближается к точке a на кривой двойной эвтектики. При дальнейшем пониже-

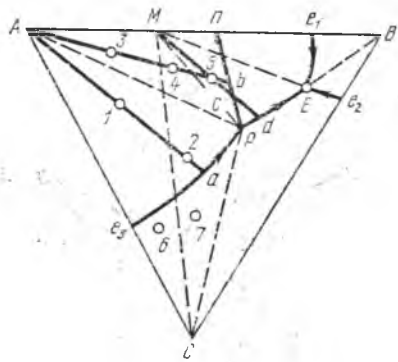


Рис. 179. Проекция на концентрационный треугольник диаграммы, приведенной на рис. 178

нии температуры выпадает эвтектика $A+C$ и состав жидкости изменяется по кривой aP . При достижении ею состава P происходит тройная перитектическая реакция $L_p + A \rightarrow M + C$. Видно, что в сплаве 1, лежащем в треугольнике AMC , этой реакцией заканчивается затвердевание, так как жидкость L_p полностью израсходуется на эту реакцию, а твердая фаза A , выпавшая ранее, останется в избытке. Наоборот, в сплаве 2, лежащем в треугольнике MPC , будет израсходована фаза A и останется в избытке жидкость состава P . При дальнейшем охлаждении сплава она будет менять свой состав по кривой PE и из нее будет выпадать двойная эвтектика $M+C$. При достижении жидкостью состава E из нее (при постоянной температуре) выпадет тройная эвтектика $M+B+C$, и этим закончится затвердевание. Затвердевание сплава 3 отличается от затвердевания сплава 1 тем, что при выпадении фазы A состав жидкости достигает точки b (на линии nP) и при дальнейшем охлаждении протекает двойная перитектическая реакция $L + A \rightarrow M$. Когда жидкость примет состав P , начнется тройная перитектическая реакция $L_p + A \rightarrow M + C$, при которой полностью израсходуется жидкость и сплав затвердеет в виде трехфазной смеси $A + M + C$. В сплаве 4 (в треугольнике MPC) сначала протекают те же процессы, однако при температуре тройной перитектики исчезает фаза A и остается жидкость L_p . Из этой жидкости при охлаждении выпадает двойная, а затем тройная эвтектика, и затвердевание заканчивается, как в сплаве 2. В сплаве 5 также сначала выпадает A , состав жидкости доходит до точки b , затем протекает двойная перитектическая реакция (образуется соединение M) и жидкость изменяет свой состав от b до c . Так как точка c лежит на прямой Mb , то из жидкости при дальнейшем охлаждении выпадает фаза M и состав жидкости изменяется по прямой cd . Точка 5 лежит вне четырехугольника $AMPC$, поэтому в соответствующем сплаве протекает только двойная перитектическая реакция. Тройная перитектическая реакция $L_p + A \rightarrow M + C$ невозможна из-за того, что состав жидкости не перемещается в точку P . После достижения

точки d из жидкости выпадают двойная и тройная эвтектики, как в сплаве 4 или 2. Сплав 6 затвердевает, как сплав 1, с той лишь разницей, что в первую очередь выпадает фаза C . Таким же образом различается затвердевание сплавов 7 и 2. Другие сплавы этой системы, состав которых лежит правее ломаной nPC , затвердевают, как эвтектические сплавы (см. рис. 166).

Система с неограниченной растворимостью в твердом состоянии

Такая тройная система образуется, если все три компонента, входящие в нее, изоморфны и попарно образуют двойные системы с неограниченной растворимостью. На рис. 180 показана соответствующая пространственная диаграмма с вертикальными сечениями: BX — угловым и YZ — параллельным

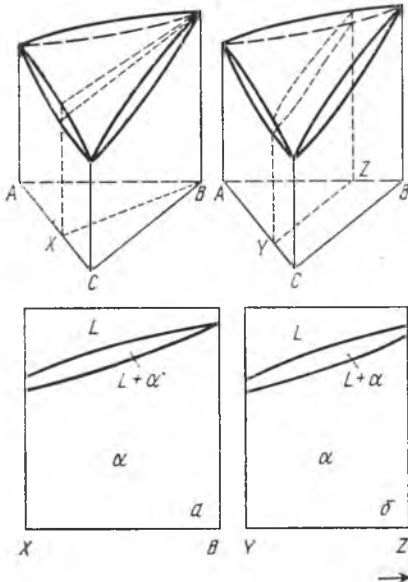


Рис. 180. Диаграмма равновесия системы $A-B-C$ (вверху) и вертикальные разрезы (внизу): a — угловой разрез через вершину B ; b — разрез, параллельный стороне CB

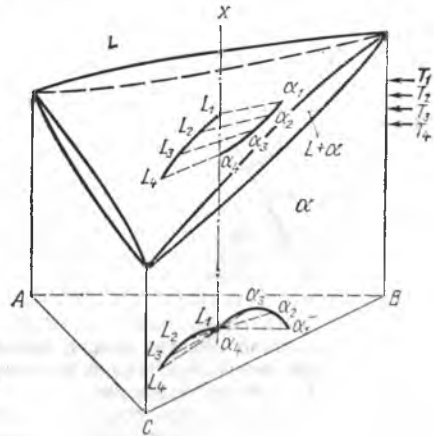


Рис. 181. Изменение состава жидкой L и твердой α фаз в процессе затвердевания сплава

ным стороне BC (выполнены штриховыми линиями на диаграммах сверху). Изменение фазового состояния при затвердевании сплава произвольного состава X в условиях равновесия показано на рис. 181. При температуре T_1 (пересечение вертикали X с поверхностью ликвидуса) начинается затвердевание. При этой температуре жидкость L_1 (состава X) находится в равновесии с твердым раствором α_1 , количество которого равно нулю. В процессе затвердевания состав жидкости изменяется по кривой, лежащей на поверхности ликвидуса $L_1L_2L_3L_4$, причем он непрерывно удаляется от исходного состава X . В данном случае (см. рис. 181) жидкая фаза обогащается наиболее легкоплавким компонентом C и количество ее уменьшается. Твердый раствор изменяет свой состав в направлении от α_1 к α_2 по кривой $\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4$, лежащей на поверхности солидуса. При этом его состав приближается к составу X , а количество его увеличивается. В начале затвердевания твердый раствор состава α_1 обогащен наиболее тугоплавким компонентом B . Состав α_4 совпадает с X (как и L_1). Точки L и α попарно соединены конодами, параллельными плоскости треугольника ABC и проходящими через вертикаль X . Эти коноды не лежат в одной вертикальной плоскости. Непрерывно изменяя свое направление при охлаждении (или нагреве),

конода вращается вокруг вертикали X . Это хорошо видно на горизонтальной проекции в плоскости концентрационного треугольника (рис. 181). Проекция линий ликвидуса ($L_1L_2L_3L_4$) и солидуса ($\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4$) показаны сплошными, проекции конод — штриховыми. Каждая конода делится основанием вертикали X на два отрезка, которые пропорциональны относительным количествам фаз L и α , находящихся в равновесии.

Из диаграммы рассматриваемой системы невозможно графически определить составы жидкой и твердой фаз в процессе кристаллизации. Поэтому для практического использования диаграммы тройных систем с твердыми растворами состав фаз определяют экспериментально. При каждой температуре необходимо установить состав только одной из фаз (жидкой или твердой). Состав другой фазы можно определить с помощью коноды, проведенной через точки, характеризующие состав взятого сплава (X на рис. 181) и известный состав одной из фаз.

Горизонтальные проекции линий изменения состава жидкой и твердой фаз на рис. 181 расположены таким образом, чтобы продолжение линии

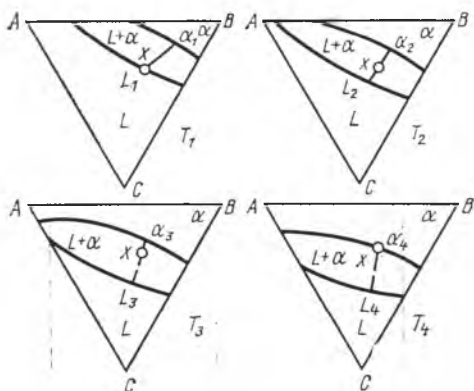


Рис. 182. Изотермические разрезы диаграммы, приведенной на рис. 181. По правилу рычага (коноды даны штриховыми линиями) можно определить состав и относительные количества фаз α и L

L_4L_1 не пересекало кривую $\alpha_1\alpha_4$, а продолжение $\alpha_1\alpha_4$ — кривую $L_1L_4^*$. В противном случае получится, что в равновесии находятся не две, а три фазы, что в данной системе невозможно.

На рис. 182 показаны горизонтальные сечения рассматриваемой системы при охлаждении в интервале затвердевания от T_1 до T_4 . Расположение областей L , α и $L+\alpha$ не требует пояснений. Здесь же помещены коноды для сплава X в соответствии с рис. 181. Из этого построения видно, что T_1 и T_4 — температуры начала и конца затвердевания соответственно.

Ограниченная растворимость в твердом состоянии

В тройной системе ограниченная растворимость получается тогда, когда она имеется по меньшей мере в одной из бинарных систем, составляющих данную систему.

Рассмотрим сначала случай, когда имеются граничные *твердые растворы в одной двойной* и неограниченная растворимость в двух других. На рис. 183 показана пространственная модель соответствующей диаграммы равновесия. Для упрощения принято, что растворимость в твердом состоянии не зависит от температуры. На базовой плоскости модели изображена горизонтальная проекция пространственной диаграммы. Линия ef — это проекция линии

* Буквами L_1 и α_4 обозначена одна и та же точка пересечения проекций линий ликвидуса и солидуса.

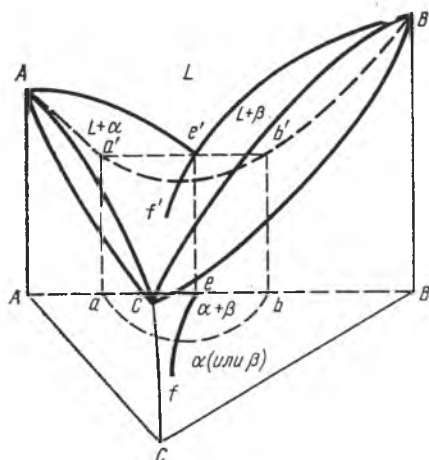


Рис. 183. Диаграмма равновесия $A-B-C$ с ограниченной растворимостью в твердом состоянии в системе $A-B$

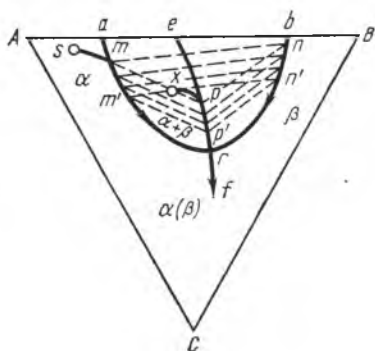


Рис. 184. Проекция на концентрационный треугольник диаграммы рис. 183

двойной эвтектики. Область $\alpha+\beta$ представляет собой полуцилиндрическое пространство. Поверхность ликвидуса состоит из двух частей, пересекающихся по линии двойной эвтектики. Между поверхностями ликвидуса и областью $\alpha+\beta$ имеется трехфазная область $L+\alpha+\beta$.

На рис. 184 показано изменение фазового состояния при затвердевании сплава состава x , состоящего в твердом виде из двух фаз α и β . Сначала при охлаждении из жидкости выделяется избыточная фаза α . Ее первоначальный состав показан точкой s . В процессе затвердевания он изменяется по кривой sm , а состав жидкой фазы — по xr . Точка r лежит на линии двойной эвтектики, поэтому по достижении жидкостью состава r из жидкости наряду с фазой α начинает выделяться и фаза β . Ее первоначальный состав указан буквой n . Как видно из рисунка, фазы β состава n нулевое количество, так как точка x лежит на стороне tnp конодного треугольника tnp . При дальнейшем охлаждении сплава состав жидкости изменяется по линии ef от p к p' , а состав твердых фаз — по линии ограниченной растворимости от t к t' и от n к n' (для фаз α и β соответственно). При температурах, при которых точка x лежит внутри конодного треугольника, существует равновесие $L+\alpha+\beta$. Его можно количественно охарактеризовать, пользуясь правилом центра тяжести. При более низкой температуре, при которой точка x лежит на стороне $t'n'$ треугольника $t'n'r'$, затвердевание заканчивается: жидкости состава p' нулевое количество, а количественное соотношение фаз α и β по правилу рычага составляет $xn' : xt'$. В сплаве x фазы α больше, чем фазы β , так как он лежит слева от линии ef .

Что касается затвердевания однофазных сплавов, состав которых

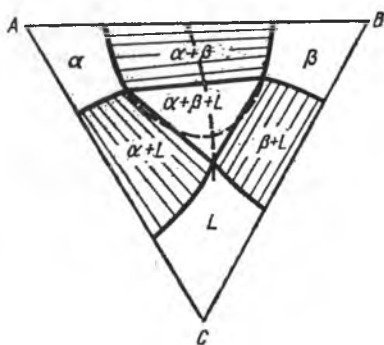


Рис. 185. Изотермический разрез диаграммы рис. 183

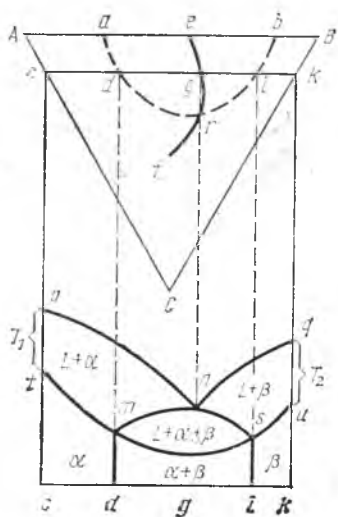


Рис. 186. Вертикальный разрез *ck* (снизу) диаграммы, изображенной на рис. 183

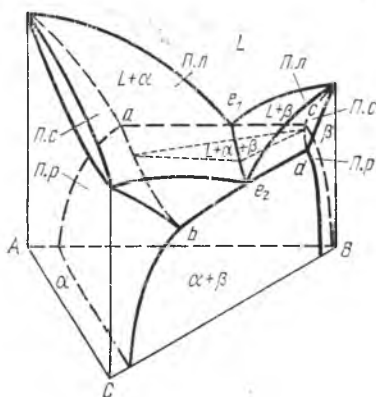


Рис. 187. Диаграмма равновесия *A—B—C* с ограниченной растворимостью в твердом состоянии в системах *A—B* и *B—C* (п. л., п. с. и п. р.—поверхности ликвидуса, солидуса и растворимости в твердом состоянии)

находится за пределами полукруга *arb*, то к нему относится все сказанное о затвердевании в системе с неограниченной растворимостью (с. 173).

Для полноты характеристики рассматриваемой диаграммы на рис. 185 приведен горизонтальный разрез при температуре ниже эвтектической температуры в двойной системе. Разрез проходит через трехфазную область, изображенную на рис. 184. Эта область, как уже указывалось, ограничена прямыми линиями. Прямые линии в двухфазных областях — это коноды, положение которых находят при помощи специально поставленных экспериментов. В отличие от систем, в которых нет твердых растворов, наличия пространственной диаграммы недостаточно для проведения конод в двухфазных областях. На рис. 186 показан вертикальный разрез, параллельный

стороне *AB*. Линии *tn* и *ns* лежат на поверхностях начала, а линия *ms* — на поверхности конца выпадения двойной эвтектики. Линии *rp* и *qn* лежат на поверхностях ликвидуса, а линии *tm* и *us* — на поверхностях солидуса однофазных сплавов. Отрезки *T₁* и *T₂* характеризуют интервалы затвердевания однофазных сплавов: *c* в двойной системе *A—C* и *k* в системе *B—C*. Необходимо отметить, что в горизонтальном разрезе трехфазная область обязательно ограничена прямыми, в то время как в вертикальном разрезе она ограничена в общем случае кривыми линиями.

На рис. 187 показана тройная система другого типа с ограниченной растворимостью в твердом состоянии. В этом случае *граничные твердые растворы*

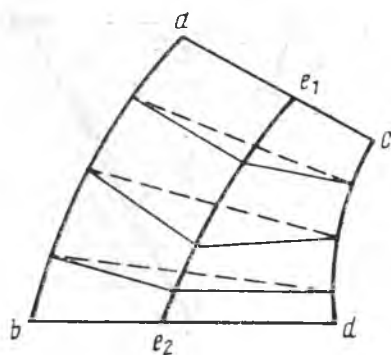


Рис. 188. Строение трехфазной области *L+α+β* диаграммы рис. 187

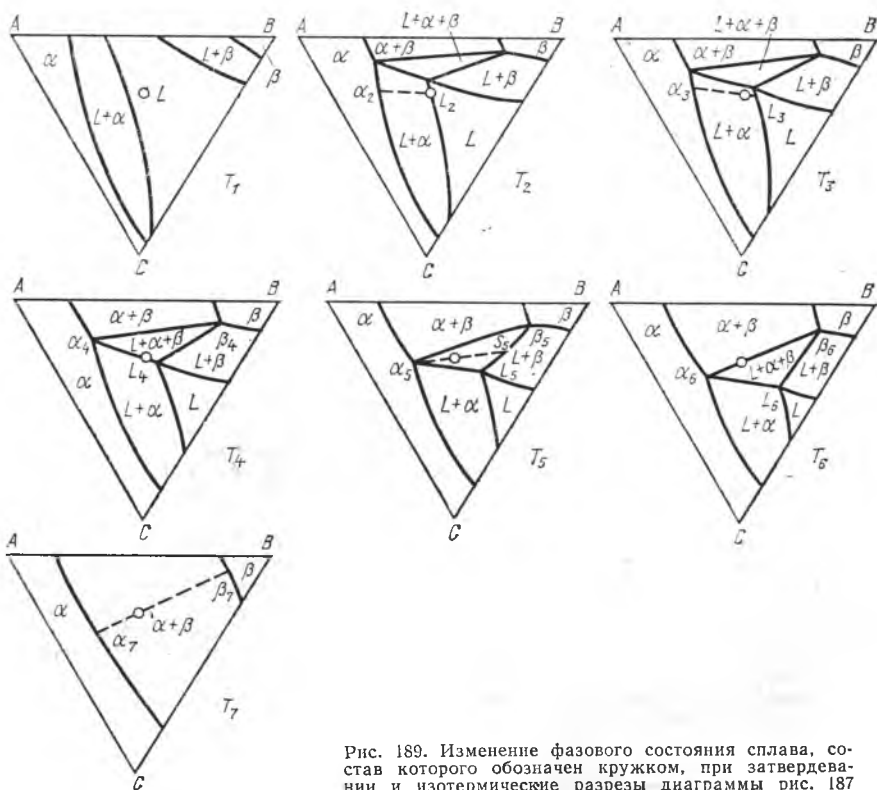


Рис. 189. Изменение фазового состояния сплава, состав которого обозначен кружком, при затвердевании и изотермические разрезы диаграммы рис. 187

имеются в двух двойных эвтектических системах $A-B$ и $B-C$, а в третьей системе $A-C$ наблюдается неограниченная растворимость. На рисунке показаны однофазные области L , α и β , двухфазные $L+\alpha$, $L+\beta$ и $\alpha+\beta$ и трехфазная область $L+\alpha+\beta$. Последняя в изолированном виде показана и на рис. 188. Видно, что поверхности начала и поверхность конца выпадения двойной эвтектики образованы прямыми линиями. Эти образующие являются сторонами конодных треугольников в изотермических сечениях этой области. Вершина тупого угла треугольника лежит на линии двойной эвтектики (e_1e_2 на рис. 187) и соответствует составу жидкой фазы, находящейся в равновесии с фазами α и β . Две другие вершины каждого конодного треугольника дают состав α и β . Они лежат на линиях ab и cd (см. рис. 187 и 188). Из рис. 187 видно, что растворимость в твердых растворах α и β увеличивается с температурой. На рис. 189 показан ряд последовательных изотермических сечений рассматриваемой системы при понижающихся температурах (от T_1 до T_7). В этом случае эвтектическая температура в системе $A-B$ выше, чем в системе $B-C$ ($T_{e_1} > T_{e_2}$). Из приведенных на рис. 189 сечений видно, что $T_1 > T_{e_1}$ и $T_7 < T_{e_2}$. Температуры T_2, T_3, T_4, T_5 и T_6 лежат между T_{e_1} и T_{e_2} . На рис. 189 можно проследить затвердевание сплава, состав которого обозначен кружком. Сплав содержит приблизительно 28% C , 36% B и 36% A . При T_1 сплав жидкий, при T_2 начинается выпадение избыточной фазы α (кружок на границе области $L+\alpha$). При T_4 начинается выделение фазы β (кружок лежит на стороне α_4L_4 конодного треугольника). При T_5 уже выпало заметное количество эвтектики $\alpha+\beta$. При T_6 затвердевание закончено, кружок нахо-

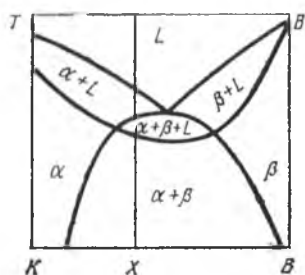


Рис. 190. Вертикальный угловой разрез через вершину B диаграммы, приведенной на рис. 187

Отличие от уже рассмотренной тройной системы состоит только в том, что эти две системы не эвтектического, а перитектического типа (рис. 191, *a*). Кроме тройной модели, а на рисунке показан угловой разрез $W-B$ (рис. 191, *b*). В модели перитектического типа, как и в эвтектической, кроме поверхностей ликвидуса, солидуса и ограниченной растворимости в твердом состоянии, имеется трехфазная область $L+\alpha+\beta$. Различие заключается в том, что трехфазный криволинейный треугольник $L+\alpha+\beta$ обращен тупым углом не кверху, как в эвтектической модели, а книзу. На рис. 191, *в* даны горизонтальные сечения перитектической диаграммы при понижающихся температурах T_1, T_2, T_3, T_4 и T_5 . Видно, что T_1 выше температурного интервала перитектического превращения, T_2-T_4 лежат внутри этого интервала, а T_5 ниже его. При T_5 все сплавы уже затвердели. Пользуясь методом, описанным выше (см. рис. 189), можно и в данном случае проследить за фазовыми превращениями в сплавах перитектической системы.

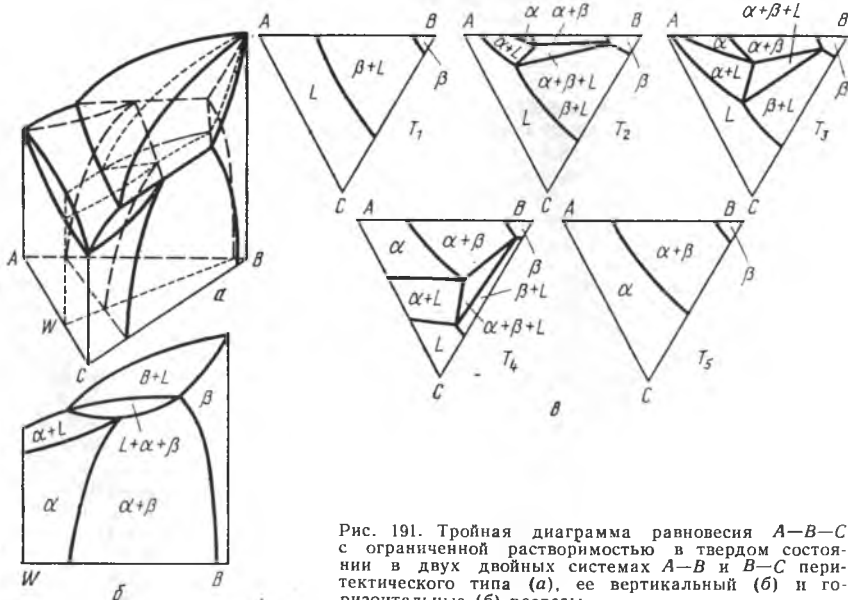


Рис. 191. Тройная диаграмма равновесия $A-B-C$ с ограниченной растворимостью в твердом состоянии в двух двойных системах $A-B$ и $B-C$ перитектического типа (*a*), ее вертикальный (*b*) и горизонтальные (*б*) разрезы

Рассмотрим случай ограниченной растворимости в тройной системе, в которой все три двойные системы обладают ограниченной растворимостью и образуют эвтектики. На рис. 192 показаны пространственная модель такой системы и ее проекция на горизонтальную плоскость (в основании модели). Как видно, эта трехмерная диаграмма похожа на тройную эвтек-

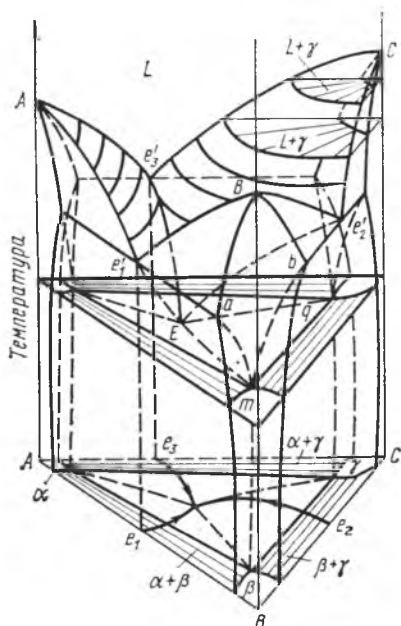


Рис. 192. Диаграмма равновесия $A-B-C$ с ограниченной растворимостью в твердом состоянии в двойных системах $A-B$, $B-C$ и $C-A$

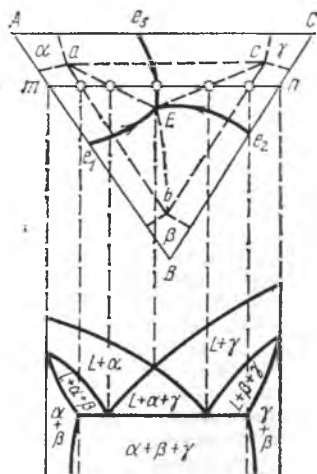


Рис. 193. Проекция на концентрационный треугольник диаграммы, приведенной на рис. 192, и ее вертикальный разрез mn

тическую диаграмму с отсутствием растворимости в твердом состоянии (см. рис. 166).

На рис. 193 в треугольнике ABC дана полная горизонтальная проекция, которая также похожа на проекцию более простой диаграммы с тройной эвтектикой (см. рис. 168). Линии двойной эвтектики e_1E , e_2E и e_3E получаются в результате пересечения поверхностей ликвидуса. По пунктирным прямым aE , bE и cE на рис. 193 пересекаются поверхности начала выпадения разноименных двойных эвтектик ($\alpha-\gamma$ с $\alpha-\beta$, $\alpha-\beta$ с $\beta-\gamma$ и $\beta-\gamma$ с $\gamma-\alpha$), как на рис. 168. Эти поверхности тоже линейчатые, т. е. образованы прямыми линиями. Имеется, однако, ряд отличий. В рассматриваемой диаграмме есть три фазовые области граничных тройных твердых растворов α , β и γ на основе компонентов A , B , C . В данном случае трехкомпонентные сплавы не содержат фаз A , B и C ; их место занимают α , β и γ , которые совместно или парно, а также вместе с жидкой фазой образуют гетерогенные области. Двухфазное равновесие в областях $L+\alpha$, $L+\beta$ и $L+\gamma$ двухвариантно ($C=3+1-2$) и поэтому при изотермическом сечении на поверхностях ликвидуса и солидуса появляются сопряженные линии, которые

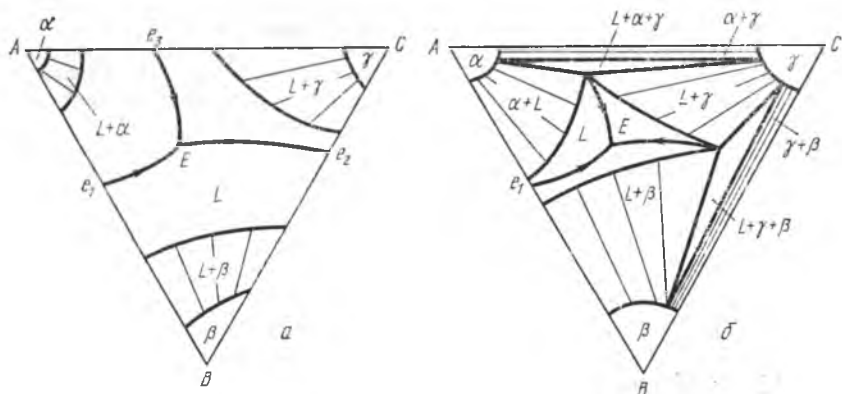


Рис. 194. Изотермические разрезы диаграммы рис. 192 выше эвтектических температур в системах $A-B$, $B-C$ и $C-A$ (а) и ниже эвтектических температур в системах $A-C$ и $B-C$ (б)

могут быть соединены конодами. На рис. 192 такие сечения в области $L+\gamma$ даны при двух температурах.

Аналогичные области ($L+\alpha$ и $L+\beta$) видны в изотермическом сечении (рис. 194, а), проведенном выше температуры наиболее тугоплавкой эвтектики в двойной системе ($A-C$). Здесь наряду с тремя двухфазными областями имеются четыре однофазные области: α , β , γ и L . При более низкой температуре в сечении появляются также трехфазные области. Так, на рис. 194, б видны две трехфазные области ($L+\alpha+\gamma$ и $L+\beta+\gamma$), которые соответствуют выпадению двойных эвтектик $\alpha+\gamma$ и $\beta+\gamma$. Легко понять, что температура сечения на рис. 194, б выше температуры T_{e_1} , и ниже двух других эвтектических температур (T_{e_2} и T_{e_3}). В сечении при температуре ниже T_{e_1} (эвтектика в системе $A-B$), но выше температуры тройной эвтектики E , образуются три трехфазные области $L+\alpha+\beta$, $L+\beta+\gamma$ и $L+\gamma+\alpha$, что видно из рис. 195, а, аналогичного рис. 171. Различие заключается в появлении трех однофазных областей: α , β и γ и трех двухфазных: $\alpha+\beta$, $\gamma+\beta$ и $\alpha+\gamma$.

Трехфазная область $L+\alpha+\gamma$ показана на рис. 196. Для наглядности в тройной диаграмме удалены поверхности ликвидуса, передняя часть диа-

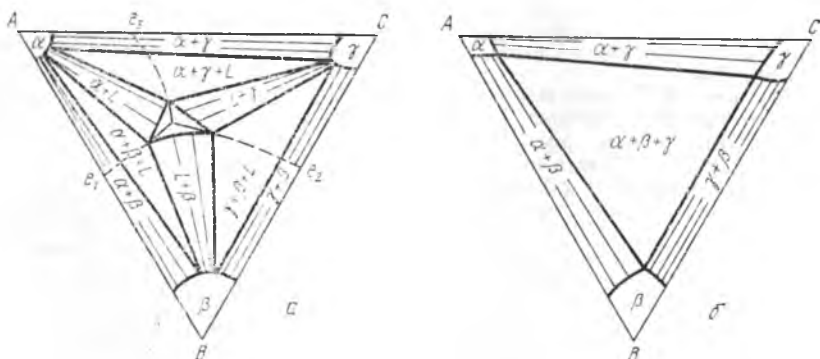


Рис. 195. Изотермические разрезы диаграммы рис. 192: а — при температуре образования трех двойных эвтектик; б — ниже температуры тройного эвтектического превращения

нагреве растворимостью. Сплошными линиями нанесены фазовые области при более высокой температуре и пунктирными — при более низкой. Видно, что однофазные области α , β и γ расширяются, а трехфазная область $\alpha + \beta + \gamma$ (*kpt*) сужается при нагреве.

Рекомендательный библиографический список

Аносов В. Я. и Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М.: Изд. АН СССР, 1974.— 876 с.

Захаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем — М.: Металлургия, 1978.— 292 с.

Таран Ю. Н., Мазур В. Ю. Структура эвтектических сплавов — М.: Металлургия, 1978.— 311 с.

Физическое металловедение/Под ред. Р. У. Кана и П. Хазена.— М.: Металлургия, 1987, гл. 11, 14, 15.

ВТОРАЯ ЧАСТЬ

Во второй части учебника изложены вопросы металлографии сплавов, применяемых на практике. Важнейшими среди них являются сплавы на основе железа, алюминия, меди, никеля, титана и некоторых других металлов. Развитие производства тех или иных сплавов определяется запросами быстро развивающейся техники, для которой необходимы новые материалы с разнообразными физическими, механическими и химическими свойствами. В круг широко применяемых материалов постепенно вовлекаются все новые и новые металлы и сплавы на их основе. Так было со сплавами алюминия и титана, так происходит сейчас со сплавами на основе тугоплавких металлов и со сплавами на основе бериллия и циркония. Быстрый рост потребностей в новых сплавах приводит к усовершенствованию методов их производства, что в свою очередь обеспечивает удешевление и более широкое их применение. При разработке новых сплавов и оценке перспектив их применения следует учитывать распространенность металлов в природе:

Металл	Количество, %	Металл	Количество, %	Металл	Количество, %
Алюминий	8,8	Медь	0,01	Вольфрам	$1 \cdot 10^{-4}$
Железо	5,1	Никель	0,008	Сурьма	$4 \cdot 10^{-5}$
Магний	2,1	Цинк	0,02	Серебро	$1 \cdot 10^{-5}$
Титан	0,6	Кобальт	0,003	Осмий	$5 \cdot 10^{-6}$
Марганец	0,09	Свинец	0,0016	Палладий	$1 \cdot 10^{-6}$
Хром	0,02	Ниобий	0,001	Золото	$5 \cdot 10^{-7}$
Цирконий	0,02	Молибден	$3 \cdot 10^{-4}$	Платина	$5 \cdot 10^{-7}$
Ванадий	0,015	Тантал	$2 \cdot 10^{-4}$	Иридий	$1 \cdot 10^{-7}$

Описание фазового состояния и структуры сплавов базируется на общих закономерностях металлографии, описанных в первой части книги. Однако металлография развивалась в тесной связи с требованиями практики, поэтому многие металлографические закономерности были найдены при изучении обработки и применении сплавов на практике. Так, основные закономерности мартенситного превращения были выявлены при изучении закалки стали, закономерности распада пересыщенных твердых растворов — при изучении ее отпуска и старения алюминиевых сплавов, закономерности упорядочения — при изучении магнитных сплавов на никелевой и кобальтовой основе и т. д.

Глава 1

ЖЕЛЕЗО И ЕГО СПЛАВЫ

Сплавы железа наиболее широко распространены. Основные из них — сталь и чугун. О хозяйственном потенциале каждой большой страны можно судить по производству и потреблению стали и чугуна.

Исторически широкое развитие производства стали и чугуна определялось распространенностью в земной коре железных руд, их дешевизной и легкой восстановимостью. Наиболее важное свойство железа, обусловившее его преимущественное применение на практике, — это его способность значительно упроч-

няться в результате аллотропического превращения. Особенно сильно упрочняются сплавы железа с углеродом как легированные другими элементами, так и не легированные.

1. Чистое железо

Чистое железо (атомный номер 26; атомная масса 55,85; электронная структура $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$) — это переходный ферромагнитный металл. Железо существует в двух аллотропических модификациях. Ниже 910 и выше 1401 °С до температуры плавления стабильно α -железо (Fe_α) с объемноцентрированной кубической решеткой, между 910 и 1401 °С — γ -железо (Fe_γ) с гранцентрированной кубической решеткой. Модификацию α -железа, стабильную выше 1401 °С, обозначают символом Fe_δ . По существу Fe_α и Fe_δ — это одна и та же модификация железа. Как будет видно в дальнейшем, под влиянием растворимых примесей температурные области α - и δ -железа могут сближаться и при определенных концентрациях примесей даже смыкаться, образуя одну температурную область твердого раствора на основе α -железа.



Рис. 198. Микроструктура очень чистого железа. $\times 100$

Чистое железо, содержащее 99,9917 % Fe и только 0,0083 % примесей, имеет твердость по Бринелю 490 МПа, плотность 7,874 т/м³, намагниченность насыщения 0,1714 Тл, коэффициент линейного расширения $11,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, удельное электрическое сопротивление 97 нОм·м, температурный коэффициент электросопротивления $6,5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, модуль Юнга $21 \cdot 10^5 \text{ МПа}$. Чистое железо пластично, имеет серебристо-белый цвет. Микроструктура его показана на рис. 198; видны границы зерен и составляющих их блоков.

Технически чистое железо содержит небольшие количества примесей, естественных его спутников, попадающих в него из руды или из топлива и воздуха при выплавке. Среди них прежде всего нужно назвать С, Мп, Si, S, P, O, N, H, Cu, Cr, Ni. Твердость технически чистого железа, содержащего 99,9 % Fe, значительно выше, чем химически чистого; она равна приблизительно 900 МПа. Механические свойства: $\sigma_b = 300 \div 350 \text{ МПа}$, $\delta = 35 \div 40 \%$, $\psi = 65 \div 70 \%$. Границы зерен у технически чистого железа толще, чем у химически чистого, полученного в ла-

184

боратории; в техническом железе содержатся включения, нерастворимые в твердом состоянии.

В дальнейшем приняты следующие значения температур °С:

Кипения	3200
Плавления (T_s)	1539
Превращения $\alpha \rightarrow \gamma$ при нагреве (A_3)	910
Превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ (δ) при нагреве (A_4)	1401
Точка Кюри (A_2)	770

В отличие от ферромагнитного α -железа парамагнитное α -железо обозначают буквой «бета» — β -железо (Fe_β). При превращении $\alpha \rightarrow \beta$ в точке Кюри A_2 пространственная решетка не меняется, модификация γ -железо неферромагнитная.

На рис. 199 приведены кривые нагрева и охлаждения, получаемые при термическом анализе чистого железа.

Температуры T_s , A_4 и A_3 при нагреве лежат выше, чем при охлаждении. Это явление, называемое *термическим гистерезисом*, объясняется общей теорией кристаллизации (см. с. 82): фазовые переходы при этих температурах осуществляются диффузионным путем с помощью образования зародышей и их роста. Величина термического гистерезиса растет при увеличении скорости нагрева и охлаждения. Точка A_2 (770 °С) не имеет термического гистерезиса: она неизменна при нагреве и охлаждении, так как магнитное превращение не связано с перемещением атомов, а вызывается изменением взаимодействия магнитных моментов электронов. Это фазовое превращение второго рода.

Критические точки при нагреве обозначают буквой c , а при охлаждении — r ($Ac_4 > Ar_4$, $Ac_3 > Ar_3$, $Ac_2 = Ar_2$).

Д. К. Чернов в конце XIX века по виду излома, пластичности, свечению в нагретом состоянии и другим физическим признакам определил, что в точке A_2 в отличие от точки A_3 нет структурных изменений, т. е. нет аллотропического превращения. Это положение оспаривалось французским ученым Осмондом, который проделал термический анализ и точно для того времени определил критические точки технического железа (A_2 и A_3). Он считал, что в точке A_2 , как и в точке A_3 , происходит аллотропическое превращение. По виду кривых термического анализа (см. рис. 199) трудно заметить, что в точке A_2 остановки нет, а имеется только очень пологий наклон кривой, похожий на остановку, как обычно при превращениях второго

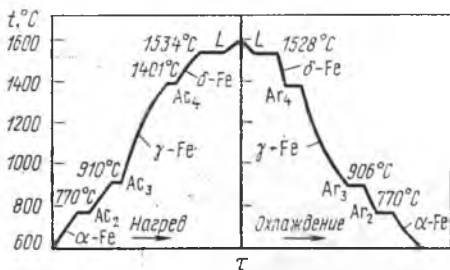


Рис. 199. Кривые термического анализа при нагреве и охлаждении чистого железа

рода. Теплота превращения в точке A_2 даже несколько больше, чем в точке A_3 . Существенно, однако, что в точке A_3 при аллотропическом превращении теплота выделяется (или поглощается) при постоянной температуре, а в точке A_2 (магнитное превращение) — в узком интервале температур несколько ниже A_2 . Рентгенографические данные, полученные Вестгреном и Линде в 1921 г., показали, что прав был Д. К. Чернов. На рис. 200 приведена зависимость удельного объема железа от температуры. Удельный объем, а следовательно, и период решетки железа (α , β и δ), характеризуются плавной кривой, наклон которой определяется коэффициентом линейного расширения, γ -железо выделяется меньшим удельным объемом; соответствующий наклон указывает на

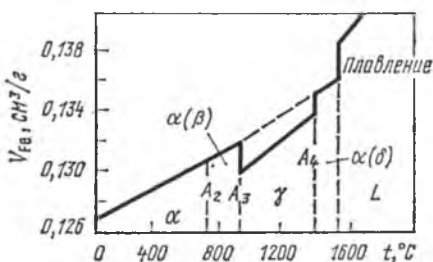


Рис. 200. Изменение удельного объема железа V_{Fe} при нагреве; видны объемные эффекты при превращениях $\alpha \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \delta$, $\delta \rightarrow L$

большой коэффициент расширения γ -железа. Отсюда видно, что действительно существуют только две аллотропические разновидности железа — α и γ . Разновидности β и δ имеют ту же пространственную решетку, что и α -железо. Видно также, что в точке A_2 нет аллотропического превращения.

При температуре равновесия двух разновидностей железа (α и γ) соответствующие им элементарные ячейки различаются приблизительно

в два раза, так как в ячейке ОЦК (α -железо) содержатся два атома, а ГЦК (γ -железо) — четыре. При 910 °С (точка A_3) период решетки α -железа равен приблизительно 0,29 нм (2,90 Å), а γ -железа — 0,365 нм (3,65 Å). При возведении этих величин в третью степень получим объемы элементарных ячеек — приблизительно 0,024 и 0,0475 нм³ (24,0 и 47,5 Å³) соответственно. Отсюда видно, что при превращении $\alpha \rightarrow \gamma$ железо становится более компактным (47,5 < 2 × 24). Объемный эффект сжатия по этому приближительному расчету равен ~1%. Точные измерения М. Г. Окнова и других авторов показали, что величина этого эффекта составляет 0,75%.

2. Диаграмма фазового равновесия Fe—C

В системе Fe—C, кроме жидкой фазы, представляющей собой раствор углерода в жидком железе, и двух твердых растворов углерода в α - и γ -железе, содержатся также графит и карбид железа Fe₃C, называемый цементитом.

На рис. 201 показана пространственная решетка графита. Эта гексагональная решетка имеет слоистый характер. Силы

ковалентной связи внутри каждого слоя велики; между слоями силы связи гораздо слабее (типа сил Ван-дер-Ваальса), поэтому чешуйки графита легко отделяются друг от друга.

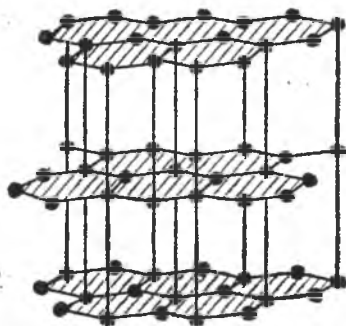


Рис. 201. Пространственная решетка графита

Решетка цементита (рис. 202) ромбическая, состоит из октаэдров, главные оси которых расположены под некоторыми углами одна к другой. В центре каждого октаэдра расположен атом углерода. Атомы углерода и образуют ромбическую решетку с осями a , b и c (см. рис. 202, б). В октаэдре (рис. 202, а)

шесть атомов железа окружают один атом углерода, и каждый атом железа принадлежит двум октаэдрам, что соответствует атомному соотношению $Fe : C = 3 : 1$. Из соотношения молярных масс $(3 \times 56 + 12) : 12$ видно, что цементита по массе в 15 раз больше, чем содержащегося в нем углерода, т. е. процентное содержание по массе углерода в цементите $(100 : 15)$ равно 6,6 (6) % $\approx 6,7$ %. Цементит ферромагнитен и обладает металлической проводимостью. По-видимому, в соединении Fe_3C преобладает металлическая связь, а не ковалентная.

Твердые растворы углерода в γ -Fe и α -Fe являются растворами внедрения. В первом из них атом углерода находится в центре элементарной ячейки (куба), в которой может поместиться сфера радиусом $0,41 r$ (r — радиус атома железа). В решетке α -Fe атом углерода находится в центре грани, где помещается сфера радиусом $0,29 r$. Различие объемов этих эле-

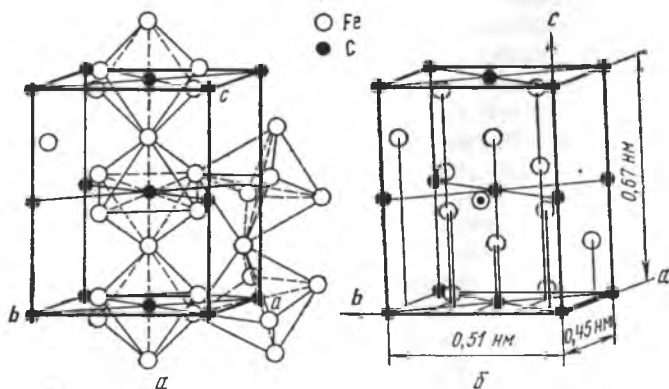


Рис. 202. Пространственная решетка цементита (а) и расположение в ней атомов углерода (б)

ментарных сфер является причиной того, что растворимость углерода в γ -Fe значительно больше, чем в α -Fe. Твердый раствор углерода в α -Fe имеет такую же решетку, что и чистое α -Fe, т. е. ОЦК решетку, и называется *ферритом*. При высокой температуре такая фаза называется δ -ферритом. Раствор углерода в γ -Fe имеет ГЦК решетку и называется *аустенитом*. Если в равновесии с жидкой фазой, аустенитом и ферритом находится графит, то равновесие является *стабильным*. В случае, когда в равновесии с этими фазами, т. е. растворами на базе железа, находится цементит, равновесие является *метастабильным*. В обоих случаях равновесию любого сплава Fe—C заданного состава соответствует минимум

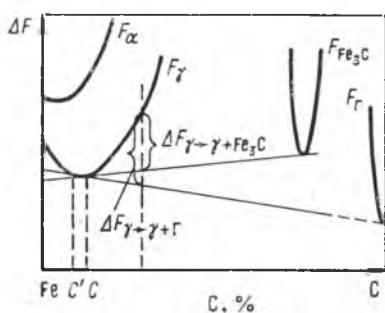


Рис. 203. Зависимость свободной энергии ΔF в системе Fe—C от содержания углерода для стабильного (γ +Г) и метастабильного (γ +Fe₃C) равновесий

минимум термодинамического потенциала, но его минимальное значение в случае стабильного равновесия меньше, чем в случае метастабильного равновесия.

На рис. 203 схематически показано изменение свободной энергии в стабильной и метастабильной системе в функции содержания углерода при высокой температуре, при которой в равновесии находится аустенит. Видно, что уменьшение свободной энергии (ΔF) должно приводить к распаду цементита (графитизации). Видно также,

что содержание углерода в аустените в стабильной системе (C') ниже, чем в метастабильной (C). Сказанное относится и к равновесию феррита с графитом или цементитом.

На рис. 204 показаны линии метастабильного (сплошные) и стабильного (штриховые) равновесия. Дублирование относится к тем линиям, которые характеризуют равновесие с участием цементита или графита (Г). Это линии EF , CD , SE , PQ и PQ . Фазовые равновесия без участия этих фаз описываются линиями, которые не дублируются и относятся в равной мере к обеим системам — стабильной и метастабильной (AB , BC , AN , NJ , NB , GP , GS). В металлографии встречаются и другие дублированные системы.

В диаграмме равновесия Fe—C имеются следующие линии: в области затвердевания или плавления:

- AB — линия ликвидуса (граница $L+\delta$);
- BC — линия ликвидуса (граница области $L+\gamma$);
- CD — линия ликвидуса¹ (граница области $L+Fe_3C$);

¹ Эта линия определена неточно, так как Fe_3C при высоких температурах очень неустойчив и распадается на Fe и C.

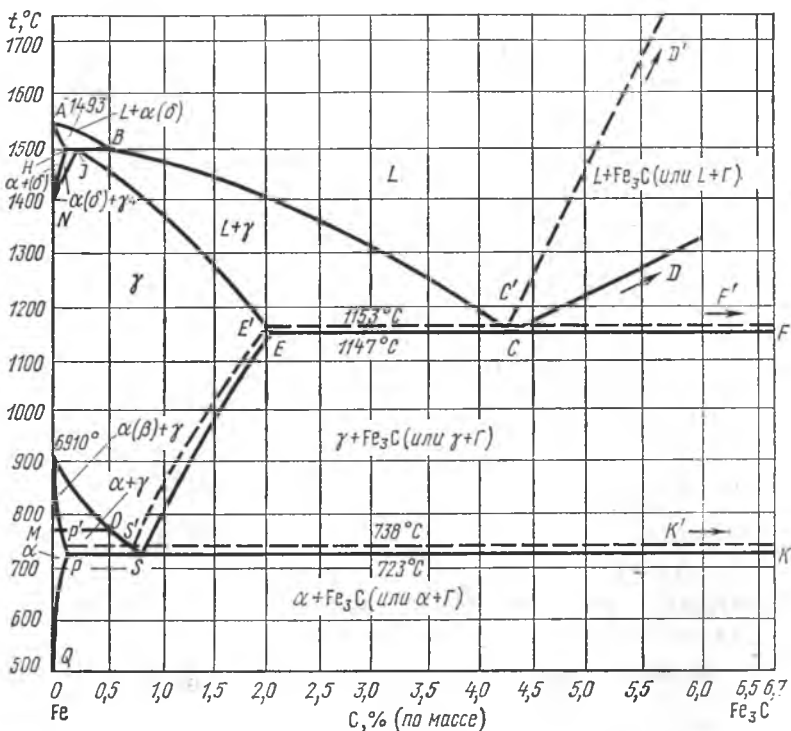


Рис. 204. Диаграмма фазового равновесия Fe—C стабильного (Fe— Γ) и метастабильного (Fe— Fe_3C)

$C'D'$ — линия ликвидуса (граница области $L + \Gamma$);

AH — линия солидуса (граница области $L + \delta$);

NB — линия перитектического равновесия (при охлаждении соединение жидкости состава B с δ -фазой состава H и образование γ -фазы состава J ; для сплавов участка HJ — линия солидус);

EF — линия солидуса — линия эвтектического равновесия (аустенит состава E , цементит, жидкость C);

$E'F'$ — линия солидуса — линия эвтектического равновесия (аустенит состава E' , графит, жидкость состава C');

в области затвердевших сплавов:

NH — верхняя граница области равновесия $\delta + \gamma$ (при охлаждении начало превращения $\delta \rightarrow \gamma$);

NJ — нижняя граница области равновесия $\delta + \gamma$ (при охлаждении конец превращения $\delta \rightarrow \gamma$);

GO — верхняя граница области равновесия $\beta + \gamma$ (при охлаждении начало выпадения из аустенита неферромагнитного феррита — β -фазы);

- OS — верхняя граница области равновесия $\alpha + \gamma$ (при охлаждении начало выпадения из аустенита ферромагнитного феррита — α -фазы);
 SE — линия ограниченной растворимости Fe_3C в аустените (γ -фазе);
 $S'E'$ — линия ограниченной растворимости графита в аустените (γ -фазе);
 GP — граница области равновесия $\alpha(\beta) + \gamma$ (при охлаждении конец превращения аустенита в феррит);
 MO — температура Кюри (при охлаждении переход неферромагнитного феррита в ферромагнитный; превращение $\beta \rightarrow \alpha$);
 PK — линия эвтектоидного равновесия (при охлаждении распад аустенита состава S на феррит состава P и цементит);
 $P'K'$ — линия эвтектоидного равновесия (при охлаждении распад аустенита состава S' на феррит состава P' и графит);
 PQ — линия ограниченной растворимости цементита в феррите.

Концентрации углерода (% по массе), соответствующие следующим точкам пересечения указанных линий:

- $B—0,51$ — содержание углерода в жидкой фазе, находящейся в равновесии с α - и γ -фазами при перитектической температуре;
 $C—4,3$ — содержание углерода в жидкой фазе, находящейся в равновесии с аустенитом и цементитом при эвтектической температуре;
 $C'—4,25$ — содержание углерода в жидкой фазе, находящейся в равновесии с аустенитом и графитом при эвтектической температуре;
 $H—0,1$ — предельное содержание углерода в δ -фазе, находящейся в равновесии с аустенитом и жидкой фазой при перитектической температуре;
 $I—0,16$ — содержание углерода в аустените, находящемся в равновесии с δ -фазой и жидкой фазой при перитектической температуре;
 $E—2,06$ — предельное содержание углерода в аустените, находящемся в равновесии с цементитом при эвтектической температуре;
 $E'—2,03$ — предельное содержание углерода в аустените, находящемся в равновесии с графитом при эвтектической температуре;
 $S—0,80$ — содержание углерода в аустените, находящемся в равновесии с ферритом и цементитом при эвтектоидной температуре;

- S' —0,69 — содержание углерода в аустените, находящемся в равновесии с ферритом и графитом при эвтектоидной температуре;
- P —0,025 — предельное содержание углерода, растворенного в феррите, находящемся в равновесии с аустенитом и цементитом при эвтектоидной температуре (723 °С);
- Q —0,006 — предельная растворимость углерода в феррите при комнатной температуре;
- O —около 0,5 — содержание углерода в аустените. При большем содержании из аустенита выпадает ферромагнитный феррит (α -фаза), при меньшем — неферромагнитный (β -фаза).

В системе Fe—C безвариантные равновесия в изобарических условиях наблюдаются при температурах, °С:

- 1493 — перитектическое (линия HJB);
- 1153 — эвтектическое (линия $E'C'F'$);
- 1147 — эвтектическое (линия FCE);
- 738 — эвтектоидное (линия $P'S'K'$);
- 723 — эвтектоидное (линия PSK).

Линия точек Кюри (магнитных превращений) для феррита соответствует 770 °С (линия MO), а для цементита 210 °С (на рис. 204 не показана).

Железоуглеродистые сплавы делятся на две большие группы в зависимости от содержания углерода. Сплавы, содержащие более 2,03 % С, называются *чугунами*. При затвердевании в них идет эвтектическое превращение. Сплавы, содержащие менее 2,03 % С, в ходе затвердевания которых нет эвтектического превращения, называются *сталями*.

Состав и свойства углеродистых доэвтектоидных сталей, как и всех материалов, нормируются государственными стандартами (ГОСТами). Ниже приведена выдержка из ГОСТ 1050—78 на углеродистую сталь повышенного качества для деталей машин (числовое значение марки указывает на среднее содержание углерода; содержание марганца в первых трех сталях — 0,35—0,65 %, в остальных — 0,5—0,8 %; содержание кремния — 0,17—0,37 %; содержание примесей фосфора и серы до 0,04 % каждой):

Марка стали	08	10	20	30
С, % (по массе)	0,05—0,12	0,07—0,14	0,17—0,24	0,27—0,35

Продолжение

Марка стали	40	50	60	70
С, % (по массе)	0,37—0,45	0,47—0,55	0,57—0,65	0,67—0,75

Временное сопротивление σ_b возрастает с увеличением содержания углерода от 330 до 730 МПа, пластичность уменьшается: удлинение δ —33 до 9 %, сужение φ —60 до 30 %.

Механические свойства относятся к стали в состоянии поставки металлургическим заводом.

Заэвтектоидные стали (инструментальные) обозначаются У8, У9, У10, У11, У12, У13. Буква У указывает на то, что сталь углеродистая, число — это среднее содержание углерода в десятых долях процента.

Далее рассмотрим структуру твердых железоуглеродистых сплавов, а также процессы формирования структуры при кристаллизации и охлаждении. Для этого будем пользоваться диаграммой равновесия Fe—C, хотя в технических чугунах и сталях кроме железа и углерода, как уже указывалось, содержатся другие примеси. Даже при небольшом содержании они все же заметно влияют на структуру.

Влияние некоторых примесей на структуру стали и чугуна также будет рассмотрено.

3. Формирование структуры при затвердевании сплавов системы Fe—C

Затвердевание всегда начинается при некотором переохлаждении сплава. Иногда этого можно не учитывать, принимая, что фазовые изменения точно следуют линиям диаграммы равновесия. В других случаях, чтобы понять, каким образом формировалась структура, необходимо представить себе фазовые превращения сплава в переохлажденном состоянии. В дальнейшем степень переохлаждения принимается во внимание по мере необходимости.

В сплавах, содержащих до 0,51 % C, при затвердевании в первую очередь выделяются кристаллы δ -фазы (феррита). Они зарождаются и растут в жидкой фазе, при этом их состав изменяется по линии *АН*. Состав жидкости изменяется по линии *АВ*. В реальных условиях неизбежна дендритная ликвация (см. с. 112). В сплавах, содержащих до 0,1 % C, затвердевание заканчивается образованием δ -раствора. При содержании 0,1—0,51 % C за выделением δ -фазы следует перитектическая реакция (при 1493 °C), в результате которой появляется γ -фаза (аустенит) с 0,16 % C. Аустенит образуется в результате соединения жидкости с 0,51 % C и феррита с 0,1 % C. В сплавах с 0,1—0,16 % C перитектической реакцией затвердевание заканчивается и в избытке остается δ -фаза (ее оставшееся количество изменяется от 100 % в точке *Н* до 0 % в точке *Л*). В сплавах с 0,16—0,51 % C при перитектической реакции (1493 °C) полностью расходуется δ -фаза, а жидкая фаза остается в избытке, т. е. затвердевание не заканчивается. При дальнейшем охлаждении из жидкости выпадает γ -фаза (аустенит), причем состав жидкости и аустенита изменяется по линиям *ВС* и *JE* соответственно. Образованием γ -фазы затвердевание заканчивается.

В сплавах с 0,51—2,06 % С в период от начала до конца затвердевания из жидкости выпадает γ -фаза. Состав фаз изменяется по линиям *BC* и *JE*. Значение дендритной ликвации в формировании аустенита очень велико; оно описано далее при рассмотрении структуры реальной стали. Рис. 205 иллюстрирует микроструктуру аустенита, образующегося в процессе затвердевания при высокой температуре. На с. 200 описан его распад на феррит и цементит.

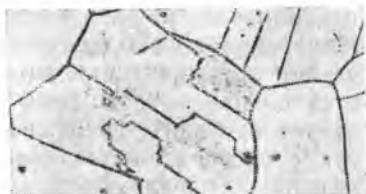


Рис. 205. Микроструктура аустенита, выявленная травлением при высокой температуре. $\times 500$

В сплавах, содержащих от 2,03 до 4,25 % С (доэвтектические чугуны), при затвердевании сначала выпадает избыточный аустенит, состав которого, как и состав жидкой фазы, при охлаждении изменяется до начала эвтектического распада. Если затвердевание соответствует стабильному равновесию, то эвтектика состоит из аустенита и графита. По диаграмме равновесия аустенит должен содержать 2,03 % С, а эвтектика 4,25 % С (в среднем). В реальных условиях при переохлаждении (ΔT) содержание углерода в аустените и в эвтектике повышенное (точка *a* и *b* на рис. 211). Образование эвтектики начинается с зарождения графита. Оно может начаться на поверхности кристаллов избыточного аустенита. Ведущей фазой эвтектики является графит. Он растет в виде причудливых крабовидных кристаллов (рис. 206), причем каждый из них является скелетом эвтектической колонии. При быстрой кристаллизации получается мелкочешуйчатый графит (на рис. 206 слева), при медленной — крупночешуйчатый (справа). Развитая

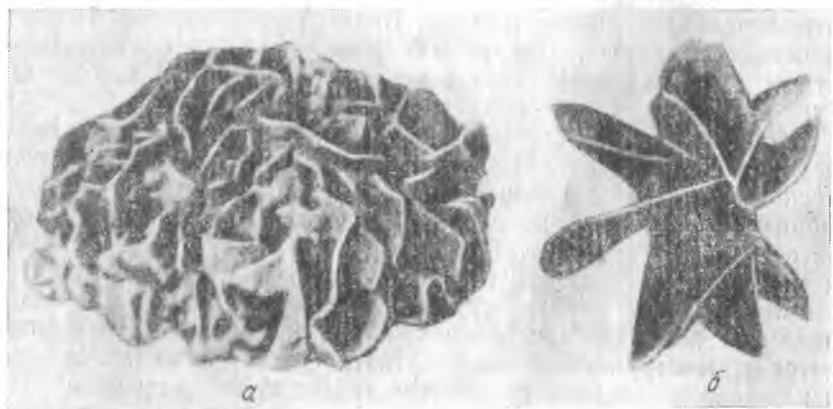


Рис. 206. Кристаллы графита, извлеченные из серого чугуна. $\times 100-200$

поверхность графита чаще всего представляет собой плоскость гексагонального базиса решетки графита. Аустенит в эвтектической колонии также может быть монокристаллом. Он отлагается по поверхности графитного скелета. Таким образом, получается аустенито-графитная структура в виде бикристалла. Чугун с аустенитно-графитной эвтектикой называется серым, так как при его разрушении излом имеет серый цвет.

Графитная эвтектическая колония сравнительно быстро растет, причем ветви графитного скелета растут быстрее аустенита



Рис. 207. Микроструктура серого чугуна. Видны графитовые включения, структура металлической основы не выявлена. $\times 100$

и находятся в контакте с жидкостью. По мере их роста на них отлагается аустенит. Жидкость вокруг них обеднена углеродом и ее состав приближается к составу эвтектического аустенита. Рост графитных ветвей в поперечном направлении (их утолщение) затруднен тем, что они отделены от жидкой фазы слоями аустенита. Доставка к ним атомов углерода путем диффузии через твердую среду (аустенит) идет гораздо медленней, чем из жидкой фазы. Утолщение графитных ветвей тормозится также анизотропией их роста и тем, что эвакуация атомов железа от растущей поверх-

ности графита идет еще медленнее, чем приток атомов углерода.

На рис. 207 приведена микроструктура серого чугуна. Шлиф отполирован, но не протравлен. Видны сечения ветвей графита плоскостью шлифа. Вокруг них металлическая основа, представляющая собой аустенит в конце затвердевания. О ее структуре при комнатной температуре см. на с. 207.

Кристаллизация заэвтектического чугуна начинается с выделения избыточного графита, а не аустенита, как в доэвтектическом чугуне. Избыточный графит, как и эвтектический, имеет форму крабовидных кристаллов, на которых кристаллизуется эвтектический аустенит. Эвтектический графит присоединяется к ветвям первичного (избыточного) графита. Микроструктура заэвтектического серого чугуна в конце затвердевания принципиально такая же, как изображенная на рис. 207. Это относится и к структуре серого эвтектического чугуна. Различие заключается только в количестве графита: его больше в заэвтектическом чугуне, чем в эвтектическом, и еще больше, чем в доэвтектическом.

В эвтектическом чугуна затвердевание заключается только в образовании эвтектики. В условиях повышенного переохлаждения жидкости образуются квазиэвтектические структуры серых чугунов неэвтектического состава, близкого к составу эвтектики. Это относится преимущественно к доэвтектическим чугунам.

Конфигурация крабовидных включений зависит от условий охлаждения и состава чугуна. Если чугун в жидком состоянии не очень горячий и медленно охлаждается при затвердевании, то образуются крупные включения графита, имеющие крупноветвистый характер, причем ветви на шлифе (пластины) также крупные и малоизогнутые. При значительном перегреве жидкости и быстром ее охлаждении образуются мелкие и сильно разветвленные включения графита (см. рис. 207). Иногда при большом содержании углерода в заэвтектическом сером чугуне первичный и эвтектический графит ясно различаются (рис. 208).

После введения в жидкий чугун небольших количеств магния (порядка 0,1%) при кристаллизации возникают сферидальные включения графита (рис. 209). Такая обработка жидкого чугуна называется модифицированием, а графит сферидальной формы — шаровидным. Механические свойства серого чугуна с шаровидным графитом лучше, чем чугуна с крабовидным графитом.

В металлографической практике крабовидный графит обычно называют пластинчатым, так как на шлифе ветви такого графитового включения выглядят как сечения пластин большей или меньшей изогнутости. Эти пластины действуют на металлическую основу чугуна как тонкие надрезы (концентраторы



Рис. 208. Первичный и эвтектический графит в заэвтектическом чугуне; структура металлической основы не выявлена. $\times 200$



Рис. 209. Одиночный сферолит шаровидного графита

напряжений) и понижают его механические свойства. Из изложенного понятны преимущества шаровидного графита.

Каждое включение шаровидного графита, как видно из рис. 209, состоит из нескольких кристаллитов, растущих во все стороны из одного центра таким образом, что плоскости с плотной упаковкой (гексагонального базиса) располагаются перпендикулярно радиусам сферолита. Схема такого роста приведена на рис. 210. Одно из возможных предположений о роли магния в процессе модифицирования следующее: магний — элемент поверхностно активный, сильнее всего понижает поверхностное натяжение плоскостей гексагонального базиса, поэтому развитие кристаллов графита идет таким образом, что они ограняются этими плоскостями. Грани с большей поверхностной энергией при этом зарастают, как было показано на рис. 28, а. Если между кристаллами, составляющими один сферолит, имеется когерентная связь на границах, направленных вдоль радиуса сферолита, то поверхностная энергия этих границ очень мала. По-видимому, при образовании сферолитов существенным оказывается и зародышевое действие оксидов и других соединений магния, образующихся в жидком чугуне. В процессе эвтектического распада аустенит отлагается в виде оболочек на сферолитах графита и изолирует их от жидкой фазы.

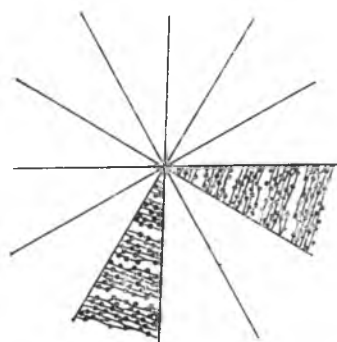


Рис. 210. Пространственная решетка ветвей сферолита при их росте из одного центра

Согласно К. П. Бунину, рост глобулярного графита протекает следующим образом. Аустенитная оболочка химически неоднородна по толщине. Там, где аустенит соприкасается с жидкой фазой, т. е. на наружной поверхности оболочки, при переохлаждении ΔT (рис. 211) он содержит a % углерода (жидкая фаза — b % углерода), а на внутренней поверхности, т. е. на границе раздела с графитом, аустенит содержит f % углерода. Поскольку $a > f$, углерод диффундирует к внутренней поверхности и присоединяется к графитному сферолиту, который таким образом растет. Рост графитового включения идет с небольшой скоростью и в жидкой фазе при затвердевании образуются и растут новые зародыши. Поэтому модифицированный магнием чугун содержит большое число мелких включений графита. Малая скорость роста графитовых включений определяется не скоростью перемещения углерода, так как его диффузия при высокой температуре идет быстро, а, по-видимому, скоростью отвода атомов железа от границ раздела графит — аустенит. Как показали К. П. Бунин и его сотрудники, увели-

чение концентрации вакансий в аустените ускоряет образование графита.

В том случае, когда при затвердевании чугуна из жидкой фазы выделяется не графит, а цементит, чугун называется *белым*. В отличие от серого белый чугун имеет светлый гладкий излом. Так как белый чугун хрупок, возле излома при его разрушении почти не возникает пластической деформации.

Выделение цементита, а не графита, происходит в случае больших скоростей охлаждения чугуна при его затвердевании. Термодинамически появление эвтектического цементита возможно при переохлаждении жидкого чугуна ниже линии *ECF*

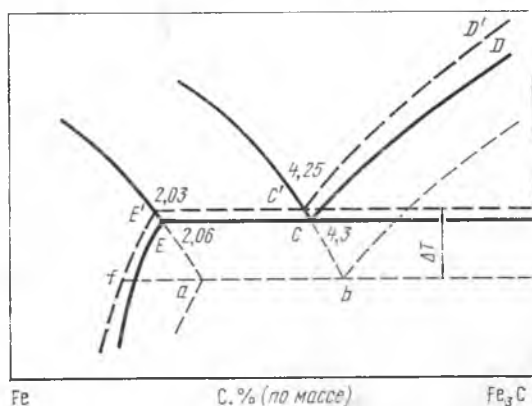


Рис. 211. Смещение линий ликвидуса и солидуса на диаграмме Fe—C при переохлаждении ΔT

(см. рис. 204), а появление первичного цементита — ниже линии *CD*. При всех степенях переохлаждения термодинамически выгоднее образование графита, так как при этом в большей мере уменьшается свободная энергия системы, однако при большом переохлаждении зародыши графита растут очень медленно, поэтому реализуются зарождение и сравнительно быстрый рост кристаллов цементита. Они растут быстрее кристаллов графита, так как по содержанию в них углерода они гораздо ближе, чем графит, к жидкой фазе (6,7 и 100 % соответственно), в которой они развиваются. Другими словами, при большом переохлаждении развитие зародышей цементита кинетически легче осуществимо, чем развитие зародышей графита.

В доэвтектическом белом чугуне (2,06—4,3 % C) затвердевание начинается с выделения аустенита при температуре ниже линии *BC*. Выделившиеся дендриты аустенита вследствие дендритной ликвации неоднородны. Ниже линии *ECF* образуется эвтектика, состоящая из аустенита и цементита, которая назы-

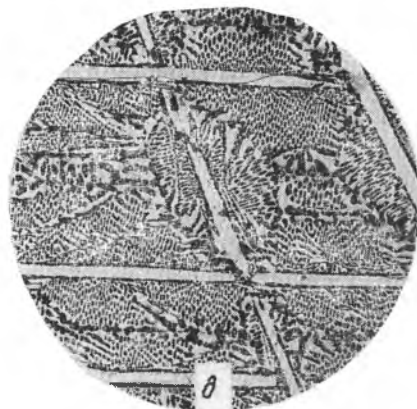


Рис. 212. Микроструктура белого чугуна. $\times 100$: а — доэвтектического; б — эвтектического; в — заэвтектического

вается *ледебуритом*. Каждая эвтектическая колония (зерно ледебурита) состоит из одного кристалла эвтектического цементита в виде толстой пластины, пронизанной ветвями эвтектического аустенита. На рис. 212, а изображена микроструктура доэвтектического белого чугуна. Темные места соответствуют выделившимся из жидкой фазы кристаллам аустенита¹, светлые — эвтектическому цементиту. Видно, что первичный аустенит выделился в виде дендритов, а между их ветвями образовалась эвтектика. На рис.

212, б приведена микроструктура эвтектического белого чугуна, а на рис. 212, в — заэвтектического, в котором наряду с эвтектикой видны полосы первичного цементита. На рис. 213 изображена схема колонии ледебурита в заэвтектическом белом чугуне, которая дает представление также о разных стадиях процесса формирования эвтектики. Справа видна стадия роста пластины первичного цементита, далее видны стадии формирования на ней плоских дендритов эвтектического аустенита и прорастания между ветвями этих дендритов эвтектического цементита, в результате чего создается двухфазный фронт эвтектической кристаллизации. В левой части схемы находится сфор-

¹ При охлаждении до комнатной температуры аустенит распадается на другие фазы (феррит и цементит), что описано ниже.

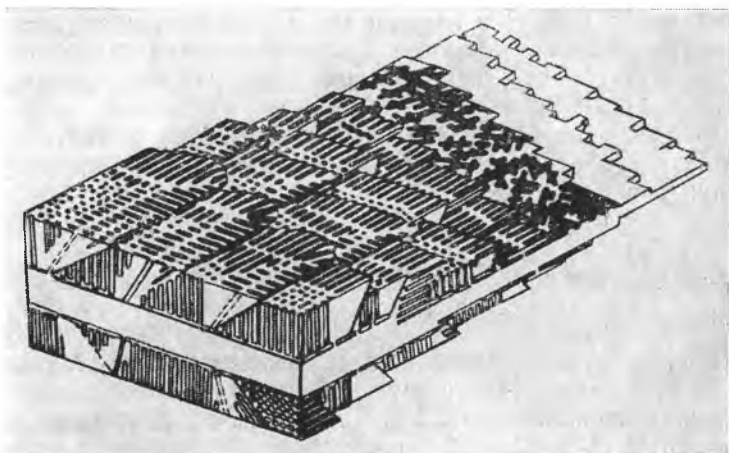


Рис. 213. Схема колонии ледобурита в заэвтектическом белом чугуне (К. П. Бунин, О. О. Мазур, Ю. Н. Таран)

мировавшаяся колония ледобурита. Ее строение характеризуется тем, что ветви эвтектического аустенита превратились в стержни, пронизывающие цементитную матрицу. При температуре ниже эвтектоидного равновесия аустенит полностью распадается на феррит и цементит (см. ниже).

При некоторой средней скорости охлаждения (чаще всего в доэвтектических чугунах сложного состава) после выделения избыточного (первичного) аустенита наряду с цементитной эвтектикой (ледобуритом) появляется графитная эвтектика (рис. 214). Чугун с такой структурой называется *половинчатым*. Можно отрегулировать состав таким образом, что чугунное изделие сравнительно крупных размеров снаружи затвердевает с образованием структуры белого, а внутри — структуры серого чугуна, так как снаружи оно охлаждается быстрее, чем внутри. Между слоями с различной структурой образуется переходный слой со структурой половинчатого чугуна. Чугунную отливку со слоистой структурой называют *отбеленной*. Отливки из отбеленного чугуна изготовляют в тех случаях, когда



Рис. 214. Микроструктура половинчатого чугуна

нужно, чтобы снаружи изделие было твердым, а внутри достаточно пластичным и в целом хорошо выдерживало ударные нагрузки. В частности, из отбеленного чугуна изготавливают прокатные валки.

Как видно из рис. 214, в переходном слое цементитная эвтектика в значительной части имеет структуру разделенной эвтектики (см. с. 129).

4. Формирование структуры сплавов системы Fe—C после затвердевания

СТАЛЬ

Рассмотрим сначала сплавы с содержанием углерода до 2,06 %, т. е. стали. После затвердевания, как уже указывалось, сплавы, содержащие до 0,1 % C, состоят из кристаллов δ -феррита, до 0,16 % C — из кристаллов δ -феррита и аустенита, а сплавы с 0,16—2,06 % C — из кристаллов аустенита. При охлаждении структура сплавов, содержащих до 0,16 % C, в результате аллотропического превращения $\delta \rightarrow \gamma$, протекающего в зависимости от состава при 1493—1401 °C, становится аустенитной. Никаких других фаз при высокой температуре в них нет.

Итак, углеродистая сталь (до 2,06 % C) в широком интервале температур состоит из одной только аустенитной фазы. Ей соответствует область *NJESG* (см. рис. 204). При охлаждении стали основным превращением является распад аустенита на две фазы: феррит и цементит при метастабильном равновесии или феррит и графит при стабильном равновесии. В сталях даже при очень медленном охлаждении (например, при отжиге) из аустенита образуется смесь кристаллов феррита и цементита. Этот тип распада имеет большое практическое значение и поэтому изучен очень подробно.

Сплавы, содержащие менее 0,025 % C (точка *P* на рис. 204), испытывают при охлаждении аллотропическое превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ в интервале температур между линиями *GOS* и *GP*. Превращение идет, как обычно, с изменением состава исходной и образующейся фаз. При прохождении указанных температур при некотором переохлаждении на границах зерен аустенита образуются зародыши феррита, которые растут в виде зерен, поглощая зерна аустенита. При дальнейшем медленном охлаждении в соответствии с линией *PQ* из феррита выделяется цементит и откладывается в виде оболочек по границам ферритных зерен (рис. 215). Цементит, выделяющийся из феррита, называется *третичным*. Как ни мало его количество (а это можно рассчитать по диаграмме равновесия), его выделения по границам очень вредны; они сообщают материалу большую хрупкость. В производстве низкоуглеродистого технического железа применяют специальную термическую обработку, чтобы

избежать пограничных выделений цементита и получить вместо них внутризеренные выделения. Для этого низкоуглеродистую сталь ускоренно охлаждают с температуры аустенитного состояния.

В сплавах, содержащих более 0,025 % С, протекает эвтектоидное превращение. В сплавах с 0,025—0,8 % С при охлаждении сначала из аустенита выделяется феррит, а затем идет эвтектоидное превращение. При выделении феррита его состав изменяется по линии GP , а состав аустенита—по линии GS . Чем больше содержание углерода в сплаве в указанных пределах, тем относительно меньше выделяется феррита и тем больше остается аустенита. Независимо от исходного содержания углерода в сплаве содержание его при эвтектоидной температуре (738 и 723 °С) достигает постоянной величины 0,69 и 0,8 % в зависимости от того, в какой системе протекает эвтектоидное превращение — стабильной или метастабильной.

Эвтектоидное превращение при охлаждении, распад аустенита с 0,69 % С на феррит состава P' и графит, можно записать, как $\gamma_{0,69} \rightarrow \alpha_{P'} + C$. Эта реакция может протекать, если переохладить аустенит ниже 738 °С. До 723 °С может протекать только эта реакция, однако она практически не идет, так как выигрыш свободной энергии при малом переохлаждении очень невелик. В реальных условиях эта реакция протекает в том случае, когда в сплаве уже имеется затравка графита, например в сером чугуна. При большем переохлаждении увеличится выигрыш свободной энергии этой реакции и она ускорится, однако это ускорение незначительно, а при охлаждении до 723 °С аустенит насытится углеродом до 0,80 % и при дальнейшем охлаждении тер-



Рис. 215. Микроструктура технического железа, содержащего малое количество углерода: феррит и третичный цементит по границам зерен. $\times 400$

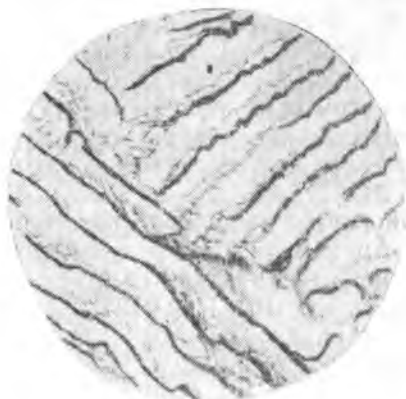


Рис. 216. Микроструктура перлита. По ориентировке пластин можно различить два зерна перлита (две колонии). $\times 1500$

модинамически уже возможно превращение (соответственно метастабильному равновесию) $\gamma_{0,80} \rightarrow \alpha_P + \text{Fe}_3\text{C}$. Эта реакция дает меньший выигрыш свободной энергии, чем предыдущая, однако кинетически образование цементита Fe_3C более выгодно, чем образование графита, что уже указывалось выше при рассмотрении затвердевания чугуна. В данном случае, когда речь идет о превращении в твердой среде, преимущественное образование цементита более вероятно, чем графита, и по той причине, что объемный эффект при выделении цементита сравнительно невелик, в то время как образование графита сопровождается существенным изменением объема. Плотность цементита отличается от плотности аустенита и феррита только на 2—3 %, а плотность графита почти в 2 раза меньше (удельный объем соответственно больше) плотности аустенита и феррита. Поэтому ниже 723 °С в реальной стали даже при очень медленном охлаждении идет распад аустенита на феррит и цементит. Чаще всего при эвтектоидном распаде образуется пластинчатая смесь феррита и цементита в форме эвтектоидной колонии, которую называют *перлитом* из-за перламутрового блеска, видимого

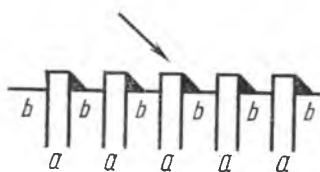


Рис. 217. Схема расположения пластинок цементита (а) и феррита (б) в перлите на поверхности протравленного шлифа. Стрелкой показано направление освещения под микроскопом

под микроскопом на протравленном шлифе. На рис. 216 показан перлит в сплаве с 0,8 % С, состоящий из крупных пластинок феррита (широких) и цементита (узких). Как видно, расстояние между пластинками приблизительно постоянно; в данном случае оно составляет 1900 нм (19000 Å). При пересечении перлита плоскостью шлифа получают полосы, которые различимы под микроскопом. Вследствие большей растворимости феррита при травлении шлифа кислотой пластинки цементита оказываются несколько выше пластинок феррита и отбрасывают тень на плоскость шлифа при косом освещении (рис. 217). Травление пикратом натрия также выявляет структуру перлита, так как цементит этим травителем окрашивается в темный цвет.

Минимизация граничной энергии внутри перлитной колонии приводит к сопряжению пластинок феррита и цементита кристаллографическими плоскостями с близким структурным и размерным соответствием: $(101)_\alpha$ и $\{112\}_\beta$ или $(001)_\alpha$ и $\{125\}_\beta$.

Сплав или техническая углеродистая сталь с 0,8 % С состоит только из перлита (эвтектоидной смеси) и называется *эвтектоидной сталью* или эвтектоидным сплавом. При меньшем содержании углерода сплав (сталь) называется *доэвтектоидным*. В нем в первую очередь при охлаждении образуется избыточный (доэвтектоидный) феррит в интервале температур

между линиями *GOS* и *PSK*, а затем уже при постоянной температуре — перлит. По границам зерен аустенита образуются зародыши избыточного феррита, которые растут, превращаясь в зерна (кристаллиты). Зерна аустенита уменьшаются в объеме



Рис. 218. Микроструктура углеродистой стали: а — 0,30 % С, феррит и перлит. $\times 200$; б — 0,70 % С, перлит с сеткой феррита. $\times 200$; в — перлит, 0,8 % С. $\times 500$

и обогащаются углеродом, так как выделяющийся феррит почти не содержит его ($< 0,025\%$). Выделение избыточного феррита прекращается при температуре образования перлита (ниже $723\text{ }^{\circ}\text{C}$), а оставшийся аустенит превращается в перлит. Из рис. 218 видно, что с увеличением содержания углерода количество феррита уменьшается, а перлита увеличивается. При 0,8 % С образуется 100 % перлита (рис. 218, в). При содержании углерода, близком к эвтектоидному ($0,6\text{--}0,75\%$), феррита немного

и он располагается вокруг зерен перлита в виде оболочек (рис. 218, б). Такая форма называется ферритной сеткой, так как при пересечении ферритных оболочек с плоскостью шлифа получается сетка.

Зерна феррита и перлита тем мельче, чем мельче зерна аустенита, из которых они получились. В случае выделения феррита из крупных зерен аустенита при ускоренном охлаждении феррит приобретает форму пластин и образуется видманштеттова структура. Из условий минимума поверхностной

и упругой энергий при образовании феррита устанавливается взаимная ориентировка плоскостей $\{111\}_{\gamma} \parallel \{110\}_{\alpha}$ и направлений $\langle 110 \rangle_{\gamma} \parallel \langle 111 \rangle_{\alpha}$ в кристаллических решетках аустенита (γ) и феррита (α). Это приводит к тому, что в расположении феррита и перлита в пределах одного и того же зерна бывшего аустенита наблюдаются, согласно Н. Т. Беляеву, следующие закономерности, обусловленные ориентировкой зерна на шлифе: в сечении, параллельном плоскости куба, располагаются две си-

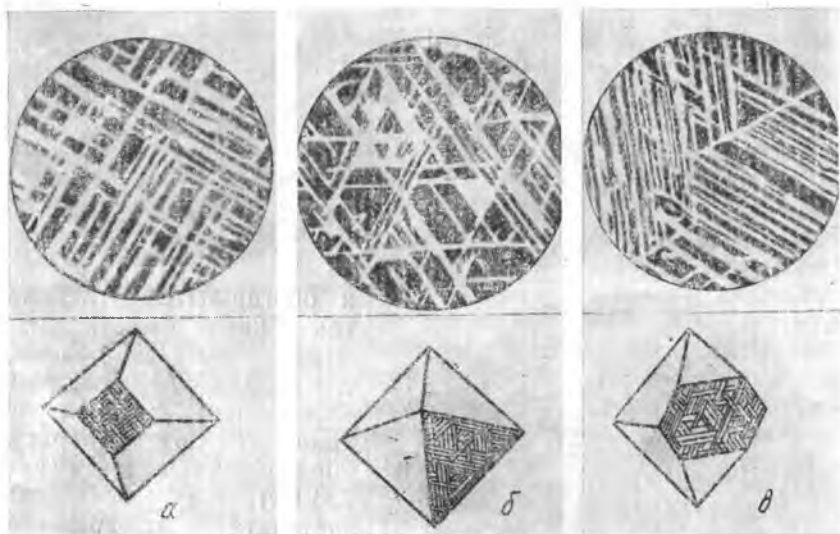


Рис. 219. Типичные ориентировки феррита в доэвтектоидной стали с видманштеттовой структурой. Перлит — темный, феррит — светлый. $\times 300$ (Н. Т. Беляев)

стемы ферритных пластинок, пересекающихся под углом $1,57$ рад (90°) (рис. 219, а), в сечении, параллельном плоскости октаэдра, — три системы пластинок, пересекающихся под углом $1,05$ рад (60°) (рис. 219, б), в сечении, параллельном плоскости ромбического додекаэдра, — две системы пластинок, пересекающихся под углом $1,91$ рад ($109^\circ 28' 16''$), и две системы, делящие этот угол пополам (рис. 219, в).

В пределах каждого исходного аустенитного зерна появляется ориентировка определенного вида, которая определяет расположение пластин феррита. Как показали В. Д. Садовский и его последователи (1954 г.), при нагревании несколько выше A_{c3} в доэвтектоидной стали с видманштеттовой ориентировкой восстанавливается исходное аустенитное зерно, из которого была получена ферритно-перлитная смесь (структурная наследственность). Если после восстановления аустенитного зерна по-

высить температуру, то начнется его первичная рекристаллизация, т. е. образуются зародыши новых зерен и произойдет измельчение зеренной структуры аустенита. Это объясняется тем, что аустенит имеет меньший удельный объем, чем продукты его распада и при прямом и обратном превращении (охлаждении и нагревании) происходят объемные изменения, приводящие к повышению плотности дислокаций (*фазовый наклеп*). Этот внутриверенный наклеп является причиной рекристаллизации восстановленных аустенитных зерен. В ряде случаев для этого нужно нагревать сталь до температуры, превышающей A_{c3} на 100—200 К.

В отсутствие видманштеттовой ориентировки температура нагрева стали не должна превышать A_{c3} более, чем на 40—50 К. При этом получают новые мелкие зерна аустенита и продуктов его распада, т. е. осуществляется процесс *перекристаллизации*. Исходные зерна аустенита не восстанавливаются.

Видманштеттова структура нежелательна. Сталь с такой структурой грубозернистая в изломе и малопластичная при сравнительно невысокой твердости.

Заэвтектоидными называются стали или железоуглеродистые сплавы, содержащие 0,80—2,06 % С. По причинам, изложенным выше, в них, как и в доэвтектоидных сплавах, при охлаждении выделяется цементит, а не графит. В отличие от доэвтектоидных сплавов в них в первую очередь выделяется не феррит, а избыточный цементит, называемый *вторичным*. Он выделяется из аустенита при его переохлаждении до температур ниже линии *SE*. При этом аустенит обедняется углеродом, концентрация которого в цементите [6,7 % (по массе)] гораздо больше, чем средняя в сплаве (в аустените). Это обеднение приблизительно соответствует линии *SE* и продолжается до температуры несколько ниже *PSK*, когда концентрация углерода в аустените достигает эвтектоидного значения. После этого происходит эвтектоидный распад с образованием перлита. Его количество уменьшается с увеличением содержания углерода, а количество вторичного цементита увеличивается.

На рис. 220 приведена микроструктура заэвтектоидной стали. Видно, что сталь состоит из перлита и вторичного цементита, который может выделяться в виде оболочек (на рис. 220, *а* — сетка цементита) или в виде пластинок (на рис. 220, *б* — иглы цементита), закономерно ориентированных по отношению к аустениту, из которого они выделились. Ориентационное соответствие аустенита и цементита не изучено, известно только, что пластинки цементита параллельны плоскостям аустенита с высокими индексами.

Вторичный цементит в игольчатой форме и в виде сетки нежелателен; он сообщает стали хрупкость, особенно после закалки. Во избежание этого заэвтектоидную сталь обрабаты-

вают давлением, т. е. куют или прокатывают, при температуре выделения вторичного цементита и таким образом измельчают его. Вследствие коалесценции при высокой температуре цементит приобретает зернистую форму. Образовавшиеся мелкие



Рис. 220. Микроструктура заэвтектоидной стали: *a* — перлит и вторичный цементит в виде сетки. $\times 200$ *б* — перлит и цементит игольчатый. $\times 200$; *в* — феррит и зернистый цементит. $\times 600$

зерна способствуют зарождению на их поверхности эвтектоидного цементита при медленном охлаждении стали ниже температуры *PSK* после обработки давлением. Фактически зерна вторичного цементита продолжают расти, присоединяя к себе эвтектоидный цементит. В результате пластинчатый перлит не образуется, и сталь состоит из феррита и вкрапленных в него зерен цементита (рис. 220, *в*). Такую структуру иногда называют зернистым перлитом, что не очень удачно, так как

под перлитом подразумевают эвтектоидную колонию приблизительно постоянного состава. Зернистый цементит на основе феррита можно получить также в сталях эвтектоидной и доэвтектоидной, если охлаждение будет таким медленным, что будет сопровождаться сфероидизацией и коалесценцией эвтектоидного цементита.

ЧУГУН

Из изложенного ранее следует, что в результате затвердевания сплавов, содержащих выше 2,03 % С (чугун), наряду с цементитом и графитом образуется аустенит. Аустенит содер-



Рис. 221. Микроструктура серого чугуна: графит и металлическая основа со структурой феррита (а), перлита (б), перлита и феррита (в). $\times 100$

жит 2,03 или 2,06 % С. При охлаждении в твердом состоянии в этих сплавах происходят фазовые превращения, структура их меняется. В основном это фазовое превращение аустенита, его распад, который рассматривается в данной главе. Наряду с превращением аустенита при медленном охлаждении может идти также распад цементита на железо и углерод. Такой распад в твердом состоянии называется *графитизацией*. Кроме того, в сером чугуне зародышевое действие эвтектического графита приводит

к тому, что из аустенита выделяется не цементит, а графит, т. е. его распад соответствует линиям стабильной диаграммы $S'E'$ и $P'S'K'$ на рис. 204.

Аустенит, образовавшийся в результате затвердевания, как первичный, так и эвтектический при дальнейшем охлаждении ведет себя как заэвтектоидный сплав (заэвтектоидная сталь). Из него сначала выделяется вторичный графит и состав аустенита изменяется соответственно линии $S'E'$ или вторичный цементит и состав аустенита изменяется соответственно линии

SE. При температуре ниже 738 °С может появиться ферритно-графитный эвтектоид, а ниже 723 °С — ферритно-цементитный эвтектоид (перлит).

Рассмотрим серый доэвтектический чугун, который применяется в производстве фасонного литья. Из первичного и эвтектического аустенита, окружающего эвтектический графит (см. рис. 207), при медленном охлаждении выделяется вторичный графит и откладывается на уже имеющемся эвтектическом. Когда содержание углерода в аустените уменьшится до 0,69 % (точка S' на диаграмме равновесия Fe—C), весь аустенит рас-

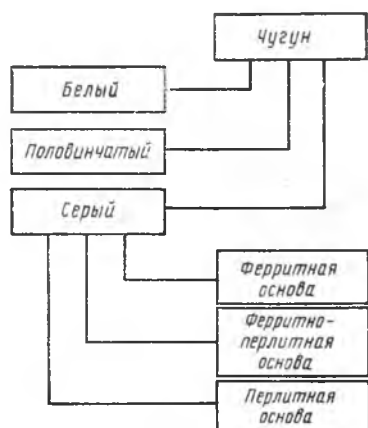


Рис. 222. Классификация чугунов

падется на эвтектоидную смесь феррит+графит, причем этот графит также отложится на уже имеющихся графитовых кристаллах. Образуется структура (рис. 221, а), в которой нельзя различить графит разного происхождения (эвтектический, вторичный и эвтектоидный). В данном случае представление о фазовых и структурных составляющих совпадает. Чугун состоит из феррита и графита, причем конфигурация графита predetermined формой эвтектического графита.

Что касается структуры эвтектического и заэвтектического серого чугуна, то о ней можно

сказать то же самое с тем лишь добавлением, что количество графита растет пропорционально содержанию в чугуне углерода.

Предположим, что в доэвтектическом сером чугуне вторичный графит выделился не полностью, а настолько, что в аустените сохранилось 0,8 % C и что с этого момента распад идет по метастабильной диаграмме равновесия и весь оставшийся аустенит распадается на эвтектоидную смесь феррита и цемента. В результате получится перлит и графит (рис. 221, б). Здесь вторичный графит также структурно неотделим от эвтектического.

Наблюдаются и такие случаи, когда эвтектоидная реакция при температуре ниже 723 °С идет частично как стабильная и частично как метастабильная. В результате графит, выделяющийся ниже 723 °С, присоединяется к выпавшему при более высокой температуре, а аустенит, в котором содержание углерода снижается до менее 0,80 %, распадается на феррит и перлит (рис. 221, в).

Таким образом, серый чугун состоит из металлической основы, ферритной (рис. 221, а), ферритно-перлитной (рис. 221, в)

или перлитной (рис. 221, б) и графита. Его классифицируют и называют по металлической основе. Изложенное выше позволяет дать общую классификацию чугуна (схема на рис. 222). Металлическая основа представляет собой как бы доэвтектоидную или эвтектоидную сталь с включениями графита. Лучшими механическими свойствами обладает чугун с перлитной основой и небольшим количеством шаровидного графита. Практически такую структуру получают при определенных сочетаниях скорости охлаждения и состава чугуна.

Один из основных компонентов серого чугуна — кремний, который образует очень нестойкие карбиды и оказывает графитизирующее действие, особенно при большом содержании углерода (углерод также способствует графитизации). На рис. 223 показано совместное влияние углерода и кремния на структуру серого чугуна при некоторой постоянной скорости охлаждения.

Пользуясь сказанным выше, можно представить себе ход фазовых превращений, приводящих к получению перлитно-цементитного серого чугуна, т. е. такого, в металлической основе которого содержатся перлит и вторичный цементит. Однако этот вариант на практике не встречается, его избегают из-за хрупкости такого чугуна.

При скоростях охлаждения, приводящих к получению белого чугуна, аустенит эвтектики (ледебурита) или первичный распадается, как заэвтектоидная сталь с 2,06 % С по метастабильной системе. Из аустенита выпадает вторичный цементит и образуется перлит. В подавляющем большинстве случаев вторичный цементит присоединяется к цементиту эвтектики и структурно от него неотделим. На рис. 212 приведена структура белого доэвтектического, заэвтектического и эвтектического чугуна. Темные дендриты — это перлит, появившийся в тех местах, где был первичный аустенит. Темные включения в ледебурите — это перлит, образовавшийся из аустенита эвтектики. Такой ледебурит называют *превращенным* (см. с. 198). Объем перлита несколько меньше, чем распавшегося аустенита, так как вторичный цементит присоединился к цементиту эвтектики.

Серые чугуны в производстве классифицируют по их прочности на обычные ($\sigma_b = 100 \div 450$ МПа) и высокопрочные ($\sigma_b = 380 \div 1200$ МПа). Первые обозначают СЧ (ГОСТ 1412—79), вторые ВЧ (ГОСТ 7293—85). Например, СЧ21-40 имеет временное сопротивление при растяжении 210 и при изгибе

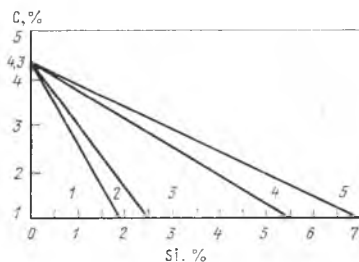


Рис. 223. Влияние кремния и углерода на структуру чугуна: 1 — белый чугун; 2 — половинчатый чугун; 3—5 — серый чугун (3 — перлитный; 4 — ферритно-перлитный; 5 — ферритный)

400 МПа. Чугун ВЧ45-5 имеет при растяжении $\sigma_b = 450$ МПа и $\delta = 5\%$.

Состав ферритных и ферритно-перлитных чугунов находится в пределах: 3,1—3,6 % С; 1,8—2,7 % Si; 0,5—0,8 % Mn; 0,3—0,7 % P; $\leq 0,15\%$ S. Повышенное содержание фосфора приводит к появлению фосфидной эвтектики ($\gamma + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$). Для получения отбеленных с поверхности чугунных отливок применяют чугун с пониженным содержанием кремния (0,5—0,8 %).

Отжиг белого чугуна с целью его смягчения имеет большое практическое значение. Многие мелкие изделия сложной конфигурации экономически выгоднее отливать из белого чугуна, а затем отжигать, с тем чтобы придать им достаточную пластичность, необходимую при их использовании в работе.

Отжиг белого чугуна сводится к распаду цементита и получению в структуре чугуна графита, т. е. $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$. Образующийся при отжиге графит называют *углеродом отжига*. В результате графитизирующего отжига получается продукт, называемый *ковким чугуном*. Название это условно, так как изделия из ковкого чугуна не подвергают ковке, их применяют в виде отожженных отливок. Белый чугун, из которого получают ковкий чугун, содержит около 2,5—3 % С, 0,3—0,8 % Mn и 0,7—1,0 % Si, т. е. относится к доэвтектическим сортам чугуна. Кремний при отжиге, как и при затвердевании серого чугуна, способствует графитизации, однако его пониженное содержание позволяет получать в качестве исходного белый чугун. Излом изделия из ковкого чугуна, полученного в результате графитизирующего отжига, в середине имеет черный бархатистый цвет, а по краям он светлый из-за обезуглероживания.

Для ускорения графитизации чугуна необходима достаточно высокая температура отжига (900—1000 °С). При такой температуре (см. рис. 204) в равновесии находятся аустенит и цементит. Графитизация идет путем образования зародышей графита и их роста за счет углерода, выделяющегося из цементита при его распаде. Поэтому зависимость степени графитизации от длительности отжига графически выражается типичной σ -образной кривой. По-видимому, зародыши графита могут образовываться в аустените вследствие концентрационной флуктуации углерода. В белом чугуне при его затвердевании всегда образуется некоторое, хотя и незначительное, количество графита в виде мелких включений. Эти включения при отжиге, вероятно, также становятся зародышами графитизации. Зарождение графита является гетерогенным. Фундаментальную роль при этом играют различные дефекты, в первую очередь микроскопические нарушения сплошности.

Движущая сила графитизации — это уменьшение свободной энергии при распаде цементита на железо и углерод. Рис. 224 позволяет понять механизм графитизации при отжиге. Предпо-

ложим, что в аустените при температуре, например, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеются включения цементита и графита. На границе аустенит — цементит в аустените должно в соответствии с линией равновесия SE содержаться $C\%$ углерода. На границе графит — аустенит в нем содержится $C'\%$ углерода, что также следует из равновесия (линия $S'E'$). Хотя в реальном чугуна разница между C и C' не превышает $0,1\%$ C , все же такое неоднородное его распределение в аустените вызовет диффузию, и атомы углерода станут перемещаться от мест с более высокой концентрацией (C) к местам с более низкой концентрацией (C'). Это нарушит равновесие вокруг цементита и вокруг графита. Цементит, чтобы пополнить концентрацию углерода в аустените до величины $C\%$, будет растворяться, а на границе раздела с графитом аустенит будет выделять углерод, понижая его содержание до $C'\%$. Графитовые включения будут таким образом расти, а включения цементита — растворяться до их полного исчезновения. Из работ К. П. Бунина и его сотрудников следует, что скорость процесса графитизации определяется скоростью отвода атомов железа в аустените от поверхности аустенит — графит, так как скорость самодиффузии железа на несколько порядков меньше, чем скорость диффузии углерода.

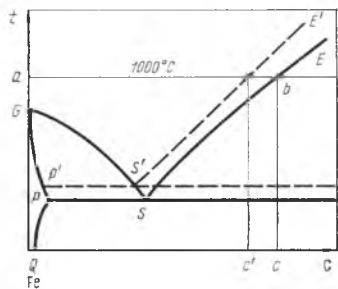


Рис. 224. Левая часть диаграммы Fe—C (Fe—Г и Fe₃C)

При графитизации образуются включения графита в виде сфероидов (рис. 225), которые по форме не имеют никакого сходства с цементитом, при распаде которого они образовались. Полная графитизация при данной температуре ($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводит к равновесию графита с аустенитом, содержащим $C'\%$ углерода в растворе. Это еще довольно большое количество углерода может также превратиться в структурно свободный графит при понижении температуры. При медленном охлаждении до эвтектоидной температуры ($723\text{ }^{\circ}\text{C}$) распадается выделяющийся из аустенита вторичный цементит и образуется графит. Длительная выдержка при температуре несколько ниже эвтектоидной, т. е. ниже линии PSK , приводит к тому, что образуется графит (углерод отжига) из эвтектоидного цементита. Полной графитизации можно добиться, длительно выдерживая белый чугун при двух температурах, например при 1000 и $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. При $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ распадается эвтектический и частично вторичный цементит, а при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ — остальная часть вторичного цементита и эвтектоидный цементит. Графитизация при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. е. ниже эвтектоидной температуры, идет гораздо медленнее, чем при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Механизм при этом такой же, как и описан-

ный выше, с той лишь разницей, что диффузия углерода от цементита к графиту идет не через аустенит, как при 1000 °С, а через феррит.

В результате полной графитизации получается ферритно-графитовая структура (см. рис. 225, *а*). Чугун с такой структурой обладает высокой пластичностью, так как феррит пластичен, а графит в глобулярной форме незначительно уменьшает пластичность.

Быстрое прохождение эвтектоидной температуры и дальнейшее ускоренное охлаждение приводят к тому, что углерод от-

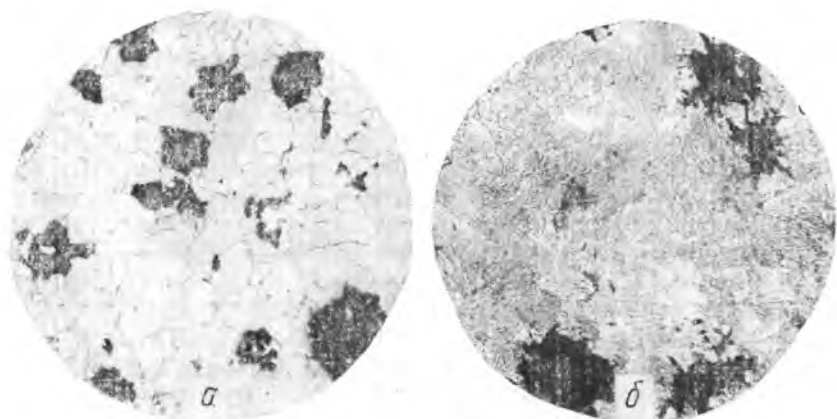


Рис. 225. Микроструктура ковкого чугуна. $\times 100$: *а* — феррит и углерод отжига; *б* — перлит и углерод отжига

жига образуется только за счет эвтектического и вторичного цементита, а эвтектоидный цементит в большей своей части не распадается. В результате образуется перлитная (рис. 225, *б*) или перлитно-ферритная основа и углерод отжига. Феррит располагается в большинстве случаев вокруг сфероидов углерода отжига. Чугун с такой структурой обладает более высокой прочностью и менее пластичен, чем чугун с ферритной основой.

5. Структура стали, получаемая при термической обработке

Термическая обработка заключается в нагреве сплавов при различных температурах и охлаждении их с разными скоростями. При этом изменяются фазовое состояние и структура сплавов и вместе с тем в широких пределах изменяются их свойства. Увеличивая скорость охлаждения, можно так переохладить высокотемпературную фазу, например аустенит, что появятся новые метастабильные фазы, которые не указаны на диаграмме фазового равновесия.

Рассматривая образование структуры на с. 200, мы основывались на диаграмме фазового равновесия и почти ничего не говорили о скорости фазового превращения. Правда, при этом приходилось подчеркивать необходимость переохлаждения, т. е. отхода от фазового равновесия, но мы принимали, что влияние времени на фазовые превращения в сплавах Fe—C можно не учитывать и что образующаяся структура определяется только температурой. При переходе к структурообразованию при термической обработке такое приближение не позволяет объяснить реально наблюдаемые структуры. Поэтому в дальнейшем рассматривается влияние температуры и времени превращения на структуру стали, т. е. кинетика и механизм образования структуры.

МИКРОСТРУКТУРА, ПОЛУЧАЕМАЯ ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО АУСТЕНИТА

Для упрощения возьмем эвтектоидную сталь. На рис. 226 дана схема чередования структур, образующихся из переохлажденного аустенита. До 500 °C ($\Delta T = 223$ °C) получается перлит (П), при переохлаждении до 500—230 °C ($\Delta T = 223$ —493 °C) — бейнит (Б), ниже 230 °C — мартенсит (М). На рис. 226 область бейнита разделена на две: приблизительно при 500—350 °C образуется верхний бейнит (ВБ), при 350—230 °C — нижний бейнит (НБ). Их микроструктура показана на рис. 218, в (перлит) и рис. 229 (бейнит и мартенсит). Как видно, верхний бейнит имеет перистое строение; нижний — игольчатое.

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА РАСПАДА И АЛЛОТРОПИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АУСТЕНИТА

В эвтектоидной стали с 0,8 % C, согласно диаграмме равновесия, имеется только одна критическая точка (723 °C), ниже которой аустенит превращается в перлит. Как мы видели, перлит состоит из пластинок феррита и цементита. Толщины этих пластинок находятся в постоянном соотношении — около 7,3 : 1 соответственно количествам феррита и цементита в перлите, что можно рассчитать по правилу рычага, взяв соотношение отрезков SK и PS на диаграмме равновесия. Что касается абсолютных значений толщины пластинки феррита или цементита, то они зависят от температуры распада аустенита в изо-

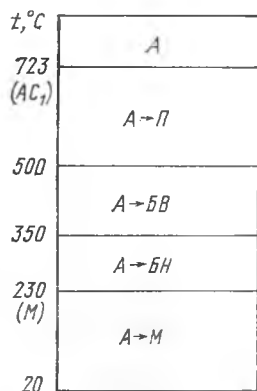


Рис. 226. Температурные области распада и мартенситного превращения переохлажденного аустенита в стали У8: А — аустенит; П — перлит; ВБ — бейнит верхний; БН — бейнит нижний; М — мартенсит

термических условиях. Чем больше он пересохлажден ниже 723 °С, тем тоньше пластинки образующегося из него перлита. В эвтектоидной стали с 0,8 % С среднее межпластиночное расстояние L очень резко уменьшается при увеличении переохлаждения ΔT , приблизительно подчиняясь следующей эмпирической

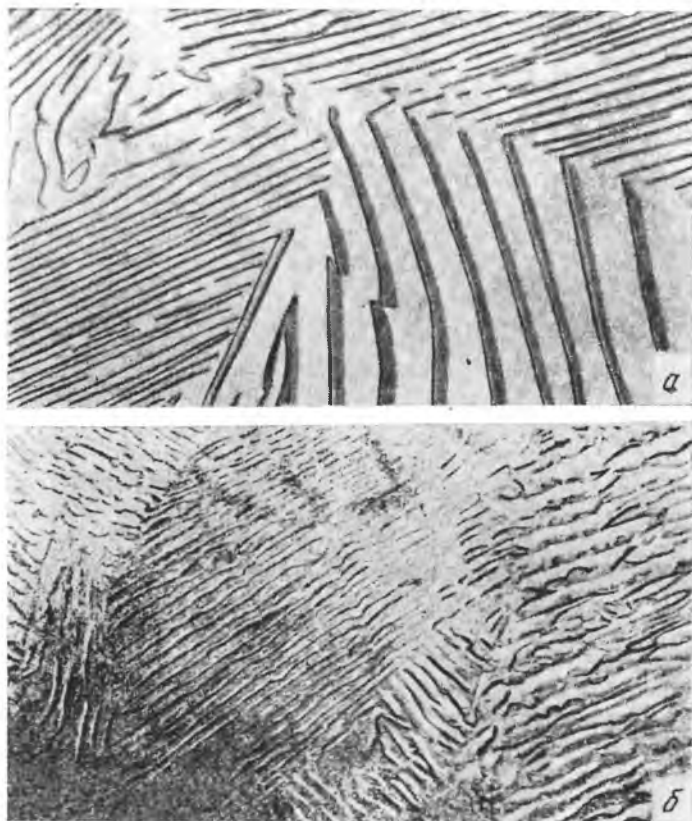


Рис. 227. Микроструктура эвтектоидной стали. Перлит, полученный из аустенита, переохлажденного на 18 (а. $\times 2500$) и 130 °С (б. $\times 5000$)

зависимости, справедливой до $\Delta T = 130$ °С: $\lg L = 4 - 9 \cdot 10^{-3} \Delta T$, где L выражено в Å ($1 \text{ Å} = 0,1 \text{ нм}$).

Для сравнения даны микрофотографии перлита, полученного при $\Delta T = 18$ °С (рис. 227, а) и 130 °С (рис. 227, б). В пределах одной перлитной колонии величина L колеблется в довольно широких пределах, однако частотная кривая распределения такова, что 75 % пластинок имеет толщину, отклоняющуюся от средней, наиболее вероятной, не более чем на 10—

12 %, так что величину L для данного ΔT можно принять постоянной, тем более что при небольшом изменении ΔT она изменяется весьма значительно.

Значение величины L практически очень важно, так как твердость и прочность стали связаны приблизительно линейной зависимостью с размером поверхности раздела феррита и цементита. Так как зерно (колония) перлита имеет почти одинаковую протяженность во всех направлениях, можно принять, что рост происходит вдоль (v) и поперек (n) пластинок (рис. 228, a). При поперечном зарождении и росте образуются новые слои феррита и цементита, а дальнейший рост слоев осущест-

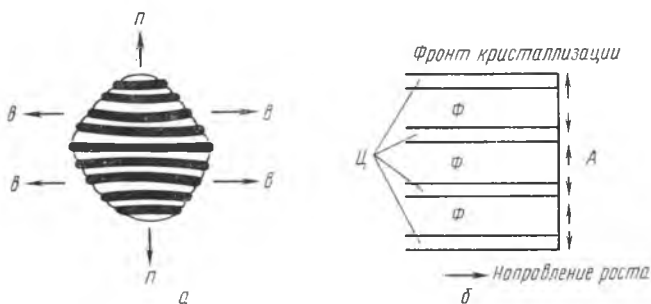


Рис. 228. Схема роста перлитной колонии

вляется в продольном направлении. В стали, легированной молибденом, было показано, что скорости поперечного и продольного роста перлитного зерна равны. Вероятно, это справедливо и для углеродистой стали. Продольная компонента роста позволяет объяснить зависимость толщины пластинок от переохлаждения. На рис. 228, б приведена схема чередующихся пластинок цементита (Ц) и феррита (Ф), продольно растущих за счет аустенита (A), находящегося справа от фронта кристаллизации. Такой рост должен приводить к обеднению углеродом аустенита возле Ц и обогащению возле Ф . Перераспределение углерода должно происходить вдоль фронта кристаллизации путем его диффузии в аустените, как показано малыми стрелками, в направлении, перпендикулярном направлению роста, от мест обогащения (возле Ф), к местам обеднения (возле Ц). Чем тоньше пластинки феррита и цементита, тем меньше процесс диффузии будет задерживать рост перлитной колонии. Однако толщина пластинок может уменьшаться только до определенной величины, так как уменьшение свободной энергии $\Delta F = F_A - F_P$, освобождающейся при превращении аустенита (A) в перлит (P), должно, по крайней мере, компенсировать возрастание поверхностной энергии на границе раздела феррита и цементита из-за увеличения суммарной площади границ.

Толщина пластинок в зависимости от ΔT определяется обоими указанными выше лимитирующими факторами, а именно: выигрышем свободной энергии и скоростью диффузии. Чем тоньше пластинки, тем больше поверхность и ее энергия. При увеличении ΔT растет и ΔF , что видно из сказанного выше (см. рис. 76), поэтому с ростом переохлаждения пластинки имеют возможность становиться тоньше. Для рассмотрения превращения А→П в рис. 76 нужно внести следующие изменения: F_α заменить на F_β , F_β — на F_A , T_0 на A_1 и T_a на $T_{A \rightarrow П}$. Читатель сможет самостоятельно проделать это несложное преобразование.

Часто название «перлит» присваивают только крупнопластинчатой эвтектоидной колонии; при средней толщине пластинок ее называют *сорбитом*, а при малой — *трооститом*. Однако указать границы перехода от одной структуры к другой невозможно, так как толщина пластинок изменяется непрерывно. Поэтому термины «сорбит» и «троостит» применительно к продуктам эвтектоидного и квазиэвтектоидного распада аустенита устарели и можно обходиться одним только названием «перлит», дополняя его в случае необходимости качественной характеристикой толщины пластинок.

По данным И. Л. Миркина, скорость роста перлитной колонии повышается с переохлаждением до его значения $\Delta T \approx \approx 150^\circ \text{C}$, при большем ΔT скорость роста снижается. Толщина же пластинки в перлитных колониях уменьшается с возрастанием переохлаждения.

При переохлаждении аустенита эвтектоидной стали приблизительно ниже 500°C ($\Delta T = 223^\circ \text{C}$ и более) характер превращения изменяется и в результате изотермического распада аустенита образуется уже не перлит, а промежуточная структура, которую называют *бейнитом*. Твердость бейнита выше, чем тонкопластинчатого перлита и повышается с увеличением ΔT .

Промежуточная структура (бейнит) состоит, как и перлит, из феррита и цементита, но имеет иное строение. Различают структуру верхнего и нижнего бейнита. На рис. 229, а показан верхний бейнит на светлом фоне. Верхний бейнит имеет перистое строение. При больших увеличениях видно, что цементит присутствует в виде изолированных узких частиц (а не в виде пластинок, как в перлите). Частицы цементита расположены между игольчатыми кристаллами феррита. На рис. 229, б показан нижний бейнит (темный), который имеет игольчатое строение и напоминает структуру мартенсита. Частицы цементита в нижнем бейните еще более тонкие, чем в верхнем бейните, и ориентированы вдоль октаэдрических плоскостей исходного аустенита. Темные иглы на рис. 229, б представляют собой феррито-цементитную смесь, однако эти фазы разрешаются при большом увеличении под электронным микроскопом.

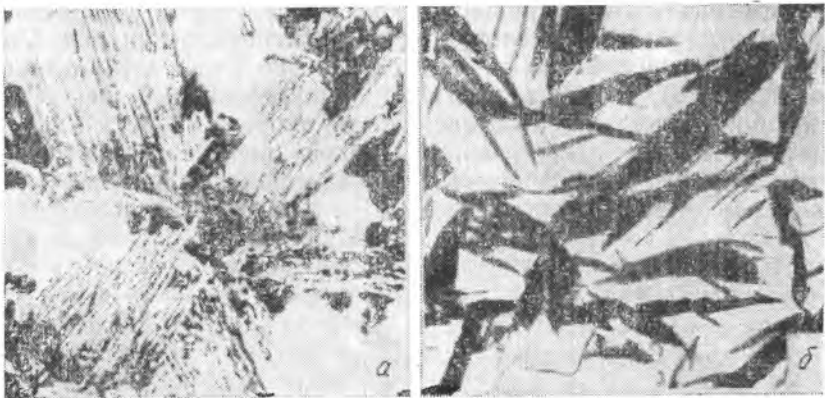


Рис. 229. Бейнит верхний (а) и нижний (б). Наряду с бейнитом присутствует мартенсит (светлый) (Вилелла). $\times 2000$

Переохлаждение аустенита ниже 230°C приводит к тому, что он не распадается, а испытывает аллотропическое превращение без изменения состава. Это превращение совершается мартенситным путем, как было описано на с. 90 для чистых металлов, в частности для железа, и на с. 152 — для твердых растворов. Отсутствие диффузии при низких температурах задерживает выделение цементита, однако $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение происходит, так как $\Delta F = F_\gamma - F_\alpha$ при большом переохлаждении достигает значительной величины (в таких случаях говорят, что термодинамический напор сильно возрастает). Уменьшение свободной энергии ΔF при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении компенсирует увеличение упругой энергии, возникающее при мартенситном превращении, так как мартенсит имеет наибольший, а аустенит наименьший удельный объем среди всех фаз углеродистой стали.

В результате мартенситного превращения в стали образуется структура, называемая *мартенситом* (рис. 230). Мартенсит — это пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе. Как показано Г. В. Курдюмовым, Н. Я. Селяковым и Н. Т. Гудцовым, мартенсит имеет решетку, близкую к решетке α -железа, но не кубическую,



Рис. 230. Мартенсит в стали с 0,45 % С. $\times 400$

а тетрагональную объемноцентрированную. Элементарной ячейкой мартенсита является прямоугольный параллелепипед. Степень тетрагональности, т. е. соотношение осей элементарной ячейки ($c:a$), возрастает до 1,08 при увеличении содержания углерода, находящегося в твердом растворе, с 0 до 1,7%. На рис. 231 показано изменение периодов (параметров) решетки a и c , а также отношения c/a с увеличением содержания угле-

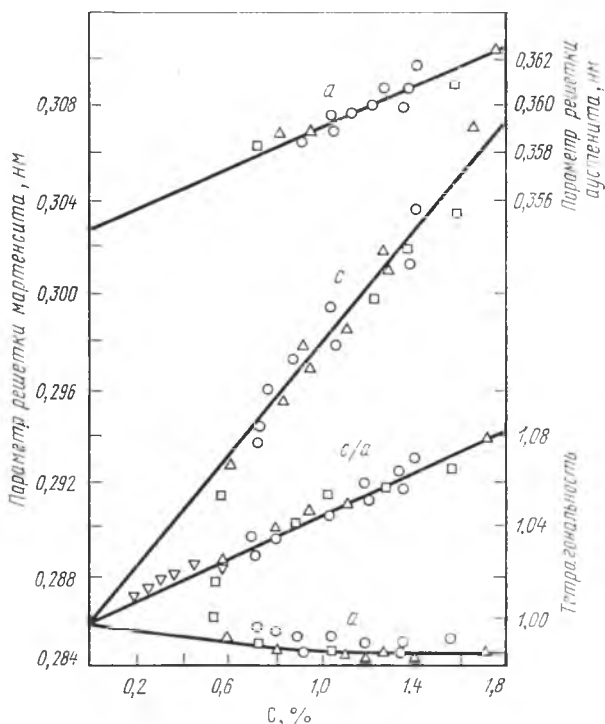


Рис. 231. Периоды (параметры) решеток мартенсита и аустенита и тетрагональность решетки мартенсита в зависимости от содержания углерода

рода. Тетрагональность элементарной ячейки вызвана тем, что атомы углерода располагаются не во всех октаэдрических позициях, а только в некоторых — вдоль оси c . Таким образом, тетрагональный мартенсит можно отнести к упорядоченному твердому раствору внедрения. Элементарную ячейку мартенсита стали можно рассматривать как искаженную ячейку феррита, сильно пересыщенного углеродом. По диаграмме равновесия (см. рис. 204) предельное содержание углерода в стабильной α -фазе не превышает 0,026%, а в мартенсите оно может достигать до 2,06%, т. е. есть до предела растворимости в аустените. Поэтому мартенсит в стали не является стабиль-

ной фазой и стремится к распаду, особенно при нагреве. Содержание углерода в мартенсите такое же, как и в аустените, из которого он образовался.

На рис. 229 кроме бейнита имеется светлая структурная составляющая. Это — мартенсит, образовавшийся при охлаждении аустенита. После распада аустенита с образованием ферритно-цементитных колоний перистого или игольчатого типа нераспавшаяся часть его в эвтектоидной стали при температуре ниже 230 °С превращается в мартенсит.

Мартенсит обладает высокой прочностью вследствие того, что при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении измельчается его блочная структура (порядок размера блока 10^{-6} см) и при этом очень сильно увеличивается плотность дислокаций (до 10^{12} см $^{-2}$). Мартенсит ферромагнитен, как α -фаза на основе железа. При выявлении микроструктуры он светлый, реактивами травится слабо. Под микроскопом мартенсит стали имеет вид стержней, как и в других металлах, прошедших аллотропическое превращение посредством мартенситного механизма (сравните рис. 232 с рис. 85). Толщина каждого стержня имеет порядок 10^{-4} см.



Рис. 232. Крупные иглы мартенсита в стали с 1,3 % С и 1,85 % Мп. Виден непретравившийся аустенит (светлый). $\times 400$

Как и при аллотропическом превращении железа, решетка мартенсита M закономерно ориентирована по отношению к решетке исходного аустенита A , а именно: $\{110\}_M \parallel \{111\}_A$ и $\langle 111 \rangle_M \parallel \langle 110 \rangle_A$.

Все сказанное о таком переходе на с. 86 справедливо и для превращения $A \rightarrow M$ в стали. Если отполированный шлиф стального образца нагреть в безокислительной атмосфере до аустенитного состояния и затем закалить образец, то на шлифе появится микрорельеф, точно воспроизводящий микроструктуру протравленного образца. Микрорельеф возникает благодаря тому, что при превращении $A \rightarrow M$ объем стали увеличивается (примерно на 1 %).

Как правило, мартенситное превращение даже при очень сильном переохлаждении не доходит до конца и наряду с мартенситом в структуре имеется некоторое количество остаточного аустенита. В углеродистой стали его содержание равно нескольким процентам.

Таким образом, при изотермическом распаде или аллотропическом превращении переохлажденного аустенита в эвтектоидной стали по мере увеличения переохлаждения образуются следующие структурные составляющие: перлит, верхний и нижний бейнит, мартенсит (с остаточным аустенитом). Понимание кинетики и механизма фазовых превращений переохлажденного аустенита имеет большое значение для практики термической обработки. При термической обработке фазовые превращения аустенита очень часто совершаются при непрерывном охлаждении. Однако, чтобы разобраться в таких превращениях, необходимо сначала понять, что происходит с переохлажденным аустенитом в изотермических условиях при большем или меньшем переохлаждении, а потом найденные закономерности использовать для изучения превращений, протекающих в интервале температур.

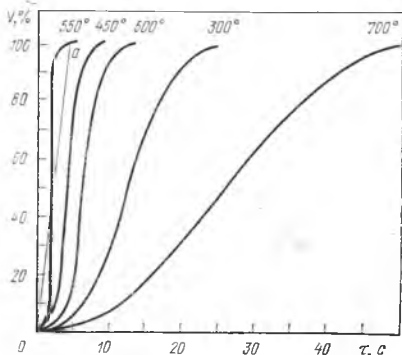


Рис. 233. Изменение количества распавшегося аустенита V при различных температурах распада и длительностях τ

Для исследования кинетики распада переохлажденного аустенита применяют как косвенные методы (измерение какого-либо свойства), так и прямой, структурный метод. Один из часто применяемых косвенных методов — это дилатометрический, при котором определяют изменение длины образца (ΔL) в изотермических условиях. Сначала образец (в виде стержня) нагревают до аустенитного состояния и затем быстро помещают в термостат (печь) с дилатометром и измеряют ΔL с течением времени при заданной температуре термостата. Образец расширяется ($\Delta L > 0$), так как аустенит имеет меньший удельный объем, чем перлит или бейнит. С течением времени τ зависимость $\Delta L(\tau)$ описывается σ -образной кривой, как V на рис. 19, и ΔL к концу распада аустенита (на 100 %) достигает предельного значения. Оно известно заранее, так как известна разница объемов аустенита и перлита (бейнита). На рис. 233 показаны кривые, полученные дилатометрически. Такие же кривые можно получить и прямым, структурным методом.

Сталь нагревают до аустенитного состояния, затем переносят в термостат и выдерживают в нем образец при заданной температуре переохлаждения ($< A_1$) определенное время τ . Затем образец закалывают, например в воде, и исследуют его микроструктуру. Закалкой фиксируют структуру распада. На рис. 234, а приведена схема структуры на некоторой стадии распада. Он начинается на границах и стыках зерен аустенита

(светлый) и в других местах сосредоточения дефектов решетки. Затем берут второй образец, продельвают те же самые операции, но время его пребывания в термостате увеличивают (рис. 234, б). По площади темных участков на шлифе с помощью количественной металлографии определяют объем продуктов распада аустенита. Затем строят кривые такого же вида, как и на рис. 233. Структурный метод менее точен, чем косвенные методы, однако он имеет то преимущество, что экспериментатор имеет возможность визуально наблюдать интересующую его структуру.

При закалке (фиксации) образца на той или иной стадии распада переохлажденного аустенита (при заданном ΔT) его нераспавшаяся часть превращается в мартенсит. Таким образом, на рис. 234 в его светлых полях находится мартенсит (бывший аустенит).

К распаду аустенита, при котором образуются перлит и бейнит, могут с достаточным приближением применены закономерности общей теории кристаллизации, изложенные на с. 28. Перлитную двухфазную колонию можно принять как бы за одну фазу, приписав ей определенные параметры кристаллизации: скорость образования зародышей n и линейную скорость роста s . В данном случае s , как и при затверде-

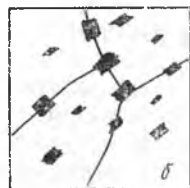


Рис. 234. Схема, иллюстрирующая структурный метод исследования распада переохлажденного аустенита при заданном ΔT в течение τ_1 (а) и τ_2 (б), $\tau_1 < \tau_2$.

вании, практически не изменяется с течением времени, однако в отличие от сказанного на с. 29 значение n увеличивается в изотермических условиях распада почти на целый порядок. Тем не менее кинетическая кривая перлитного превращения должна иметь σ -образную форму, как на рис. 19, а зависимость макроскопической скорости превращения от времени должна описываться кривой с максимумом. Экспериментально это подтверждается.

Итак, на рис. 233 приведены в упрощенном виде кинетические кривые распада аустенита эвтектоидной стали, переохлажденного до различных температур. По наклону секущей Oa на кривой 550°C можно определить среднюю макроскопическую скорость распада аустенита при 550°C . Таким же образом можно определить среднюю скорость распада и при других температурах. Из рис. 233 видно, что приблизительно при 550°C средняя скорость имеет максимальное значение. Эта скорость в зависимости от ΔT (рис. 235, а) описывается кривой такого же вида, как на рис. 30. Это определяется тем, что вблизи температуры 550°C кривые n и s в функции ΔT также проходят через максимум, что видно из рис. 235, б.

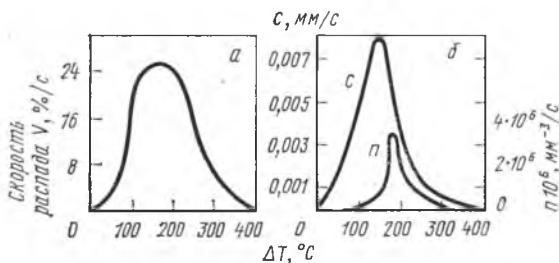


Рис. 235. Зависимость средней макроскопической скорости распада переохлажденного аустенита (а) и параметров образования продуктов распада аустенита (б) в углеродистой эвтектоидной стали от ΔT (И. Л. Миркин)

Если вместо скорости распада откладывать время τ , необходимое для его завершения, то на кривой $\tau(\Delta T)$ получится минимум, в данном случае при 550°C . Чаще всего время превращения τ откладывают по оси абсцисс, а температуру, при которой идет превращение, или переохлаждение (T или ΔT) — по оси ординат. При таком построении соответствующая зависимость изображается С-образной кривой (рис. 236, а). На этом рисунке кривая ab относится к концу распада, а кривая cd — к распаду 2% аустенита. Кривую cd условно принимают за кривую начала распада, т. е. считают, что абсцисса каждой ее точки указывает время, в течение которого аустенит не распадается при соответствующей температуре. Между кривыми начала и конца превращения можно поместить С-образные кривые, относящиеся к любой степени распада аустенита (5, 10, 25, 50% и т. п.). Цифры у кривой ab показывают твердость по Роквеллу C , соответствующую структурам, возникающим при некоторых температурах распада. Чем ниже температура распада, тем выше твердость.

Следует указать, что при 550°C в эвтектоидной стали меняется характер распада и его продуктов. Верхняя и нижняя

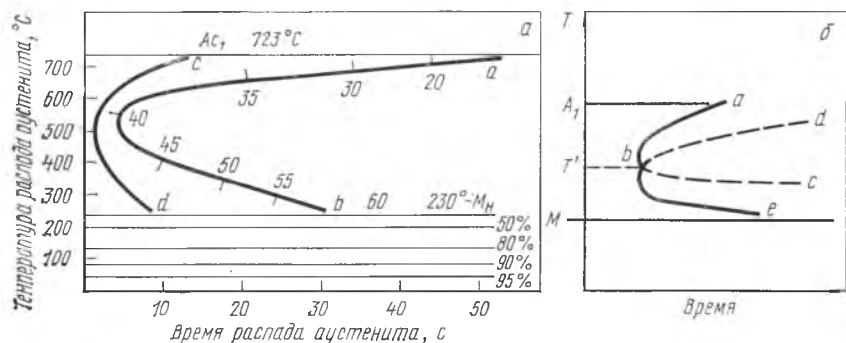


Рис. 236. С-кривая, соответствующая кинетическим кривым рис. 233, объем (%) образовавшегося мартенсита ниже температуры M_H (а) и схема (б) частичного совпадения температур распада аустенита с образованием перлита (abc) и бейнита (dbe)

ветви С-образной кривой относятся к перлитному и бейнитному распаду соответственно и не являются продолжением одна другой в функциональном отношении, как и восходящие и нисходящие ветви на кривых *n* и *c* на рис. 235, б. С-кривую на рис. 236, а можно рассматривать как результат наложения двух кривых соответственно двум видам распада. На рис. 236, б приведена схема, иллюстрирующая такое наложение. Линия *abc* относится к перлитному распаду, линия *dbe* — к бейнитному. Реализуются только ветви: *ab* и *be*. При переохлаждении аустенита с *A₁* до *T'* он начинает распадаться с образованием перлита соответственно линии *ab*, и этот распад заканчивается раньше, чем достигается линия начала бейнитного распада *bd*. При температурах переохлаждения аустенита с *T'* до *M* наблюдается обратное соотношение: сначала появляется бейнит (линия *be*) и его образование заканчивается до достижения линии *bc*.

Рассмотренная схема поясняет экспериментально обнаруженное явление, заключающееся в том, что в некоторых легированных сталях при температурах от *T'* до *M* изотермический распад переохлажденного аустенита приводит к образованию бейнита и перлита, причем перлит образуется после бейнита. Во многих легированных сталях, как показано ниже, перлитный и бейнитный распад аустенита далеко отстоят один от другого на шкале температур, и для этих случаев в соответствии с общей теорией кристаллизации имеются две С-образные кривые, расположенные одна под другой, относящиеся к распаду двух указанных типов (см., например, рис. 274, б).

Превращение аустенита при средних температурах переохлаждения (приблизительно 550—230 °С), приводящее к образованию бейнита, — это сложный процесс, сочетающий распад (выделение цементита) и аллотропический переход, реализуемый с помощью мартенситного механизма. Промежуточное (бейнитное) превращение начинается с диффузионного перераспределения углерода в аустените¹. В нем появляются области, обогащенные и обедненные углеродом. В местах обогащения из аустенита выделяется цементит. Концентрация углерода в нем понижается до менее 0,2 % и он испытывает аллотропическое превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ по мартенситному механизму. При аллотропическом превращении наблюдаются когерентная связь и определенное кристаллогеометрическое соответствие мартенситной α -фазы и аустенита (А), из которого она образуется, а именно: $\{111\}_A \parallel \{110\}_\alpha$ и $\langle 112 \rangle_A \parallel \langle 110 \rangle_\alpha$.

Такое же аллотропическое превращение испытывают области аустенита, обеднившиеся углеродом при его перераспределении. Мартенситная α -фаза с течением времени при постоянной тем-

¹ Это показано Р. И. Энтиным для легированной стали и, вероятно, в равной мере относится к углеродистой стали.

температуре переохлаждения претерпевает дальнейший распад на феррит и цементит (отпуск), причем феррит сохраняет своеобразную игольчатую форму кристаллов, характерную для мартенситных превращений. Возможно, что в феррите остается повышенное по сравнению со стабильным (0,025 %) содержание углерода. На рис. 237 дана схема бейнитного распада аустенита по Р. И. Энтину.

Температура (в данном случае 230 °С), при которой в стали бейнитный распад сменяется мартенситным превращением, на-

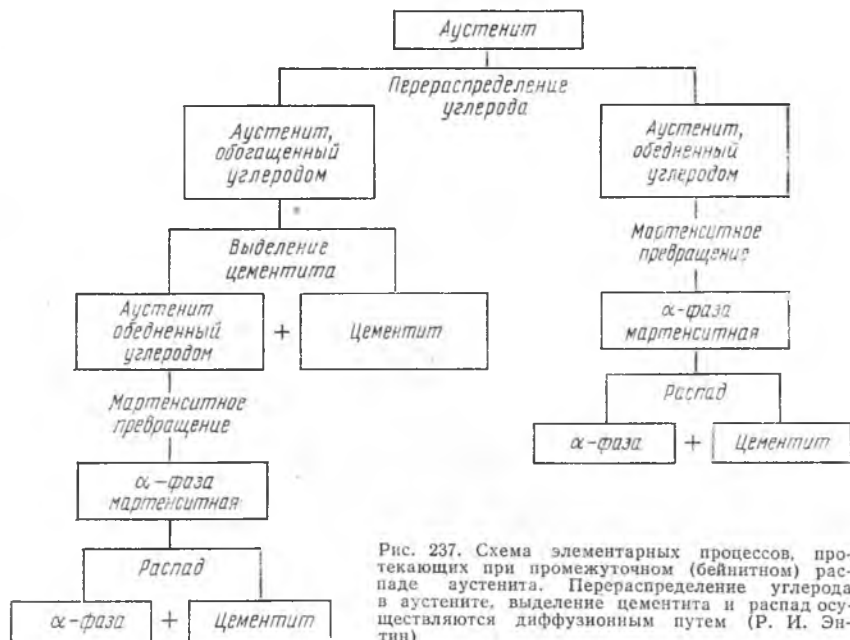


Рис. 237. Схема элементарных процессов, протекающих при промежуточном (бейнитном) распаде аустенита. Перераспределение углерода в аустените, выделение цементита и распад осуществляются диффузионным путем (Р. И. Энтин)

зывается *мартенситной точкой* и обозначается буквой M_n . На рис. 236, *a* при температуре M_n проведена горизонтальная линия, доходящая до оси ординат. В данном случае для эвтектоидной стали, как и для всех углеродистых и многих легированных сталей, вопрос о скорости мартенситного превращения имеет только теоретическое значение, так как оно совершается почти моментально. Игла мартенсита длиной 10^{-2} — 10^{-3} см вырастает за время 10^{-7} с и скорость роста практически не зависит от температуры. В связи с этим особенность мартенситного превращения состоит в том, что скорость охлаждения ниже точки M_n не влияет на структуру. Вторая особенность превращения аустенита в мартенсит заключается в том, что оно распространяется на область температур. При постоянной температуре ниже точки M_n превращается только определенная часть

аустенита, а для дальнейшего превращения сталь надо охладить до более низкой температуры. В соответствии с этим на рис. 236, *a* ниже 230 °С проведены горизонтальные линии, на которых показано количество образовавшегося мартенсита. Как видно, в эвтектоидной стали при комнатной температуре почти 100 % аустенита переходит в мартенсит.

В соответствии с тем, что сообщалось на с. 90, мартенситное превращение в стали также идет при сохранении когерентности решеток исходного аустенита и образующегося мартенсита. Иглы мартенсита зарождаются на границах аустенитного зерна и растут до столкновения с границей в другом

ее месте, а иногда с дефектом внутри зерна. Выйти за пределы зерна аустенита мартенситная игла не может, так как при столкновении с границей нарушается когерентность и рост прекращается. Направление игл мартенсита в зерне аустенита связано с ориентировкой зерна.

Рис. 238 иллюстрирует рост мартенситных игл в пределах одного аустенитного зерна. Крупные иглы образовались при более высокой температуре. Малые



Рис. 238. Последовательное развитие игл мартенсита в пределах одного аустенитного зерна. $\times 1650$

иглы появились позднее, при понижении температуры. Они зародились на границе раздела аустенит — мартенсит и развивались в пределах пространства между двумя большими иглами.

Согласно Г. В. Курдюмову, мартенситное превращение в стали, как и мартенситное аллотропическое превращение чистых металлов и твердых растворов, может быть рассмотрено на основе общей теории кристаллизации. Особенности, на которые указывает Г. В. Курдюмов, заключаются в том, что энергия активации роста очень мала и поэтому игла (или пластинка) мартенсита вырастает почти моментально. Макроскопическая скорость превращения определяется только скоростью образования зародышей n , причем эта скорость зависит от температуры обычным образом, подобно тому, как показано на рис. 30 и 235. Однако в углеродистой эвтектоидной стали точка M_n находится при достаточно высокой температуре (230 °С) и скорость образования зародышей при небольшом переохлаждении ниже этой точки быстро достигает максимального значения, при котором реализуются все возможные зародыши; они мгновенно вырастают, так что превращение сразу заканчива-

ется. В силу очень большого значения n , достигаемого вблизи точки M_n , не удастся задержать образование мартенсита ни при какой скорости охлаждения, а следовательно, не удастся и переохладить аустенит. Если бы это удалось, то значения n понизились бы в соответствии с нисходящей ветвью кривой (ΔT) типа изображенной на рис. 30 и можно было бы наблюдать за изменением количества мартенсита во времени при постоянной температуре. Теория Г. В. Курдюмова подтверждается тем, что введением в углеродистую сталь марганца, никеля и других

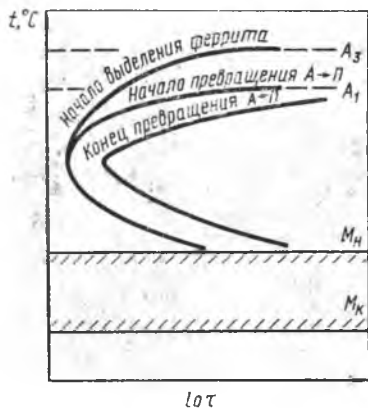


Рис. 239. С-образная диаграмма распада переохлажденного аустенита в доэвтектоидной стали

аустенита в два раза больше, чем у мартенсита. При понижении температуры ниже M_n аустенит сжимается значительно больше, чем мартенсит, и энергия упругих напряжений, появившаяся при образовании мартенсита, уменьшается. Благодаря этому снятию напряжений (фазового наклепа) превращение аустенита в мартенсит тем больше, чем ниже температура.

Для стали неэвтектоидного состава С-образные диаграммы в общем имеют такой же характер, как на рис. 236. Основное отличие заключается лишь в появлении дополнительной линии, характеризующей выделение из аустенита избыточного феррита или цементита. Общий вид С-образной диаграммы с линиями мартенситного превращения для доэвтектоидной стали дан на рис. 239. Температуры начала M_n и конца M_k образования мартенсита понижаются с увеличением содержания углерода в стали.

Структура, образующаяся при непрерывном охлаждении стали, может быть предсказана на основе анализа С-диаграммы. Если эвтектоидную сталь нагреть до температуры выше A_{c1} , при которой она полностью приобретает структуру

легирующих автору теории удалось понизить точку M_n настолько, что кривая скорости превращения мартенсита в зависимости от температуры стала полной, как на рис. 30, с восходящей и нисходящей ветвями, а кривая зависимости $T_{пр}(\tau)$ имела вид, изображенный на рис. 235. В районе температур мартенситного превращения появилась еще одна С-образная кривая.

Причины торможения распада аустенита и распространения превращения $A \rightarrow M$ на область температур еще недостаточно ясны. Одной из причин влияния понижения температуры является то обстоятельство, что коэффициент термического расширения

аустенита, а затем охладить до комнатной температуры, то получится структура, зависящая от скорости охлаждения. При малой скорости V_1 продолжительность пребывания углеродистой стали при высокой температуре (несколько ниже A_{C1}) такова, что распад аустенита завершается образованием крупнопластинчатого перлита. Такой процесс называется *отжигом*. Практически он осуществляется путем охлаждения стали в печи с большой тепловой инерцией, что приводит к получению сравнительно малой твердости отжигаемой стали¹. Скорость охлаждения равна по порядку величины 0,1 К/с. На рис. 240 на кривой V_1 показано замедление охлаждения в области распада, которое обусловлено выделением тепла при превращении аустенит → перлит. В случае $V_2 > V_1$ превращение начинается при более низкой температуре и приводит к получению тонкопластинчатого перлита с большей твердостью. На практике для получения такой структуры часто охлаждение ведут на воздухе со скоростью порядка 1 К/с. Такая обработка называется *нормализацией*. Можно представить себе скорость охлаждения $V_3 (> V_2)$, при которой только часть аустенита распадается и образуется тонкопластинчатый перлит. В этом случае оставшийся аустенит, охладившись ниже точки M_n (230 °С), превратится в мартенсит. Сохранится и небольшое количество остаточного аустенита. На кривой V_3 получается замедление охлаждения в двух температурных интервалах, в которых образуются соответственно перлит и большая часть мартенсита (близко к 230 °С). При скорости $V_4 > V_3$, как видно из рис. 240, распад аустенита практически не начинается и аустенит только превращается в мартенсит. Остается некоторое количество остаточного аустенита. Такая операция называется *закалкой* стали. При закалке углеродистой стали скорость охлаждения имеет порядок $100 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ и колеблется в широких пределах (300—1000 $\text{К} \cdot \text{с}^{-1}$) в зависимости от количества примесей, размера зерна аустенита и других факторов, рассматриваемых в курсе термической обработки. Температуры замедления на кривых охлаждения

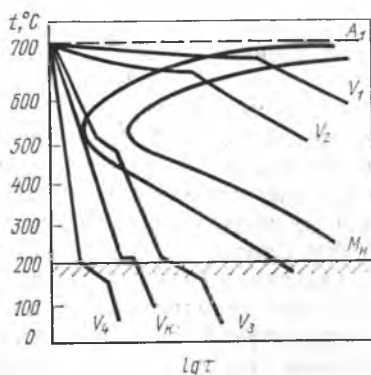


Рис. 240. Нанесение кривых охлаждения зависимости $t(\tau)$ на С-образную диаграмму

¹ В производственных условиях применяют специальные режимы отжига. В стали эвтектоидной и заэвтектоидной применяют отжиги, приводящие к образованию зернистого цементита, для значительного умягчения стали.

обозначают буквами Ar' и M для перлитного и мартенситного превращений соответственно.

Минимальная скорость, при которой аустенит не распадается, а испытывает только мартенситное (аллотропическое) превращение, называется *критической скоростью закалки*. На рис. 240 она обозначена V_k .

Из рис. 240 видно, что получить в углеродистой стали чисто бейнитную структуру путем охлаждения с постоянной скоростью невозможно. Она образуется только в случае изотермической выдержки аустенита при температуре ниже 550°C .

Следует отметить, что рис. 240 представляет собой только качественную схему, позволяющую обсудить затронутый вопрос. Совмещение S -кривой и кривых охлаждения в принципе неверно, так как в первом случае кинетика превращения дана в изотермических условиях, а во втором $[T(\tau)]$ — в процессе охлаждения. Тем не менее выводы, сделанные выше, качественно вполне совпадают с экспериментальными результатами, а соответствующие расчеты С. С. Штейнберга позволяют сделать и количественные выводы из совмещения этих кривых разного типа.

Описанная на с. 204 структурная наследственность (восстановление исходного аустенитного зерна) при образовании видманштеттовой ферритно-перлитной структуры еще в большей степени относится к ориентированным структурам мартенсита и бейнита, так как при их образовании (и обратном превращении в аустенит) упругая энергия больше, чем при распаде аустенита на феррит + перлит.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИ НАГРЕВЕ ЗАКАЛЕННОЙ СТАЛИ (ОТПУСК)

Образующийся при закалке мартенсит, т. е. сильно пересыщенная углеродом α -фаза, очень неустойчив и распадается уже при комнатной температуре. Неустойчив и остаточный аустенит, хотя его распад идет только при температурах выше 200°C . При нагреве закаленной стали мартенсит и остаточный аустенит распадаются на феррит и цементит и свободная энергия во всем объеме стали уменьшается. Такой распад наступает не сразу; сталь проходит через ряд состояний, которые определяются температурой нагрева и продолжительностью пребывания при ней. Кроме того кристаллики карбида, очень мелкие при низких температурах распада, при повышении температуры и с течением времени укрупняются, что приводит к уменьшению зернограницной энергии.

Процесс нагрева закаленной стали, при котором распадаются мартенсит и остаточный аустенит и укрупняются карбиды, называется отпуском. Температуры отпуска лежат ниже точки A_{c1} (723°C). Структурные превращения, идущие при отпуске,

были детально исследованы Г. В. Курдюмовым и его сотрудниками.

В настоящее время существует условное деление превращений отпуска на первое, второе и третье превращения. Это деление основано на объемных эффектах, обнаруженных более 60 лет назад Ганемманом и Трегером. Среди всех структурных составляющих стали, образующихся при закалке и отпуске, мартенсит обладает наибольшим удельным объемом, а аустенит — наименьшим. Поэтому распад мартенсита на феррит и цементит вызывает сжатие стали, а распад аустенита — ее расширение. Это позволяет судить о том, распад какого из этих растворов преобладает при той или иной температуре отпуска.

Температура этих трех превращений зависит от скорости нагрева. При ускорении нагрева температура повышается. Если скорость невелика (порядка $0,1 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$), то первое превращение идет при $100\text{—}150^\circ\text{C}$, второе — при $250\text{—}300^\circ\text{C}$, третье — при $300\text{—}400^\circ\text{C}$. При первом и третьем превращениях наблюдается уменьшение, а при втором — увеличение удельного объема стали.

Первое превращение при отпуске

состоит в том, что из мартенсита углеродистой стали выделяется углерод в виде карбида железа и уже через 2 ч в растворе остается не более 0,3 % С. Тетрагональность решетки мартенсита при этом уменьшается. Такая структура, называемая *мартенситом отпуска*, отличается высокой травимостью. Под микроскопом мартенсит отпуска имеет вид темных игл. Мартенсит отпуска, образовавшийся при $100\text{—}150^\circ\text{C}$, неоднороден по составу. Отпуск при $150\text{—}300^\circ\text{C}$ приводит к дальнейшему распаду мартенсита и в результате к уменьшению тетрагональности решетки и увеличению ее однородности. После отпуска при 300°C в течение 1 ч в мартенсите эвтектоидной стали остается еще около 0,1 % С. Характерным для распада мартенсита является быстрое обеднение его углеродом в первые часы отпуска и затем очень медленное изменение содержания углерода с течением времени (рис. 241). Первое превращение при отпуске, заканчивающееся в основном при $100\text{—}150^\circ\text{C}$, распространяется также на интервал более высоких температур ($150\text{—}300^\circ\text{C}$), при которых идет дораспад мартенсита отпуска. Мартенсит отпуска меньше пересыщен углеродом и значительно стабильнее мартенсита закалки. Если в стали мало углерода и, следовательно, тетрагональность мартенсита закалки сравнительно

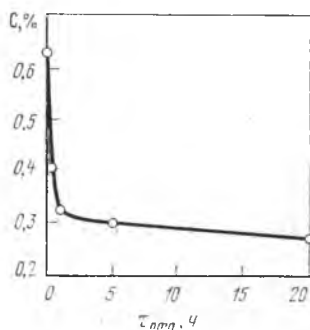


Рис. 241. Изменение содержания углерода в мартенсите в процессе отпуска при 200°C . Содержание углерода в стали 0,65 %

невелика, то первое превращение начинается не при 100 °С, а при более высокой температуре. Так, при 0,3 % С распад мартенсита закалки становится заметным выше 150 °С, при 0,2 % — выше 200 °С. Это иллюстрируется рис. 242, из которого видно, что переход от пологого спуска кривой к крутому лежит при тем более высокой температуре отпуска, чем меньше углерода растворено в мартенсите закалки. При отпуске выше 200 °С выделяется цементит обычного состава Fe₃C, в интервале до 200 °С — метастабильный карбид железа, имеющий гексагональную решетку Fe₂C. Выше 200 °С уже выделившийся карбид Fe₂C превращается в Fe₃C. Выделяющиеся при отпуске до 350 °С карбиды имеют форму пластинок, толщина которых в 2,5—3 раза меньше, чем ширина и длина. Пластинки карбидов когерентно связаны с мартенситом, из которого они выделяются. Кристаллогеометрически цементит ориентирован определенным образом по мартенситу, из которого выделился, а следовательно, и по остаточному аустениту. Ориентировка такова: $\{103\}_{\text{Ц}} \parallel \{110\}_{\text{М}} \parallel \{111\}_{\text{А}}$ и $\langle 010 \rangle_{\text{Ц}} \parallel \langle 111 \rangle_{\text{М}} \parallel \langle 110 \rangle_{\text{А}}$.

Имеется также определенная ориентировка гексагонального карбида Fe₂C по мартенситу.

Второе превращение при отпуске — это распад остаточного аустенита. При его малых количествах второе превращение dilatометрически (по увеличению длины образца) можно не заметить. Это превращение (и отпуск при 250—300 °С) идет одновременно с распадом мартенсита, причем остаточный аустенит распадается, выделяя карбиды, и превращается в мартенсит с той же тетрагональностью,

т. е. с тем же содержанием углерода в растворе, что и мартенсит отпуска, образовавшийся при тех же условиях отпуска из мартенсита закалки. Все изложенное выше о мартенсите отпуска вполне относится к структуре, образовавшейся при втором превращении.

При большом количестве остаточного аустенита его превращение в мартенсит отпуска приводит к повышению твердости, в то время как превращение мартенсита закалки в мартенсит отпуска уменьшает твердость незначительно в случае отпуска при 100—150 °С и очень сильно при более высоких температурах.

Какова природа *третьего превращения* (отпуск при 300—400 °С), пока что неясно. Dilатометриче-

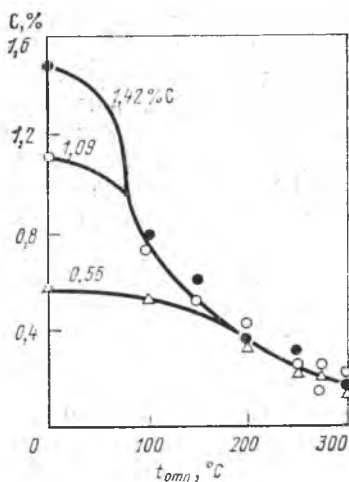


Рис. 242. Изменение содержания углерода в мартенсите в зависимости от температуры отпуска стали с различным содержанием углерода. Длительность отпуска 1 ч

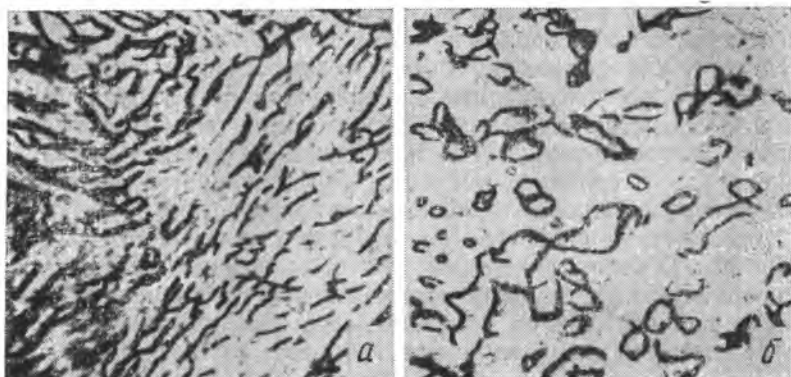


Рис. 243. Микроструктура закаленной эвтектоидной стали после отпуска в течение 1 ч при 400 °С (а. $\times 13\,000$) и 5 ч при 650 °С (б. $\times 8000$). Видна форма выделившихся карбидов (А. П. Гуляев, А. И. Гардин)

ски обнаружено большое сокращение длины в результате уменьшения удельного объема стали; плотность дислокаций уменьшается в 100—200 раз, наблюдаются также заметные изменения других свойств. Их трудно приписать каким-либо фазовым превращениям, так как в случае достаточно продолжительного отпуска при 300 °С в углеродистой стали уже образуются феррит и цементит. Наибольшую роль играют релаксация напряжений (возврат после фазового наклепа, возникшего при превращении $A \rightarrow M$) и залечивание микропор, возникающих в результате закалки.

Во время отпуска при 400 °С карбидные кристаллики укрупняются (коалесценция), одновременно меняется их форма — осуществляется переход от пластинчатой формы к шаровидной (сфероидизация). На рис. 243 показано такое изменение. Механизм коалесценции и сфероидизации описан на с. 144. Скорость коалесценции при отпуске зависит от скорости диффузии углерода и растет с температурой. В углеродистой стали она достаточно велика при 400 °С. При более высокой температуре отпуска коалесценция и сфероидизация быстро усиливаются, и энергия поверхностной раздела значительно

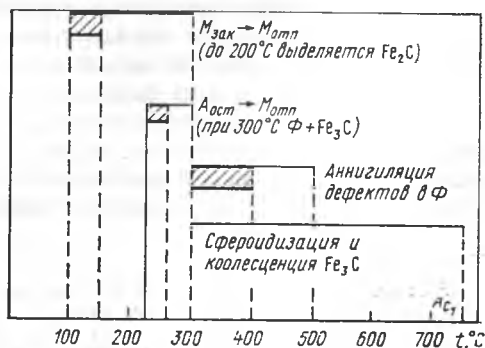


Рис. 244. Схема характерных температурных интервалов отпуска

уменьшается. В изотермических условиях коалесценция замедляется с ростом кристаллов цементита.

На рис. 244 приведена схема температурных интервалов, в которых идут структурные превращения при отпуске эвтектоидной углеродистой стали. При изменении содержания углерода и при легировании эти интервалы смещаются по шкале температур. Штрихами показаны температурные интервалы, в которых превращение идет с большей скоростью.

Механические свойства при отпуске стали значительно изменяются. Общей тенденцией является понижение прочности и увеличение пластичности по сравнению со значениями этих свойств для закаленной стали. Однако после закалки и отпуска сочетание прочности и пластичности более благоприятно, чем после одной термической обработки типа нормализации или слабой закалки со скоростью менее V_k . Это объясняется тем, что отпуск приводит к получению зернистого цементита, а в продуктах распада переохлажденного аустенита цементит пластинчатый. Поэтому двойная обработка (закалка + отпуск) широко распространена в практике термической обработки стали. Она называется *улучшением*.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРИ СТАРЕНИИ ТЕХНИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА

*Закалочным старением*¹ называют изменение свойств и структуры с течением времени при комнатной температуре или при нагревании сплава, имеющего структуру закаленного с высоких температур твердого раствора. Этот раствор пересыщен и распадается при старении. Старение близко к отпуску, однако отпуском называют распад пересыщенного раствора, образовавшегося в основном в результате аллотропического превращения (например, мартенсита стали). Принципиальные аспекты закалочного старения рассмотрены на с. 146. Бывает и деформационное старение железа.

При закалочном старении технического железа его нагревают до температуры ниже точки A_1 (600—700 °С), быстро охлаждают (закалка) и затем снова нагревают до более низкой температуры. Такая закалка отличается от описанной выше тем, что железо остается в виде α -фазы и не испытывает аллотропического превращения. Изменяется только концентрация содержащегося в нем в растворенном состоянии углерода. При нагревании перед закалкой до 600—700 °С содержание угле-

¹ Закалочное старение железа — это обычное старение в общепринятом смысле слова. Введение термина «закалочное» обусловлено тем, что кроме распада пересыщенной α -фазы идет старение ненасыщенного раствора после его деформации. Такое старение технического железа получило название «деформационное».

рода в феррите повышается соответственно линии PQ на рис. 204. При быстром охлаждении углерод не успевает выделиться и α -раствор получается пересыщенным. Будучи нестабильным, α -раствор стремится к распаду и распадается уже при комнатной температуре, выделяя при этом очень мелкие частицы третичного Fe_3C , вследствие чего твердость железа повышается.

На рис. 245, *a* показано изменение твердости технического железа при старении в интервале 20—300 °С. Чем выше температура старения, тем круче начальная часть кривой, так как процесс выделения Fe_3C из феррита ускоряется вследствие увеличения скорости диффузии углерода в решетке α -раствора. При 50 °С твердость достигает более высоких значений, чем при 20 °С, так как степень распада увеличилась и число мелких (дисперсных) частиц Fe_3C стало больше.

Эти частицы упрочняют железо, препятствуя его деформации. Однако при повышении температуры не только увеличивается степень распада, но и растут кристаллиты упрочняющей фазы, в данном случае карбида Fe_3C . Их рост (коалесценция) понижает уровень твердости. Если бы коалесценции не было, то кривая для 50 °С поднялась еще выше. Влияние коалесценции видно по изменению твердости во время старения при 100 °С. После выдержки приблизительно 2 ч твердость начинает понижаться. Это следствие того, что с течением времени действие коалесценции оказывается преобладающим. Как и при повышении температуры, с течением времени в изотермических условиях увеличивается степень распада и размер кристаллов упрочняющей фазы, а следовательно, и расстояние между ними. (При увеличении размера частиц число их уменьшается, а расстояние между ними увеличивается). При 100 °С до 2-ч выдержки преобладает влияние первого из этих факторов, а при большей выдержке — второго. Поэтому на кривых твердости в случае отпуска при 100 °С имеется максимум. Следует отметить, что при 100 °С наибольшая твердость ниже, чем при 50 °С, а при 150 °С ниже, чем при 100 °С. Это указывает на увеличивающуюся с повышением температуры коалесценцию. Старение при 200 °С даже при самых малых выдержках вызывает понижение твердости, так как при этой температуре упрочняющая фаза сразу же выделяется в виде сравнительно крупных и относительно удаленных один от другого кристаллитов, а твердорастворное упрочнение не действует, так как

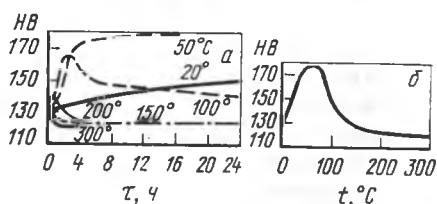


Рис. 245. Изменение твердости HV при закалочном старении технического железа: *a* — с течением времени; *b* — в зависимости от температуры старения (длительность выдержки 6 ч)

углерод почти полностью выделился из феррита. Зависимость твердости технического железа от температуры старения также описывается кривой с максимумом (рис. 245, б). При продолжительности старения 6 ч максимум твердости соответствует приблизительно 80 °С. С увеличением продолжительности старения максимум твердости смещается к более низким температурам.

Старение происходит не только в техническом железе с содержанием углерода менее 0,025 % (точка *P* на рис. 204), но и в низкоуглеродистой доэвтектоидной стали. В этом случае, как и в техническом железе, происходит распад пересыщенного феррита, в основном избыточного; что касается эвтектоидного цементита, то эта фаза в старении не участвует. Это является одной из причин, объясняющих, почему в стали, содержащей большее количество цементита, старение выражено в меньшей степени.

Старение технического железа может быть следствием выделений из пересыщенного α -раствора не только карбида, но и нитрида Fe_4N . Старение протекает во многих сплавах, в которых растворимость повышается с температурой.

Старение технического железа (низкоуглеродистая сталь) нежелательно, иногда приводит к катастрофическим последствиям, из-за того, что наряду с повышением твердости и прочности происходит очень сильное охрупчивание. В частности, оно нежелательно для листового материала, подвергаемого в производстве холодной штамповке.

Закалочное старение железа, протекающее, как уже указывалось, даже при комнатной температуре, может возникнуть без специально проводимой закалки. В частности, в тонком листовом железе при его охлаждении на воздухе после горячей прокатки или ускоренном охлаждении в печи при отжиге получается пересыщенный углеродом феррит, распад которого ведет к нежелательным последствиям старения.

В производстве стремятся к устранению этого явления, для чего применяют отжиг с очень медленным охлаждением, при котором получается стабильный феррит, соответственно линии *PQ* на рис. 204.

При *деформационном старении* техническое железо, как и при закалочном старении, упрочняется и становится малопластичным. Деформационным старением называют процесс изменения свойств после холодной деформации и нагрева до сравнительно низких температур. Наибольшее изменение свойств происходит при нагреве до 200 °С. Однако даже при комнатной температуре, т. е. без нагрева, с течением времени наклепанное железо упрочняется и становится малопластичным.

Одним из признаков деформационного старения является появление площадки текучести на кривой растяжения $\sigma(\epsilon)$. Чем дальше зашло старение, тем сильнее выражена площадка

текучести¹. После деформационного старения на отполированном и специально протравленном шлифе выступают фигуры или линии течения Чернова — Людерса. При холодной штамповке листового железа, подвергнувшегося деформационному старению, кроме линий Чернова — Людерса, появляются местные, неравномерно распределенные перенапряжения, приводящие к рванинам, т. е. к производственному браку. Чтобы избежать такого брака, железо следует перед штамповкой отжечь и очень медленно охладить для устранения хрупкости, которая могла появиться при хранении железа вследствие деформационного старения.

Согласно С. Т. Конобеевскому, деформационное старение связано не с выделениями какой-либо фазы из пересыщенного твердого раствора, а только с перераспределением атомов примеси в решетке растворителя.

Описанные представления о механизме деформационного старения косвенно подтверждаются тем, что оно идет в чистейшем железе, содержащем менее 0,006 % С (точка Q на рис. 204), менее 0,01 % N и т. п., т. е., безусловно, не пересыщенном углеродом или другими примесями, в то время как закалочного старения в таком железе не наблюдается. После появления теории дислокаций теория, предложенная С. Т. Конобеевским, была подтверждена экспериментально: атомные скопления — это облака Коттрелла вокруг дислокаций.

При холодной пластической деформации возрастает плотность дислокаций. При последующем нагреве (и даже при комнатной температуре), т. е. при старении, вокруг каждой новой дислокации образуется облако Коттрелла. При последующей пластической деформации, при которой необходимо движение дислокаций, для вырывания их из облака Коттрелла приходится прикладывать большую внешнюю силу, так как заблокированных дислокаций становится больше.

Если листовое железо после деформационного старения подвергнуть отжигу с медленным охлаждением, то оно снова становится пластичным. Однако в ряде случаев это трудно сделать, так как при отжиге поверхность листа окисляется, изменяется его толщина; особенно это заметно при отжиге тонкого листа.

Поэтому предложен другой метод повышения пластичности. Лист подвергают в специальных валках знакопеременному волнообразному изгибу, при котором его толщина не меняется. При такой деформации со слабым обжатием происходит перегруппировка дислокаций, они вырываются из окружающих и блокирующих их облаков, вследствие чего восстанавливается

¹ В ряде случаев площадка текучести даже превращается в максимум на кривой $\sigma(\epsilon)$.

их подвижность и материал становится более пластичным. Сразу же после такой знакопеременной деформации лист хорошо штампуются, так как атомы углерода или азота не успевают еще образовать облака Коттрелла вокруг дислокаций в их новом положении и металл остается в течение некоторого времени пластичным. Однако после такой деформации он снова подвержен деформационному старению. Если металл полежит некоторое время при комнатной температуре или, тем более, если будет нагрет, то он опять упрочнится, станет малопластичным и непригодным для холодной штамповки, так как снова вокруг дислокаций в их новом положении образуются скопления атомов, находящихся в растворе внедрения (углерода, азота).

СТРУКТУРА СТАЛИ ПОСЛЕ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ОКИСЛЕНИЯ

Химико-термической называется такая обработка, при которой заданным образом изменяется состав поверхности изделия. Поверхностный слой измененного состава называют *диффузионным*. При химико-термической обработке металлическое изделие помещают в среду, содержащую тот компонент, который должен продиффундировать в поверхностный слой изделия. Таким образом, в одном изделии (в середине и на поверхности) удастся получать различные свойства.

Химико-термическую обработку применяют для повышения твердости на поверхности, для защиты изделия от коррозии, от окалинообразования при высокой температуре и других целей. Ею пользуются при изготовлении не только стальных изделий, но также и изделий из меди, титана, молибдена и других металлов и сплавов.

Рассмотрим изотермическую при температуре T диффузию компонента B в металл A через его поверхность в условиях, при которых достигается насыщение твердого раствора α на основе A . Как следует из теории диффузии, при достижении такого насыщения продолжение диффузии B приводит к появлению на поверхности той фазы, которая следует за α -фазой на диаграмме равновесия при продвижении от A к B по оси концентраций. Обозначим эту фазу буквой β . При этом α -фаза проникает в глубь металла. Двухфазная область $\alpha + \beta$ получиться не может.

При дальнейшей диффузии может получиться на поверхности следующая (по оси концентраций диаграммы равновесия) фаза γ и т. д. Итак, на поверхности образуются чередующиеся фазы γ , β , α . Если при комнатной температуре наблюдается гетерогенная структура, то это однозначно свидетельствует о том, что какая-либо из высокотемпературных фаз распалась при охлаждении с температуры T .

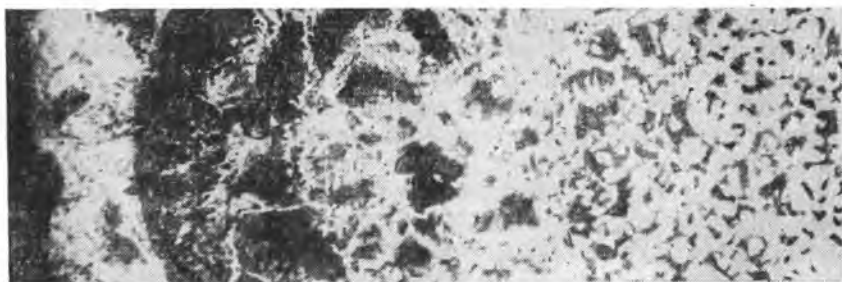


Рис. 246. Микроструктура цементованной стали по сечению изделия; у поверхности (слева) перлит с вторичным цементитом, к сердцевине (справа) перлит, перлит с сеткой феррита и перлит с ферритом. $\times 100$

Распространенными химико-термическими обработками низкоуглеродистой стали являются цементация и азотирование. При цементации стальное изделие насыщается с поверхности углеродом, при азотировании — азотом. Цементацию проводят путем нагрева изделий при высокой температуре (выше A_{c3}) в твердой, жидкой или газообразной среде. На рис. 246 показана микроструктура цементованной стали, содержащей 0,1 % С. Как видно из рисунка, сталь в своей основной массе состоит из феррита с небольшим количеством (около 10 %) перлита (середина). По мере продвижения к краю количество перлита в микроструктуре увеличивается до 100 % и затем наряду с ним появляется сетка вторичного цементита (край). Сталь постепенно из доэвтектоидной становится эвтектоидной и заэвтектоидной, так как содержание углерода в ней увеличивается. При температуре, например, 1000 °С (рис. 247) во время цементации сталь находилась в аустенитном состоянии, и науглероживание протекало путем диффузии углерода в аустените в пределах концентраций, определяемых на рис. 247 линией ab . После цементации медленное охлаждение привело к распаду аустенита и получилась микроструктура, приведенная на рис. 246.

При более длительной цементации содержание углерода возросло бы выше указываемого точкой b скачком и при этом на поверхности появился бы слой цементита соответственно равновесию аустенита, содержащего 1,35 % С (точка b), и цементита, что следует из изложенного выше о границах раздела фаз в диффузионном слое. Практически содержание углерода в диффузионном слое доводят только до эвтектоидного, так как

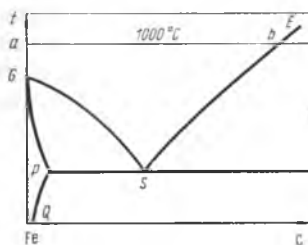


Рис. 247. Левая часть диаграммы равновесия Fe—Fe₃C. К объяснению структурообразования при химико-термической обработке

появление вторичного цементита сообщает поверхностному слою значительную хрупкость. После цементации проводят закалку и низкий отпуск изделий. В результате на поверхности изделий образуется структура мартенсита отпуска. В середине они практически не закаляются, так как содержание углерода здесь небольшое. Таким образом, поверхностный слой с высоким содержанием углерода после закалки стал твердым, а середина изделия осталась пластичной. Изготовив так, например, шестерню, мы получим высокое сопротивление истираемости на поверхности изделия и хорошую стойкость ее при ударном нагружении.

Часто в производственных условиях при прокатке, ковке, термической обработке и других технологических процессах под влиянием кислорода воздуха сталь, нагретая до высокой температуры, обезуглероживается с поверхности. На поверхности изделия может образоваться слой железа, почти не содержащий углерода, который выгорает и удаляется в виде CO_2 . Обеднение углеродом поверхности вызывает его диффузию изнутри и дальнейшее удаление с поверхности в окислительной атмосфере. На рис. 247 такой процесс можно представить перемещением содержания углерода от точки *b* к точке *a* (при 1000°C). Диффузия углерода, согласно этой схеме, идет в аустените, который в результате приобретает переменный состав в диффузионном слое. После медленного охлаждения стали, например с 1,35 % C (точка *b*) до комнатной температуры, аустенит испытывает фазовые превращения. На поверхности изделия образуется феррит, далее вглубь послойно — феррит + перлит, перлит и перлит + вторичный цементит.

СТРУКТУРА ЛИТОЙ И ДЕФОРМИРОВАННОЙ СТАЛИ

подавляющее количество стали отливают в виде слитков, затем их прокатывают или (реже) проковывают при высокой температуре. Получение хорошей структуры стали в результате соответствующих технологических операций очень важно, так как все дефекты стали, появившиеся на металлургическом заводе, переносятся на готовые изделия в машиностроении, приборостроении и т. д. Стальной слиток, затвердевший в изложнице, в верхней части имеет усадочную раковину. Причиной образования усадочной раковины является сжатие стали в жидком состоянии и при затвердевании. Усадочная раковина внутри слитка заполнена газами, выделяющимися из стали при ее охлаждении. Необходимо, чтобы усадочная раковина была сосредоточена в верхней части слитка; для этого различными способами в процессе затвердевания в этой части слитка поддерживают высокую температуру (выше температуры плавления). Иногда получается не сплошная усадочная раковина, а перегороденная так называемыми «мостами», как показано на

рис. 138. Если сталь недостаточно раскислена, то при ее затвердевании выделяется много газов, особенно СО, которые не могут пробить себе дорогу через затвердевшую поверхность слитка и остаются в нем в виде газовых пузырей (рис. 248). Раковины и пузыри можно обнаружить невооруженным глазом, если разрезать слиток вдоль или поперек. Описанные дефекты слитка составляют практически важную особенность его макроструктуры. Указанное относится и к макроструктуре отливок готовых изделий, не подвергшихся обработке давлением.

Кроме того практически очень важно в макроструктуре стального слитка его дендритное строение. В общем виде оно описано на с. 45. В сечении слитка стали ясно видны три зоны кристаллизации: 1) зона мелких дендритов; 2) зона вытянутых от поверхности к середине слитка дендритов, ориентированных своей большей осью вдоль направления теплоотвода, т. е. зона столбчатой кристаллизации и 3) зона крупных равноосных дендритов в средней части слитка, не имеющих преимущественной ориентировки. Дендритное строение слитка выявляют на шлифованной поверхности разреза с помощью травления соответствующим реактивом. При этом получается рельеф, который обязан своим возникновением дендритной ликвации. В пределах дендрита распределение химических элементов неоднородно. Оси дендритов, затвердевающие в первую очередь, содержат гораздо меньше примесей, загрязняющих сталь (серы, фосфора), и обычных спутников технического железа, таких как кремний, марганец и др., чем межосные пространства, в которые эти примеси оттесняются при образовании дендрита. Однако оси дендритов в доэвтектоидной стали содержат повышенное количество углерода. При затвердевании углерод, как и другие примеси, скапливается в межосных пространствах, но затем, как показал Стед (1915 г.), углерод под влиянием фосфора вытесняется к осям дендритов. Все названные элементы при высокой температуре находятся в растворе (в γ -железе), за исключением серы, которая присутствует в виде сульфидов (Mn, Fe)S. Вследствие обогащения межосных пространств серой и фосфором они сильнее вытравливаются на шлифе под действием реактива, чем оси, и таким образом получается рельеф, воспроизводящий дендритное строение.

Устранить химическую неоднородность стали, возникающую

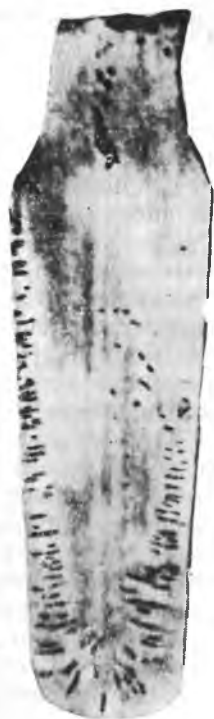


Рис. 248. Газовые пузыри в стальном слитке

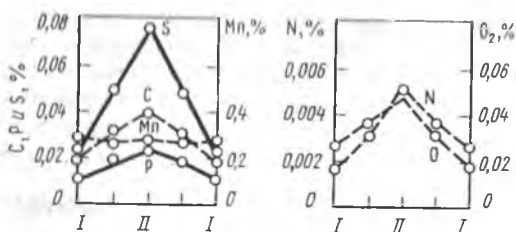


Рис. 249. Распределение примесей по диаметру стального слитка в сечении, расположенном на половине высоты (I — края; II — середина)

в результате дендритной ликвации, не удается даже при очень длительном отжиге при высокой температуре. Поэтому химическая неоднородность сохраняется в стали на всех этапах ее обработки и остается в готовом изделии. Средством повышения однородности по составу является измельчение дендритов (осей и межосных пространств). Для этого используют все известные описанные выше средства — увеличение скорости охлаждения (переохлаждение), введение модификаторов — растворимых примесей и примесей, образующих нерастворимые включения (карбиды, нитриды, окислы), способствующие образованию задержей кристаллизации.

Исследование макроструктуры указывает еще на один дефект стального слитка — на зональную ликвацию, возрастающую с увеличением массы слитка (см. с. 138). Наибольшее содержание примесей обнаруживается в средней по сечению части слитка и в основном возле усадочной раковины. В наружной части слитка меньше всего примесей. На рис. 249 показано распределение серы, фосфора, углерода, марганца, азота и кислорода по диаметру слитка в сечении, расположенном на половине высоты. Сильнее всего ликвирует сера, в меньшей степени ликвируют другие примеси, и почти не ликвирует марганец.

На рис. 250 показан интервал затвердевания железа в зависимости от содержания в нем примеси. Из сравнения рис. 249 и 250 видно, что чем больше та или иная примесь расширяет этот интервал, тем сильнее она ликвирует. Это относится и к зональной, и к дендритной ликвации.

Микроструктура литой стали, в частности слитка, после медленного охлаждения в общем определяется кристаллизацией соответственно метастабильной диаграмме Fe—C (см. рис. 204). Особенности микроструктуры связаны с тем, что литая сталь при высокой температуре состоит из



Рис. 250. Температурный интервал затвердевания в зависимости от содержания примесей в стали

очень крупных зерен аустенита, неоднородных по составу. Большой размер зерен аустенита является причиной образования в литой стали видманштеттовой структуры. В пределах каждого дендрита или его части, соизмеримой с ним по величине, наблюдается более или менее однотипная ориентировка феррита. После отжига (перекристаллизации) образуется своеобразная сетка перлита (рис. 251) вокруг ферритных зерен, отражающая ликвационную неоднородность аустенитного зерна (дендрита), из которого образовались перлит и феррит. Сетка перлита — это оси дендрита.



Рис. 251. Микроструктура доэвтектоидной литой стали, подвергнутой отжигу: зерна феррита (светлые), сетка перлита (темная). $\times 200$

Под *горячей деформацией* стали в состоянии аустенита подразумевают ее деформацию при температуре выше A_{c3} в доэвтектоидной стали и выше A_{cm} в заэвтектоидной¹. В обоих случаях деформируют аустенит. Дендритная неоднородность (ликвация) сохраняется и в деформированных зернах аустенита. На рис. 252 приведена схема, из которой видно, что оси дендритов ориентируются действующей силой в направлении деформации (прокатки иликовки) и приближаются к взаимно

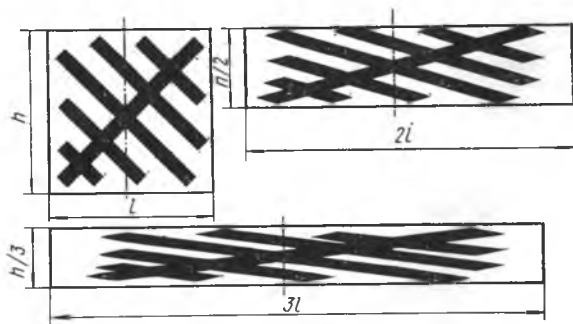


Рис. 252. Схема образования волокнистой структуры при горячей обработке давлением. Степень обжатия увеличивается от l до $3l$

¹ Деформация стали в критическом интервале температур также является горячей, так как она идет при нагреве выше температуры рекристаллизации. О практическом значении такой деформации для заэвтектоидной стали см. с. 206.

параллельному расположению. В результате оси дендритов становятся как бы волокнами, а между ними располагаются межосные пространства, обогащенные растворимыми и нерастворимыми примесями. При изучении макроструктуры продольного среза горячедеформированного прутка (полосы, листа) промежутки между волокнами легче вытраиваются и в рельефе остаются волокна. На рис. 253 показана *волокнистая* макро-

структура, выявленная на продольном шлифе. При сильно выраженной ликвации формируется грубое волокно и излом называют *шиферным*. У металла с волокнистой структурой механические свойства различны в продольном и поперечном направле-



Рис. 253. Волокнистая макроструктура в продольном сечении горячедеформированной заготовки. $\times 3,5$



Рис. 254. Полосчатая микроструктура доэвтектоидной стали с 0,4% С. Полосы состоят из зерен феррита и колоний перлита. В ферритных полосах видны вытянутые неметаллические включения. $\times 200$

ниях обработки давлением, причем в поперечном направлении свойства ниже. В отдельных случаях, например для плоских пружин, волокнистый излом желателен.

При микроисследовании медленно охлажденной доэвтектоидной стали с волокнистым изломом обнаруживается *полосчатая* микроструктура (рис. 254), чередуются полосы, содержащие преимущественно феррит или перлит. Последний образуется из аустенита, обогащенного углеродом, там, где были оси дендритов, а феррит — в местах, обогащенных серой, фосфором и другими примесями. Наличие фосфора в межосных пространствах препятствует выравниванию концентрации углерода в аустените и при его распаде перлит и феррит обособляются

в виде полос. При горячей деформации некоторые включения, такие как сульфиды и силикаты, пластичны и вытягиваются вдоль обработки. Действуя как зародыши, они также способствуют обособлению феррита, который при охлаждении выпадает из аустенита в первую очередь и кристаллизуется на них в виде полос, что видно на рис. 254.

В том случае, если включения не пластичны при температуре горячей деформации, они располагаются в виде скоплений, образующих строчки вдоль направления обработки. Так ведут себя, в частности, вторичные карбиды в заэвтектоидной стали и особенно в легированной, содержащей вторичные и эвтектические карбиды. Это так называемая *строчечная* структура, показанная на рис. 275, г; основная ее часть занята ферритно-карбидной составляющей эвтектоидного происхождения, имеются строчки избыточных, вторичных и эвтектических карбидов.

6. Структура легированной стали

Легированием железо-углеродистого сплава (углеродистой стали) называют специальное введение в его состав третьего, четвертого и т. д. компонента с целью получения заданных свойств. Очень часто сталь называют по названиям легирующих компонентов: вольфрамовая сталь, хромоникелевая сталь и т. д. Получаемые многокомпонентные сплавы имеют самые разнообразные механические и физические свойства и их применяют в разных областях народного хозяйства. Отсюда понятно значение легированных сталей и их изучения. Теорию и эмпирические основы легирования стали, ее термическую обработку, контроль и эксплуатационные свойства изучают в курсе металловедения и термической обработки стали.

Ниже рассмотрены только основы металлографического анализа легированных сталей и примеры его применения для отдельных конкретных случаев.

АЛЛОТРОПИЯ ДВОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЖЕЛЕЗА

Как было показано выше, γ -железо стабильно между температурами A_3 (910 °C) и A_4 (1401 °C). Это означает, что его свободная энергия F_γ в этом интервале меньше, чем свободная энергия α - и δ -железа (F_α). На рис. 255 приведена зависимость разности $\Delta F_{Fe} = F_\gamma - F_\alpha$, деленной на RT , от температуры. При отрицательных значениях этой разности стабильно γ -железо, а при положительных значениях — α - и δ -железо. Двойственность превращения при нагреве ($\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$) объясняется изменением энергии взаимодействия электронов, которое зависит, в частности, от магнитного состояния железа.

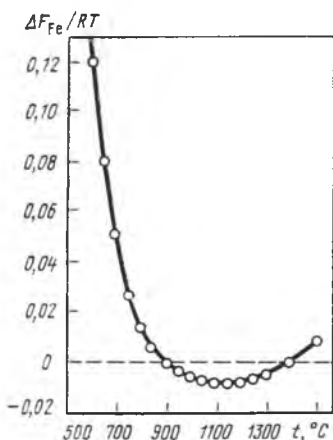


Рис. 255. Температурная зависимость $\Delta F_{Fe}/RT$

0,25 нм (2,5 Å). Элементы с атомным диаметром 0,21—0,29 нм (2,1—2,9 Å), т. е. отличающимся от атомного диаметра железа на $\pm 15\%$, образуют твердые растворы замещения. На рис. 256 эти элементы расположены между двумя штриховыми горизонтальными линиями. Углерод и азот, обладающие малым атомным диаметром, образуют твердые растворы внедрения. Атомный диаметр — это основной, но не единственный фактор,

Как известно из правила фаз, постоянная температура аллотропического превращения чистого металла становится температурным интервалом превращения при введении в этот металл растворимого в нем второго компонента. При этом температура аллотропического превращения может повышаться или понижаться при увеличении концентрации растворенного компонента. Разумеется, легирование элементами, не растворяющимися в твердом железе, не может изменить его аллотропических точек.

Рис. 256 иллюстрирует растворимость элементов в твердом железе в зависимости от их положения в таблице Менделеева. Атомный диаметр железа равен приблизительно

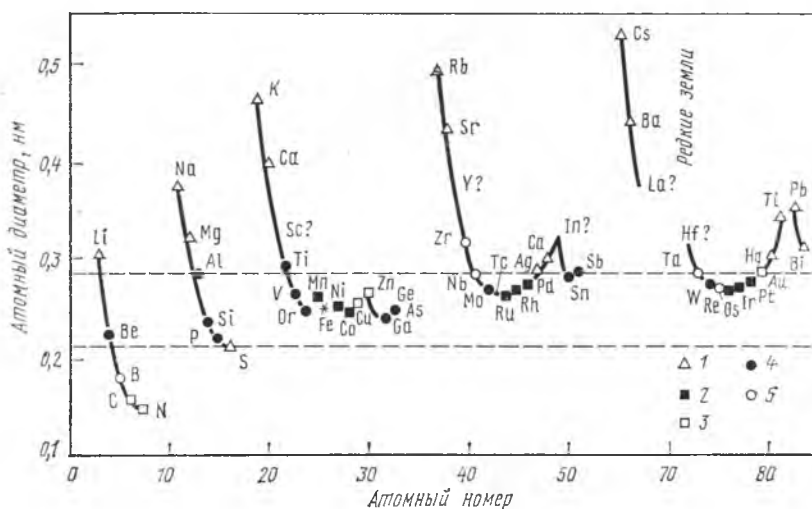


Рис. 256. Зависимость растворимости элементов в твердом железе от их атомного диаметра: 1 — отсутствие растворимости; 2 — открытая γ -область; 3 — расширенная γ -область; 4 — замкнутая γ -область; 5 — ограниченная γ -область

определяющий растворимость. Так, цирконий, гафний, иттрий, бор, лежащие вне полосы 0,21—0,29 нм (2,1—2,9 Å), также образуют твердые растворы с железом. Некоторые элементы, по атомному диаметру очень близкие к железу, растворимы в нем очень мало и, наоборот, сильно отличающиеся от него по диаметру образуют на диаграмме равновесия широкую область растворимости.

Все растворимые в твердом железе элементы можно разделить на две группы по их действию на его аллотропию. Первая группа объединяет элементы, расширяющие область γ -фазы по оси температур. Они являются

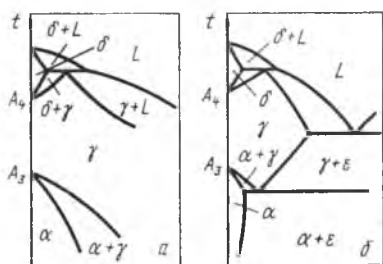


Рис. 257. Типовые диаграммы равновесия Fe—M: а — с открытой γ -областью; б — с расширенной γ -областью

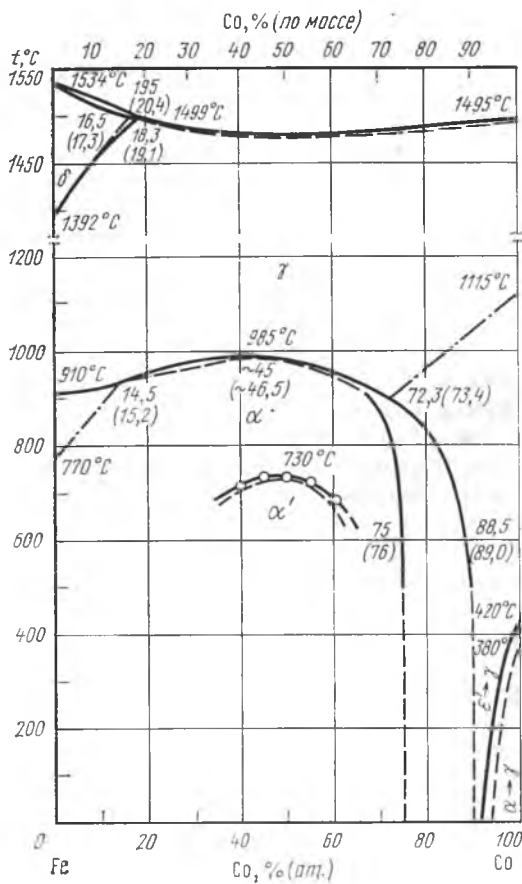


Рис. 258. Диаграмма Fe—Co с открытой γ -областью

гамма-стабилизаторами. В эту группу, кроме углерода и азота, образующих твердые растворы внедрения, входят также элементы, образующие растворы замещения, причем эти элементы расположены в каждом периоде возле границы между переходными и простыми металлами: Mn, Cu, Ni, Co, Zn, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au. На рис. 256 они обозначены светлыми или черными квадратиками в зависимости от того, какую γ -область они образуют, — *открытую* или *расширенную*. На рис. 257, *а* и *б* показаны соответствующие типовые части диаграмм, примыкающие к железу. Как правило, расширение области γ -фазы связано с понижением температуры $A_3(\alpha \rightarrow \gamma)$ при нагреве и повышением $A_4(\gamma \rightarrow \alpha)$ при увеличении концентрации легирующего компонента M . Исключение составляет кобальт, повышающий температуру обоих превращений (рис. 258). Так как аллотропическое превращение твердого раствора протекает в интервале температур, то на рассматриваемых диаграммах имеются области $\alpha + \gamma$ (или $\delta + \gamma$).

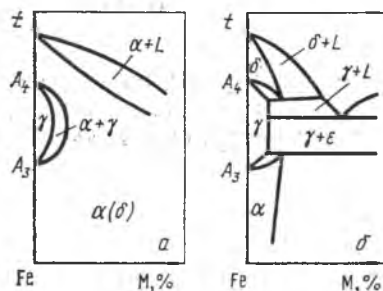


Рис. 259. Типовые диаграммы равновесия Fe—M: *а* — с замкнутой γ -областью; *б* — с ограниченной γ -областью

Открытая область γ -фазы (рис. 257, *а*) проходит через всю диаграмму от 100% Fe до 100% второго компонента, который должен быть в таком случае изоморфным с γ -железом. *Расширенная* область γ -фазы ограничена гетерогенной областью (на рис. 257, *б* область $\gamma + \epsilon$) вследствие появления новой фазы. Равновесие в системах железа с никелем, марганцем, кобальтом, рутением, родием, палладием, осмием, иридием и платиной описывается диаграммами с открытой γ -областью. Диаграммы равновесия железа с углеродом, азотом, медью, цинком, золотом и рением имеют расширенную область γ -фазы. В обоих случаях (*а* и *б*) повышение температуры превращения A_4 приводит к соприкосновению области $\alpha(\delta) + \gamma$ и области равновесия жидкость + твердый раствор ($\delta + L$), в результате чего появляется перитектическая реакция $\alpha(\delta) + L \rightleftharpoons \gamma$.

Вторая группа объединяет легирующие элементы, *уменьшающие* область γ -фазы (рис. 259, *а* и *б*), так называемые *альфа-стабилизаторы*. Они понижают A_4 и повышают A_3 . Исключение составляет хром, понижающий как A_3 , так и A_4 (см. рис. 269). Некоторые из них (см. 4 на рис. 256) делают γ -область *замкнутой* (рис. 259, *а*), а другие — *ограниченной* (рис. 259, *б*). При изоморфности α -железа и легирующего компонента M образуются неограниченные твердые растворы. В этом случае область $\alpha(\delta)$ охватывает область γ . Между ними

располагается гетерогенная область $\alpha + \gamma$ в виде серпа. Ограниченная область γ граничит с гетерогенной областью, в которой наряду с γ -фазой появляется новая фаза (на рис. 259, б жидкость L или ϵ).

Из рис. 257, а видно, что в системе с открытой областью γ имеются сплавы со структурой аустенита (γ -фазы), лежащие правее $(\alpha + \gamma)$ -области, не испытывающие аллотропического превращения при нагреве до температуры плавления. Они называются сплавами *аустенитного класса*. Аналогично этому в системе с замкнутой областью γ (рис. 259, а) имеются сплавы со структурой феррита, также не испытывающие аллотропического превращения. Такие сплавы относятся к *ферритному классу*.

АЛЛОТРОПИЯ ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЖЕЛЕЗА

Аллотропию твердого раствора на базе железа, в котором растворены два легирующих компонента ($M_1 + M_2$), можно представить себе, рассмотрев тройную систему $Fe + M_1 + M_2$. Так как на соответствующей тройной диаграмме равновесия нас интересует в данном случае только угол, примыкающий к вершине Fe , то для построения его нужно знать части диаграммы $Fe + M_1$ и $Fe + M_2$ со стороны Fe . Их пространственное сочетание даст интересующий нас угол тройной диаграммы.

При его построении возможны три варианта: оба легирующих компонента (M_1 и M_2) являются γ -стабилизаторами; оба они являются α -стабилизаторами; один из них может увеличивать, а второй уменьшать γ -область. На рис. 260 справа приведена пространственная диаграмма первого варианта, в которой принято, что все три компонента (Fe , M_1 и M_2) изоморфны и растворимы попарно неограниченно при температурах выше A_3 . Поверхности ликвидуса и солидуса на этом рисунке образованы соответствующими линиями в двойных системах. Они приведены в верхней части диаграммы. Из рис. 260 видно, что у вершины Fe (соответствующий угол обращен к читателю) расположена область перитектического превращения. Слева на рис. 260 дан разрез диаграммы параллельно стороне $Fe - M_1$, т. е. соответствующий постоянному содержанию M_2 в сплавах этого разреза. Допустим, что это содержание равно 10 %. Видно, что сплавы на границе разреза затвердевают в интервале T_s и аллотропические точки A_3 и A_4 также превращаются в интервалы. То же самое относится и к перитектическому превращению, протекающему в тройной системе не при постоянной температуре. Сплавы, состав которых лежит на оси абсцисс правее точки a , принадлежат к аустенитному классу.

Пространственная диаграмма и ее разрез, соответствующие второму варианту, приведены на рис. 261. Диаграмма построена с допущениями, что M_1 и M_2 изоморфны и неограниченно

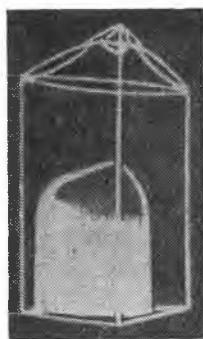
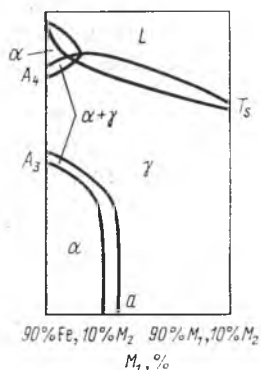


Рис. 260. Вертикальный разрез при 10% M_2 (слева) типовой пространственной диаграммы равновесия Fe— M_1 — M_2 с открытой γ -областью (справа)

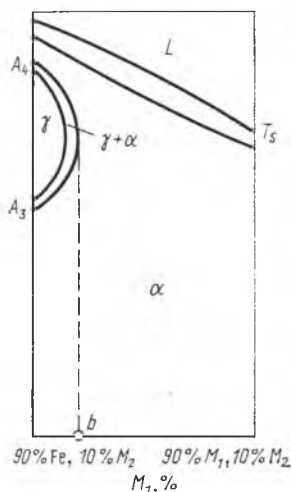


Рис. 261. Вертикальный разрез при 10% M_2 (слева) типовой диаграммы Fe— M_1 — M_2 с замкнутой γ -областью (справа)

растворимы в α -железе. Правее точки b расположены сплавы ферритного класса.

Третий вариант пространственной диаграммы приведен на рис. 262. Здесь взят простейший случай, когда один из легирующих элементов (M_1) делает область γ -фазы открытой, а второй из них (M_2) ее полностью замыкает. На рис. 263 даны вертикальные разрезы рассматриваемой диаграммы, проведенные параллельно стороне Fe— M_1 , причем содержание компонента M_2 , постоянное в каждом разрезе, возрастает при переходе от a к g . Видно, что в правой части каждого из четырех разрезов лежат сплавы аустенитного класса. В разрезах b и g в области α -фазы лежат сплавы ферритного класса. Эта область расширяется с увеличением концентрации M_2 , т. е. компонента, замыкающего область γ -фазы. На этих же разрезах (b и g) имеется непрерывная область $\alpha+\gamma$, простирающаяся

от низкой температуры до температур плавления. Эта область образовалась в результате слияния при увеличении M_2 двух областей $\alpha + \gamma$, одна из которых соответствует равновесию при низких температурах (ниже точки A_3), а другая — при высоких температурах (выше точки A_4). Раздельное положение этих областей видно на разрезах a и b , т. е. при сравнительно небольшой концентрации M_2 . Наличие в разрезах b и g непрерывной области $\alpha + \gamma$ позволило ввести в классификацию еще одну группу сплавов или сталей — *полуферритного класса*. В него включаются сплавы, состоящие из феррита и аустенита, причем феррит в *части своего объема* не испытывает аллотропического $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения при нагреве до температуры плавления. Такой феррит часто называют δ -ферритом. Таким образом, диаграмма на рис. 262 охватывает сплавы ферритного, полуферритного и аустенитного классов.



Рис. 262. Типовая пространственная диаграмма равновесия $Fe-M_1-M_2$, где M_1 расширяет γ -область, а M_2 замыкает ее

Третий рассматриваемый вариант (рис. 262) представляет собой большой интерес при изучении стали, легированной компонентом, уменьшающим область γ -фазы. Среди легирующих компонентов таких очень много: Cr, V, Ti, Mo, W, P, Al, Si, Nb, Zr, Ta, Ce, Be. Компонентом, расширяющим эту область, является углерод, содержащийся в стали. Правда, он не делает γ -область открытой, а только расширяет ее, и на тройной диаграмме появляются поверхности эвтектического и эвтектоидного превращений соответственно ледебуритной и перлитной линиям двойной диаграммы равновесия $Fe-C$. Благодаря этому разрезы типа $a-g$, изображенные на рис. 263, усложняются. Рис. 264 иллюстрирует это в системе $Fe-Fe_3C-M_2$. Как видно, в разрезах появились трехфазные области эвтектического и эвтектоидного превращений. Эти области аналогичны, например, области $\alpha + \beta + L$ на типовой диаграмме (см. рис. 190).

Из пространственной модели (рис. 264) видно, каким образом изотермические линии ECF и PSK в системе $Fe-Fe_3C$

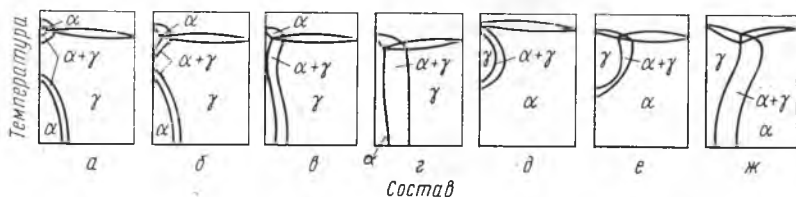


Рис. 263. Вертикальные разрезы диаграммы рис. 262, параллельные стороне $Fe-M_1$ ($a-g$) и стороне $Fe-M_2$ ($\delta-ж$)

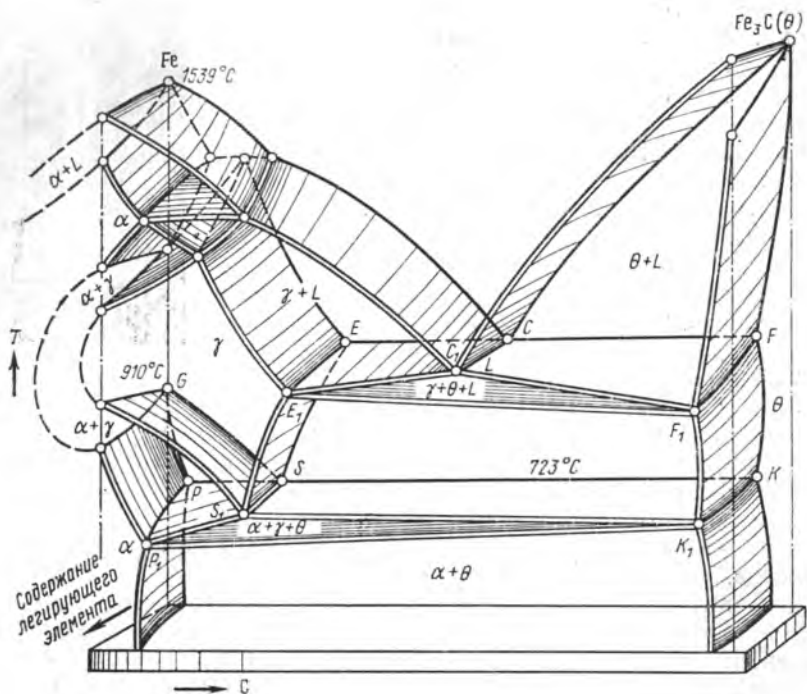


Рис. 264. Пространственная модель диаграммы Fe—Fe₃C—M₂. Fe₃C обозначен буквой θ

превращаются в треугольники $E_1C_1F_1$ и $P_1S_1K_1$, а линия NJB рис. 204 вращается в перитектический треугольник (рис. 191, б).

КАРБИДЫ И ДРУГИЕ ФАЗЫ В ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

Во многих легированных сталях содержатся карбиды легирующих элементов. Они, как правило, имеют пространственную решетку, отличную от решетки цементита. Карбидообразующие в стали — это переходные элементы, замыкающие область γ или сильно ограничивающие ее, такие как хром, вольфрам, молибден, ванадий, титан, ниобий, тантал, цирконий. Их сродство к углероду объясняется незавершенностью строения электронных оболочек $3d$, $4d$ или $5d$. Склонность к карбидообразованию тем слабее, чем больше заполнен d -уровень атома, т. е. она ослабевает слева направо (рис. 265).

На рис. 265 показаны состав и пространственная решетка карбида в зависимости от положения образующего его металла в таблице Менделеева. Видно, что некоторые карбиды имеют

переменный состав, причем содержание углерода в них колеблется в широких пределах. Так, карбид ванадия содержит 43—50 % С, поэтому ему может быть приписано стехиометрическое соотношение от V_4C_3 до VC . На рис. 265 эти пределы разделены кривой. Так же обозначены и карбиды титана, ниобия, тантала. Все они являются промежуточными фазами переменного состава и на диаграммах равновесия металл—углерод им соответствуют гомогенные области. Остальные карбиды имеют постоянный или почти постоянный состав, соответствующий указанной на рис. 265 формуле.

Изоморфные цементиту карбиды Co_3C и Ni_3C , стоящие справа, очень неустойчивы и, присутствуя в стали или чугуне,

Ряд	Группа				
	IV	V	VI	VII	VIII
3	Ti_2C/TiC	VC/V_4C_3	$Cr_{23}C_6$ Cr_7C_3 Cr_3C_2	$Mn_{23}C_6$ Mn_7C_3 Mn_3C	Fe_3C Fe_2C Co_3C Ni_3C
4	ZrC	NbC/Nb_4C_3	Mo_2C MoC		
5	(HfC)	TaC/Ta_4C_3	W_2C WC		
		Ta_2C			

Кубические
 Тригональные
 Орторомбические

Рис. 265. Состав и пространственная решетка карбидов переходных металлов IV—VIII групп таблицы Менделеева

легко распадаются и способствуют графитизации. Изоморфный карбид Mn_3C более устойчив, он растворяет в себе железо по типу $(Mn, Fe)_3C$.

Карбиды титана, ванадия и другие с кубической решеткой типа $NaCl$, расположенные в левой части рис. 265, очень устойчивы и не соединяются с железом. Карбиды со сложной кубической решеткой (92 атома в ячейке) $Cr_{23}C_6$ и $Mn_{23}C_6$ растворяют в себе железо и другие компоненты, но содержание углерода сохраняется в них постоянным. Так, в сложнелегированной хромовольфрамомолибденовой стали присутствует карбид $(Cr, Fe, W, Mo)_{23}C_6$. В этой формуле в скобках показаны металлы, атомы которых замещают друг друга в решетке. Указанное относится и к тригональным карбидам Cr_7C_3 и Mn_7C_3 . Молибден и вольфрам, кроме гексагональных карбидов, образуют тройные карбиды почти постоянного состава: Fe_3W_3C , Fe_2W_4C , Fe_3Mo_3C , Fe_4Mo_2C , другие типа M_6C со сложной кубической решеткой, близкой к решетке $Cr_{23}C_6$. В тройных карбидах атомы W и Mo замещают друг друга. Почти все легирующие компоненты замещают железо в цементите по формуле $(Fe, M)_3C$. Растворимость легирующего элемента в цементите

тем больше, чем ближе этот элемент к железу. Больше других растворяются Mn и Cr.

Кроме карбидов, в стали образуются и другие соединения, особенно при низком содержании углерода — порядка сотой или десятой долей процента. Поскольку сталь легируется переходными металлами, при некоторых составах, особенно при легировании хромом, образуются σ -фазы и другие соединения, такие как Fe_7Mo_6 , Fe_3W_2 , Fe_2Ti и т. д. При легировании несколькими компонентами соединения усложняются путем замещения одних элементов другими. Эти соединения и карбиды используют для упрочнения сталей ферритного, полуферритного или аустенитного классов. Сталь упрочняется в результате старения.

В подавляющем большинстве случаев карбидообразующие элементы уменьшают предельную растворимость углерода в аустените до содержаний менее 2 % (точка E на рис. 204). Поэтому эвтектика (ледебурит) образуется уже в сравнительно низкоуглеродистых сплавах. Например, в системе Fe—Cr—C при 2 % Cr эвтектика появляется начиная с 1,3 % C, а при 15 % Cr — с 0,8 % C.

Легированные сплавы на основе Fe—C пластичны и обрабатываются давлением (ковкой, прокаткой) при высокой температуре даже при наличии ледебурита. Их пластичности способствует пониженное содержание углерода в эвтектике (ледебурите). В технике такие сплавы, обрабатываемые давлением, называют не чугунами, а сталями *ледебуритного класса*.

При сравнительно небольших содержаниях легирующих компонентов в стали идут обычные превращения, характерные для углеродистой стали. Низколегированные и углеродистые стали называют сталями *перлитного класса*, несмотря на то что кроме перлита в них может содержаться избыточный феррит или карбид (в частности, цементит), т. е. они могут быть доэвтектоидными, эвтектоидными и заэвтектоидными.

Таким образом, по признаку фазового равновесия сталь делят на классы: перлитный, аустенитный, ферритный, полуферритный, ледебуритный. Эта классификация неполная. Можно было бы выделить класс аустенитно-ледебуритный, ферритно-ледебуритный и т. д. Обычно стали ледебуритно-перлитного класса относят к классу ледебуритному. В технологических целях применяют также классификацию Гийе по структуре сталей, образовавшейся при охлаждении их на воздухе (перлитная, мартенситная, аустенитная). Это чисто практическая классификация и пригодна только для образцов определенного размера (цилиндров диаметром и высотой 25 мм). Отсюда следует, что, например, сталь аустенитная после закалки на воздухе может *не относиться* к аустенитному классу по фазовому равновесию.

Ниже в качестве примеров рассмотрены фазовое равновесие и структура некоторых легированных сталей.

СТРУКТУРА МАРГАНЦЕВОЙ СТАЛИ

Диаграмма фазового равновесия двойной системы Fe—Mn приведена на рис. 266.

Правая часть диаграммы включает перитектику $\delta_{Mn} + L \rightleftharpoons \gamma_{Mn}$ и эвтектоид $\beta_{Mn} \rightleftharpoons \alpha_{Mn} + \gamma_{Fe}$. Здесь символами α , β , γ и δ обозначены твердые растворы на основе марганца и железа.

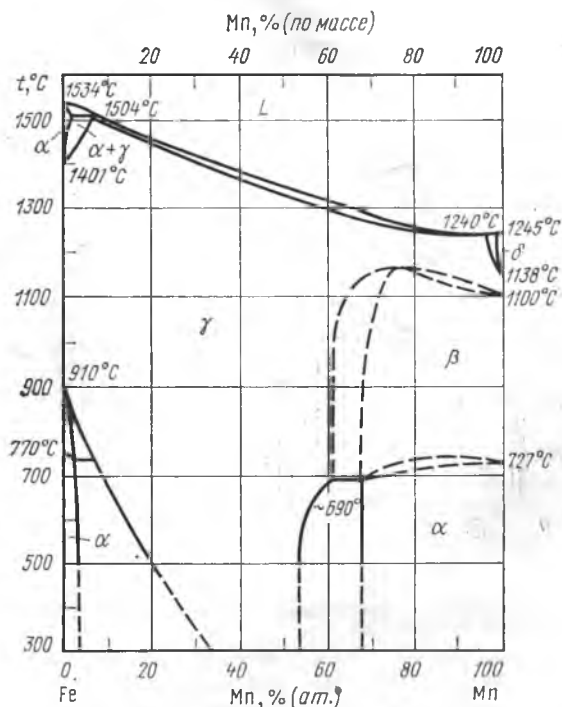


Рис. 266. Диаграмма фазового равновесия Fe—Mn

Указанные реакции отражают существование марганца в четырех аллотропических разновидностях: α , β , γ и δ . Первые две очень хрупки, имеют сложную кубическую решетку (соответственно 58 и 20 атомов в ячейке) и недостаточно выраженные металлические свойства. γ -Mn пластичен, имеет простую гранецентрированную тетрагональную решетку (4 атома в ячейке) и явно выраженные металлические свойства, δ -Mn не изучен.

В левой части диаграммы равновесия имеется открытая γ -область. Область $\alpha + \gamma$ ниже 500 °C (ограничена штриховыми линиями) недостаточно изучена вследствие очень медленного перехода $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ при низких температурах даже при небольших

содержаниях марганца. Если оно выше 13—14 %, то этот переход совершается через промежуточную метастабильную фазу ϵ с гексагональной решеткой и может быть записан как обратимое мартенситное превращение $\gamma \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \alpha$. Иногда при таких содержаниях марганца α -фаза вообще не появляется и имеется только метастабильный переход $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$. При меньших содержаниях марганца превращение $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ идет с большим термическим гистерезисом как при охлаждении, так и при нагреве.

На рис. 267 изображена пространственная диаграмма равновесия Fe—C—Mn при температурах распада аустенита на фер-

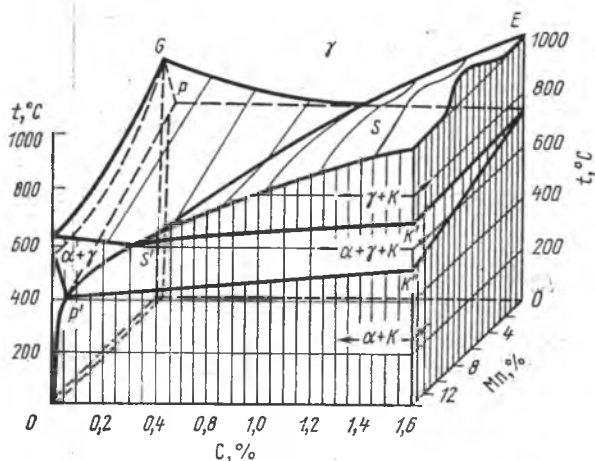


Рис. 267. Область эвтектоидного превращения в диаграмме равновесия Fe—Fe₃C—Mn

рит и цементит. В цементите растворен марганец, что обозначается (Fe, Mn)₃C. Приведенная диаграмма распространяется на область содержаний до 1,6 % C и до 14 % Mn в железе. Из диаграммы видно, что эвтектоидная точка понижается с увеличением содержания марганца от 723 примерно до 600 °C (линия SS') и смещается к 0,3 % C. Эвтектоидное превращение, изотермическое в системе Fe—C, в тройной системе Fe—C—Mn идет в интервале температур. Политермический разрез при 14 % Mn является фронтальной стороной пространственной диаграммы, изображенной на рис. 267. Этот разрез аналогичен типовому разрезу на рис. 186. Трехфазная область P'S'K'K'' на рис. 267 аналогична криволинейному треугольнику L+α+β на рис. 186. При 6,67 % C кривые S'K' и P'K' пересекаются в точке, соответствующей составу (Fe, Mn)₃C.

Согласно этой диаграмме равновесия, марганцевая сталь

относится к классу перлитных сталей. Однако практически в сталях с повышенным содержанием марганца даже при медленном охлаждении с температур γ -области сохраняется значительное количество остаточного аустенита. При быстром охлаждении в воде аустенит не только не распадается, но и не превращается даже в мартенсит. Это указывает на очень большую устойчивость переохлажденного аустенита. На рис. 268 приведена микроструктура закаленной в воде стали с 1,3 % С и 13 % Мп (аустенит), применяемой для изготовления деталей, которые могут быть не очень твердыми, но должны хорошо сопротивляться истиранию.



Рис. 268. Микроструктура закаленной стали с 1,3 % С и 13 % Мп: полиэдрические зерна аустенита; линии появились при изготовлении шлифа. $\times 200$

Устойчивость переохлажденного аустенита возрастает под влиянием растворенного в нем марганца, поэтому марганец вводят в состав доэвтектидных сталей, применяемых для деталей машин и конструкций, и заэвтектидных инструментальных сталей, так как их можно закалывать в масле, а не в воде, как углеродистую сталь. Закалка в масле вызывает гораздо меньше брака по трещинам и короблению деталей, чем закалка в воде. Ввиду большей устойчивости аустенита сталь, легированная марганцем, прокаливается на большую глубину.

СТРУКТУРА ХРОМИСТОЙ СТАЛИ

Хром широко распространен как легирующий компонент стали. Им легируют стали для деталей машин, режущего инструмента, штампов, магнитные стали, нержавеющие, теплоустойчивые, клапанные, пружинные и др. Он придает стали высокие твердость, коэрцитивную силу, закаливаемость, устойчивость против отпуска, малую истираемость. Образует на поверхности плотную защитную пленку оксидов Cr_2O_3 , он повышает сопротивление стали коррозии в атмосферных условиях и в окислительных средах.

На рис. 269 приведена диаграмма равновесия Fe—Cr. Выше A_4 до температур плавления хром неограниченно растворяется в α -железе благодаря изоморфности этих элементов. При низких температурах образуется σ -фаза переменного состава. Области существования фаз γ , α и σ разделены двухфазными областями $\alpha + \gamma$ и $\alpha + \sigma$. При возрастании содержания хрома точка Кюри α -фазы сначала несколько повышается, а затем понижается (кривая A_2B). Непрерывное изменение точки Кюри с из-

менением состава сплавов в интервале 0—38 % Сг свидетельствует о том, что они находятся в гомогенной области. При содержании 38—43 % Сг точка Кюри постоянна (горизонтальная линия BC). В $(\alpha+\sigma)$ -области ферромагнитна только α -фаза с 38 % Сг (обозначена точкой B) и ей принадлежит точка Кюри. Фаза σ при температурах выше 0 °С парамагнитна. В области $\alpha+\sigma$ от 53 до 58 % Сг также проходит горизонталь DE — точка Кюри α -фазы с 58 % Сг. Линии A_2B и EF в областях гомогенности продолжают одна другую.

На рис. 270 приведена проекция поверхности ликвидуса тройной системы $Fe-Cr-C$ на горизонтальную плоскость. По

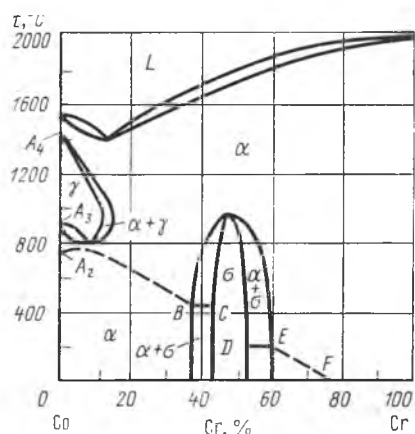


Рис. 269. Диаграмма равновесия $Fe-Cr$

сторонам этой проекции расположены двойные системы $Fe-Fe_3C$, $Fe-Cr$, и $Cr-Cr_7C_3$. На этой проекции показано, какая из фаз выпадает из жидкости в первую очередь при затвердевании в той или иной области составов, а именно: α , γ $(Fe, Cr)_3C$, $(Cr, Fe)_7C_3$ и $(Cr, Fe)_{23}C_6$. Соответствующие поверхности ликвидуса пересекаются по линиям двойной перитектики $u'P_1$, $S'P_2$ и P_1P_2 и линиям двойной эвтектики $e_1'E$, $e_3'E$, $e_2'P_1$ и P_2E . P_1 и P_2 — точки тройной перитектики, E —

точка тройной эвтектики, состоящей из $\gamma + (Fe, Cr)_3C + (Cr, Fe)_7C_3$. В ней содержится 10 % Сг и 4 % С, т. е. в ней меньше углерода, чем в ледебурите $Fe-Fe_3C$. Эта тройная эвтектика обладает достаточной пластичностью при горячей обработке давлением хромистой стали ледебуритного класса.

Фазовое равновесие рассматриваемой тройной системы при низких температурах иллюстрирует рис. 271. Соответственно двойным системам, ограничивающим данную тройную, по ее сторонам расположены однофазные и двухфазные области, аналогичные областям двойных систем. Снизу имеются области α и $\alpha + (Fe, Cr)_3C$, слева по мере возрастания концентрации хрома — α , $\alpha + \sigma$, σ , $\sigma + \alpha$ и α , сверху — α , $\alpha + (Cr, Fe)_{23}C_6$ и $(Cr, Fe)_{23}C_6 + (Cr, Fe)_7C_3$, справа — $(Cr, Fe)_7C_3$, $(Cr, Fe)_7C_3 + (Fe, Cr)_3C$ и $(Fe, Cr)_3C$. Как видно, в цементите растворяется значительное количество хрома (~10 %), а в карбиде Cr_7C_3 — еще большее количество железа (38 %).

Внутри диаграммы расположены двухфазные и трехфазные области. Эти области имеют большую протяженность, что связано с появлением при малых содержаниях углерода карбидов

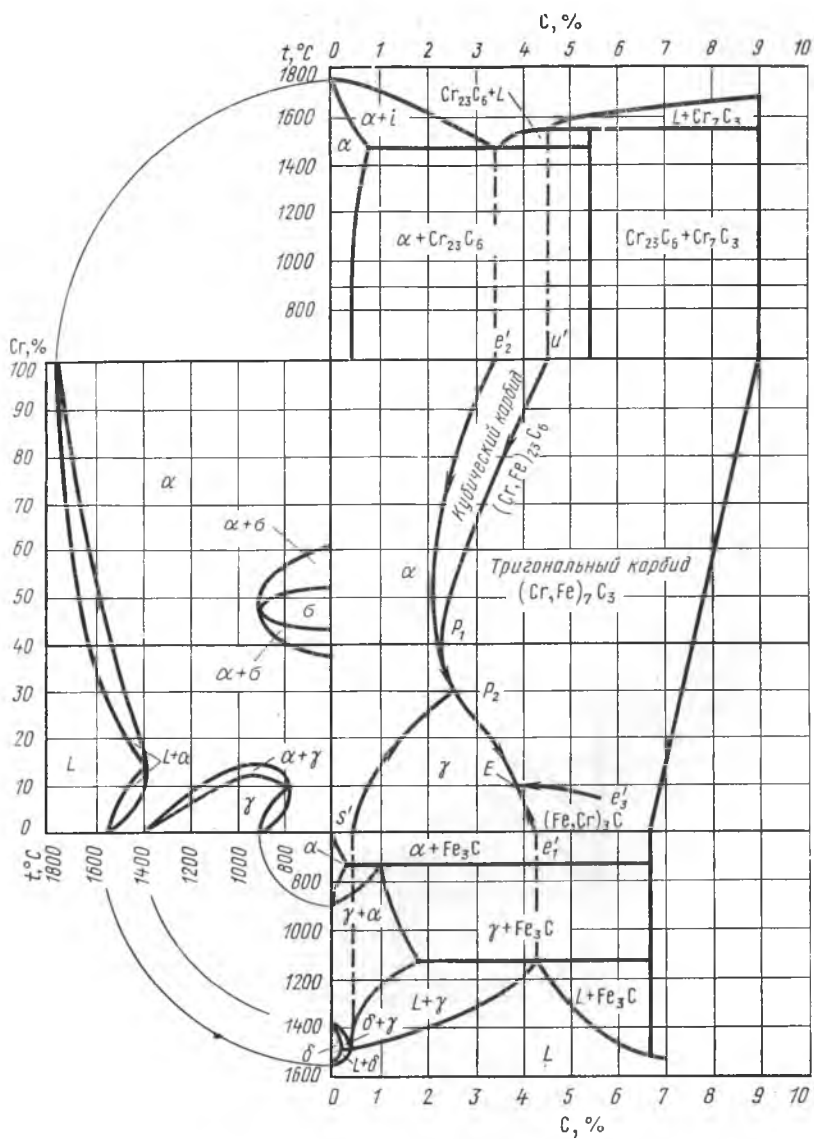


Рис. 270. Горизонтальная проекция поверхности ликвидуса диаграммы равновесия Fe—Cr—C

хрома, а не Fe_3C . Например, при 0,5 % C и 5 % Cr в стали содержится тригональный карбид $(Cr, Fe)_7C_3$ наряду с ферритом и цементитом $(Fe, Cr)_3C$. При таком же содержании углерода и 15 % Cr в стали имеются два карбида хрома — тригональный

и кубический $(Cr, Fe)_{23}C_6$, а цементит в равновесии не участвует. Интересно проследить графически, каким образом кубический карбид $(Cr, Fe)_{23}C_6$ проникает в нижнюю левую часть диаграммы. Он распространяется по вертикали ab внутрь диаграммы благодаря растворению до 33 % Fe в $Cr_{23}C_6$ (точка b), а затем карбид соответствующего состава распространяется на большую область диаграммы, принимая участие в трехфазном равновесии (треугольник bcd).

Вертикальный разрез рассматриваемой диаграммы, например при 1,6 % Cr (рис. 272, а), напоминает диаграмму равно-

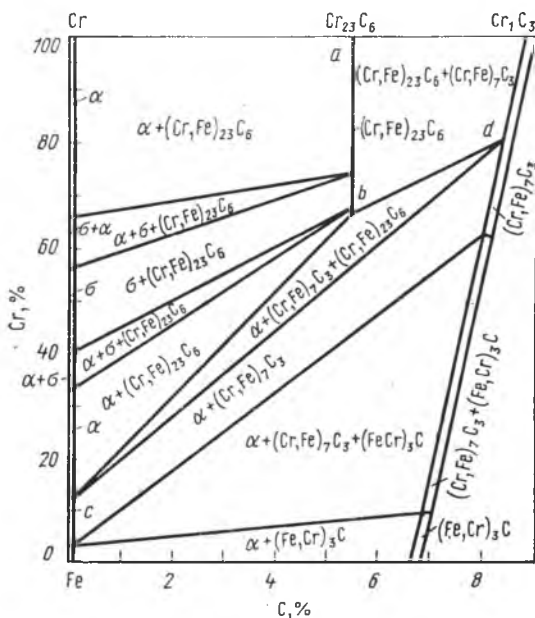


Рис. 271. Изотермический разрез диаграммы равновесия Fe—Cr—C при температуре ниже 100 °C

весия Fe—Fe₃C. Различие заключается лишь в том, что перитектическое, эвтектическое и эвтектоидное равновесия описываются не изотермическими горизонталями, а криволинейными треугольниками. При 15 % Cr (рис. 272, б) разрез значительно усложняется. При очень малых содержаниях углерода в левой части этого разреза находятся стали ферритного класса, т. е. сохраняющие структуру феррита при нагреве от комнатной температуры до плавления. При большем содержании углерода (до 0,35 %) сталь состоит при низкой температуре из феррита и кубического карбида $(Cr, Fe)_{23}C_6$. При нагреве сначала этот карбид превращается в тригональный $(Cr, Fe)_7C_3$,

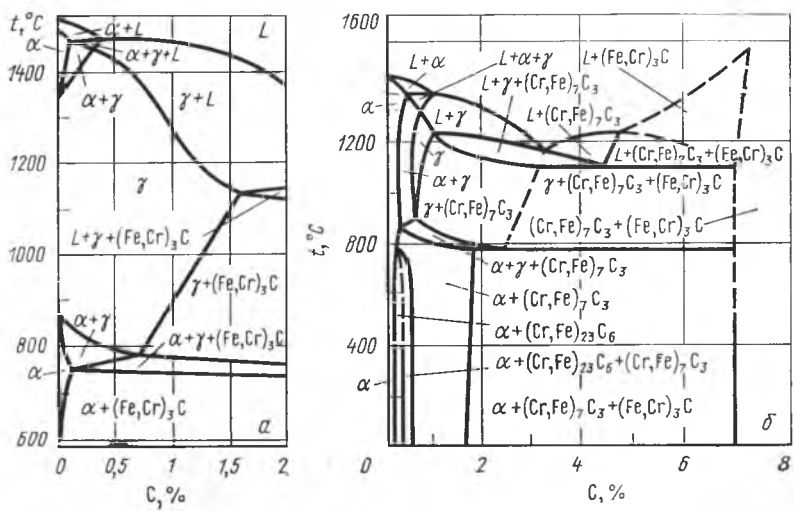


Рис. 272. Вертикальные разрезы диаграммы равновесия Fe—Cr—C при 1,6 % Cr (а) и 15 % Cr (б)

далее идет $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение и растворение карбида. При высокой температуре, приблизительно от 850 °C до начала плавления, имеются только две фазы $\alpha + \gamma$. Стали, содержащие 15 % Cr и до 0,35 % C, относятся, таким образом, к полуферритному классу. При еще большем содержании углерода (0,35—0,7 %) в стали происходит полное аллотропическое превращение $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ и ее классифицируют как перлитную. При 0,7 % C и выше, как видно из разреза, появляется эвтектика, т. е. стали с таким содержанием углерода при 15 % Cr относятся к сталям ледебуритного класса.

Если провести на рис. 271 прямую горизонтальную линию при 15 % Cr, то она пройдет через те же фазовые области и в той же последовательности, что и на рис. 272, б при 20 °C, а именно: α , $\alpha + (\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$, $\alpha + (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 + (\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$, $\alpha + (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, $\alpha + (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 + (\text{Fe, Cr})_3\text{C}$.

Проекция поверхностей фазовых равновесий в твердом состоянии дана на рис. 273. Она построена по пространственной диаграмме равновесия системы Fe—Cr—C. Из рис. 273 видно, что полуферритная и ферритная



Рис. 273. Проекция поверхностей фазовых превращений в твердом состоянии в системе Fe—Cr—C

стали получают только при большом содержании хрома, эвтектидная точка лежит при содержаниях углерода менее 0,8 % (штриховая линия) и ледебурит появляется при содержании углерода менее 2 %, причем оно резко снижается при увеличении содержания хрома (штрих-пунктирная линия). Из этой проекции следует, что при 15 % Cr ледебурит появляется уже при 0,7 % C.

Хром значительно повышает устойчивость переохлажденного аустенита в сталях перлитного класса, а следовательно, и их прокаливаемость. В машиностроительную и инструментальную сталь вводят до 5 % Cr. На рис. 274 сравниваются C-образные кривые двух сталей с 0,4 % C, причем в одной из них содержится около 3,5 % Cr.

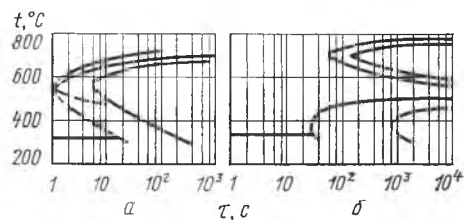


Рис. 274. С-образные кривые изотермического распада переохлажденного аустенита стали с 0,4 % C без хрома (а) и с 3,5 % Cr (б)

По смещению этих кривых вправо под влиянием хрома видно, что устойчивость аустенита сильно возросла. Хром, находясь в решетке аустенита, затрудняет диффузию в ней атомов углерода. Поэтому выделение карбидов и превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ замедляются или, другими словами, замедляется распад переохлажденного аустенита. С-кривая смещается вправо по оси абсцисс (время). Видно также, что С-кривая разделилась на две С-образные кривые, между которыми имеется область очень высокой устойчивости аустенита. Верхняя кривая соответствует образованию перлита, нижняя — образованию промежуточной структуры (бейнита). Верхняя кривая смещена вправо больше, чем нижняя, поэтому наименьшая скорость охлаждения стали при закалке, при которой аустенит не распадается, а превращается в мартенсит, определяется не перлитным, а бейнитным распадом. С-образная кривая разделена на две части не только для хромистой стали, но и для сталей, легированных другими элементами.

Стали ферритного и полуферритного классов, содержащие более 12 % Cr, применяют на практике в качестве нержавеющей. Структура таких сталей приведена на рис. 275, а.

Высокохромистые стали ледебуритного класса с высоким содержанием углерода применяют в качестве инструментальных и штамповых. На рис. 275, б приведена микроструктура прокованной и отожженной стали, состоящей из ферритно-карбидной основы с мелкими карбидами и крупных карбидов эвтектического происхождения. При нагреве стали ферритно-карбидная основа превращается в аустенит, который при последующем быстром охлаждении (закалке) превращается в мартенсит.

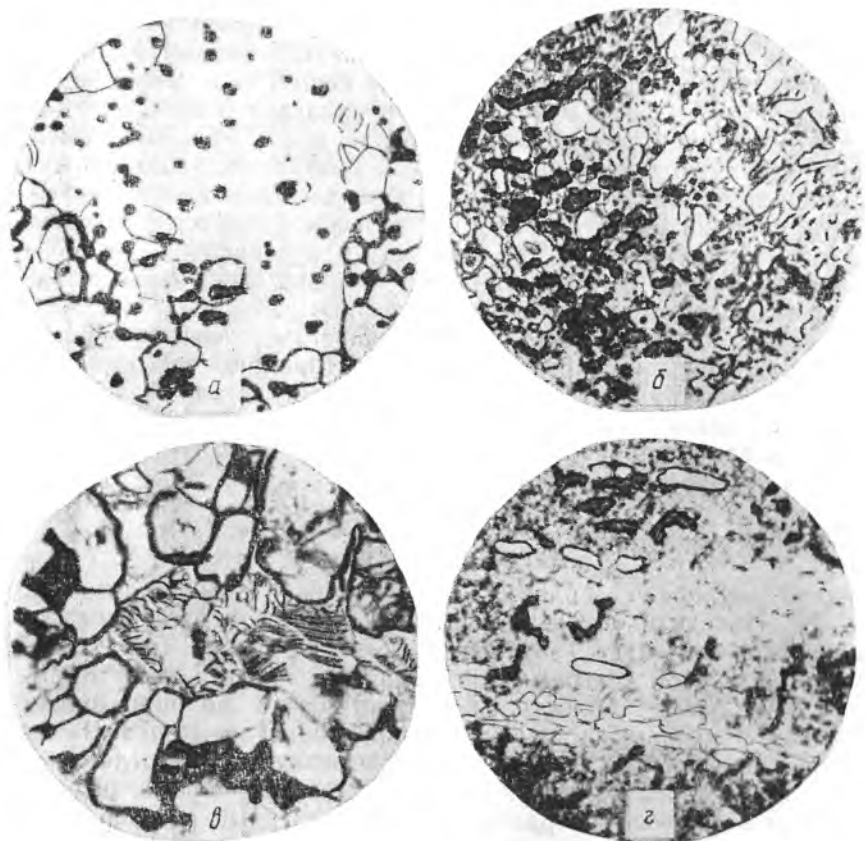


Рис. 275. Микроструктура легированных сталей: *а* — 0,1 % С и 14 % Сг; феррит с карбидами. $\times 200$; *б* — 1,2 % С и 14 % Сг; перлит и крупные карбиды хрома эвтектического происхождения. $\times 400$; *в* — 0,6 % С, 18 % W, 5 % Сг, 2 % V; мартенсит (светлый) и троостит (темный), образовавшиеся из первичного аустенита при его охлаждении, и эвтектика (пластинчатые колонии). $\times 600$; *г* — то же, что и *в*, но после обработки давлением и отжига; карбиды распределены неравномерно — строчками. $\times 200$

Таким образом, после закалки образуется структура (мартенсит с крупными карбидами), придающая инструменту стойкость против истирания и затупления при резании. На рис. 275, *в* приведена структура стали ледебуритного класса в литом состоянии. Ковка такой стали при высокой температуре разрушает эвтектические колонии и карбидная составляющая, коалесцируя, превращается в сфероиды. После отжига образуется структура, подобная изображенной на рис. 275, *г*.

Сказанное о структуре высокохромистой стали с высоким содержанием углерода в равной мере относится к структуре других сталей ледебуритного класса, легированных другими компонентами, в частности к быстрорежущей стали состава:

0,6—0,8 % С, 18 % W, 5 % Cr и 2 % V. В ней кроме хрома и углерода содержатся вольфрам и ванадий, влияние которых на структуру стали близко к влиянию хрома. Они также замыкают область γ -фазы и образуют специальные карбиды.

Высокохромистая и быстрорежущая стали обладают высокой стойкостью против отпуска, т. е. мартенсит закалки в них распадается гораздо медленней, чем в углеродистой стали. После закалки в них сохраняется большое количество остаточного аустенита (до 20—30 %) распад и превращение которого в мартенсит при отпуске приводят к повышению твердости — к так называемому вторичному твердению.

Все эти особенности, т. е. вторичное твердение, стойкость против отпуска и сопротивляемость истиранию, способствуют тому, что инструмент из стали указанного состава может работать с большой скоростью резания, нагреваться при этом до 500 °С и все же сохранять высокую твердость. Поэтому данная сталь и называется быстрорежущей.

СТРУКТУРА НИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ

Никель увеличивает область γ -фазы на диаграмме равновесия Fe—Ni. Никель и γ -железо изоморфны, поэтому на диаграмме равновесия получается открытая область γ -фазы (рис. 276). Левая часть этой диаграммы и диаграммы Fe—Mn сходны (см. рис. 266), однако область $\alpha + \gamma$ простирается до значительно больших содержаний никеля, чем марганца. Правые части этих диаграмм различны, так как никель в отличие от марганца не имеет аллотропических разновидностей, но он ферромагнитен и образует с железом упорядочивающийся твердый раствор типа FeNi₃. Эти особенности отражены в правой части рис. 276. Точка Кюри никеля равна 354 °С. Она повышается при растворении в нем железа до 612 °С при 35 % Fe и затем падает до 400 °С при 59 % Fe. Зависимость точки Кюри от состава сплавов системы Ni—Fe на рис. 276 показана штрих-пунктирной линией. В области $\alpha + \gamma$, как во всякой двухфазной области, линия точек Кюри — прямая, параллельная оси абсцисс. В рассматриваемом случае в области $\alpha + \gamma$ имеются две такие линии. При высоких температурах (660 °С) линия соответствует точке Кюри α -фазы предельного состава (2 % Ni), при 400 °С — γ -фазы, содержащей 41 % Ni и 59 % Fe. Из рис. 276 следует также, что ниже 400 °С все сплавы системы Ni—Fe в состоянии равновесия независимо от их состава ферромагнитны.

В правой части рис. 276 штриховыми линиями показано превращение порядок—беспорядок. При составе сплава 75 % (ат.) Ni и 25 % (ат.) Fe точка Курнакова (Ni₃Fe) равна 503 °С. Она понижается при увеличении в растворе содержания никеля и железа. Из того, что превращение в растворах, состав которых отличается от Ni₃Fe, протекает в интервале температур,

следует, что в данном случае упорядочение — это фазовое превращение первого рода. Оно играет большую роль при получении высокой магнитной проницаемости в магнитных сплавах на основе никеля.

Фазовое равновесие сплавов системы Fe—Ni в области фаз $\alpha + \gamma$ достигается только при очень продолжительной выдержке

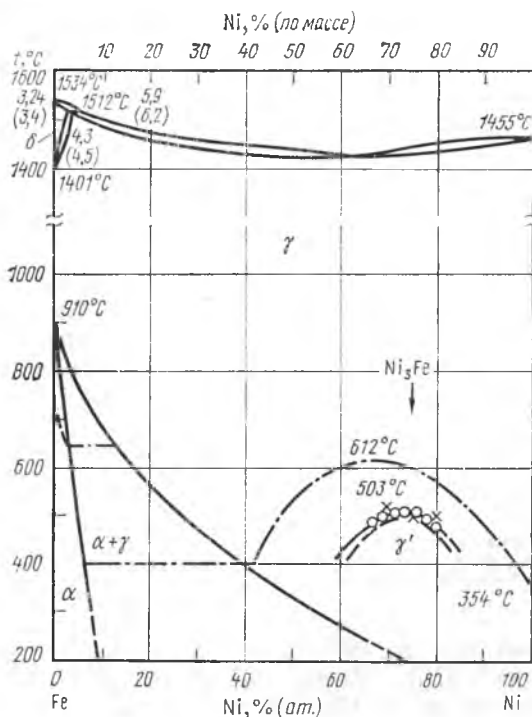


Рис. 276. Диаграмма равновесия Fe—Ni, полученная при длительных изотермических выдержках

же — до двух лет. При непрерывном охлаждении, даже очень медленном, в сплавах, содержащих ~5% Ni и выше (рис. 277), превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ смещается к низким температурам и реализуется бездиффузионным путем, как мартенситное. На рис. 277 ему соответствуют линии *Ga* и *Gb* начала и конца мартенситного превращения. Ими нельзя пользоваться, как линиями гетерогенного равновесия, для определения состава фаз α и γ , находящихся в равновесии при постоянной температуре, так как состав этих фаз не изменяется при мартенситном превращении. Он такой же, как средний состав взятого сплава. При изменении скорости охлаждения даже в очень широких пределах положение линий *Ga* и *Gb* не изменяется, как обычно при

мартенситном превращении. Из диаграммы следует, что приблизительно при 30 % Ni сплав сохраняет аустенитную структуру при комнатной температуре; он слабо магнитен. После охлаждения до температур ниже нуля он становится ферромагнитным вследствие мартенситного превращения $\gamma \rightarrow \alpha$. При содержании 35 % Ni и выше сплавы этой системы ферромагнитны.

В сплавах на основе железа (до 35 % Ni) после нагрева и последующего охлаждения до α -состояния идет обратное превращение $\alpha \rightarrow \gamma$. Это превращение смещается к более высоким температурам.

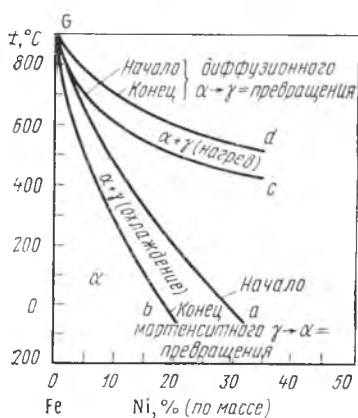


Рис. 277. Диаграмма метастабильного равновесия Fe—Ni, полученная при непрерывных охлаждениях и нагреве

При быстром нагреве оно осуществляется бездиффузионным (мартенситным) путем, а при медленном — путем гетерогенного распада с изменением состава фаз α и γ . Линии, соответствующие равновесию $\alpha + \gamma$, на рис. 277 обозначены Gc и Gd. Это равновесие, создающееся при нагреве, метастабильно. Стабильное равновесие описывается диаграммой на рис. 276. При средних скоростях нагрева сначала реализуется превращение $\alpha \rightarrow \gamma$ мартенситным путем, а затем в области температур Gcd происходит распад $\gamma \rightarrow \gamma + \alpha$ и только при более высоких температурах образуется в соответствии с диаграммой равновесия стабильная γ -фаза.

Диаграмма на рис. 277 появилась раньше, чем равновесная (см. рис. 276). Ввиду особенностей $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращения сплавы на основе железа (5—30 % Ni) были названы *необратимыми*.

Необратимость $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращения в железоникелевых сплавах была использована при разработке так называемых *мартенситно-старяющихся* сталей. Эти стали содержат до 20 % Ni, до 10 % Co, 4—6 % Mo, титан, алюминий и другие добавки. Состав стали подбирают таким образом, чтобы мартенситное превращение заканчивалось около 60—120 °C. В связи с этим содержание углерода в стали поддерживают на предельно низком уровне, так как этот элемент резко снижает температуру окончания мартенситного превращения. В стали указанного состава мартенситное превращение протекает уже при охлаждении на воздухе, но прочность стали с мартенситной структурой оказывается недостаточно высокой. Старение, проводимое при 350—500 °C (ниже температуры обратного превращения $\alpha \rightarrow \gamma$), вызывает выделение из мартенсита мелких кристалликов промежуточных фаз, например Ni₄Mo, NiTi, Ni₃Ti, NiAl.

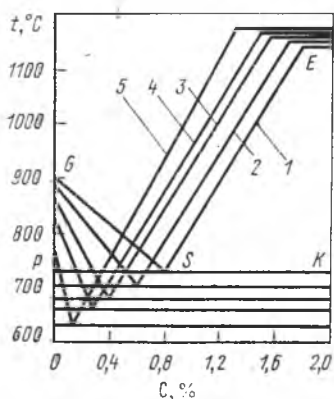


Рис. 279. Смещение линий GS , SE и PSK диаграммы $Fe-Fe_3C$ с увеличением содержания никеля, %: 1—0; 2—2,04; 3—4,70; 4—5,30; 5—8,42

никель. Эвтектоидная точка смещается к более низким содержаниям углерода и температурам (линия $g't'$). Вертикальные разрезы тройной диаграммы при различных содержаниях никеля приведены на рис. 279. Они упрощены в том отношении, что эвтектические и эвтектоидные треугольники, подобные изображенному на рис. 264, заменены прямыми линиями и кроме того принято, что растворимость углерода в феррите равна нулю, т. е. эвтектоидная линия доходит до оси ординат. Эти разрезы иллюстрируют сказанное о смещении характерных точек. Видно также, что точка A_3 понижается, а точка A_{cm} повышается при введении в состав стали никеля.

Прокаливаемость стали с ростом содержания никеля увеличивается, однако его действие несколько слабее, чем действие хрома и марганца.

Из изложенного понятно, почему никель стал одним из основных легирующих компонентов сталей перлитного класса, применяемых для изготовления деталей машин. Детали из сталей с никелем можно закаливать в масле, а не в воде, причем они прокаливаются насквозь даже при их сравнительно больших толщинах. Поскольку вслед за закалкой следует отпуск, структура и свойства изделия большого сечения из стали с никелем улучшаются (см. с. 232) во всем объеме, а не только в верхних слоях, как в случае его изготовления из углеродистой стали.

Чаще всего машиностроительные стали перлитного класса легируют одновременно хромом и никелем, причем их действие на устойчивость переохлажденного аустенита больше, чем следовало ожидать исходя из простого суммирования. Содержание углерода в хромоникелевых сталях перлитного класса в среднем составляет 0,1; 0,2; 0,3 и 0,4 % в зависимости от их назначения.

Содержание в них хрома приблизительно в 1,5—2,5 раза меньше, чем никеля. В стали различных марок эти элементы содержатся приблизительно в следующих количествах: 0,5—1,75 % Cr; 1—3,5 % Ni.

Хромоникелевые стали закаливаются на мартенсит при охлаждении в масле, а при повышенных содержаниях углерода и легирующих компонентов — даже на воздухе. На рис. 280 приведена микроструктура стали состава 0,35 % C, 1,5 % Cr, 3,5 % Ni после нормализации и отпуска. Характерно, что

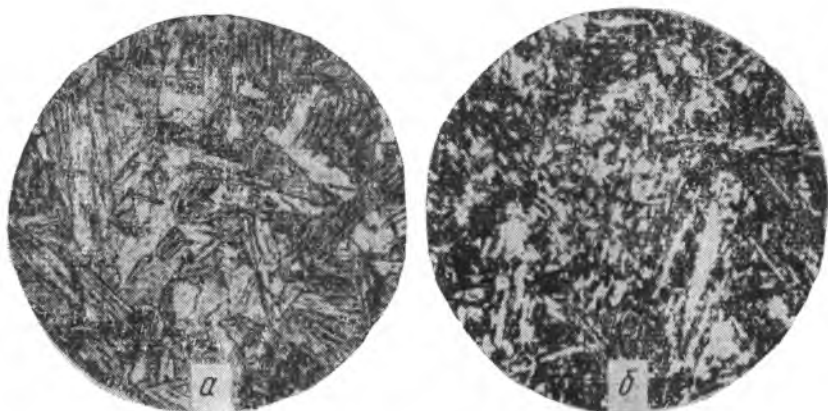


Рис. 280. Микроструктура хромоникелевой стали. $\times 400$: *a* — после нормализации (мартенсит+троостит), твердость *HB* 477; *b* — после отпуска (сорбит отпуска), твердость *HB* 321

в структуре отпуска сохраняется мартенситная ориентировка феррита даже при высокой температуре отпуска, при которой мартенсит полностью распадается.

При увеличении содержания хрома и никеля сталь даже при медленном охлаждении до комнатной температуры сохраняет аустенитную структуру. Такая структура стали с 0,05 % С, 18 % Cr и 9 % Ni показана на рис. 281. Эту сталь широко применяют как нержавеющую в атмосферных условиях и в окислительных средах.

При высоких температурах стабильна аустенитная структура, а при низких (ниже 400 °С) — двухфазная структура $\alpha + \gamma$.

Таким образом, приведенный на рис. 281 аустенит является переохлажденной высокотемпературной фазой. Для пояснения на рис. 282 приведены изотермические разрезы при 1100 °С и ниже 400 °С тройной диаграммы равновесия Fe—Cr—Ni, на которых состав рассматриваемой стали (18 % Cr, 9 % Ni) указан крестиком. Здесь делается допущение, что эта

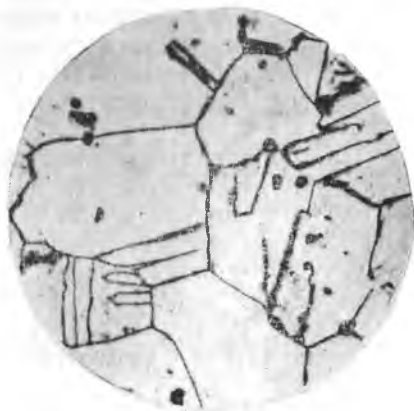


Рис. 281. Микроструктура стали 1X18N9 — аустенит (видны двойники). $\times 400$

сталь не содержит углерода¹ и состоит только из трех компонентов: Fe, Cr и Ni. Если сталь с аустенитной структурой при комнатной температуре подвергнуть наклепу, например холодной прокатке, то структура становится аустенитно-ферритной (т. е. стабильной) соответственно низкой температуре. Приближение к фазовому равновесию под влиянием наклепа — это явление, характерное для всех металлов и сплавов. Наклеп понижает энергию активации, и при отжиге после наклепа приближение к фазовому равновесию очень ускоряется. В данном слу-

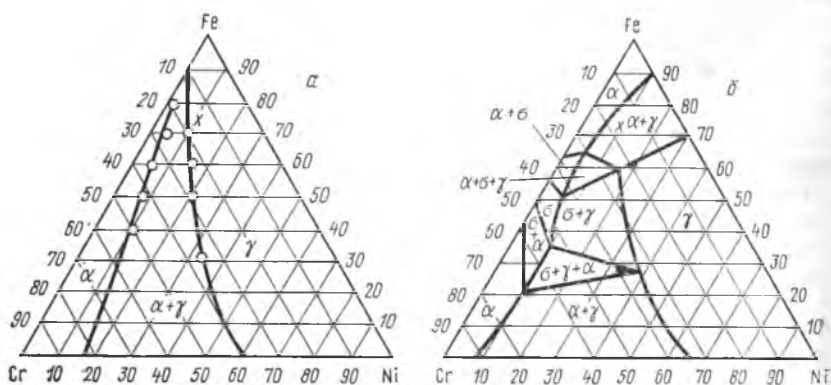


Рис. 282. Фазовое равновесие в системе Fe—Ni—Cr при 1100°С (а) и 400°С (б)

чае необратимое превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ происходит без изменения состава, т. е. с помощью мартенситного механизма. Такое превращение идет также в системах Fe—Ni, Fe—Mn и других в том случае, если $(\alpha + \gamma)$ -сплавы при комнатной температуре имеют структуру переохлажденного аустенита и подвергаются наклепу.

Применяют хромоникелевые стали с аустенитной структурой и других составов. Например, увеличение содержания хрома до 25% и никеля до 20% делает сталь неокисляющейся и прочной при высоких температурах. Такая сталь с аустенитной структурой дополнительно упрочняется карбидами, для чего в нее вводят небольшое количество углерода, вольфрама или молибдена. Ее используют для изделий, работающих при высокой температуре в окислительной атмосфере.

¹ В практике применяется сталь 1X18H9T с содержанием $\leq 0,1\%$ С и $\leq 1\%$ Ti. Титан связывает углерод, образуя TiC и тем самым улучшает сопротивление стали коррозии.

СТРУКТУРА КРЕМНИСТОЙ СТАЛИ

Диаграмма фазового равновесия Fe—Si (рис. 283) характеризуется замкнутой γ -областью (до 2,5 % Si) и наличием промежуточных фаз почти постоянного состава, которые можно принять за химические соединения Fe_3Si_2 (η), FeSi (ϵ) и Fe_2Si_5 (ξ). Первое из них является нестойким, образующимся по перитектоидной реакции. Значительная растворимость кремния в α -железе приводит к появлению на диаграмме широкой области α

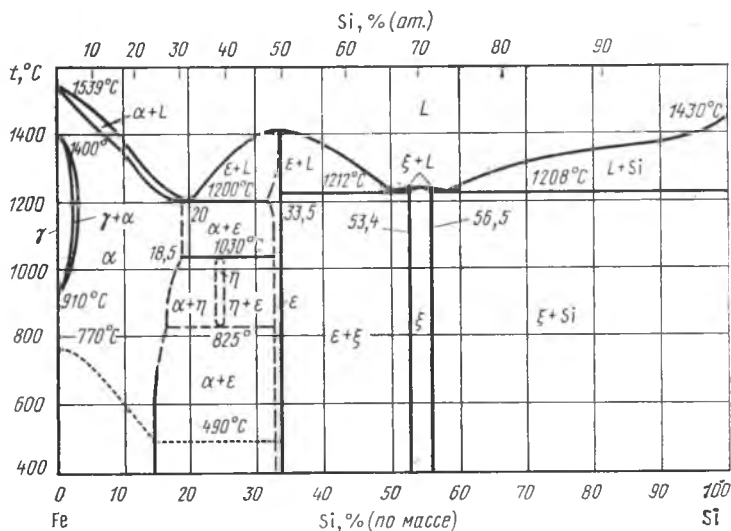


Рис. 283. Диаграмма равновесия Fe—Si

[до 26 % (ат.) при низких температурах и 31 % (ат.) при 1000 °C]. В твердом растворе в области 20—25 % (ат.) при низких температурах происходит упорядочение типа Fe_3Si .

Двойные сплавы железа, содержащие до 4 % Si, применяются в виде листовой электротехнической стали в электромашиностроении. Из нее изготавливают сердечники трансформаторов, динамомашин, турбогенераторов и других агрегатов, работающих в переменном магнитном поле. Они однофазны по структуре, т. е. представляют собой твердый раствор кремния в железе. Этот раствор имеет высокое электрическое сопротивление, благодаря чему в сердечниках, изготовленных из железокремнистых сплавов, получаются малые потери на вихревые токи. Кроме того, эти сплавы имеют высокую магнитную проницаемость и малые потери на гистерезис при перемагничивании. Кремнистую электротехническую сталь отжигают таким образом, чтобы получить крупнозернистую структуру. В стали,

содержащей до 2,5 % Si, получение крупного зерна затруднено из-за аллотропического $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращения. Только при больших содержаниях кремния получают сплавы ферритного класса без аллотропического превращения. Наличие углерода даже в малых количествах расширяет область γ -фазы, поэтому его содержание стремятся уменьшить настолько, насколько это возможно в условиях металлургического производства.

Вертикальные разрезы тройной системы Fe—C—Si при 2 и 4 % Si приведены на рис. 284. Как видно, при 4 % Si алло-

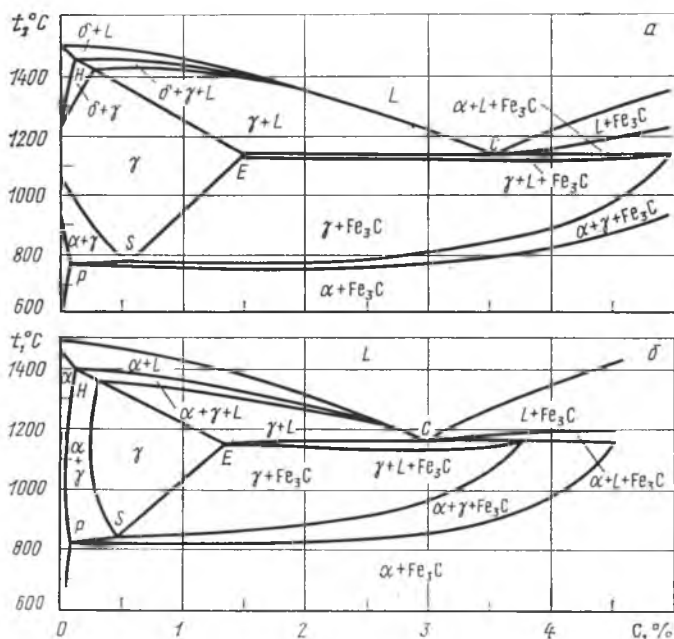


Рис. 284. Вертикальные разрезы диаграммы равновесия Fe—Si при 2 % Si (а) и 4 % Si (б)

тропическое превращение отсутствует в сплавах, содержащих приблизительно до 0,02 % C, а в сплавах с 2 % Si оно протекает независимо от содержания углерода. Детально описывать эти разрезы после сказанного на с. 248 нет необходимости; читатель самостоятельно в них разберется. Следует лишь указать, что точка Кюри в сплавах с 2—4 % Si лежит при более низкой температуре, чем протекает эвтектоидное превращение, так как кремний повышает критическую точку A_1 и понижает точку Кюри.

Электротехническую сталь ферритного класса с 3 % Si прокатывают в лист толщиной 0,1—0,5 мм в холодном состоянии и отжигают так, чтобы получить текстуру рекристаллизации.

В результате вторичной рекристаллизации (см. с. 77) образуется так называемая ребровая текстура типа $\{110\}\langle 001\rangle$, которая характеризуется тем, что ось легчайшего намагничивания $\langle 001\rangle$ ориентирована вдоль прокатки, поэтому магнитные свойства в этом направлении наилучшие. При наличии этой текстуры нужно так раскроить листы при сборке сердечника, чтобы направление их намагничивания в эксплуатации совпадало с направлением прокатки. В последнее время научились получать при первичной рекристаллизации кубическую текстуру $\{100\}\langle 001\rangle$, при которой плоскость куба лежит в плоскости листа, а ребро куба — как вдоль, так и поперек прокатки (рис. 285).

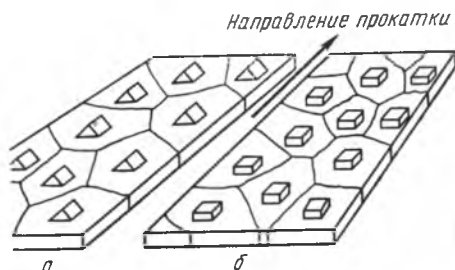


Рис. 285. Схема текстуры рекристаллизации: а — ребровой; б — кубической

Углерод, как и кремний, способствует графитизации, поэтому в инструментальные стали с повышенным содержанием углерода кремний как легирующий компонент не вводят. Его вводят в состав доэвтектоидных сталей для пружин (например, сталь с 0,45 % С, 1,5 % Si, 0,7 % Mn) и строительных сталей (0,15 % С, 1,0 % Si) в целях повышения предела упругости.

Кремний, как и хром, марганец, никель и др., улучшает закалываемость стали, повышает устойчивость переохлажденного аустенита, сдвигая С-образную кривую вправо по оси времени.

Рекомендательный библиографический список

Гольдштейн М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г. Специальные стали. М.: Металлургия, 1985.— 408 с.

Курдюмов Г. В., Утевский Л. М., Энтин Р. И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977.— 238 с.

Лахтин Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов. М.: Металлургия, 1988.— 405 с.

Глава 2

Цветные металлы и сплавы

1. Медь и ее сплавы

Медь — это пластичный металл светло-розового цвета. Медь встречается в самородном состоянии и, по-видимому, с нее начато было использование металлов человеком. Медь очень легко

восстанавливается из руды, поэтому давно применяется в промышленности и быту.

Плотность меди $8,86 \text{ Мг/м}^3$, предел прочности $200\text{—}250 \text{ МПа}$, относительное удлинение 50% , относительное сужение 75% . Медь имеет гранцентрированную кубическую решетку с периодом $0,36 \text{ нм}$ ($3,6 \text{ \AA}$) при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Аллотропических превращений медь не испытывает до температуры плавления ($1083 \text{ }^\circ\text{C}$). Она обладает высокой удельной электропроводностью ($59 \text{ м/Ом}\cdot\text{мм}^2$), незначительно уступая в этом отношении только серебру ($62 \text{ м/Ом}\cdot\text{мм}^2$). Медь — основной металл электротехники и приборостроения.

Примеси, растворяющиеся в твердой меди, понижают ее электропроводность. Следовательно, легирование меди такими примесями применяется только в отдельных случаях, когда необходимо значительное повышение прочности. Наилучшим легирующим компонентом проводниковой меди является кадмий, так как его предел растворимости в ней невелик (менее $0,3 \%$). Практически кадмий вводят в медь в количестве около 1% и его избыток за пределом растворимости выделяется в виде соединения Cu_2Cd . Это соединение является упрочняющей фазой, повышающей $\sigma_{\text{в}}$ сплава медь—кадмий (кадмиевой бронзы) до 700 МПа . При этом его электропроводность составляет $\sim 80 \%$ от электропроводности чистой меди.

Для упрочнения меди используют также наклеп. Техническое осуществление его очень удобно, так как проводниковая медь очень пластична и применяется в виде изделий простой формы: проволоки для проводов, полосы для шин и т. п. Путем наклепа можно довести $\sigma_{\text{в}}$ меди до 450 МПа при уменьшении электропроводности всего на 3% .

Для повышения электропроводности меди из нее стремятся удалить все имеющиеся примеси. Для этого в расплавленную медь вводят кислород путем продувки ее воздухом. Образующиеся оксиды примесей уходят в шлак. Количество остающегося в меди кислорода в виде хрупкого соединения Cu_2O должно быть незначительным — порядка $10^{-3} \%$. При большем содержании усложняются условия горячей и холодной обработки давлением. Самый надежный способ контроля количества кислорода в меди — металлографический. Оксид Cu_2O под микроскопом хорошо различим по своей серо-голубой окраске и легко отличается от других включений благодаря тому, что приобретает красный цвет в поляризованном свете. Количественная оценка содержания Cu_2O и, следовательно, кислорода достаточно точна. В части, примыкающей к меди, диаграмма равновесия системы Cu—O имеет простейший эвтектический характер (кислород очень мало растворим в меди) с эвтектикой $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$, образующейся при $1064 \text{ }^\circ\text{C}$. Содержание кислорода в эвтектике $0,38 \%$ ($3,4 \%$ Cu_2O). На рис. 286 показана микроструктура образца меди с эвтектикой, количество которой, судя

по площади на шлифе, составляет около 30 %. Следовательно, количество кислорода в этом образце равно $0,3 \times 0,38 = 0,114$ %, т. е. с практической точки зрения очень велико. При применении обычной технологии эвтектики образуется гораздо меньше и она располагается по границам зерен меди. После горячей обработки давлением эвтектики на шлифе не наблюдается, а видны укрупнившиеся путем коалесценции включения Cu_2O . Коалесценция при высоких температурах указывает на наличие, хотя и очень малой растворимости Cu_2O в твердой меди.

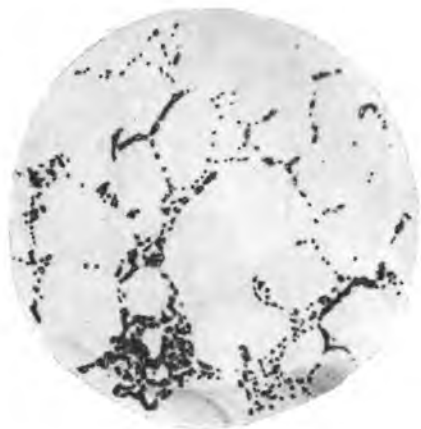


Рис. 286. Микроструктура недостаточно раскисленной меди: медь (основа) и эвтектика ($\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$). Шлиф не травлен. $\times 200$

Перед холодной обработкой волочением, прессованием и т. д. слитки меди прокатывают в горячем состоянии. Некоторые примеси, в частности висмут и свинец, вызывают разрушение меди при обработке в нагретом состоянии, аналогично сере, вызывающей красноломкость стали. Это является следствием того, что висмут и свинец образуют с медью легкоплавкие эвтектики и предел их растворимости в твердой меди очень мал. Из диаграмм равновесия $\text{Cu}-\text{Pb}$ (см. рис. 132) и $\text{Bi}-\text{Cu}$ (рис. 287) видно, что «эвтектика» по существу состоит почти полностью из кристаллов свинца или висмута, которые располагаются по границам кристаллитов меди. При температуре их плавления (270 и 327 °С соответственно) связь между кристаллитами меди нарушается, что и приводит к разрушению при обработке давлением. Во избежание этого в слитках, предназначенных для горячих прокатки, прессования иликовки, содержание висмута ограничивают 0,002 %, а свинца — 0,005 %.

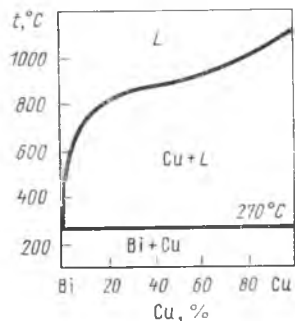


Рис. 287. Диаграмма равновесия $\text{Bi}-\text{Cu}$

Сплав меди с цинком называют лату-
ню. Все остальные медные сплавы на-
зывают бронзами. Марки латуни начи-
наются с буквы Л и затем ставятся
инициалы названий легирующих компо-
нентов (С — свинец, О — олово, Ж —
железо, А — алюминий, К — кремний,
Мц — марганец, Н — никель). Далее
числами указывают усредненное содер-
жание меди и легирующих. Сто минус
сумма чисел дает содержание цинка.

Например, латунь ЛС59-1 содержит 59 % Cu, 1 % Pb и 40 % Zn.

Марки бронзы начинаются с букв Бр, затем проставляются буквенные обозначения легирующих компонентов и числа их усредненного содержания. Сто минус сумма этих чисел дает со-

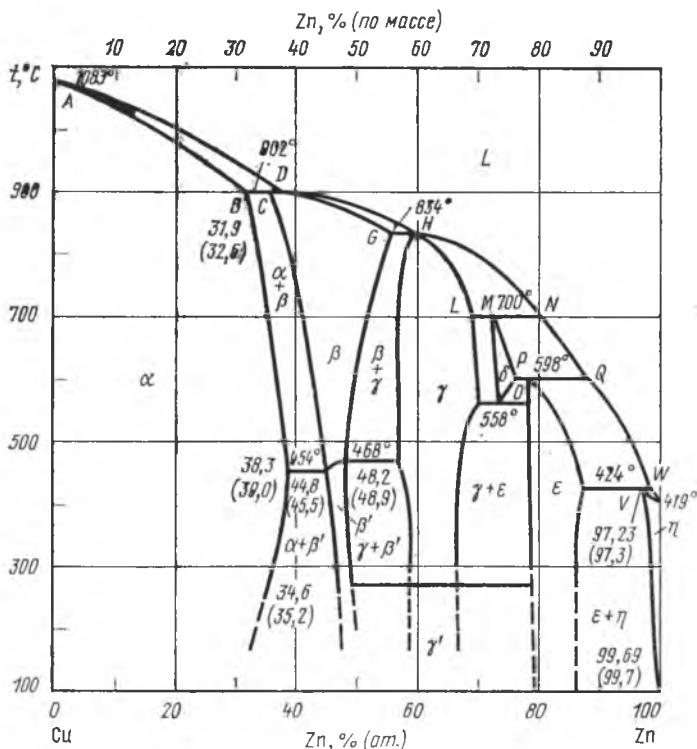


Рис. 288. Диаграмма равновесия Cu—Zn (в скобках указаны проценты по массе)

держание меди. Например, БрАЖМц 10-3-1,5 содержит 10 % Al, 3 % Fe, 1,5 % Mn и 85,5 % Cu.

Латунь в зависимости от ее назначения содержит до 40 % Zn. Из диаграммы рис. 288 видно, что в определенных пределах концентрации фазы β , γ , η образуются по перитектическим реакциям при 902, 834 и 424 °C. Так же образуются фазы δ и ϵ при 700 °C и 598 °C соответственно. Таким образом, диаграмма плавкости Cu—Zn может быть разделена на пять перитектических диаграмм-фрагментов.

Фазы β , γ и ϵ — это электронные соединения (см. с. 100). Фаза β ниже 468—454 °C находится в упорядоченном состоя-



Рис. 289. Микроструктура литой α -латуни (видна дендритная ликвация). $\times 190$



Рис. 290. Микроструктура α -латуни Л68 (32 % Zn) после прокатки и отжига. $\times 200$

нии, причем упорядочение (или разупорядочение), как видно из рис. 288, проходит как превращение II рода. В соответствии со сказанным на с. 156 горизонтальные линии при 468°C в области $\gamma + \beta$ и при 454°C в области $\beta + \alpha$ не характеризуют безвариантного равновесия. Фаза δ при охлаждении распадается, образуя эвтектоидную смесь $\gamma + \epsilon$ при 558°C .

В отличие от многих других систем в системе Cu—Zn предельная растворимость цинка в твердой меди повышается с понижением температуры от 902 до 454°C .

В зависимости от состава и тем самым от фазового состояния сплавы системы Cu—Zn называются α -латунями, $(\alpha + \beta)$ -латунями или β -латунями. На рис. 289 показана структура литой α -латуни с 32 % Zn (видна дендритная ликвация). После деформации и отжига ликвация устраняется. Структура представляет собой полиэдрические зерна α -раствора с двойниками (линии скольжения появились при изготовлении шлифа) (рис. 290). Микроструктура $(\alpha + \beta)$ -латуни с 41 % Zn показана на рис. 291. Фаза α (светлая) имеет видманштеттову ориентировку. Это свидетельствует о том, что при высокой температуре отжига или обработке давлением (750 — 800°C) сплав был однофазным (β), а при



Рис. 291. Микроструктура $\alpha + \beta$ -латуни с 41 % Zn: α -фаза (светлая) и β -фаза (темная). $\times 100$

охлаждении из β -фазы (на рис. 291 — темная) выделялась α -фаза. Произошло также превращение $\beta \rightarrow \beta'$. Различие в травимости обусловлено составом: фаза β' с большим содержанием цинка травится сильнее.

В состоянии наклепа латунь уже при 20 % Zn и выше подвержена коррозии и растрескиванию по границам зерен, если в ней не устранены путем нагрева до 250—300 °С внутренние напряжения. Особенно выражено явление «коррозионной растрескиваемости» в атмосфере, содержащей аммиак.

Однофазная β -латунь не приобрела практического значения из-за хрупкости. Особенно она хрупка в состоянии упорядочения (β'), которое не удается полностью предотвратить даже при очень быстром охлаждении с температуры выше точки Курнакова.

При повышении содержания цинка в α -латуни до 30 % возрастает ее прочность, пластичность понижается. В табл. 8 при-

Таблица 8. Механические свойства и структура деформируемых латуней А. П. Смирягин, Н. А. Смирягина, А. В. Белова)

Марка	Структура	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	КС, МДж/м ³
Л90	α	260	44	80	1,8
Л68	α	330	56	70	1,7
ЛН65-5	α	380	65	—	—
Л59	$\alpha + \beta$	390	44	62	—
ЛО60-1	$\alpha + \beta$	380	40	46	—
ЛС59-1	$\alpha + \beta$	420	40	44	0,5

ведены механические свойства и структура отожженных α - и ($\alpha + \beta$)-латуней.

Среди ($\alpha + \beta$)-латуней своей прочностью выделяется марка ЛМцА57-3-1 ($\sigma_B = 550$ МПа).

Как и в меди, содержание свинца и висмута в α -латуни ограничивают тысячными долями процента во избежание разрушения при горячей обработке давлением. В ($\alpha + \beta$)-латуни свинец не является вредной примесью. Для улучшения обрабатываемости резанием его специально вводят в количестве 1 % в латунь с 40 % Zn (марка ЛС59-1). Несмотря на то что свинец образует легкоплавкие включения, он в данном сплаве не оказывает вредного действия, так как при превращении $\beta \rightarrow (\beta + \alpha)$ в процессе охлаждения (см. рис. 288, вертикаль 40 % Zn) он располагается не по границам зерен, а внутри кристаллов α -фазы, образующихся на включениях свинца как на зародышах.

Ввиду малого расстояния между линиями ликвидуса и солидуса на диаграмме равновесия Cu—Zn в латунях не сильно выражена дендритная ликвация и рассеянная пористость. Ла-

туль применяется как деформируемый, так и литейный сплав. Деформируемость латуни достаточно хороша и при высокой и при низкой температуре. Практически найдено, что α -латунь хрупка в интервале 300—700 °С, поэтому обработку давлением ведут выше 700 °С или ниже 300 °С.

Марки литейной латуни составлены так же, как деформируемой. Если составы одинаковы, то в конце марки литейной латуни ставят букву Л. В литейных латунях допускается более высокое содержание примесей, так как их жесткое ограничение диктуется только деформируемостью. Для примера приведены следующие литейные латуни: ЛА67-2,5 (σ_b — 400 МПа; $\delta \geq 15\%$), ЛАЖ60-1-1Л (420; 18); ЛМцЖ52-4-1 (500; 18) ЛАЖМц66-6-3-2 (650; 7).

Оловянистая бронза — это сплав меди и олова. Он обладает наименьшей усадкой среди всех известных в настоящее время сплавов. Поэтому оловянистая бронза применяется для изготовления отливок. Классическим содержанием олова в бронзе, известным еще со времен бронзового века, является 10%. И в настоящее время эта бронза распространена в машиностроении.

На рис. 292 приведена диаграмма равновесия Cu—Sn. Фаза α имеет, как и чистая медь, гранцентрированную кубическую решетку, период которой изменяется с составом в области α -раствора. Фазы β , δ и ϵ , состав которых изменяется в узких пределах, — это электронные соединения, химические формулы которых Cu_5Sn , $Cu_{31}Sn_8$ и Cu_3Sn и соответственно электронные концентрации 3:2, 21:13 и 7:4. В данном случае буквой δ в свое время была обозначена фаза, которая, по классификации Юм-Розери, должна обозначаться буквой γ . В соответствии с классификацией электронных соединений фаза β имеет объемноцентрированную кубическую решетку, δ — сложную кубическую решетку и ϵ — гексагональную. Фаза γ на рис. 292 также имеет объемноцентрированную кубическую решетку, очень близкую по размерам и строению к решетке β -фазы. Фаза ξ с гексагональной решеткой имеет состав приблизительно $Cu_{20}Sn_6$. Фаза η имеет решетку никель-арсенидного типа, и состав ее приблизительно описывается формулой Cu_6Sn_5 . Фаза упорядочена ниже 189—186 °С. В этих пределах изменяется точка Курнакова в зависимости от состава η -фазы. Превращение $\eta \rightleftharpoons \eta'$ — это превращение II рода. Ему соответствуют горизонтальные линии при 189 и 186 °С на рис. 292 в двухфазных областях $\eta(\eta') + \epsilon$ и $\eta(\eta') + Sn$.

Растворимость меди в твердом олове не превышает 0,006% при эвтектической температуре, т. е. она так мала, что практически можно считать, что область твердого раствора на стороне Sn отсутствует, как это показано на рис. 292.

В соответствии с диаграммой равновесия наиболее распространенная бронза с 10% (по массе) Sn должна затвердевать

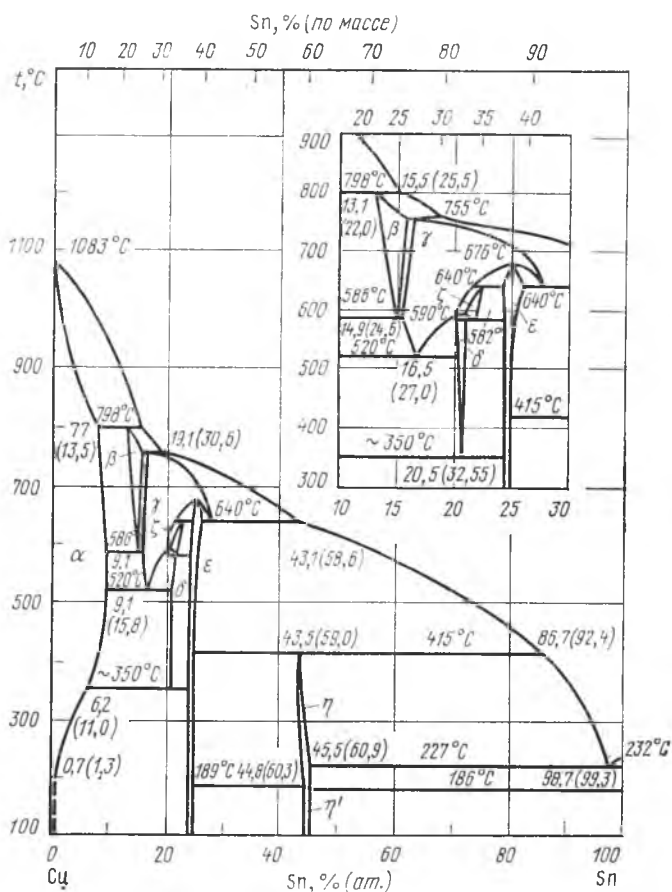


Рис. 292. Диаграмма равновесия Cu—Sn (в скобках указаны проценты по массе)

в виде однофазного сплава и при дальнейшем охлаждении из твердого раствора α должна выделяться ϵ -фаза. Однако в обычных условиях охлаждения этого не происходит. Из-за большого расстояния между линиями ликвидуса и солидуса в сплаве протекает значительная дендритная ликвация. Вследствие неполной диффузии в реальных условиях производства затвердевание заканчивается при 798 °C перитектическим превращением $L_{27} + \alpha_{13,5} \rightleftharpoons \beta_{25}$ (индексы — % по массе). При охлаждении фаза β распадается на α и γ (эвтектоидное превращение) при 586 °C, а затем при 520 °C распадается фаза γ ($\gamma \rightarrow \alpha + \delta$). Фаза ϵ отсутствует, так как низкотемпературное (350 °C) превращение $\delta \rightarrow (\alpha + \epsilon)$ не реализуется даже при медленном охлаждении. На рис. 293 изображена типичная микроструктура литой 10 %-

ной бронзы. Оси дендритов представляют собой α -фазу, обогащенную медью, и имеют светлую окраску. Участки дендритов, затвердевшие при более низкой температуре, обогащены оловом и окрашены темнее. Между ветвями дендритов имеются колонии эвтектоида $\alpha+\delta$.

Строение эвтектоида $\alpha+\delta$ при большем увеличении хорошо видно на рис. 294, где изображена микроструктура сплава с 16 % Sn. Здесь хорошо видно последовательное развитие дендритной ликвации. Светлая середина каждого зерна α -фазы,



Рис. 293. Микроструктура литой бронзы с 10 % Sn: α -фаза (светлая) и эвтектоид $\alpha+\delta$ (пестрый). $\times 200$



Рис. 294. Микроструктура литой бронзы с 16 % Sn: зерна α -фазы и эвтектоид $\alpha+$ по их границам. $\times 400$

образовавшаяся при затвердевании в первую очередь, содержит наименьшее количество олова; темная периферия зерна, образовавшаяся позднее, обогащена этим компонентом и, наконец, в местах наибольшего обогащения оловом (между зернами, по их границам) находится эвтектоидная смесь $\alpha+\delta$. Вероятно, внешние контуры эвтектоидных колоний $\alpha+\delta$ определились в ходе перитектического превращения ($\alpha+L\rightleftharpoons\beta$) при температуре несколько ниже 798°C , когда образовалась β -фаза. Эвтектоидный распад $\beta\rightarrow\alpha+\gamma$ и $\gamma\rightarrow\alpha+\delta$ привел к образованию структурной составляющей $\alpha+\delta$.

Малой усадочной раковине в отливках из оловянистой бронзы сопутствует довольно большая пористость, рассеянная в виде мелких пор по всему объему изделия. Поэтому при изготовлении деталей, предназначенных для работы при высоком давлении, в состав бронзы вводят также 2 % Zn, что повышает плотность отливок. В менее ответственных изделиях стремятся уменьшить содержание дефицитного олова, заменив его, насколько возможно, цинком и свинцом. Их содержание (до

15 % Zn и до 6 % Pb) колеблется в широких пределах в бронзах различных марок (БрОЦСЗ-12-5 и др.).

Прочность (σ_v , МПа) литейных бронз обычных колеблется от 150 до 200, ответственного назначения — доходит до 300 в зависимости от характера легирования. В бронзах деформи-

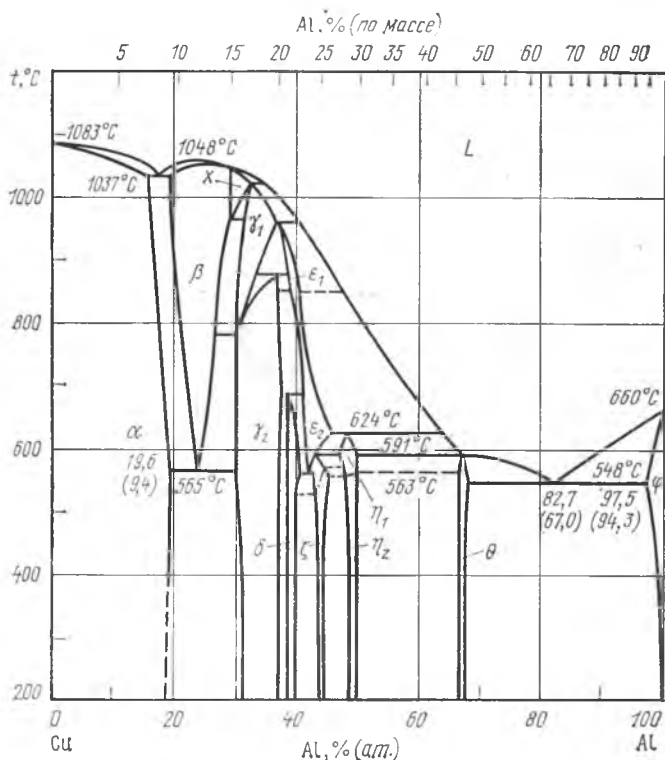


Рис. 295. Диаграмма равновесия Cu—Al (в скобках указаны проценты по массе)

руемых содержится фосфор (до 0,4 %). Например, бронза БрОФ-6,5-0,4 имеет $\sigma_v = 400$ МПа.

В промышленности широко распространены специальные бронзы, не содержащие олова. Среди них большое место занимают *алюминиевые бронзы*, в основе которых лежит двухкомпонентная система Cu—Al. Для дополнительного легирования применяют Mn, Fe, Ni, Si. Содержание алюминия не превышает 11 % (по массе). Применяются как однофазные, так и двухфазные сплавы в литом и деформированном состояниях.

На рис. 295 приведена диаграмма равновесия Cu—Al. Видно, что при затвердевании происходят эвтектические и пери-

тектические превращения, в твердом состоянии — эвтектоидные и перитектоидные. Фаза α — твердый раствор на основе меди, имеет решетку ГЦК с периодом, изменяющимся по мере увеличения концентрации алюминия. Фазы β и γ могут быть приблизительно описаны формулами Cu_3Al и Cu_9Al_4 как электронные соединения с отношением $e:n$, равным 3:2 и 21:13 соответственно. Их пространственные решетки такие же, как и соответствующих электронных соединений в системах Cu-Zn и Cu-Sn . Фазы δ и ε_2 имеют решетку, близкую к решетке γ_2 .

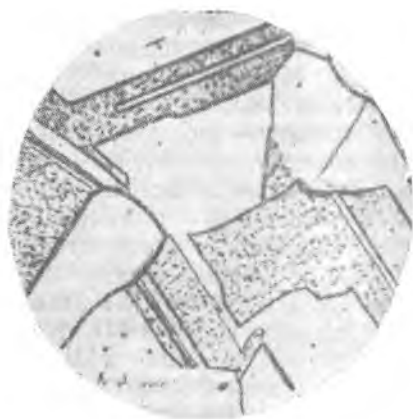


Рис. 296. Микроструктура алюминиевой бронзы БрА7: зерна α -фазы с двойниками. $\times 200$

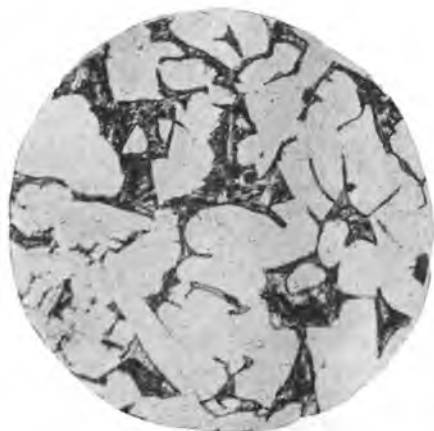


Рис. 297. Микроструктура алюминиевой бронзы БрА10: α -фаза и эвтектоид $\alpha + \gamma_2$. $\times 200$

фазы. Фаза ζ_2 имеет гексагональную решетку, фазы η_1 и η_2 — ромбическую. Переходы $\varepsilon_1 \rightleftharpoons \varepsilon_2$, $\xi \rightleftharpoons \xi_2$ и $\eta_1 \rightleftharpoons \eta_2$, показанные на рис. 295 штриховыми линиями, связаны с упорядочением этих фаз при охлаждении. Фаза θ почти постоянного состава приблизительно описывается формулой CuAl_2 .

На рис. 296 показана структура однофазной α -бронзы с 7% Al, применяемой для пружин, после горячей обработки давлением и отжига. Полиэдрические зерна содержат большое количество двойников, как многие другие отожженные металлы и сплавы с гранцентрированной кубической решеткой. Бронза с большим содержанием алюминия (в данном случае 10%) наряду с α -фазой содержит эвтектоид $\alpha + \gamma_2$ (рис. 297). Его количество, судя по структуре, составляет приблизительно 25%, что несколько больше рассчитанного по диаграмме равновесия. Это может быть результатом ликвации, несмотря на то что сплав, показанный на рис. 297, подвергали горячей прессовке и отжигу.

Алюминиевая двухфазная ($\alpha + \gamma_2$) бронза с 8—10 % Al, как и ее разновидности, дополнительно легированные железом, марганцем и никелем, может быть упрочнена закалкой на мартенсит. Для этого сплав нужно нагреть до однофазного состояния (β) и с температуры, соответствующей β -области на диаграмме равновесия, закалить его в воде. Получается игольчатая структура, состоящая из кристаллов метастабильной β' -фазы (рис. 298). Закалка алюминиевых бронз приобрела практическое значение и применяется в машиностроении для различных деталей, как литых, так и прессованных.



Рис. 298. Микроструктура закаленной бронзы с 10 % Al: имеется метастабильная мартенситная β' -фаза. $\times 200$

Высокие прочность и пластичность, хорошие технологические и антикоррозионные свойства, высокое сопротивление износу — все это делает алюминиевую бронзу во всех ее разновидностях материалом широкого применения. Например, БрА7 после деформации и отжига имеет $\sigma_b = 420$ МПа и $\delta = 70$ %, литейная бронза БрАЖ9-4Л, отлитая в землю, — 400 МПа и 10 % соответственно.

Большая группа однофазных сплавов на основе меди, содержащих никель и цинк, благодаря их очень высокой пластичности применяется в виде ленты, проволоки, штампованных в холодном состоянии, и других изделий. Эти сплавы, называемые *мельхиором*, *нейзильбером* и по-иному, имеют красивый вид и хорошо сопротивляются атмосферной коррозии. Их состав колеблется в широких пределах: 5—35 % Ni, 13—45 % Zn, остальное Cu. Наиболее распространенное соотношение этих компонентов 15 : 20 : 65.

Широко используют *бериллиевую бронзу* (2 % Be, 98 % Cu) благодаря ее способности упрочняться при старении. В твердом растворе на основе меди наблюдается ограниченная растворимость бериллия, возрастающая с температурой (от 0,16 до 2,1 %), что и определяет способность сплава к упрочнению. После закалки (~ 780 °С) и старения (~ 300 °С) бериллиевая бронза БрБ2 имеет $\sigma_b = 1200$ МПа при удлинении ~ 5 %. Главное назначение этой бронзы — пружины.

В качестве подшипникового сплава широко применяется *свинцовистая бронза*. Одна из таких бронз содержит 70 % Cu и 30 % Pb. После затвердевания этот сплав состоит из кристаллов меди и свинца. Как видно из диаграммы равновесия (см. рис. 132), эти металлы почти нерастворимы один в дру-

гом в твердом состоянии. Даже в жидком состоянии имеется ограниченная растворимость, что приводит к расслоению в расплавленном состоянии и усиливает ликвацию по удельному весу. Для устранения ликвации свинцовистую бронзу необходимо тщательно перемешивать перед разливкой и быстро охлаждать в процессе затвердевания.

Хорошая микроструктура сплава характеризуется равномерным распределением включений свинца на медной основе. Он служит смазкой при работе подшипника. Для упрочнения медной основы и улучшения ее сопротивляемости истиранию наряду со свинцом в сплав вводят до 10 % Sn. Оно входит в твердый раствор на основе меди. На рис. 299 приведена типичная микроструктура литой свинцовистой бронзы с 12 % Pb и 8 % Sn. Светлая составляющая представляет собой твердый раствор олова в меди, темная — свинец, расположенный по границам зерен. В свинцовистую бронзу вводят также никель (~2,5 % по массе) для получения тонкоразветвленных дендритов α (Cu)-фазы, что в значительной мере устраняет ликвацию свинца по плотности.

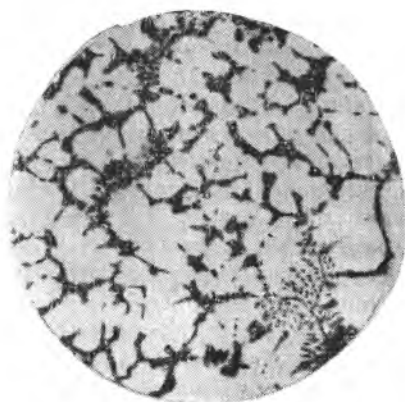


Рис. 299. Микроструктура Бр. ОС 8-12 с 8 % Sn и 12 % Pb: α -фаза Cu—Sn (светлая) и Pb (темная). $\times 100$

2. Алюминий и его сплавы

Алюминий — это светло-серебристый металл, имеющий кубическую гранцентрированную решетку [период 0,404 нм (4,04 Å)], не испытывающий аллотропического превращения. Алюминий содержится в очень больших количествах в земной коре. Его содержание в ней определяется в 8,8 %. В настоящее время получают очень чистый алюминий, содержащий 99,999 % Al.

Практическое значение алюминия обусловлено прежде всего его малой плотностью (2,7 Мг/м³ при 20 °С). Благодаря этому на основе алюминия создано очень большое число сплавов для легких конструкций, главным образом транспортного назначения. Сложным легированием и термической обработкой удалось достичь сравнительно большой прочности этих сплавов. Высокая пластичность алюминия и его сплавов придает им хорошие технологические свойства при обработке давлением. Создан ряд алюминиевых сплавов с хорошими литейными качествами.

Алюминий обладает хорошей удельной электропроводностью [$38 \text{ м}/(\text{Ом} \cdot \text{мм}^2)$], составляющей 65 % по отношению к этой характеристике для меди. Однако при расчете проводов эквивалентного сечения при заданной силе тока алюминиевый провод получается в два раза легче, чем медный. Поэтому в электротехнике медь всегда заменяется более дешевым и менее дефицитным алюминием, если этому не препятствует его очень низкая по сравнению с медью прочность. В ряде случаев применяют более прочные проводниковые сплавы на основе алюминия, но при этом мирятся с понижением проводимости вследствие легирования.

Одно из существенных практических свойств алюминия — его способность образовывать на своей поверхности плотно прилегающую оксидную пленку Al_2O_3 . Она защищает его от коррозии при низких и высоких температурах, а также в окисляющих средах. Это свойство алюминия сообщается и сплавам, в которых он присутствует как легирующий компонент, например в стали, алюминиевой бронзе и др. Пленка Al_2O_3 на поверхности алюминиевых проводов и шин используется в электротехнике как изоляция.

Процесс старения алюминиевых сплавов имеет большое практическое значение, а потому его многократно и подробно изучали во многих лабораториях различных стран. Полнее всего изучено старение сплавов двойной системы $\text{Al}-\text{Cu}$, которая является прототипом различных многокомпонентных стареющих сплавов.

Как видно из рис. 295, наибольшая растворимость меди в алюминии изменяется от 5,7 % при 548°C (эвтектическая температура) до малых значений при низких температурах (менее 0,1 % при 200°C). В состоянии равновесия (после отжига) сплавы алюминия, содержащие менее 5,7 % Cu , состоят из α -раствора и θ -фазы (CuAl_2).

Для упрочнения их нужно нагреть до температуры однофазного состояния (выше линии ограниченной растворимости), закалить быстрым охлаждением в воде и подвергнуть старению при низкой температуре. В результате растворения θ -фазы и закалки образуется пересыщенный твердый раствор меди в алюминии. Его твердость и прочность будут сравнительно незначительными. Например, после закалки сплава $\text{Al}+5\% \text{Cu}$ с 530°C временное сопротивление составляет 250—280 МПа. Уже при комнатной температуре в естественных условиях с течением времени закаленный сплав упрочняется. Это явление, замеченное еще в начале XX в., послужило причиной возникновения термина «старение». Дальнейшие исследования показали, что упрочнение происходит и при нагреве закаленного сплава до более высоких температур ($100\text{—}200^\circ\text{C}$). При этом упрочнение зависит от температуры и продолжительности старения. В частности, сплав с 5 % Cu больше всего упрочняется

в результате старения при 100—150 °С в течение 25—15 ч (до $\sigma_{\text{в}}$ 400 МПа).

Кинетические кривые изменения прочности, а также физических свойств имеют принципиально такой же вид, как и для закалочного старения технического железа (см. рис. 245, а).

Характер зависимости механических свойств от температуры отпуска аналогичен изображенному на рис. 245, б. При повышении температуры старения прочность растет, достигает максимума и затем уменьшается. Аналогично изменяется и твердость. Наоборот, удлинение, сужение поперечного сечения, ударная вязкость и другие свойства, характеризующие пластичность, с повышением температуры понижаются, достигают минимального значения и затем растут. Температура старения, соответствующая экстремуму, зависит от продолжительности выдержки и понижается с его увеличением. При старении, как и при других фазовых превращениях, вызванных диффузией компонентов, одинакового результата (в известных границах) можно добиться, если понизить температуру и увеличить продолжительность пребывания при ней сплава.

Старение сплавов Al—Cu обусловлено различными структурными изменениями при низких и повышенных температурах. Низкотемпературное старение называют *естественным*, а высокотемпературное — *искусственным*. Резкую температурную границу между ними провести не представляется возможным: она лежит в районе 100—150 °С и зависит от продолжительности выдержки при старении. В процессе старения при 130 °С рентгенографически наблюдалось с течением времени последовательное появление структур, характерных для естественного и искусственного старения. Рассмотрим эти характерные структуры.

На ранней стадии естественного старения, в частности при комнатной температуре, как показали Гинье, Престон, Ю. А. Багаряцкий и другие экспериментаторы, образуются плоские скопления атомов меди (зоны), параллельные плоскостям {100} решетки α -твердого раствора на основе алюминия. Эти зоны сегрегации (скопления) атомов меди имеют толщину в несколько (2—3) атомных диаметров и линейную протяженность порядка десятков ангстрем. Они когерентны с решеткой твердого раствора на основе алюминия и вызывают в ней искажения, а тем самым упрочняют сплав. Этим зонам присвоено название зон Гинье-Престона и обозначение Г.П.І. При повышении температуры или увеличении времени старения образуются зоны, обозначаемые Г.П.ІІ. Они лежат в параллельных плоскостях куба каждого кристалла и находятся приблизительно на равных расстояниях. Это отличает их от зон Г.П.І, которые беспорядочно распределяются по всем трем системам плоскостей куба каждого кристалла. Зоны Г.П.ІІ крупнее (толщина — десятки ангстрем, поперечные размеры примерно 1000—1500 Å), чем Г.П.І,

и в большей мере обогащены атомами меди, т. е. ближе по составу к фазе θ (CuAl_2), которая должна выделиться из пересыщенного раствора в соответствии с фазовым равновесием.

При искусственном старении структура сплава системы Al—Cu также изменяется в две стадии. Сначала образуется новая фаза θ' с промежуточной решеткой тетрагонального строения, подобной решетке плавикового шпата; состав θ' -фазы такой же, как равновесной θ -фазы (CuAl_2). На следующей стадии выделяется уже стабильная фаза θ (CuAl_2), имеющая более сложную пространственную решетку (также тетрагональную). Фаза θ' находится в большем структурном и размерном соответствии с решеткой твердого раствора, чем θ -фаза. Поэтому она появляется в первую очередь в виде плоских включений, причем упругая энергия системы и поверхностная энергия на границе между θ' -фазой и α -фазой не сильно возрастают.

Таким образом, структура сплавов системы Al—Cu при старении изменяется в такой последовательности:

$\alpha + \text{зоны Г.П. I} \rightarrow \alpha + \text{зоны Г.П. II}$

$\alpha + \theta' \rightarrow \alpha + \theta$.

В частности, в процессе старения при 130 °C в сплавах с 3—5 % Cu появляются все четыре структуры этого ряда, одна за другой. В этих сплавах зоны Г.П. I при развитии естественного старения превращаются в зоны Г.П. II, а фаза θ' при развитии искусственного старения превращается в θ -фазу. Однако структуры естественного старения (зоны Г.П. I и Г.П. II) не превращаются в фазы θ' или θ , выделяющиеся при искусственном старении. Другими словами, зоны сегрегации меди в решетке твердого раствора не являются зародышами выделяющихся из него фаз θ' и θ . Если сплав, прошедший естественное старение при 20 °C, нагреть до высокой температуры, например до 250 °C, и выдержать при ней 40 с, то при этом пойдут два независимых процесса: исчезновение Г.П.-зон (растворение скопившихся атомов меди) и зарождение фазы θ' или θ . При этом зоны исчезают быстрее, чем выделяется упрочняющая фаза. Если сплав с 5 % Cu закалить с 520 °C, подвергнуть естественному старению, упрочнив его, и затем кратковременно выдержать при 250 °C, то он разупрочнит (рис. 300). Это разупрочнение произойдет потому, что Г.П.-зоны исчезнут, т. е. успеют раствориться, а упрочняющая фаза еще не успеет выделиться. Лимитирующим фактором является диффузия меди, необходимая для образования зародыша θ' -фазы критического размера (r_K) при переохлаждении α -раствора на $\Delta T = 270$ К (520—250 °C). Раствор вернулся к однородному пересыщению, т. е. к тому состоянию, в котором он был после закалки от температуры 520 °C (однофазная область на диаграмме равновесия). После кратковременного нагрева при 250 °C сплав снова способен стареть как свежезакаленный. В нем может идти как естественное, так и искусственное старение. Поэтому

рассмотренное явление называют *возвратом*. Его следует отличать от возврата (отдыха) после холодной деформации, описанного на с. 70.

Наибольшее упрочнение сплавов системы Al—Cu достигается при выделении θ' -фазы благодаря ее когерентному сопряжению с α -фазой. При выделении θ -фазы уже наступает некоторое разупрочнение. Кривая

твердости (прочности) в зависимости от температуры старения (аналогичная кривой, изображенной на рис. 245) проходит через максимум при температуре выделения θ' -фазы.

Образование Г.П.-зон под световым микроскопом не просматривается даже при самых сильных увеличениях. Оно обнаруживается только рентгенографически и с помощью электронного микроскопа. Под световым микроскопом единственным микроструктурным признаком естественного старения является избирательное окрашивание зерен. В зависимости от ориентировки некоторые из них при травлении темнеют, другие остаются светлыми. Упрочняющая фаза при искусственном старении на его ранней стадии, когда сплав упрочняется, выделяется по плоскостям скольжения и обнаруживается с помощью электронного микроскопа. На фоне алюминиевого раствора обнаружены выделения ориентированных кристалликов $\text{CuAl}_2(\theta)$ игольчатого вида. В перестаренном состоянии, когда сплав уже сильно разупрочнен, его структура представляет собой смесь сфероидальных частиц θ -фазы и α -раствора, в котором они более или менее равномерно распределены, и напоминает сорбит отпуска в стали.

Согласно Д. А. Петрову, растворимость Г.П.-зон (возврат) заканчивается при определенной температуре и соответствующая кривая на диаграмме равновесия идет приблизительно параллельно линии ограниченной растворимости θ -фазы. При линеаризации этой кривой в интервале 2—5% Cu температура ($^{\circ}\text{C}$) растворимости Г.П.-зон $T = 140 + 30(c - 2)$, где c — содержание меди в сплаве.

Экспериментальное разделение естественного и искусственного старения в сплавах Al—Cu было очень осложнено тем, что как при сегрегации меди, так и при выделении фаз θ' или θ возникают очень значительные внутренние напряжения (искажения решетки). Их возникновение обусловлено большим различием атомных радиусов Al и Cu, равным приблизительно 10%.

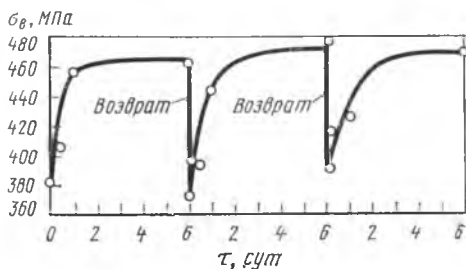


Рис. 300. Упрочнение при естественном старении в течение 6 суток (выделение зон ГП) и разупрочнение (возврат) при кратковременном (20—60-с) нагревании при 250°C (Д. А. Петров)

Гораздо проще провести такое разделение в системе Al—Ag (см. рис. 153), в которой различие атомных радиусов компонентов пренебрежимо мало. Эта система характеризуется значительным изменением растворимости Ag в Al с температурой. При комнатной температуре растворимость менее 0,1 %, а при 550 °С она доходит до 50 % Ag. После отжига сплавы с содержанием серебра до 50 % состоят из α -раствора (почти чистый алюминий) и ζ -фазы с плотноупакованной гексагональной решеткой, состав которой — приблизительно 14 % Al и 86 % Ag. Старение, протекающее в сплавах данной системы, также дел

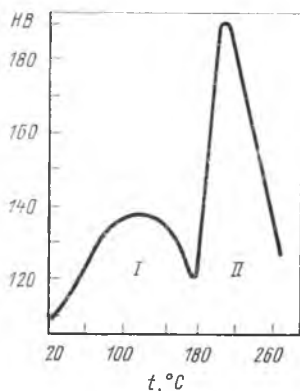


Рис. 301. Зависимость твердости HV сплава Al—38 % Ag от температуры старения (продолжительность старения 3 ч)

ят на низкотемпературное (естественное) и высокотемпературное (искусственное). При низкой температуре старения в решетке алюминия образуются Г. П.-зоны, обогащенные серебром, а при высокой сначала выделяется метастабильная ζ -фаза, а затем стабильная ζ -фаза. Г.П.-зоны имеют не пластинчатую форму, а сферическую, так как сегрегация атомов серебра, имеющих почти такой же размер, что и атомы алюминия, не вызывает упругих искажений решетки. В этих условиях сферическая конфигурация предпочтительнее пластинчатой.

Разделение естественного и искусственного старения в этой системе не так сложно, как в сплаве системы

Al—Cu, так как эти стадии старения дальше отстоят друг от друга на шкале температур. На рис. 301 показано изменение твердости в зависимости от температуры старения (выдержка 3 ч) закаленных образцов с Al+38 % Ag. Кривая состоит из двух участков, каждый из которых имеет максимум. Она как бы состоит из двух кривых, подобных изображенной на рис. 245. Участок I на рис. 301 (20—180 °С) указывает на изменение твердости под влиянием сегрегации серебра (Г. П.-зоны), а участок II (180—260 °С) — под влиянием выделений упрочняющих фаз (ζ' и ζ). Повышение твердости на участке I до 120 °С обусловлено накоплением зон сегрегации атомов серебра, а ее снижение до 180 °С — их растворением в решетке твердого раствора на основе алюминия. Это *возврат* (при старении), для которого, однако, не обязательна кратковременная выдержка, как в системе Al—Cu, поскольку вторая фаза (ζ) при 180 °С даже за 3 ч выделяется в очень малых количествах. Выше 180 °С при указанной выдержке она выделяется в достаточном количестве, причем в дисперсном виде, поэтому твердость растет до 210 °С. При более высокой температуре

она снова снижается вследствие коалесценции ζ -фазы. По мере приближения температуры старения к температуре однофазной области количество упрочняющей фазы ζ уменьшается (что следует из диаграммы равновесия); это также понижает твердость.

Применяемых на практике алюминиевых сплавов очень

Таблица 9. Состав и прочность алюминиевых сплавов

Марка сплава	Содержание примесей, % (по массе)							σ_B , МПа (обработка)
	Cu	Mg	Zn	Mn	Si	Fe	другие элементы	
<i>Технический алюминий деформируемый (ГОСТ 11069—74)</i>								
A7	—	—	—	—	0,15	0,15	—	60 (отожженный лист) 130 (нагартованный лист)
A5	—	—	—	—	0,25	0,25	—	
<i>Деформируемые сплавы (ГОСТ 4784—74)</i>								
АМц	—	—	—	1,3	—	—	—	130 (отжиг)
АМг6	—	6,3	—	0,6	$\leq 0,4$	$\leq 0,4$	$\sim 0,006$ % Ti $\sim 0,003$ % Be	340 То же
АВ	0,3	0,7	—	0,25	$\leq 0,9$	$\leq 0,5$	—	300 (старение)
Д1	4,3	0,6	—	0,6	$\leq 0,7$	$\leq 0,7$	—	420 То же
Д16	4,3	1,5	—	0,6	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$	—	460 »
В95	1,7	2,3	6	0,4	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$	0,2 % Cr	550 »
АК4-1	2,3	1,5	—	—	—	$\leq 1,1$	1,1 % Ni, 0,1 % Ti	
<i>Литейные сплавы (ГОСТ 2685—75)</i>								
АЛ2	—	—	—	—	10—13	—	—	200 (модифицирование)
АЛ4	—	0,25	—	0,4	9	—	—	260 (модифицирование)
АЛ9	—	0,3	—	—	7	—	—	200 (модифицирование, естественное старение)
АЛ5	1,2	0,5	—	—	5	—	—	220 (старение)
АЛ8	—	10	—	—	$\leq 0,3$	$\leq 0,3$	—	315 То же
АЛ19	4,9	—	—	0,8	—	—	0,25 % Ti	370 »

Примечание. Старение производится после закалки.

много (50—60 марок). Типичные из них, а также их усредненные составы и значения прочности приведены в табл. 9.

Применяют как *деформируемые*, так и *литейные* сплавы. Многие из них применяют в термически обработанном состоянии (закалка + старение). Все отливки из литейных сплавов имеют дендритное строение. Деформируемые сплавы приобретают зернистую структуру в процессе обработки давлением.

Ю. А. Багаряцкий, изучая сплавы с 3 % Cu и 1,15 % Mg, показал, что в этих сплавах, как и в системе Al—Cu, при низко-

температурном (естественном) старении образуются зоны Г.П., обогащенные атомами Cu и Mg, при повышении температуры старения выделяется метастабильная S'-фаза и, наконец, на более поздней стадии старения — S-фаза (CuAl₂Mg).

Технический алюминий специально не легируют. Содержащиеся в нем Si и Fe — это технологические спутники алюминия. Они образуют фазы-упрочнители, содержащие железо и кремний, которые очень незначительно растворимы в алюминии. Состав технического алюминия близок к вершине концентрационного треугольника (рис. 304). В техническом алюминии после обработки давлением наряду со слабоконцентрированным раствором на базе алюминия присутствуют в виде включений FeAl₃ или FeAl₃+α(Fe—Si—Al). Применение технического алюминия для штамповки объясняется его высокой пластичностью.

Сплавы АМц и АМгб не подвергают старению (термически неупрочняемые сплавы). После горячей обработки давлением и отжига упрочнителем является фаза Al₆(Mn_{0,5}Fe_{0,5}), а также из-за неизбежного присутствия кремния — фаза переменного состава (Al, Fe, Mn, Si). Эти фазы содержатся в виде включений в основной фазе (Al-твердый раствор).

Сплав АМгб выделяется среди термически неупрочняемых сплавов своей высокой прочностью и хорошей свариваемостью. В гомогенизированном состоянии он состоит из Al-раствора (основа) и упрочняющей фазы Mg₂Si в виде округлых включений (сфероидизация при горячей обработке давлением и гомогенизации). В небольшом количестве содержатся также темные включения фазы, содержащей железо, которые из-за нерастворимости в алюминии не подверглись сфероидизации и поэтому имеют угловатую форму.

Описанные сплавы выпускают в основном в виде отоженных заготовки.

Термически упрочняемые (старение) сплавы содержат медь, магний и другие легирующие и технологические примеси. Их составы находятся на диаграмме равновесия в области граничной растворимости или близко к ней.

Сплав АВ (авиаль) упрочняется фазой Mg₂Si. Наряду с ней на всех стадиях металлургической и термической обработки содержится нерастворимая фаза (Al, Fe, Mn, Si).

Сплав Д1 (дуралюмин) упрочняется при старении в основном фазой θ(CuAl₂), показанной на рис. 295. Присутствуют также включения Mg₂Si, остатки не перешедшего в раствор соединения при закалке.

Основным упрочнителем сплава Д16 является S-фаза (Cu—Al₂Mg).

В высокопрочном сплаве В95 главные упрочнители при старении — это фазы η(MgZn)₂ и T(Al₂Mg₃Zn₃). Присутствуют также небольшие количества нерастворившихся фаз S и четырехкомпонентной, указанной выше.

В табл. 9 деформируемые сплавы расположены в порядке возрастания их прочности. При переходе от Д1 к В95 видна тенденция к уменьшению содержания меди и увеличению содержания магния, а также введению его двухвалентного гомолога — цинка.

Ниже приведены критические скорости закалки ($V_{кр}$, °С/с) и сквозная прокаливаемость (d , мм) некоторых сплавов (В. И. Елагин):

	$V_{кр}$	d
АК4-1	10—20	150—200
Д16	60—90	100—120
В95	100—120	50—70

Намечается тенденция: чем больше суммарная легированность (см. табл. 9) сплава, тем меньше устойчивость пересыщенного твердого раствора при переохлаждении (закалке). Этим твердые растворы замещения отличаются от аустенита углеродсодержащих сталей (растворы внедрения). С увеличением легированности стали повышается ее прокаливаемость.

Из рис. 70 видно, что температура начала рекристаллизации тем выше, чем ниже ϵ , т. е. чем ниже плотность дислокаций при деформации или, другими словами, ниже удельная энергия искажений решетки. Понизить эту энергию можно, если холодную деформацию заменить горячей. Например, после деформации со степенью обжатия 85 % сплава Д16 путем холодной прокатки рекристаллизация начинается при 340 °С. Если же подвергнуть горячему прессованию прутки из сплава Д16 с тем же обжатием, то рекристаллизация пойдет только при 500 °С и при деформации получится уже субзернистая структура. Все же величина N_d в этом случае будет существенно выше, чем в исходном отожженном сплаве. Если после горячего прессования сплав закалить с температуры несколько ниже 500 °С и затем подвергнуть старению, то получим высокую прочность, во-первых, от горячей деформации и, во-вторых, от старения. Такое повышение прочности называется *прессэффектом*.

Сплавы, содержащие медь, подвержены коррозии, особенно в термически обработанном состоянии. Большинство этих сплавов защищают лакированием. С этой целью слитки обертывают листом чистого алюминия и в таком виде подвергают горячей прокатке, при которой алюминий приваривается к сплаву. Пленка Al_2O_3 на поверхности алюминия держится прочно. Она плотная, в то время как на сплаве, содержащем медь и другие примеси, не защищенном лакированием, пленка рыхлая, легко отстает и не защищает сплав от коррозии.

Сплавы алюминия с 1—1,5 % Мп очень хорошо противостоят коррозии в атмосферных условиях. Термической обработкой (старением) эти сплавы почти не упрочняются.

Литейные сплавы алюминия, из которых можно изготавливать изделия сложной конфигурации, должны обладать не только

высокими механическими свойствами, но и хорошей жидкотекучестью. Для повышения этих свойств алюминий легируют элементами, образующими легкоплавкие эвтектики. Одним из таких элементов является кремний, который сообщает алюминиевым сплавам очень хорошую жидкотекучесть и, следовательно, обеспечивает заполняемость формы.

Очень распространены сплавы, содержащие 5—13 % Si,— так называемые *силумины* (АЛ2, АЛ4, АЛ9, АЛ5 в табл. 9). Диаграмма равновесия Al—Si может быть принята без существенных упрощений как простая эвтектическая. Эвтектическая точка лежит при 11,7 % Si и 577 °С. Предельная растворимость



Рис. 302. Микроструктура литого силумина АЛ2 с 13 % Si. $\times 200$: *a* — немодифицированного: алюминия и игольчатые кристаллы кремния; *б* — модифицированного: дендриты алюминия (светлые) и эвтектика Al+Si (темная)

кремния в алюминии при 577 °С составляет 1,65 %. Кремний выпадает в виде однокомпонентной фазы; если пренебречь его растворимостью в алюминии, то можно принять двойную эвтектику за Al+Si. В обычных условиях затвердевания в этих сплавах даже эвтектического состава, эвтектическая колония как структурная составляющая не образуется. Получается конгломерат кристаллов алюминия и кремния. Исходя из теории А. А. Бочвара можно предположить, что линейные скорости кристаллизации этих фаз — величины одного порядка. Кроме того они достаточно велики, так что при одновременном и независимом зарождении и последующем росте в момент столкновения кристаллов алюминия и кремния сплав уже почти полностью находится в затвердевшем состоянии и эвтектические колонии не образуются. На рис. 302, *a* показана микроструктура отлитого в обычных условиях сплава АЛ2, содержащего 13 % Si. Структура состоит из алюминия и кремния, эвтектических колоний в ней нет. Содержание кремния в этом сплаве несколько больше эвтектического. Однако избыточные кристаллы кремния не отличаются от кремния, выпавшего при эвтектической темпера-

туре. Взаимная ориентировка кристаллов кремния, имеющих игольчатую форму, свидетельствует о принадлежности их к одному дендриту в пределах однотипной ориентировки, которая различна в разных местах.

На рис. 302, б приведена микроструктура того же сплава, но *модифицированного* при отливке. Модифицирование заключается в том, что в процессе разливки в жидкий силумин вводят галогениды натрия, с тем чтобы при их разложении в расплаве оставался натрий в количестве $\sim 0,01\%$. Как поверхностно активный элемент натрий концентрируется в поверхностных слоях кристаллов кремния и понижает поверхностное натяжение на границе раздела между ним и жидкой фазой. Вследствие этого понижается линейная скорость роста и возрастает скорость образования зародышей кремния, что в свою очередь приводит к измельчению кристаллов кремния и получению тонкослойной эвтектики. Из рис. 302, б видно также, что сплав заэвтектического состава имеет доэвтектическую структуру: кроме мелкокристаллической эвтектики (темная составляющая), имеются светлые дендриты алюминия, выпавшего из жидкости в виде избыточных (первичных) кристаллов. Модифицирование способствует увеличению переохлаждения. Залитый в форму сплав непрерывно охлаждается и, поскольку скорость образования кристаллов кремния понижена настолько, что их выпадение практически не происходит, затвердевание начинается не при температуре ликвидуса, а ниже и притом с выпадения кристаллов алюминия. Затвердеванию модифицированного силумина соответствует не диаграмма стабильного равновесия, а метастабильная диаграмма с линией ликвидуса, смещенной к более низким температурам (рис. 303, штриховые линии). Буквой *c* на этом рисунке показан состав силумина АЛ2. Заэвтектический и стабильной системе (сплошные линии на рис. 303), он затвердевает как доэвтектический в состоянии переохлаждения (соответственно штриховой диаграмме). Такое описание модифицирования основано на представлении о различной переохлаждаемости жидкой фазы по отношению к выпадению кристаллов алюминия и кремния (см. с. 129). Модифицирование силуминов значительно повышает их прочность и особенно пластичность. АЛ2 после модифицирования имеет $\sigma_b = 180$ МПа и $\delta = 7\%$, а до модифицирования — 140 и 4 соответственно.

Сплав АЛ4 (доэвтектический) также модифицируют для измельчения тройной эвтектики $\alpha(\text{Al}) + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si}$. Кроме того

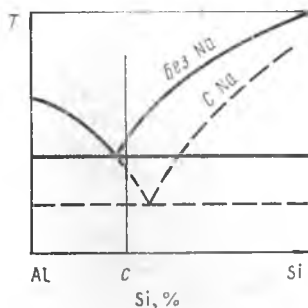


Рис. 303. Схема диаграммы равновесия Al—Si стабильная (без Na) и метастабильная (с Na)

его упрочняют старением. При закалке Mg_2Si полностью растворяется в α -растворе, а кремний приобретает шаровидную форму благодаря сфероидизации и коалесценции. Таким образом, после старения структура состоит из твердого раствора и включений кремния.

Сплав АЛ9 не всегда модифицируют из-за сравнительно низкого в нем содержания кремния. Его структура после старения состоит из тех же фаз, что и структура АЛ4, но с пониженным количеством включений кремния.

Сплав АЛ5 не модифицируют. Он содержит сравнительно небольшое количество двойной эвтектики α -раствора + Si. В нем имеются в небольшом количестве фазы $W(Al_4CuMg_5Si_4)$, $CuAl_2$ и Mg_2Si , образующие сложную эвтектику. Преобладающее количество α -раствора, растворимость в котором зависит от температуры, делает сплав дисперсионно - твердеющим. Его упрочняют старением.

Сплав АЛ8 также упрочняют старением. Упрочняющей фазой является $\beta(Mg_2Al_3)$. Это явно выраженный дисперсионно-твердеющий сплав. Растворимость магния в α -рас-

творе увеличивается от 1,4 до 17,4 % при нагреве от комнатной температуры до 449 °С (эвтектическая температура).

Высокопрочный сплав АЛ19 упрочняют старением, при котором из твердого раствора выделяется фаза $\theta(CuAl_2)$. Он дополнительно упрочнен некоторым количеством кристаллитов T -фазы ($Al_{12}Mn_2Cu$) и фазы Al_3Ti , которые обрамляют дендриты, образовавшиеся при затвердевании отливки. Этот сплав является одним из наиболее жаропрочных среди алюминиевых сплавов. Он выдерживает напряжение 65 МПа при 300 °С в течение 100 ч.

Содержание железа во всех литейных Al-сплавах ограничивают, так как оно образует хрупкие соединения $FeAl_3$, $\alpha(FeSiAl)$ -фазу и $\beta(FeSiAl)$ -фазу (рис. 304). Из диаграммы рис. 304 видно, что при постоянном содержании железа, присутствующего даже в очень небольших количествах, увеличение содержания кремния приводит к появлению этих фаз в указанной последовательности. Они очень резко понижают пластичность Al-сплавов из-за того, что при затвердевании выпадают в виде игл и пластин, которые действуют как концентраторы напряжений. Присутствуя в деформируемых сплавах, эти фазы не приводят к их охрупчиванию благодаря сфероидизации, про-

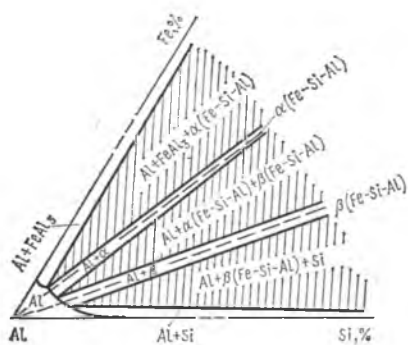


Рис. 304. Схема диаграммы равновесия Al—Si—Fe (А. А. Бочвар)

исходящей при горячей обработке давлением. Поэтому в отношении загрязнения железом к литейным сплавам предъявляются более высокие требования, чем к деформируемым. Присадкой к литейным сплавам марганца или хрома удастся несколько ослабить охрупчивающее действие железа.

В настоящее время находят применение сплавы, получаемые спеканием специальным образом приготовленного порошка алюминия, причем порошок размерами 1 мкм покрыт тонким слоем оксида Al_2O_3 . После спекания и деформации получают двухфазный сплав, в котором дисперсные частицы Al_2O_3 равномерно распределены в матрице алюминия. Содержание Al_2O_3 составляет 5—8 % (объемн.). Оксид Al_2O_3 почти не растворяется в алюминии, поэтому коалесценция дисперсной фазы при нагреве практически не происходит. Такие сплавы называются САП.

Сплавы типа САП применяют при высоких температурах (до 500 °С), поскольку разупрочнение в них, связанное с рекристаллизацией, не наступает почти до температуры плавления алюминия (660 °С). Причиной этого является присутствие частиц Al_2O_3 , которые задерживают перестройку дислокаций при нагреве деформированного сплава, в связи с чем резко тормозится образование зародышей рекристаллизации. Имеются подобные сплавы также на основе никеля, меди и других металлов (композиты).

3. Магний и его сплавы

На основе магния созданы самые легкие сплавы для деталей машин и других конструкций. Плотность магния при 20 °С составляет 1,74 Мг/м³, т. е. он в 1,53 раза легче алюминия. В земной коре содержится 2,10 % Mg, технология его извлечения из руд хорошо освоена. Пространственная решетка магния гексагональная компактная, но его пластичность недостаточно высокая. Это хотя и позволило разработать на основе магния не только литейные, но и деформируемые сплавы, однако не привело к их широкому распространению.

Основной недостаток магниевых сплавов — их низкая коррозионная стойкость и склонность к самовозгоранию на воздухе даже при комнатной температуре. В связи с этим в цехах механической обработки магния и его сплавов принимают специальные противопожарные меры, так как стружка, обладая очень большой удельной поверхностью, особенно склонна к самовозгоранию. Пленка оксидов магния не защищает его от коррозии, так как она хрупка, пориста и неплотно к нему пристает. В этом отношении она очень уступает пленке Al_2O_3 — защитному покрытию на алюминиевых сплавах. Большая часть магния расходуется на получение титана магниетермическим способом, меньшая часть — на изготовление сплавов на его

основе: деформируемых (МА) и литейных (МЛ). На третьем месте стоит его расходование на легирование алюминиевых сплавов.

Сплавы магния нашли применение в авиации и других областях техники — там, где уменьшение массы конструкции является основной задачей. В этом смысле магниевые сплавы в ряде случаев оказываются лучше алюминиевых несмотря на их меньшую прочность. У них такая же высокая удельная прочность (σ_b/d , где d — плотность), как у алюминиевых сплавов, и хотя расчетное сечение деталей из магниевого сплава больше, масса их иногда несколько меньше массы равнопрочных деталей из алюминиевого сплава. Применение магниевых сплавов ограничивается их низким модулем упругости (60 % от модуля алюминиевых сплавов).

Сплавы на основе магния различаются по составу. Они легированы алюминием, цинком, цирконием, РЗМ. Алюминий и цинк вводят для повышения прочности с помощью старения, при котором из твердого раствора на основе магния (δ) выделяются упрочняющие фазы $\gamma(\text{Mg, Zn})_4\text{Al}_3$ и $T(\text{Mg}_3\text{Zn}_2\text{Al}_3)$, что видно из рис. 305. Они образуют упрочняющую фазу. Марганец вводят главным образом для улучшения антикоррозионной стойкости. Даже небольшие количества никеля и особенно железа (порядка 10^{-2} %) очень способствуют коррозии магниевых сплавов. Железо, как и марганец (рис. 306), в твердом виде не растворяют магния и поэтому присутствуют как обособленные включения в фазе δ . Марганец при введении его в жидкий сплав соединяется с железом, никелем и алюминием, и получающееся соединение большой плотности оседает на дне тигля, т. е. сплав освобождается от вредных примесей. Железомарганцовистая фаза частично остается в сплаве, но по своему электрохимическому потенциалу она не так сильно отличается от основного магниевых раствора, как чистое железо, и поэтому коррозия сплава уменьшается.

Алюминий растворяется в твердом магнии от 1,5 % при 20 °С до 12,7 % при 437 °С (эвтектическая температура). Вследствие повышения растворимости с температурой сплавы системы Mg—Al можно упрочнять путем старения (дисперсионного твердения). Однако эффект упрочнения при термической обработке этих сплавов сравнительно невелик. Для усиления этого эффекта в сплав вводят цинк (до 2,5 %), в присутствии которого содержание алюминия может быть понижено. Растворимость цинка в магнии также растет вместе с температурой от сотых долей процента при 20 °С до 8,4 % при 330 °С и легирование им способствует упрочнению при старении.

Сплавы системы Mg—Al—Zn применяют как в литом, так и в деформированном состоянии. Типичные *литейные* сплавы этой системы легированы 6 % Al, 2,5 % Zn (Мл4) и 8,5 % Al, 0,5 % Zn (Мл5), причем в каждом содержится также 0,3 % Мп.

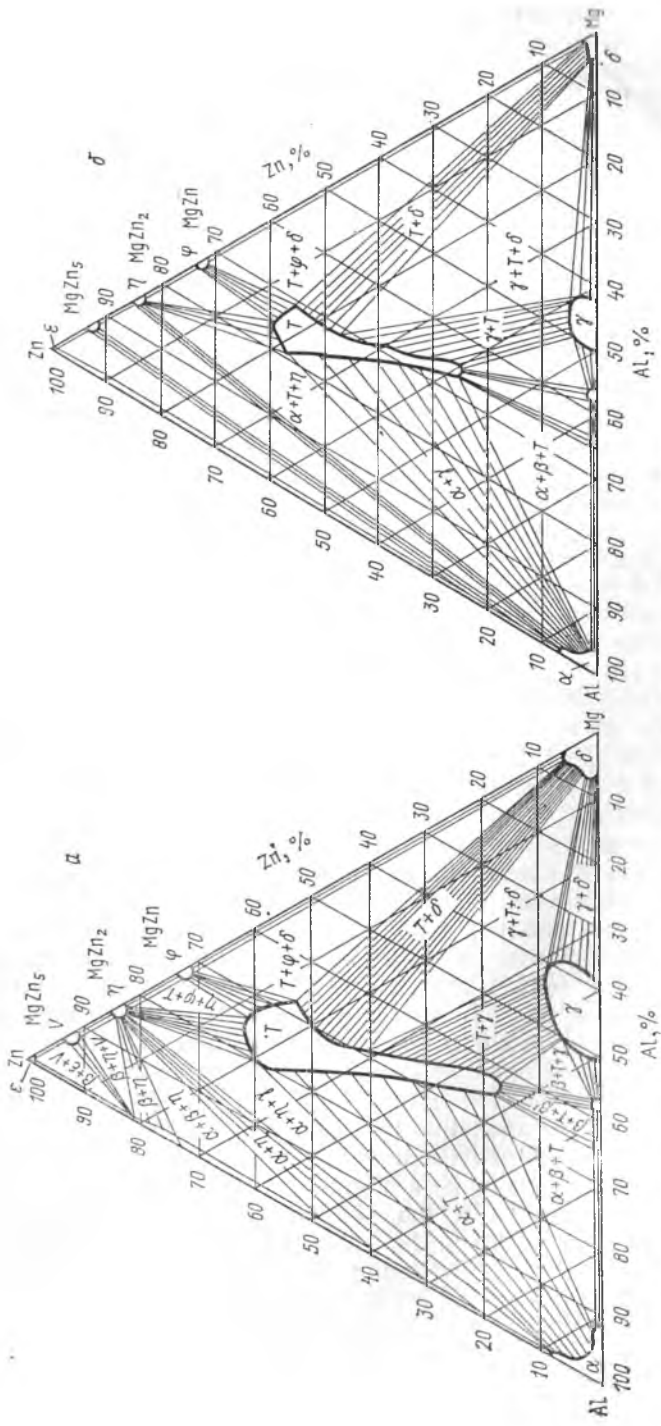


Рис. 305. Горизонтальные разрезы диаграммы равновесия Mg—Al—Zn при 330°C (а) и 25°C (б)

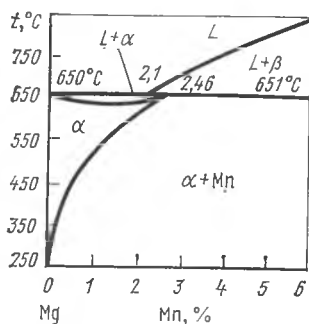


Рис. 306. Диаграмма равновесия Mg—Mn

Согласно диаграмме равновесия, температурный интервал кристаллизации этих сплавов достаточно большой, поэтому в отливках получается сравнительно небольшая усадочная раковина, но распределенная пористость в них велика. В указанных литейных сплавах, как видно из рис. 305, упрочнение при старении возможно вследствие выделения из твердого раствора γ -фазы. При 410 °С и выше (до температуры начала плавления) в сплавах Мл4 и Мл5 должна присутствовать только одна фаза δ (рас-

твор на основе магния). В практических условиях вследствие ликвации в этих сплавах после затвердевания появляется повышенное количество включений γ -фазы. Она очень хрупка и заметно понижает пластичность сплавов. При температуре однофазного состояния эта фаза должна раствориться в δ -фазе и пластичность сплавов должна возрасти. С этой целью сплавы подвергают гомогенизации при 410 °С. Особенно это важно для сплава Мл5, содержащего большое количество алюминия. Чаще всего его не подвергают закалке, а охлаждают после гомогенизации (410 °С) на воздухе. При этом из δ -раствора выделяется в мелкодисперсном состоянии γ -фаза, что упрочняет сплав до $\sigma_b > 200$ МПа при удлинении 4 %. После дополнительного отпуска при 175 °С, когда γ -фаза почти полностью выделяется из раствора, σ_b составляет более 250 МПа. Сплав Мл4 даже без термической обработки обладает достаточно высоким временным сопротивлением ($\sigma_b > 200$ МПа при $\delta > 3$ %).

Прочность и пластичность сплавов Мл4 и Мл5 можно увеличить измельчением зерен. Оно достигается в результате модифицирования сплавов хлорным железом и карбонатами или другими углеродсодержащими веществами. Микроструктура сплавов Мл4 и Мл5 в литом состоянии состоит из зерен твердого раствора δ , по границам которых расположена γ -фаза или эвтектика ($\gamma + \delta$), количество которой в условиях производства увеличивается под влиянием дендритной ликвации.

Деформируемые сплавы системы Mg—Al—Zn также содержат 0,3 % Mn. Легирование их алюминием и цинком, как и литейных сплавов, приводит к тому, что наряду с δ -раствором в качестве упрочняющей присутствует γ -фаза. Сплавы содержат 3,5 % Al, 0,5 % Zn, 0,35 % Mn (МА2), 6 % Al, 1 % Zn, 0,35 % Mn (МА3) и 8,5 % Al, 0,6 % Zn, 0,35 % Mn (МА5). Последний сплав по составу такой же, как сплав Мл5. Их прочность растет от 250 до 350 МПа в последовательности от сплава МА2 к сплаву МА5 при достаточной пластичности ($\delta = 10 \div 12$ %).

Следует упомянуть также магний-марганцовистые сплавы, применяемые для изготовления листов. Содержание марганца в них составляет 1,3—2,5 %. Отдельные сплавы дополнительно легируют церием (0,2 %). Указанные сплавы обладают высокой стойкостью против коррозии благодаря присутствию в их составе марганца. Церий, образуя мелкие включения Mg_9Ce , измельчает зерно, облегчая тем самым деформацию в холодном состоянии при прокатке листа.

Эти сплавы не подвергают специальной термической обработке и их прочность несколько ниже, чем сплавов системы $Mg-Al-Zn$. Однако они обладают тем преимуществом, что могут работать при температурах до 150 °С. Для повышения жаропрочности (до 250 °С) их легируют церием до 6 %. Для этого же в сплавы системы $Mg-Zn$ вводят цирконий и торий.

Как видно из рис. 306, в сплавах $Mg-Mn$ можно вызвать дисперсионное твердение, применяя закалку и старение. Однако на практике довольствуются тем упрочнением, которое достигается при охлаждении сплава в процессе отжига благодаря выделению мелких частиц марганца из α -раствора.

В литом и деформированном состоянии применяют также сплавы системы $Mg-Zn-Zr$ (4—5 % Zn , 0,5—0,8 % Zr), не уступающие по механическим свойствам сплавам системы $Mg-Al-Zn$. Эти сплавы мелкозернисты и после старения их временное сопротивление достигает 350 МПа.

Следует также упомянуть, что магний со многими элементами образует химические соединения постоянного или почти постоянного состава, характеризующиеся ковалентной связью. Некоторые из них — Mg_2Si , Mg_2Sn , $MgZn$, Mg_3Sb_2 и др. являются полупроводниками и благодаря этому их применяют в радиоэлектронике и других областях.

4. Титан и его сплавы

Титан (атомная масса 47,90) содержится в земной коре в больших количествах (0,6 %), так же как алюминий, железо и магний, занимая четвертое место после этих трех элементов. Как легирующий компонент стали он применяется уже много десятилетий. При плавке стали его вводят в виде ферротитана. Чистый титан долгое время не удавалось получить из-за его высокой химической активности. При нагревании в твердом виде он поглощает большие количества кислорода и азота.

Чистый титан пластичен и мягок, как медь ($\sigma_b = 220$ МПа, $\delta = 55$ %, $\psi = 80$ %). Титан, как и железо, имеет две аллотропические разновидности: α -Ti, существующий до 882 °С с гексагональной решеткой, и β -Ti, существующий от 882 °С до температуры плавления (1670 °С), с объемноцентрированной кубической решеткой. Многие элементы, ограниченно растворимые в титане, приводят к появлению эвтектоидных превращений.

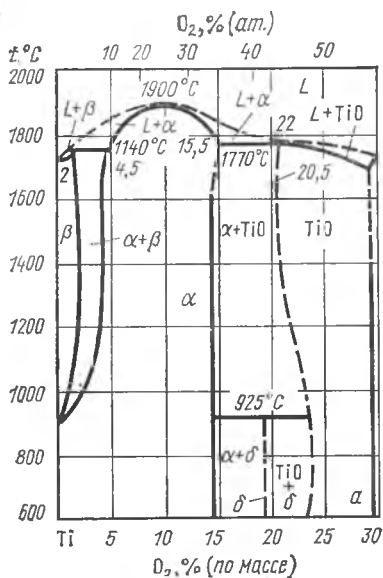


Рис. 307. Диаграмма равновесия Ti—O (а) и Ti—H (б)

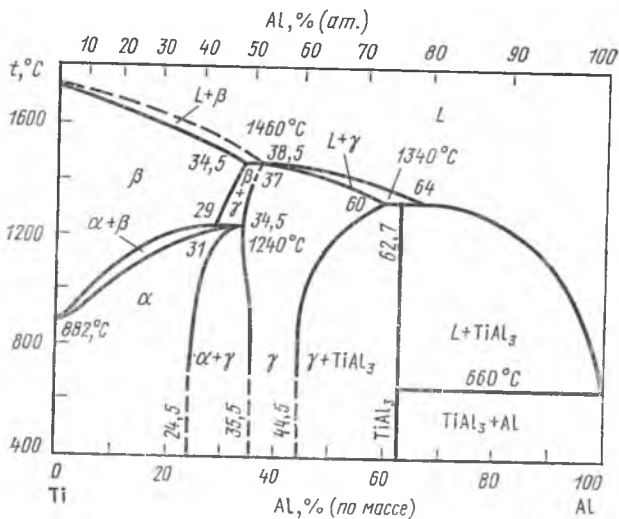
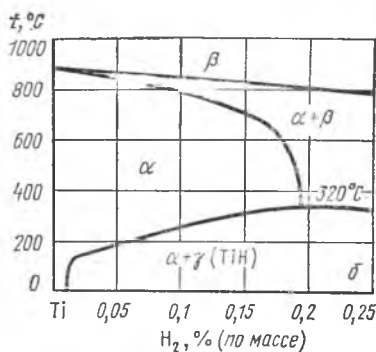


Рис. 308. Диаграмма равновесия Ti—Al

Применение старения позволяет получать различные сочетания прочности и пластичности.

Наряду с высокой прочностью наиболее выдающаяся особенность титана и его сплавов — их малая плотность. Плотность чистого титана составляет 4,5 Мг/м³, т. е. значительно меньше,

чем железа, хотя и превышает плотность алюминия и магния. Однако удельная прочность титановых сплавов в 1,5 раза выше, чем сплавов на основе алюминия или магния.

Благодаря высокой пластичности сплавы титана очень технологичны. Кроме того, они обладают высокой коррозионной стойкостью. Все эти качества способствуют их распространению в авиации, общем машиностроении, кораблестроении и т. д.

Вводимые в титан легирующие компоненты делятся на две группы. Одни из них понижают температуру аллотропического

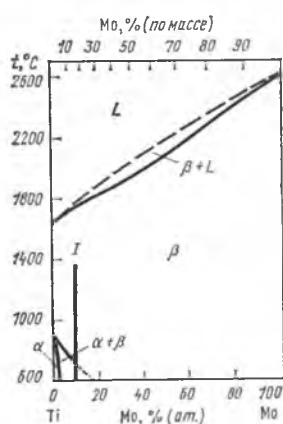


Рис. 309. Диаграмма равновесия Ti—Mo

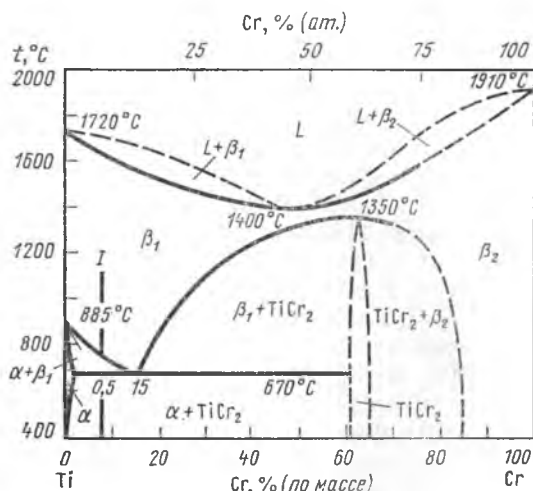


Рис. 310. Диаграмма равновесия Ti—Cr

превращения и тем самым расширяют на диаграмме равновесия область β -фазы иногда даже до комнатной температуры и ниже. Такие элементы называются β -стабилизаторами (Mo, Fe, Cr, Mn, V и др.). Другие элементы (Al, B, O, N, C) повышают температуру аллотропического превращения, расширяя область α -фазы. Они называются α -стабилизаторами. Из рис. 307—310 можно понять влияние элементов этих двух групп на вид α - и β -областей.

Неизбежно присутствующие в титане вредные (выше определенного содержания) элементы (O, N, C), растворяющиеся в нем путем внедрения, стабилизируют α -фазу. В отличие от них водород — стабилизатор β -фазы. На рис. 307 приведены соответствующие диаграммы равновесия.

В техническом титане (BT1-0, BT1-00) эти примеси находятся в растворе, упрочняя его и понижая его пластичность. При содержании 0,1% C, 0,150% O, 0,04% N и 0,015% H

$\sigma_b = 600$ МПа, $\delta = 20$ %. Особенно понижает пластичность (δ , ψ) водород, который при любом содержании является вредной примесью. Углерод, азот и кислород в небольших количествах можно рассматривать как легирующие элементы, упрочняющие технический титан. Из технического титана изготавливают листы, прутки, трубы путем прокатки слитков и отжига в качестве окончательной операции.

При промышленной обработке сплавов титана часто в результате фазовых превращений образуются метастабильные фазы. Если согласно диаграмме равновесия сплав при комнатной температуре должен быть двухфазным (например, сплав I на диаграммах рис. 309 и 310), то при быстром охлаждении (закалке) с температуры β -области образуется метастабильная α' -фаза. Она представляет собой пресыщенный твердый раствор легирующих компонентов в α -титане и имеет гексагональную решетку. Упрочнения, как в стали, при образовании мартенситной α' -фазы в титановых сплавах не происходит, так как объемный эффект превращения $\beta \rightarrow \alpha'$ и, следовательно, фазовый наклеп невелики (объемный эффект мартенситного превращения в титановых сплавах составляет около 0,1 %, тогда как в стали он равен около 1 %). При закалке образуется и фаза α'' (ромбическая решетка), которая также не приводит к упрочнению сплава. Фаза α'' образуется при повышенном содержании легирующих компонентов. При этом фаза α' , по-видимому, непрерывно переходит в фазу α'' . Совместного присутствия этих фаз ($\alpha' + \alpha''$) при закалке из β -состояния не было зафиксировано. При закалке в микроструктуре появляются типичные для мартенсита видманштеттовы ориентировки, а при закалке шлифа в нейтральной среде на полированной плоскости возникает характерный игольчатый рельеф (см. с. 219). При большом содержании легирующих при закалке идет превращение $\beta \rightarrow \omega$. Фаза ω (мартенсит особого рода) образуется при нулевом объемном эффекте. При закалке полированного шлифа в результате образования ω -фазы мартенситный рельеф на нем не появляется. С помощью светового микроскопа эту фазу обнаружить не удастся. Она очень твердая и хрупкая — при термообработке применяемых на практике сплавов избегают ее появления.

В соответствии с общими закономерностями мартенситных превращений решетка α' -фазы определенным образом ориентирована относительно решетки β -фазы, так что между ними наблюдается структурное и размерное соответствие. На рис. 311 показаны элементарные ячейки решеток β - и α' -фаз, в которых выделены плоскости и направления, по которым происходит сопряжение решеток. На рис. 311, в кружками обозначены атомы α' -фазы, а точками — β -фазы. Кристаллы α' -фазы ориентированы в пространстве таким образом, что плоскость базиса гексагональной решетки α' -фазы параллельна плоскости $\{100\}$

ОЦК решетки β -фазы, а диагональ базиса — направлению $\langle 111 \rangle$ β -фазы. Из рис. 311 видно, что расположение атомов в решетках фаз α' и β при таком способе сопряжения довольно близко.

При увеличении содержания β -стабилизатора в сплаве количество α' -фазы после закалки уменьшается, а количество оста-

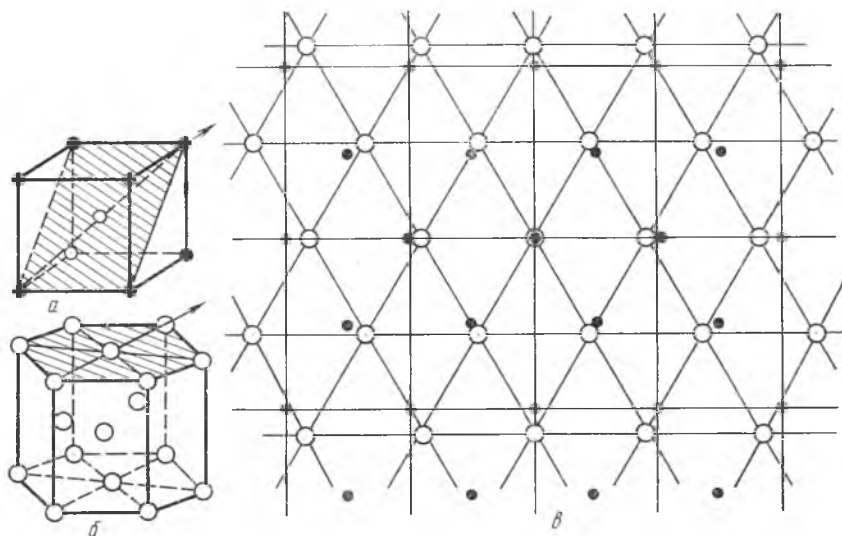


Рис. 311. Элементарные ячейки β -фазы (а) и α' -фазы (б) в титановом сплаве. Сопряжение решеток этих фаз при превращении $\beta \rightarrow \alpha'$ (в). Сопрягающиеся плоскости заштрихованы

точной высокотемпературной β -фазы, аналогично остаточному аустениту в стали, растет.

Исследованиями Ю. А. Багаряцкого и других ученых показано, что ω -фаза образуется из β -фазы путем незначительных (менее межатомных) смещений атомов. При этом ОЦК решетка β -фазы сопряжена с гексагональной решеткой ω -фазы. Эти особенности указывают на мартенситный характер превращения $\beta \rightarrow \omega$. Взаимная ориентировка решеток β - и ω -фаз показана на рис. 312. Ее можно записать следующим образом: плоскость $\{110\}$ гексагональной решетки ω -фазы параллельна плоскости $\{110\}$ решетки β -фазы, а направление $\langle 00.1 \rangle_{\omega} \parallel \langle 111 \rangle_{\beta}$. При размерном и структурном соответствии решеток фаз сопряжение происходит по плотноупакованным плоскостям. Особенностью кристаллографии мартенситного превращения $\beta \rightarrow \omega$ является то, что при перестройке решеток смещаются не все, а лишь некоторые атомы (см. рис. 312). При этом направления смещений этих атомов противоположны, благодаря чему сме-

щения при переходе от одной ячейки к другой не накапливаются, как это наблюдается, например, в процессе превращения $\beta \rightarrow \alpha'$ (см. рис. 311).

При отпуске закаленных титановых сплавов происходит распад метастабильных фаз α' , α'' и ω и нестабильной (переохлажденной) β -фазы. Мартенситная α' -фаза распадается при нагреве на фазы α и β или α и $TiMe_x$, где $TiMe_x$ — промежуточная фаза в системе $Ti-Me$, если в ней имеется эвтектоидное

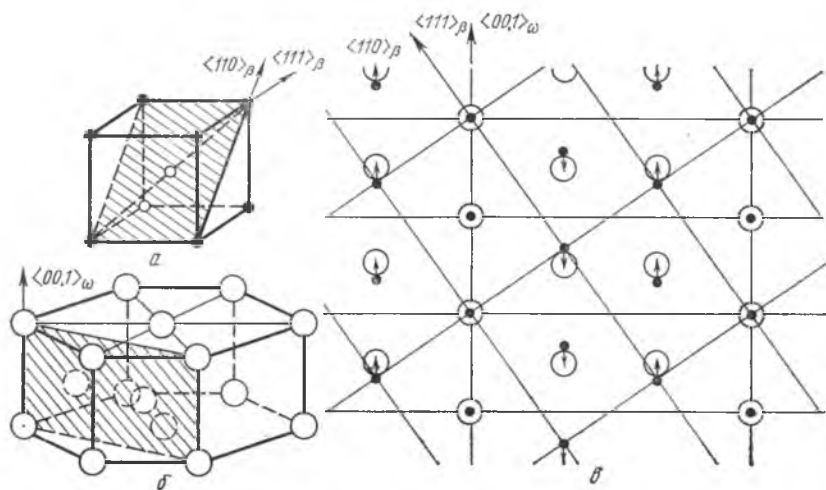


Рис. 312. Элементарные ячейки β фазы (а) и ω -фазы (б) в титановом сплаве. Их сопряжение при превращении $\beta \rightarrow \omega$ (в). Сопрягающиеся плоскости заштрихованы. На схеме б показаны лишь два из шести атомов, расположенных внутри гексагональной призмы

превращение (см., например, диаграмму равновесия $Ti-Cr$ на рис. 310). Распад переохлажденной β -фазы в изотермических условиях может быть описан такими же С-образными кривыми, как и распад переохлажденного аустенита. Из приведенных на рис. 313 кривых видно, например, что увеличение содержания хрома приводит к большей стабильности переохлажденной β -фазы. β -фаза в изотермических условиях распадается следующим образом: либо на фазы α и β и далее на фазу α и $TiCr_2$, либо на фазы β и ω и далее на β и α , а при более длительных выдержках на фазу α и $TiCr_2$.

Видно, что фаза ω появляется при низких температурах (значительное переохлаждение) и что эвтектоидный распад ($\alpha + TiCr_2$) начинается только при очень больших выдержках. Поэтому эвтектоидный распад при обычной термообработке не реализуется и в случае легирования β -стабилизаторами даже при наличии эвтектоидного превращения для практических целей

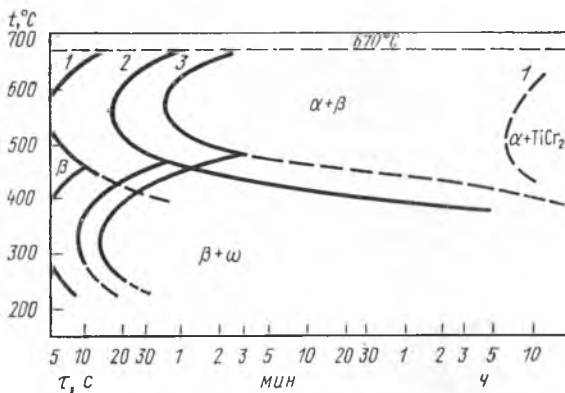


Рис. 313. С-образные кривые начала изотермического превращения β -фазы в сплавах титана с 5,5 (1), 8 (2) и 10 % Cr (3). Для сплава 3 штриховая линия (α +TiCr₂)—конец превращения β -фазы переохлаждена ниже эвтектидной температуры 670 °С

структурные превращения можно рассмотреть, пользуясь диаграммой аллотропического превращения твердого раствора типа изображенной на рис. 309.

Упрощенная классификация промышленных сплавов титана позволяет разделить их на три класса: α -, (α + β)- и β -сплавы. Существуют также сплавы α с небольшим количеством β -фазы (псевдо α) и сплавы β с небольшим количеством α -фазы (псевдо β). Полная классификация из этих пяти классов пред-

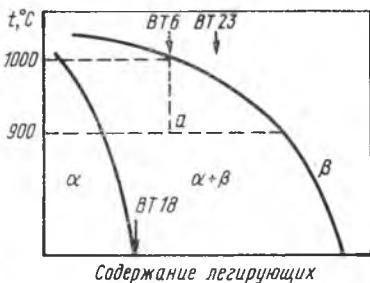


Рис. 314. Схема, поясняющая термообработку сплавов VT6, VT18 и VT23



Рис. 315. Структура сплава VT6 после термообработки: округлые включения α -фазы, образовавшиеся при 900 °С, и продукты ориентированного распада β -фазы на α + β при охлаждении. $\times 500$ (Б. А. Колачев)

ложена С. Г. Глазуновым. Типичный представитель α -сплавов — это сплав ВТ5, содержащий 5 % Al. Его отжигают (идет $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение, см. рис. 308) и получают $\sigma_{\beta} = 850$ МПа и $\delta = 10$ %. Для повышения временного сопротивления до 1000 МПа в сплав вводят 2,5 % олова (ВТ5-1), которое не изменяет характера фазового превращения. Структура ВТ5-1 — это обычная зеренная структура твердого раствора (одна фаза).

Наиболее распространенный высокотехнологичный сплав (более 50 % мирового производства) — это ВТ6. Этот сплав



Рис. 316. Продукты ориентированного распада $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ при охлаждении с 1000 °С сплава ВТ6. $\times 500$ (Б. А. Колачев)

упрочняют старением¹. Он содержит 6 % Al и 4,5 % V. Чтобы описать его термообработку, нужно воспользоваться схемой рис. 314. Сплав ВТ6 нагревают до 900 °С (область $\alpha + \beta$) и медленно охлаждают с печью. При нагреве (точка a на рис. 314) получают сравнительно крупные кристаллы α и β , а при охлаждении в β -фазе выделяется α -фаза (рис. 315). При этом $\sigma_{\beta} = 950$ МПа, $\delta > 10$ % и $\psi > 32$ %. Если сплав перегрет до однофазного β -состояния (~ 1000 °С) и затем медленно охлажден, то идет ориентированный распад $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ (рис. 316) и существенно уменьшается пластичность ($\delta \approx 7$ %, $\psi \approx 12$ %).

Сплав ВТ18 — сложно легированный, содержит 7,8 % Al, 11 % Zr, 0,7 % Mo, 1 % Nb, 0,3 % Si. Его применяют в отожженном состоянии. Из рис. 314 видно (см. стрелку), что после медленного охлаждения из области β сплав в основном состоит из α -фазы с небольшим количеством фазы β . В этом состоянии он имеет те же значения σ_{β} и δ , что и ВТ6, уступая ему несколько в отношении ударной вязкости и предела усталости. Однако благодаря высокому содержанию алюминия и циркония ВТ18 является наилучшим жаропрочным титановым сплавом. Его рабочая температура 550—600 °С. При 550 °С он не деформируется в течение 100 ч под напряжением 500 МПа.

К сплавам ($\alpha + \beta$)-области принадлежит сравнительно экономно легированный сплав ВТ23 (4,5 % Al, 4,5 % V, 2,0 % Mo, 0,6 % Fe и 1,0 % Cr), который в отожженном состоянии состоит примерно из равных количеств фаз α и β . После отжига он

¹ Условный термин. Речь идет об упрочнении при разделительной диффузии в области $\alpha + \beta$.

имеет очень высокие механические свойства ($\sigma_b = 1100$ МПа и $\delta \geq 10\%$), т. е. превосходит ряд титановых сплавов, подвергаемых старению.

5. Никель и его сплавы

Никель — это ферромагнитный металл, имеющий ГЦК решетку, не испытывающий аллотропических превращений. Температура плавления 1453°C . Его точка Кюри лежит при 358°C . Никель — прочный и пластичный металл, широко распространен как легирующий компонент в сплавах на основе Fe, Cu, Al, Ti и других металлов, а также как основа никелевых сплавов. Никель хорошо сопротивляется коррозии в атмосферных условиях. Его высокая температура плавления и высокий, почти как у железа, модуль нормальной упругости способствуют созданию жаропрочных сплавов на его основе или с высоким его содержанием. Имеются сплавы на основе никеля со специальными ферромагнитными свойствами, сплавы с очень малым температурным коэффициентом модуля упругости и коэффициентом расширения, что также является следствием ферромагнитных свойств этих сплавов.

Чистый никель применяют в электровакуумной технике, так как упругость его паров мала, и он не испаряется при высоком вакууме. Кроме того, его можно хорошо дегазировать, поэтому в вакуумной аппаратуре никелевые детали не ухудшают вакуума. Существенно и то, что никель обладает высокой термической эмиссией.

Чаще всего детали радиоламп и свечи изготовляют из никеля, легированного марганцем в количестве 2,3—3,3% (НМц2,5) или 4,6—5,4% (НМц5). Марганец повышает стойкость сплавов против эрозии и, что наиболее важно, облегчает дегазирование сплава. Поэтому из никеля, легированного марганцем, лента и проволока получают плотными.

Никель и его сплавы куят, прессуют и прокатывают при высокой температуре, поэтому содержание серы в них должно быть минимальным ввиду того, что она вызывает красноломкость. Сера образует соединение Ni_3S_2 , которое вместе с никелем образует легкоплавкую эвтектику ($\text{Ni} + \text{Ni}_3\text{S}_2$), плавящуюся уже при 644°C . Эвтектика появляется при весьма незначительных содержаниях серы, так как сульфид Ni_3S_2 практически нерастворим в твердом никеле. Поскольку незначительное количество серы (порядка $10^{-2}\%$) все же остается в никеле и его сплавах, то для устранения красноломкости в них вводят небольшое количество магния, который обладает большим сродством с серой, чем никель, и образует очень тугоплавкий сульфид.

Для работы в агрессивных средах, таких как водные растворы солей и щелочей, пар, органические соединения и др.,

применяют сплав *монель* (основа — никель, 28 % Cu, 2,5 % Fe и 1,5 % Mn). Он не только стоек против коррозии, но обладает высокой прочностью и пластичностью. Дендритная ликвация, протекающая в нем при затвердевании, почти полностью устраняется при отжиге после горячей и холодной обработки давлением. Монель с полиэдрической структурой применяют в химическом машиностроении. Монель с дендритной структурой используют в приборостроении как сплав, магнитная индукция которого почти линейно убывает с повышением температуры.

Такой сплав называют калмаллой.

Твердые растворы на основе никеля характеризуются высоким электрическим сопротивлением. Поэтому однофазные никелевые сплавы широко применяются в виде проволоки и ленты для элементов сопротивления в измерительных приборах, нагрузочных реостатах и печках.

Для измерительных реостатов и деталей приборов используют сплав системы Ni—Cu, содержащий ~40 % Ni (и 1,5 % Mn), который называется *константан*. Диаграмма фазового равновесия

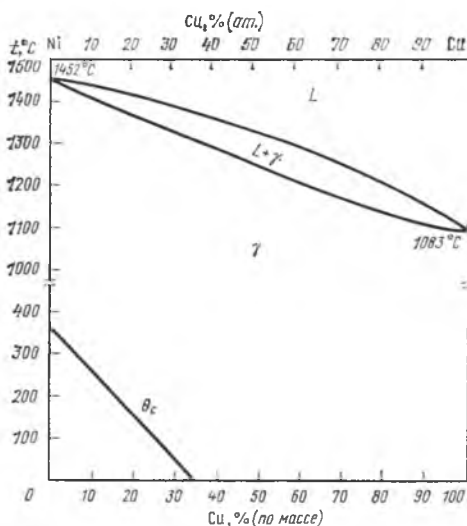


Рис. 317. Диаграмма равновесия Ni—Cu

системы Ni—Cu показана на рис. 317. Наряду с высоким удельным электрическим сопротивлением, в пять раз большим, чем у никеля или железа, константан обладает очень низким температурным коэффициентом этого свойства — в 1000 раз меньшим, чем у чистого никеля. Он может работать при температурах до 400 °C и его электросопротивление почти не изменяется. Благодаря этому рабочая характеристика электрической цепи прибора не зависит от температуры.

Сплав, содержащий 32 % Ni (1 % Mn, 67 % Cu), также однофазный, называемый *никелин*, из-за повышенной окисляемости может работать при температурах только до 200 °C. Его электросопротивление несколько ниже, а температурный коэффициент сопротивления значительно выше, чем у константана (но в 30 раз меньше, чем у никеля). Преимущество никелина в том, что термоэлектродвижущая сила (т. э. д. с.) в паре с медью у него в два раза меньше, чем у константана. Следовательно, при подключении его к медным контактам в приборе

возникнут меньшие паразитные термотоки, чем при подключении константана.

В тех случаях, когда желают возможно полнее избавиться от таких термотоков, применяют сплав *манганин* (4 % Ni, 12 % Mn, 84 % Cu), т. э. д. с. которого в паре с медью в 15 раз меньше, чем у никелина. Температурный коэффициент также меньше в 10 раз, чем у никелина, при одинаковых значениях удельного электросопротивления.

Наиболее распространенными сплавами сопротивления для высоких температур (до 1100 °С) являются так называемые *нихромы*. Их электрическое сопротивление в 10 раз больше, чем технического железа. По составу различают две основные разновидности сплавов: 80 % Ni, 20 % Cr и 60 % Ni, 15 % Cr, 25 % Fe. Первый из них работает без окисления при более высоких температурах. Защитой от окисления является плотноприлегающая к металлу пленка Cr₂O₃. Нихромы имеют, как и никель, ГЦК решетку.

Из рис. 282 видно, что эти сплавы однофазные.

Однако в них идет фазовое превращение, связанное с упорядочением. Точка Курнакова сплава стехиометрического состава Ni₂Cr [33,3 % (ат.) Cr] лежит выше 500 °С. В процессе длительного отжига при 450—480 °С происходит упорядочение решетки. Нагрев до температур выше 600 °С разрушает упорядоченное состояние и приводит к статистическому расположению атомов.

При упорядочении сплава стехиометрического состава, по данным Ю. А. Багаряцкого и Ю. Д. Тяпкина, образуется ромбическая решетка (р), очень близкая к исходной кубической решетке (к) неупорядоченного твердого раствора. На рис. 318 показано, каким образом происходит изменение решетки при упорядочении и каково расположение атомов Ni и Cr в упорядоченном твердом растворе. Из рисунка видно, что между неупорядоченной кубической и образованной из нее упорядоченной ромбической решеткой существует определенная взаимная ориентировка. Она описывается следующим образом: $[001]_p \parallel [001]_k$; $[100]_p \parallel [110]_k$; $[010]_p \parallel [110]_k$.

Как обычно, при упорядочении сплава Ni₂Cr его электросопротивление уменьшается. Модуль упругости при этом возрастает, что свидетельствует об усилении межатомных сил связи,

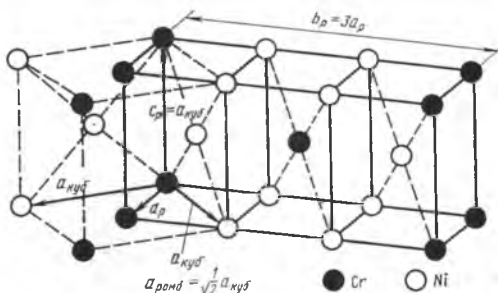


Рис. 318. Элементарная ромбическая ячейка Ni₂Cr с периодами a_p , c_p и b_p и ее связь с кубической ячейкой (слева), из которой она образовалась (Ю. А. Багаряцкий, Ю. Д. Тяпкин)

растет плотность, повышается твердость, изменяются и другие свойства. За изменением их можно проследить в изотермических условиях, если закаленный сплав со структурой неупорядоченного раствора отпускать при температуре ниже точки Курнакова и при этом измерять указанные свойства.

Если в сплаве Ni—Cr менее 33 % (ат.) Cr, то в процессе упорядочения его электросопротивление не падает, а растет. Все остальные свойства изменяются обычным образом. Существенно, что рост электросопротивления наблюдается и при образовании Г.П.-зон в сплавах алюминия. Аномалия электросопротивления была обнаружена впервые в нихrome 80 % Ni, 20 % Cr (Томас, 1951 г.). Соответствующее структурное состояние называют *K-состоянием*. Это состояние стабильно при низких температурах и сменяется состоянием неупорядоченного твердого раствора при нагреве до более высоких температур. *K-состояние* обнаруживается и в нихrome 60 % Ni, 15 % Cr, 25 % Fe и во многих сплавах из двух, трех и более компонентов. Среди этих компонентов в каждом сплаве должны быть переходные металлы. Состав таких сплавов может быть очень далеким от стехиометрического.

В большинстве случаев, в частности в сплавах системы Ni—Cr, аномальный эффект электросопротивления увеличивается при удалении состава сплава от стехиометрического. Например, в нихrome при 80 % Ni этот эффект больше, чем при 75 % Ni. В упорядочивающемся сплаве состава Ni₃Fe наблюдается падение электросопротивления при отпуске после закалки (упорядочения). Если в этот сплав ввести ≥ 2 % молибдена, хрома или ниобия, входящих в твердый раствор, то при отпуске электросопротивление будет расти (*K-состояние*), причем тем в большей степени, чем больше содержание молибдена и других легирующих, т. е. чем дальше состав от стехиометрического (М. П. Равдель, 1953 г.). Электронномикроскопически и нейтронографически было показано, что при образовании *K-состояния*, кроме упорядочения в малых областях («локальный» порядок), возникает микрохимическая неоднородность (кластеры). Места физической и химической неоднородности решетки являясь причиной дополнительного рассеяния электронов проводимости, которое вызывает повышение электросопротивления при образовании *K-состояния*.

Таким образом, *K-состояние* — это образование Г.П.-зон в ненасыщенных твердых растворах. Если в сплав Fe+36 % Ni ввести ниобий в пределах его растворимости в α -фазе (ОЦК решетке), то возникает *K-состояние* при старении закаленного (однофазного) твердого раствора. По мере повышения температуры старения электросопротивление растет (образование зон), а при дальнейшем ее повышении оно падает (растворение зон). Если ввести в этот сплав 5,5 % Nb, то он становится в отожженном состоянии двухфазным ($\alpha + (\text{Fe, Ni})_2\text{Nb}$). После

закалки с 1150 °С и старения идут два процесса (как в сплавах Al—Cu или Al—Ag—см. с. 286) — сначала образование зон Г. П., а затем выпадение фазы Лавеса (Fe, Ni)₂Nb. На рис. 319 показано, что электросопротивление ρ от 300 до 425 °С растет, а затем (до $T_{\text{стар}}=700$ °С) падает. Намагниченность насыщения $4\pi I_s$ падает при образовании Г. П.-зон и

растет при их растворении выше 400 °С. После того как Г. П.-зоны растворились (700 °С), наступает вторая стадия старения — выпадение фазы Лавеса (до 800 °С), затем ее растворение до температуры перехода сплава в однофазное состояние. Характер изменения этого сплава такой же, как и сплава Al—Ag (см. рис. 301). Из рис. 320, аналогичного рис. 300, видно, что на начальной стадии выделения фазы Лавеса (700 °С) в сплаве с 5,5 % Nb наступает возврат (растворение зон). Возвращаются к исходному закалочному состоянию значения ρ , $4\pi I_s$ и твердость по Виккерсу (HV).

Нихромы обладают не только высокой стойкостью против окисления при температурах до 1000—1100 °С; они сохраняют также достаточно большую прочность при нагреве их до высоких температур. Поэтому нихромы являются основой большинства современных жаропрочных сплавов. Простейший из них (ХН77ТЮ), кроме никеля и хрома (15—20 %), содержит также 0,7 % Al и 2,5 % Ti. Алюминий и титан вместе с никелем образуют упрочняющую фазу Ni₃(Ti, Al), так называемую γ' -фазу, которая имеет гранцентрированную кубическую пространственную решетку, как и основной твердый раствор Ni—Cr. Растворимость упрочняющей фазы в этом растворе растет с температурой, благодаря чему сплав является дисперсионно твердеющим и

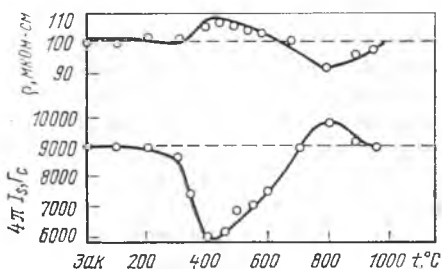


Рис. 319. Изменение ρ и $4\pi I_s$ сплава Fe+36% Ni+5,5% Nb при старении (выдержка при каждой температуре 7 ч) после закалки с 1150 °С

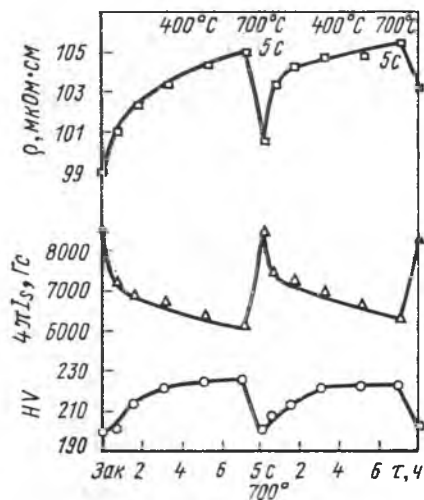


Рис. 320. Старение сплава Fe+36% Ni+5,5% Nb при 400 °С после закалки с 1150 °С и последующий нагрев до 700 °С, 5 с (возврат), повторные два раза (Ван Жунь, Б. Г. Лившиц)

в производственных условиях подвергается старению. Например, сплав ХН77ТЮ закаливают с 1080 °С на воздухе и подвергают старению при 700 °С. В результате он выдерживает напряжение 360 МПа при 700 °С в течение 100 ч и более. Разупрочнение сплавов типа ХН77ТЮ при 700—800 °С идет очень медленно, так как основа сплава — γ -твердый раствор хрома в никеле — имеет высокую температуру рекристаллизации, которая повышается в присутствии γ' -фазы. Последняя, имеющая такую же решетку, как и γ -твердый раствор, когерентно с ним связана и очень медленно коалесцирует, что также задерживает разупрочнение сплава. На основе Ni—Cr имеется много жаропрочных сплавов, работающих при высоких температурах — до 1000 °С. Их легируют, кроме титана и алюминия, вольфрамом, молибденом и другими элементами. Молибден, в частности, растворяется преимущественно в γ -фазе, упрочняя ее.

В состоянии упрочнения после обычно применяемой термической обработки выделения γ' -фазы так мелки, что разглядеть их можно только с помощью электронного микроскопа.

Сильно легированные никелево-хромовые сплавы, которые могут работать при очень высоких температурах — до 1000—1100 °С, не поддаются деформированию; их применяют в виде отливок. Эти сплавы содержат до 0,2 % С. Упрочняющими фазами при их старении являются соединения легирующих металлов и их карбиды.

Среди железоникелевых сплавов с содержанием никеля 33—60 % следует отметить сплавы типа *инвар* и *элинвар*. Первые из них обладают малым коэффициентом термического расширения — в 10 раз меньше, чем у железа или никеля, а вторые — слабой температурной зависимостью модулей упругости. Инварные свойства обусловлены ферромагнитным взаимодействием.

6. Цинк и его сплавы

Содержание цинка в земной коре составляет 0,02 %. При таком содержании его относят к группе металлов, сравнительно недефицитных.

Цинк имеет гексагональную решетку. Он пластичен в нагретом состоянии, особенно при 100—150 °С. Его пластичность, как и магния, при комнатной температуре невелика (ГП решетка с $c/a > 1,633$). При холодной деформации одновременно с прочностью увеличивается и пластичность цинка. Отожженный монокристалл цинка имеет три системы скольжения, что описано на с. 55. Аллотропических превращений цинк не испытывает.

Временное сопротивление чистого цинка $\sigma_b = 150$ МПа при $\delta = 20$ % и $\psi = 70$ %. В микроструктуре деформированного цинка наблюдается большое количество двойников. В структуре отожженного цинка их нет.

Очень чистый цинк хорошо сопротивляется коррозии в атмосферных условиях и морской воде. Однако незначительных количеств примесей достаточно, чтобы заметно понизить его устойчивость против коррозии. Особенно вреден свинец, электрохимический потенциал которого намного отличается от потенциала цинка. Из-за контактных явлений на границе кри-

сталлов свинца и цинка, мало растворимых один в другом, усиливается коррозия и растворимость в разбавленных кислотах.

Вредной примесью является также олово, которое с цинком образует легкоплавкую эвтектику (91 % Sn+9 % Zn, плавится при 198 °С). В твердом состоянии олово практически не растворяется в цинке (<0,1 % Sn). Поэтому даже при малых количествах олова цинк становится ломким при повышенных температурах, так как по границам его зерен откладывается легкоплавкая эвтектика. Если в цинке кроме олова содержится незначительное количество свинца, то образуется тройная, еще более легкоплавкая эвтектика (плавится при 150 °С). Свинец растворяется в твердом цинке еще меньше (<0,0002 %). Действие указанных примесей приводит к возникновению трещин при обработке давлением и при охлаждении затвердевших отливок. При температурах выше 150 °С достаточно небольших напряжений, чтобы вызвать межзеренное разрушение.

Изложенное относится также к сплавам на основе цинка. Содержание олова и свинца в цинке и его сплавах ограничивается тысячными или сотыми долями процента. Содержание железа также должно быть незначительным (<0,1 %), так как его соединение с цинком (δ -фаза) придает сплаву значительную хрупкость. Содержание железа в твердом растворе составляет <0,001 % и δ -фаза всегда имеется в том или ином количестве, если в состав сплава входит железо.

Для изготовления мелких, ответственных изделий, получаемых в производстве методом литья под давлением, применяют *литейные* цинковые сплавы, легированные алюминием (до 4,5 %) и медью (до 5,0 %) порознь или совместно. Отливки, полученные под давлением, не подвергают дальнейшей механической обработке; они имеют точно заданные размеры, гладкую блестящую поверхность, но очень пористы. Поры, однако, не выходят на поверхность.

На рис. 321 показана микроструктура цинкового сплава, содержащего 4 % Al. Характер этой структуры можно понять, обратившись к диаграмме фазового равновесия Al—Zn (рис. 322). В виде светлых дендритов выделилась первичная β -фаза (почти чистый цинк). Темный фон на микрофотографии соответствует переохлажденной α_2 -фазе монотектоидного состава (78 % Zn, 22 % Al). Не исключено, что в некоторой степени уже прошел монотектоидный распад и темное поле шлифа состоит из фаз α_1 и β . Определить, произошел такой распад или нет, можно только при очень большом увеличении или по твердости и другим свойствам сплава. Ввиду того, что эвтектика содержит 95 % Zn и 5 % Al, а предельная концентрация алюминия в твердом растворе при эвтектической температуре составляет 1 %, рассматриваемый сплав с 4 % Al должен был бы содержать 75 % эвтектики и 25 % избыточной β -фазы. Однако в данном случае эвтектической колонии как самостоятельной структурной составляющей нет и в сплаве при затвердевании образовались β - и α_2 -фазы. При охлаждении в соответствии с диаграммой равновесия из α_2 -фазы выделяется β -фаза, но если сплав охлаждается быстро, то выделение идет не до конца. В дальнейшем даже



Рис. 321. Микроструктура литого сплава 96 % Zn, 4 % Al: дендриты β -фазы (светлые), частично распавшаяся α_2 -фаза (темный фон). $\times 100$ (М. В. Мальцев, Т. А. Барсукова, Ф. А. Борин)

при комнатной температуре оно продолжается и сплав упрочняется, т. е. происходит старение. При старении возникает нежелательное явление — сплав изменяет свои размеры и коробится. Для устранения этого дефекта в состав вводят до 0,1% Mg, который стабилизирует α_1 -фазу в пересыщенном состоянии.

Сплавы, содержащие медь, не упрочняются при старении, хотя по диаграмме равновесия Zn—Cu (см. рис. 288) из пересыщенного твердого раствора на основе цинка выделяется ϵ -фаза. Отсутствие упрочнения, по-видимому, обусловлено структурным и размерным соответствием цинка и ϵ -фазы, имеющих гексагональную решетку, и их почти одинаковыми удельными объемами, вследствие чего при образовании ϵ -фазы не возникают искажения решетки. Для упрочнения при старении в сплав вводят алюминий.

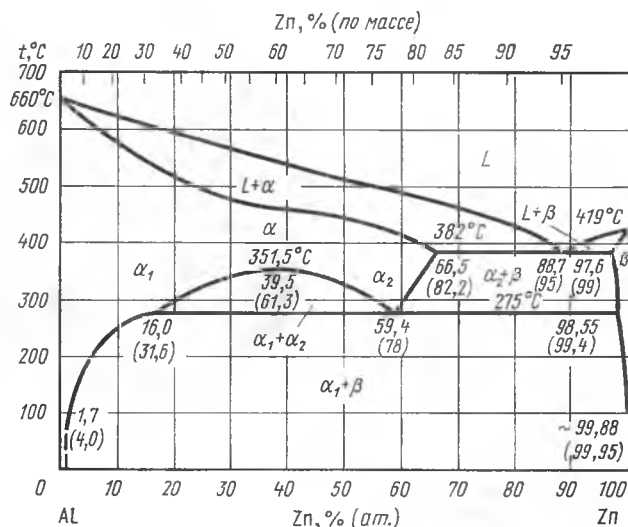


Рис. 322. Диаграмма равновесия Al—Zn (в скобках даны проценты по массе)

Наиболее часто для литья под давлением применяют цинковый сплав с 4% Al, 3% Cu и 0,1% Mg, характеризующийся сравнительно высокими литейными и механическими свойствами ($\sigma_b = 360$ МПа, $\delta = 2,5\%$). Благодаря магнию он стабилен и отливки из него мало изменяют свои размеры в эксплуатации. Для защиты от коррозии их никелируют или создают на поверхности какое-либо иное покрытие.

Деформируемые цинковые сплавы также легируют — алюминием (до 15%), медью (до 5%) и магнием 0,03—0,05%. Их прокатывают в листы, обрабатывают глубокой вытяжкой и прессуют в горячем состоянии. В некоторых случаях они заменяют латунь. Высоколегированные сплавы обладают значительной прочностью при удовлетворительной пластичности. Например, при 15% Al и 0,05% Mg $\sigma_b = 460$ МПа при $\delta = 6\%$ и $KC = 0,2$ МДж/м².

Применяют также припои на основе цинка. Они служат для пайки алюминия, магния и их сплавов. Припой состоит из цинка и кадмия. В наиболее распространенном для пайки магниевых сплавов припое содержится 40% Cd, он плавится при 266°C (эвтектическая температура). Система Zn—Cd образует эвтектику и ей соответствует диаграмма типа изображенной на рис. 109. Растворимость в твердом состоянии невелика. При 266°C

в цинке растворяется 2,15 % Cd (β -фаза), а в кадмии — 2,95 % Zn (α -фаза). Эвтектический сплав содержит 17,4 % Zn. Этот припой состоит из избыточной β -фазы и эвтектики ($\alpha + \beta$). Его временное сопротивление $\sigma_{\text{в}} = 100$ МПа при $\delta = 5$ %.

Благодаря хорошим литейным свойствам и сопротивляемости истиранию цинковые сплавы, легированные алюминием, медью и магнием, широко применяются как типографские для отливки шрифтов ручного и машинного набора. Некоторые из них, используемые для лито типов и моно типов, содержат 2 % Mg при 4—5 % Al и 4 % Cu.

7. Олово, свинец и их сплавы

Олово и свинец — легкоплавкие, пластичные металлы с повышенной стойкостью против коррозии в атмосферных условиях и в некоторых растворах кислот.

Как было описано на с. 89, олово испытывает аллотропическое превращение. Разновидность α -Sn (полупроводник) хрупка и рассыпается в виде порошка. Практическое применение имеет β -Sn как чистый металл или основа оловянных сплавов. Свинец аллотропических превращений не испытывает.

Олово и свинец после наклепа рекристаллизуются при температуре ниже комнатной. Деформация этих металлов при комнатной температуре является, таким образом, горячей обработкой давлением и не упрочняет их.

Чистое олово широко применяют для лужения жести, чистый свинец — для футеровки аппаратуры серноокислотного производства (до концентраций 90 % H_2SO_4) и контейнеров соляной кислоты (до концентраций 10 % HCl). Небольшие количества примесей значительно ухудшают их кислотоупорность.

Для защиты подземных кабелей от почвенной коррозии, которая усиливается блуждающими токами, особенно в районах движения электротранспорта, применяют свинцовые кабельные оболочки. Их изготавливают из низколегированного свинца, содержащего 98 % Pb и более. В качестве легирующих элементов вводят 2 % Sn, или 0,5 % Sb, или 0,5 % Sb + 0,25 % Cd и др. Эти небольшие количества примесей заметно повышают температуру рекристаллизации свинца и позволяют путем наклепа при комнатной температуре повысить его прочность с 12 до 20 МПа и более. Такое упрочнение заметно ощущается при прокладке кабеля, так как мягкая свинцовая оболочка вытягивается и истирается.

На основе свинца и олова создан ряд легкоплавких сплавов, имеющих большое практическое значение. Среди них следует упомянуть сплавы для пайки (припой), для типографских шрифтов, анатомических слепков, плавких предохранителей и других назначений. Эти сплавы в большинстве своем содержат три или четыре компонента: свинец, олово, висмут и кадмий. Парно эти компоненты образуют шесть систем с легкоплавкой эвтектикой без промежуточных фаз и химических соединений при сравнительно незначительной растворимости в твер-

дых металлах-компонентах. Соответствующие диаграммы равновесия аналогичны изображенной на рис. 113. Четыре тройные системы на основе этих компонентов образуют еще более легкоплавкие тройные эвтектики (90—100 °С) и равновесие в них описывается диаграммами типа изображенной на рис. 166. На рис. 169 приведена диаграмма фазового равновесия Pb—Sn—Bi, в которой растворимость в твердом состоянии столь мала, что ее можно не учитывать. В четверной системе из этих компонентов и кадмия имеется четверная эвтектика, плавящаяся при 70 °С. На практике применяется сплав Вуда (50 % Bi, 25 % Pb, 12,5 % Sn и 12,5 % Cd), по составу близкий к эвтектическому. Для получения еще более легкоплавких сплавов в их состав нужно вводить ртуть и индий. Например, для анатомических слепков применяют четверной сплав с содержанием 53,5 % Bi, 19 % Sn, 17 % Pb и 10,5 % Hg, затвердевающий при температуре ниже 60 °С. Сплав, содержащий 36 % Bi, 28 % Pb, 6 % Cd и 30 % Hg, плавится при 48 °С.

Мягкие припои ($\sigma_{\text{в}}=60$ МПа) — это в основном сплавы системы Sn—Pb, содержащие 3—90 % Sn и небольшое количество (до 2 %) Sb. При 3—4 % Sn может быть до 6 % Sb. Температура их плавления зависит от содержания Sn и Pb и может быть приблизительно определена по двойной диаграмме равновесия Sn—Pb. Припой, содержащий 61—62 % Sn (ПОС61), близок по составу к эвтектике; он наиболее легкоплавкий (190 °С) среди припоев данной системы. Припой, в котором 17—18 % Sn (ПОС18), плавится при 270 °С. В нем нет эвтектики и его затвердевание заканчивается образованием α -раствора на основе свинца. Доэвтектический припой, содержащий 39—40 % Sn (ПОС40), плавится при 240 °С, а заэвтектический с 80—90 % Sn (ПОС90) — при 210 °С.

Наиболее распространенные *типографские* сплавы — это сплавы системы Pb—Sb, легированные оловом и в некоторых случаях медью. В наиболее качественных сплавах содержится 4—7 % Sn.

Подшипниковые сплавы, созданные на основе олова или свинца, заливают в стальную или чугунную обойму подшипника (литейные сплавы). Ликвационная неоднородность существенно ухудшает их эксплуатационные свойства. Вращающийся вал и вкладыш (залитый сплав) истирают друг друга при любой, даже очень хорошей, смазке. В производственных условиях стремятся к тому, чтобы истирался главным образом вкладыш, заменить который сравнительно просто. Вал должен быть значительно тверже и изнашиваться гораздо меньше, чем вкладыш. Материал трущейся пары (в данном случае вал — вкладыш) подбирают таким, чтобы получить минимальный коэффициент трения при хорошей теплопроводности вкладыша. Среди чистых металлов в паре со сталью этим условиям удовлетворяет только серебро, которое из-за дороговизны приме-

няют лишь для особо ответственных авиационных подшипников малого размера.

Большую роль в работе вкладыша играет его прирабатываемость к валу. Под прирабатываемостью деталей машин понимают их способность взаимно пришлифовываться путем некоторого истирания, в результате чего на трущейся поверхности трение уменьшается. В паре вал — вкладыш прирабатывается в основном вкладыш. Однако при прочих равных условиях нужно все же стремиться к минимальному износу вкладыша. Как указывает А. А. Бочвар, создается двойственное положение — материал вкладыша должен быть и твердым и мягким одновременно.

В оловянных и свинцовых сплавах такое сочетание противоположных свойств осуществляется, если они двухфазны или даже многофазны. Одна из составляющих должна быть твердой, а другая мягкой и пластичной. Твердой составляющей должно быть меньше и ее кристаллы в виде включений должны быть равномерно распределены в мягкой составляющей (основе). В процессе прирабатываемости сначала истирается мягкая основа и включения твердой составляющей оказываются выступающими (в рельефе), далее трение в основном переносится на них. Их обтекает смазка, находящаяся в зазоре между валом и вкладышем, и задерживается ими. Давление, возникающее в отдельных точках, амортизируется благодаря тому, что твердые включения сплава вдавливаются в мягкую основу.

Сплавы на основе олова, так называемые *бabbиты*, применяются в качестве подшипников подвижного состава железнодорожного транспорта. Они легированы сурьмой (до 12 %) и медью (до 6,5 %). Структура их в основном определяется диаграммой равновесия Sn—Sb (рис. 323). На рис. 324 приведена микроструктура сплава Б83. Он состоит из мягкой α -фазы (темная на рис. 324) и твердых кристаллов β -фазы (светлые квадраты на рис. 324). Фаза β при затвердевании, как видно из рис. 323, выпадает в двойном сплаве Sn—Sb в первую очередь. В β -фазе сурьмы значительно больше, чем в жидкой фазе, из которой она выпадает. Олово отличается гораздо большей плотностью, чем сурьма, и поэтому β -фаза всплывает — образуется ликвация по плотности. Чтобы предотвратить ее, вводят медь. Медь вместе с оловом образует ϵ -фазу ($\sim \text{Cu}_3\text{Sn}$), причем она тугоплавка и выпадает при затвердевании раньше β -фазы. По плотности она близка к жидкой фазе и поэтому при выпадении распределяется равномерно по всему ее объему. После нее из жидкости выпадают кристаллики β -фазы, но их всплыванию в тройном сплаве Sn—Sb—Cu препятствуют мелкие кристаллики ϵ -фазы, которые на рис. 324 имеют вид звездочек и ланцетиков. Кристаллы β -фазы застревают на них и могут расти. Подшипниковые сплавы на основе олова — это лучшие сплавы, но они дороги и содержащееся в них олово дефицитно.

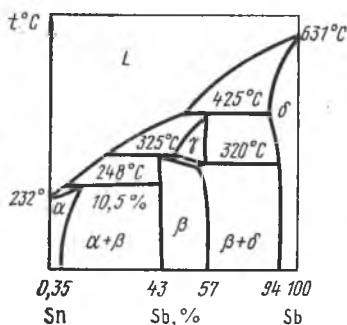


Рис. 323. Диаграмма равновесия Sn—Sb

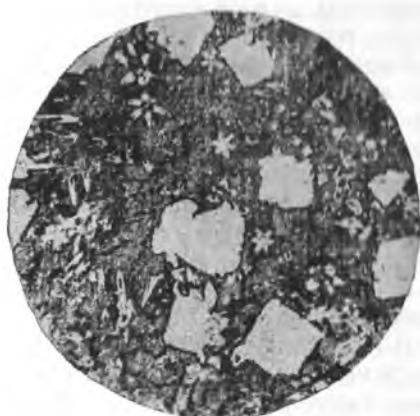


Рис. 324. Микроструктура литого сплава Б83 (Sn—11% Sb—6% Cu): α -фаза (основа), β -фаза (крупные кристаллы) и γ -фаза (в виде звездочек и ланцетиков). $\times 100$

Сплавы на основе свинца являются их заменителями. Тройные сплавы легируют сурьмой (16—18 %) и медью (до 3 %). В тройных сплавах, содержащих 3 % Cu, сурьма выделяется в виде правильно ограненных первичных кристаллов и является твердой составляющей подшипникового сплава. Мягкой основой служит эвтектика Pb—Sb. Хотя она содержит 87 % Pb, все же она тверже и хрупче, чем α -фаза в баббитах на основе олова. Ликвация по уд. весу в сплавах Pb—Sb еще больше, чем в сплавах Sn—Sb, так как свинец имеет большую плотность, чем олово, а сурьма (твердая фаза) легче β -фазы в сплавах Sn—Sb. Введением меди в свинцовые сплавы преследуют ту же цель, что и введением ее в сплав Б83. Она образует соединение Cu_2Sb , которое равномерно взвешено в жидкой фазе, обогащенной свинцом, и препятствует всплыванию кристаллов сурьмы.

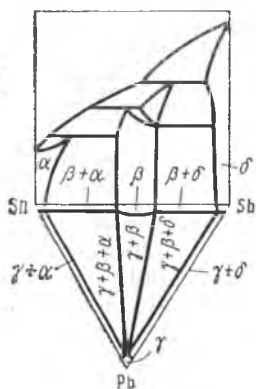


Рис. 325. Фазовое равновесие при низких температурах в тройной системе Pb—Sn—Sb

Для повышения пластичности и обрабатываемости в подшипниковые сплавы на основе свинца, кроме сурьмы, вводят олово (до 16 %). А. М. Бочвар на основе анализа диаграммы равновесия Pb—Sb—Sn (рис. 325) предложил состав сплава, содержащего 16 % Sn и 16 % Sb. Из этой диаграммы видно, что частичное введение в сплав Pb+16 % Sb олова вместо свинца приводит к тому, что образуется β -фаза, состоящая при-

близительно из 57 % Sb и 43 % Sn, и вместо избыточной сурьмы выпадают кристаллы δ -фазы — твердого раствора олова и свинца в сурьме. В этом растворе всего только ~5 % Sn и <1 % Pb, однако его кристаллы значительно пластичнее, чем кристаллы избыточной сурьмы в безоловянистых сплавах Pb—Sb. Фазы β и δ представляют собой твердую, а двойная эвтектика $\delta + \gamma$ — мягкую составляющую подшипникового сплава. Рассматриваемый тройной сплав 68/16/16 (Б16) не слишком легкоплавков — температура начала его плавления составляет 245 °С. В него также вводят 1,5—2 % Cu для предотвращения ликвации по плотности. Содержание в нем примесей (Fe, Al, Zn, Bi) ограничивают величиной около 0,1 % каждого элемента.



Рис. 326. Микроструктура литого сплава Б16: эвтектика (основа), крупные кристаллы фазы β и мелкие включения Cu_2Sb . $\times 200$

На рис. 326 показана микроструктура сплава Б16 указанного состава. Темный фон — мягкая эвтектическая составляющая, белые крупные включения — смесь кристаллов β и δ . Кроме того, видны мелкие игольчатые образования Cu_2Sb . В сплавы типа Б16 для улучшения их антифрикционных свойств вводят Ni, Cd, As (до 1 %), Te (до 0,1 %). Теллур вводят для упрочнения γ -фазы, кадмий и мышьяк — для получения твердого соединения.

8. Тугоплавкие и благородные металлы и сплавы на их основе

В связи с развитием ракетной и ядерной техники, появлением методов прямого преобразования тепловой энергии в электрическую, широким распространением электровакuumной техники большое значение приобрели тугоплавкие металлы: хром, ванадий, цирконий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, рений и сплавы на их основе.

Хром (температура плавления 1875 °С) представляет интерес в связи с хорошим сопротивлением окислению и широкой распространенностью его в природе. Однако возможности его применения ограничиваются высокой хрупкостью. В основном его применяют для легирования стали и других сплавов.

Ванадий (температура плавления 1919 °С) стоек против окисления до 600 °С, имеет относительно небольшую плотность. Сплавы ванадия перспективны в авиационной, ракетной и атомной технике, а также в химической промышленности благодаря их высокой коррозионной стойкости.

Ниобий (температура плавления 2468 °С) характеризуется удачным сочетанием тугоплавкости, высокой прочности, пластичности и малого коэф-

фициента захвата тепловых нейтронов. Легирование ниобия другими металлами лишь незначительно повышает его хрупкость, что выделяет ниобий среди других тугоплавких металлов. Недостатком ниобия и его сплавов является их высокая окисляемость на воздухе при повышенных температурах.

В области разработки конструкционных ниобиевых сплавов перспективной является система Nb—W—Mo—Zr. Сплавы этой системы частично упрочняются вследствие выделения дисперсных частиц ZrO_2 и ZrC. При 1200 °С временное сопротивление и удлинение сплава ниобия с 15 % W, 5 % Mo и 1 % Zr равны соответственно 240 МПа и 35 %. Выпускаемый в СССР сплав РН-6 (5,3 % W, 5,3 % Mo, 1 % Zr) имеет после деформации и отжига $\sigma_B = 890$ МПа. Его применяют для изготовления листов.

Защита ниобиевых сплавов от окисления (например, покрытием $MoSi_2$) позволяет использовать их при высоких температурах в реактивных турбинах и космической технике. Благодаря высокой пластичности и жаропрочности, хорошей свариваемости, высокой температуре плавления ниобий является перспективной основой для создания жаропрочных сплавов. Хорошая коррозионная стойкость и малый коэффициент захвата тепловых нейтронов делают ниобий перспективным конструкционным материалом для ядерных реакторов.

Ниобий является основой для создания сверхпроводящих материалов: критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние сплавов Nb—Zr около 11 К, а Nb₃Sn—20 К.

Цирконий (температура плавления 1852 °С) не может быть использован для высокопрочных сплавов, так как при 865 °С он испытывает аллотропическое превращение, которое приводит к разупрочнению. На основе циркония разработаны высокопрочные теплоустойчивые до 500—700 °С конструкционные сплавы, способные работать в химических активных средах и при низких температурах. Из-за малого коэффициента захвата тепловых нейтронов и высокой коррозионной стойкости цирконий и его сплавы находят применение для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов, труб охлаждения и других деталей в ядерных реакторах.

Наиболее характерными сплавами на основе циркония являются циркалой-2 (1,5 % Sn) и разработанные в СССР сплавы Н1 (Zr—1 % Nb) и Н2,5 (Zr—2,5 % Nb). В них содержатся примеси Fe, Ni, Al, Si, Ti, C, O, N в количествах порядка 10^{-2} — 10^{-3} %. Эти сплавы имеют однофазную структуру твердых растворов. При 400 °С временное сопротивление и удлинение сплавов циркалой-2 и Н2,5 равны соответственно 70 и 180 МПа и 36 и 38 %.

Молибден (температура плавления 2610 °С) имеет высокие значения модуля упругости, электропроводности, теплопроводности и малый коэффициент расширения. Технический молибден из-за высокого содержания примесей внедрения хрупок при комнатной температуре. Он плохо сваривается и сильно окисляется при повышенных температурах. Наибольшее распространение в СССР приобрел жаропрочный сплав ЦМ2А, содержащий по массе 0,15 % Ti, 0,12 % Zr, $\leq 0,004$ % С. При 1200 °С он имеет $\sigma_B = 220$ МПа и $\delta = 18$ %.

Наиболее перспективными для изготовления обшивки и деталей каркаса ракет и сверхзвуковых самолетов являются молибден и ниобий и их сплавы.

Тантал (температура плавления 3000 °С) обладает высокой пластичностью до очень низкой температуры. Для сплавов тантала характерны высокая прочность и высокая температура рекристаллизации (для сплава Та—20 % W, например, она составляет 1600 °С). Сплавы тантала с вольфрамом, изготавливаемые промышленностью, имеют структуру твердых растворов. Чистый тантал применяют в электронной технике (для пружин, конденсаторов, сопротивлений и т. д.).

Вольфрам (температура плавления 3380 °С) обладает исключительной тугоплавкостью и высокой прочностью. Однако малая пластичность и силь-

ная окисляемость при высоких температурах затрудняют разработку и применение сплавов вольфрама.

В радиоэлектронике и светотехнике широко применяют легированный вольфрам, а также вольфрам с добавками TaC и ThO₂, и сплавы системы W—Mo, изготавливаемые методами порошковой металлургии. Твердость карбида вольфрама WC выше, чем мартенсита закаленной стали. Из него изготовляют *твердые сплавы* для режущего инструмента, шаровых мельниц и других изделий. Твердый сплав «победит» состоит из карбида WC и кобальтовой связки. Карбид WC вкраплен в кобальтовую связку. Имеются твердые сплавы, в которых одновременно с WC присутствует карбид TiC. Твердые сплавы с карбидом вольфрама маркируют ВК6, ВК8, ВК10, где число указывает на содержание кобальта (% по массе). Обозначения Т5К10 (5 % TiC), Т14К8 (14 % TiC), Т30К6 (30 % TiC) и др относятся к сплавам на основе WC и TiC. Первые два содержат два карбида: (W, Ti)C и (Ti, W)C, последний содержит один карбид (Ti, W)C с преобладающим содержанием титана. Твердые сплавы, как и вольфрам, готовят методом порошковой металлургии. Преимуществом их перед закаленной сталью, используемой для производства режущих инструментов, является то, что они тверже и не отпускаются при нагреве во время работы, как закаленная сталь. Твердость карбидов—это их естественная минералогическая твердость. При нагреве она уменьшается, при охлаждении восстанавливается.

В промышленности все более широко применяют *благородные металлы* Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Hg. Основным практически важным свойством является их высокая химическая стойкость. В таких из них, как Pt, Os, Ir, Pd, она сочетается с высокой температурой плавления. Осмий плавится при 3045 °С, иридий—при 2445 °С, рутений—при 2250 °С. Кроме этого, благородные металлы обладают интересными физическими свойствами, что позволяет использовать их для изготовления прецизионных сплавов.

Так, сплавы Pd—W обладают высоким и относительно стабильным электросопротивлением ($\rho=1,1$ мкОм·м, $\alpha\rho=5\cdot 10^{-5}$ К⁻¹). Сплавы Pt—Rh и Ir—Rh используют для высокотемпературных термопар, так как они обладают хорошей коррозионной стойкостью и высокой стабильностью термоэлектрических свойств.

Губчатую платину используют в качестве катализатора химических реакций. Из платиновой жести делают химические тигли для прокаливания и особо кислотоупорную аппаратуру. Платину и золото применяют как антикоррозионные покрытия деталей измерительных приборов высокого класса точности и чувствительности.

Рекомендательный библиографический список

- Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов.—М.: Металлургия, 1981. 414 с.
Лившиц Б. Г., Крапошин В. С., Линецкий Я. Л. Физические свойства металлов и сплавов.—М.: Металлургия, 1980. 316 с.

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ РЕШЕТКИ И ИХ ДЕФЕКТЫ

На рис. П1 изображены схемы элементарных ячеек, из которых могут быть построены решетки. На рис. П2 приведены обозначения в индексах Миллера некоторых плоскостей и направлений в кубической решетке. Как видно из этих рисунков, наиболее плотноупакованными в ГЦК решетке являются плоскости $\{111\}$ и направления $\langle 110 \rangle$, а в ОЦК решетке — соответственно $\{110\}$ и $\langle 111 \rangle$. В ГП решетке наиболее плотноупакованной плоскостью является основание (базис) гексагональной призмы (см. рис. П1).

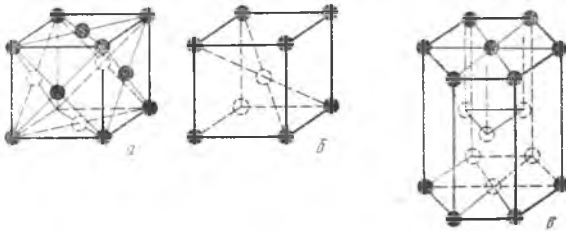


Рис. П1. Схема расположения атомов в кубической гранецентрированной (а), кубической объемноцентрированной (б) и гексагональной плотноупакованной (в) решетках

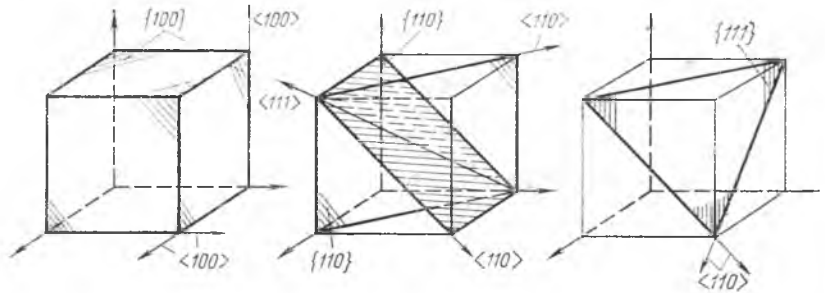


Рис. П2. Основные кристаллографические плоскости (индексы в фигурных скобках) и направления (индексы в ломаных скобках) в кубической решетке

Металлоиды и полупроводники, например I, C, Si, Ge, Se и др., образуют кристаллы при помощи ковалентной связи, которая осуществляется парами электронов, принадлежащими одновременно двум соседним ионам. Число таких пар равно $8-p$, где p — число валентных электронов. Каждый ион стремится окружить себя восемью валентными электронами, для чего вступает во взаимодействие со своими ближайшими соседями. Отсюда в случае ковалентной связи координационное число $\nu=8-p$. Для алмаза $\nu=4$, для селена $\nu=2$, для иода $\nu=1$ и т. п. На рис. П3 приведены модели решеток алмаза и селена, а на рис. П4 — иода. Иод — неметалл, решетка иода состоит из прочных двухатомных молекул, внутри которых связь ковалентная и при сублимации не разрушается. Связь же между молекулами, наоборот, слабая. Сравнительно малое координационное число приводит к тому, что элементы с ковалентной связью имеют неплотные решетки и относительно малую плотность. Кристаллы с ковалентной и металлической связью можно рассматривать как одну гигантскую молекулу

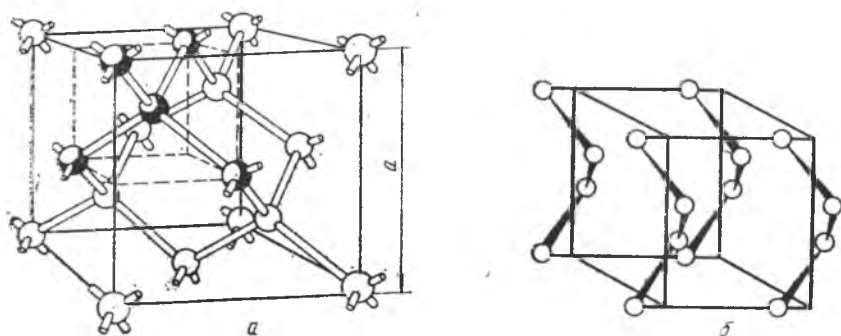


Рис. ПЗ. Схема размещения атомов в решетках алмаза (а) и селена (б)

с направленными связями между ионами в первом случае и ненаправленными во втором.

Точечные дефекты. На рис. П5 схематически изображены основные виды точечных дефектов. Наиболее распространенными из них являются вакансии — незанятые узлы в решетке. Вакансии могут возникать в кристалле по разным причинам, например в результате облучения, пластической деформации и т. д. Однако характерно следующее: образование вакансий может быть вызвано термической активацией атомов в решетке. Иными словами, вакансии присущи решетке кристалла — это дефекты, которые имеются в решетке при любой температуре выше 0 К.

В кристалле всегда найдется некоторое число атомов, кинетическая энергия которых выше средней кинетической энергии, соответствующей температуре данного кристалла. Если один из таких атомов, находящийся вблизи поверхности, выйдет на поверхность кристалла, а его место займут другие атомы из более глубоких слоев, то в кристалле возникает вакансия (механизм Шоттки, см. рис. П5, а). В этом случае равновесная концентрация вакансий, согласно принципу Больцмана составляет $c_v \propto \exp(-Q/kT)$, где Q — энергия активации образования вакансий; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура.

Ниже приведены значения равновесной концентрации вакансий c_v в меди при различных температурах:

T, K	...	0	300	1000	1356*
$c_v, \%$...	0	$3 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$

* Температура плавления.

Точно так же можно представить себе механизм образования *дислоцированного атома* (рис. П5, б), только в этом случае, напротив, атом уходит с поверхности в глубь кристалла, попадая в междоузлия решетки. При достаточно высокой кинетической энергии атом внутри кристалла может уйти из узла решетки и попасть в междоузлие, образовав тем самым парный дефект — вакансию и дислоцированный атом (дефект Френкеля, рис. П5, в). Энергия активации образования таких дефектов выше энергии активации образования только вакансий, благодаря чему их равновесная концентрация значительно ниже, чем вакансий.

Присутствие в кристалле точечных дефектов приводит к изменению свойств кристалла.

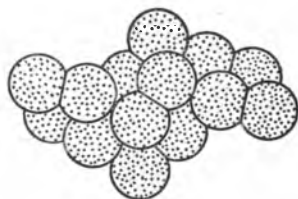


Рис. П4. Схема размещения атомов в решетке воды

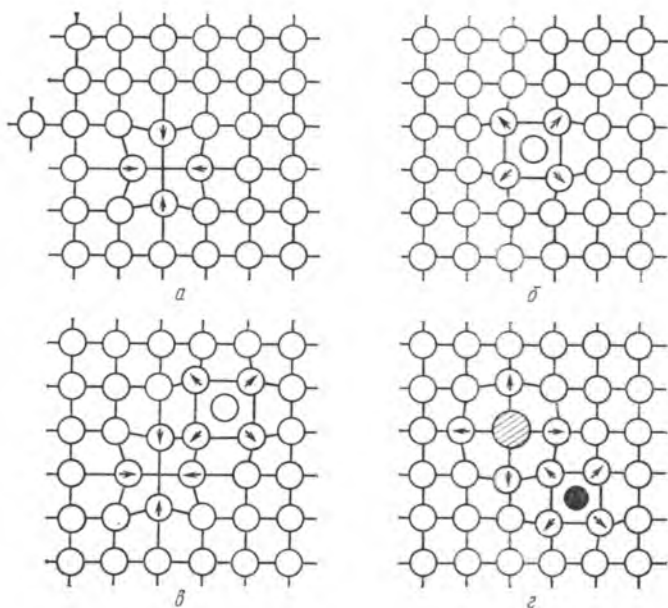


Рис. П5. Точечные дефекты в кристалле: *a* — вакансия; *б* — дислоцированный атом; *в* — дефект Френкеля; *г* — примесные атомы замещения (большой) и внедрения (маленький). Стрелками указаны направления смещений атомов в решетке

Наличие вакансий в кристалле позволяет атомам перемещаться и способствует диффузии и протеканию фазовых превращений в твердом состоянии.

Линейные дефекты. Чтобы представить, что такое дислокация, проделаем следующий воображаемый эксперимент (рис. П6). Возьмем идеальный кристалл и надрежем его вдоль какой-нибудь атомной плоскости. Сместим одну часть кристалла относительно другой у надреза так, чтобы атомы поверхности одной стороны надреза вновь расположились напротив атомов поверхности другой его стороны, затем склеим кристалл по месту надреза. В результате получим *дислокацию*¹, которая является внутренней грани-

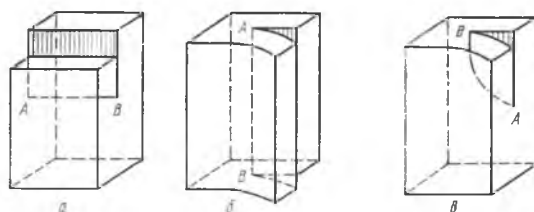


Рис. П6. Краевая (*a*), винтовая (*б*) и смешанная (*в*) дислокации в кристалле. Смешанная дислокация в точке *A* имеет краевую ориентацию, в точке *B* — винтовую

¹ Описанный эксперимент приводит к получению полной дислокации. Если после смещения атомы одной стороны не расположены перед атомами другой стороны, то дислокация является неполной (частичной).

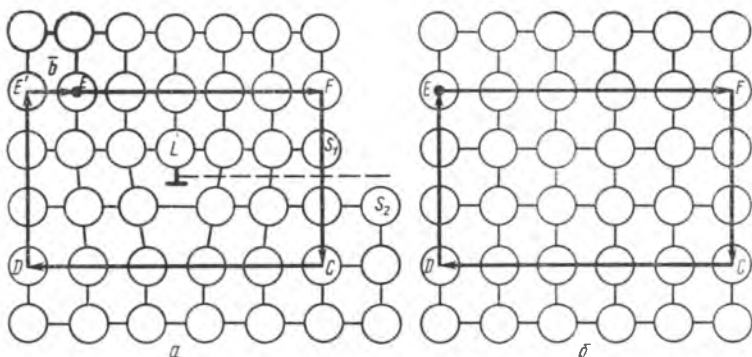


Рис. П7. Сечение простой кубической решетки с краевой дислокацией (а) и без дислокации (б)

цей надреза. На рис. П6 изображены три варианта такого эксперимента. Во всех случаях линия AB является линией дислокации. Линия, показанная на рис. П6, а, называется *краевой дислокацией*, на рис. П6, б — *винтовой*, а на рис. П6, в — *смешанной* (чисто краевая в точке А и чисто винтовая в точке В). На рис. П7, а и П8, П9 приведены проекции на плоскость чертежа простой решетки с краевой, винтовой и смешанной дислокациями соответственно.

Как видно из рис. П7, а, смещение одного края S_1 надреза относительно другого его края S_2 привело к образованию дислокации, перпендикулярной плоскости чертежа (проекция в виде точки L). Дислокация L аналогична дислокации AB на рис. П6, а. На рис. П7, а видно также, что дислокация L является *краем* лишней полуплоскости, образовавшейся в кристалле в результате указанного смещения. Поэтому эту дислокацию называют *краевой*. Можно принять, что изображенная на рис. П7, а дислокация является *положительной*. Тогда край лишней полуплоскости, образовавшейся при смещении точек S_1 и S_2 в противоположном по сравнению с рис. П7, а направлении, будет *отрицательной* краевой дислокацией (условные обозначения \perp и τ соответственно).

Винтовая дислокация, как и краевая, представляет собой прямую линию (см. рис. П6). Название этой дислокации связано с тем, что ее введение в кристалл превращает семейство параллельных атомных плоскостей в сплошную винтовую поверхность. Линия дислокации является осью этой поверхности. Направление винта может быть правым и левым, в связи с чем винтовые дислокации имеют противоположные знаки.

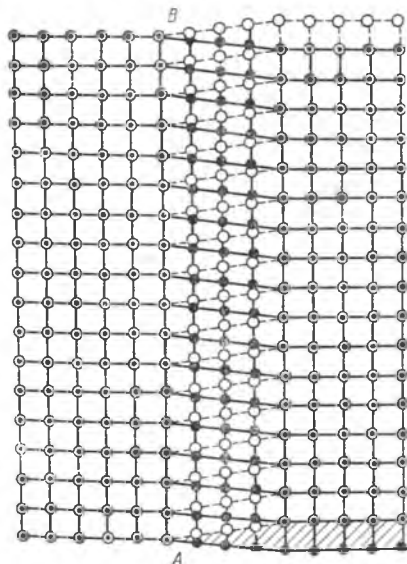


Рис. П8. Проекция простой кубической решетки с винтовой дислокацией AB . Кружки — атомы, расположенные над плоскостью проекции; точки — атомы, находящиеся под плоскостью проекции

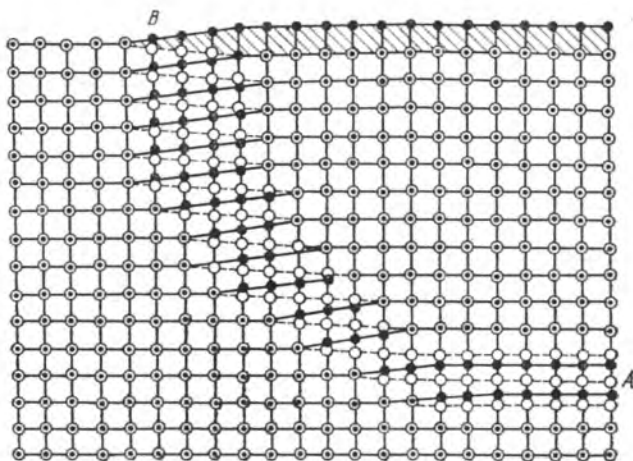


Рис. П9. Проекция простой кубической решетки со смешанной дислокацией АВ. Обозначения такие же, как на рис. П8

Смешанная дислокация, как следует из ее названия, может быть разложена на краевую и винтовую составляющие; она имеет форму кривой линии.

Чтобы определить, является ли рассматриваемый линейный дефект дислокацией, делают следующее построение (см. рис. П7). В идеальном кристалле через узлы решетки проводят замкнутый контур $EFCDE$ (рис. П7, б). Затем точно такой же контур (с тем же числом «шагов» в каждой стороне в том же направлении) строят вокруг дефекта в реальном кристалле. Если в реальном кристалле контур не замыкается (см. рис. П7, а), то рассматриваемый дефект является дислокацией. Вектор b , замыкающий контур, называется *вектором Бюргера*, а контур — *контуром Бюргера*. Легко представить, что контур Бюргера, проведенный вокруг цепочки вакансий V на рис. П10, замкнется. Следовательно, дислокация отличается от уже рассмотренных дефектов тем, что создает в кристалле внутренние смещения, величину и направление которых характеризует вектор Бюргера.

На рис. П11 показано построение контура и вектора Бюргера для винтовой дислокации. Как видно из рис. П7, вектор Бюргера перпендикулярен линии краевой дислокации. В случае винтовой дислокации вектор

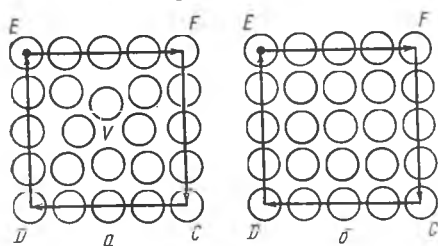


Рис. П10. Замкнутый контур Бюргера, проведенный в простой кубической решетке вокруг цепочки вакансий V ; a — решетка с цепочкой вакансий V , перпендикулярной плоскости чертежа; b — идеальная решетка

Бюргера параллелен линии дислокации (см. рис. П11). В дислокациях разного знака векторы Бюргера имеют противоположные направления. Внутри кристалла дислокации не обрываются, они образуют трехмерную сетку. Дислокации пересекают кристалл в разных направлениях. Точки встреч нескольких дислокаций образуют узлы сетки, причем сумма векторов Бюргера дислокаций, встречающихся в узле, равна нулю. Это обеспечивает полную компенсацию смещений от разных дислокаций, встречаю-

щихся в узле. Сторона ячейки дислокационной сетки составляет 1 мкм. Дислокации могут также выходить на поверхность кристалла.

Величина вектора Бюргера характеризует энергию поля упругих искажений W , связанного с дислокацией в кристалле. Для металлов порядок величины W составляет 10 кДж/м. Положительная краевая дислокация создает сжимающие напряжения над линией дислокации (в области внедрения лишней полуплоскости) и растягивающие под линией дислокации. Энергия искажений для краевой дислокации приблизительно равна $W = Gb^2/2(1-\mu)$, а для винтовой дислокации $W = Gb^2/2$, где G — модуль сдвига; b — вектор Бюргера; μ — коэффициент Пуассона.

Дислокации в соответствии с величиной вектора Бюргера делятся на *единичные* (вектор Бюргера равен одному межатомному расстоянию) и *многократные* (дислокации большой мощности, в которых вектор Бюргера равен нескольким межатомным расстояниям). Краевую дислокацию боль-

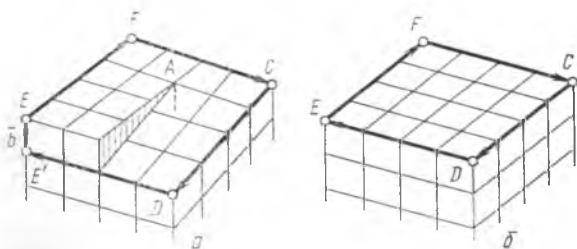


Рис. П11. Построение контура Бюргера и определение вектора Бюргера винтовой дислокации: a — кристалл с винтовой дислокацией; b — идеальный кристалл

шой мощности можно представить как край нескольких лишних полуплоскостей. Из уравнений W следует, что дислокация большой мощности создает в решетке более значительные искажения, чем несколько единичных дислокаций. Легко понять что $(2b)^2 > b^2 + b^2$. В таком случае дислокация большой мощности энергетически неустойчива и должна распадаться на единичные дислокации.

При перемещении в кристалле точечные дефекты скапливаются около линий дислокаций, в результате чего энергия упругих искажений в кристалле понижается. Например, примесные атомы, беспорядочно распределенные в кристалле, вызывают в нем большие искажения, чем при расположении их у линии дислокации. Скопление примесных атомов внедрения у дислокации называется *облаком (атмосферой) Коттрелла*.

Если дислокации в кристалле расположены так, что поля создаваемых ими упругих искажений накладываются, происходит *взаимодействие дислокаций*. Если дислокации, лежащие в одной плоскости, имеют одинаковый знак, то они отталкиваются, поскольку их сближение вызывает увеличение энергии упругих искажений. Дислокации разных знаков притягиваются и взаимно уничтожаются. Параллельные краевые дислокации, лежащие не в одной плоскости, взаимодействуют сложнее.

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ОТ СТРУКТУРЫ

Структурно чувствительные свойства в широких пределах меняются в зависимости от изменений структуры. Создание сплавов с заданными свойствами базируется на теории этих свойств и зависимостях свойств от структуры. Диаграмма фазового равновесия в этом исследовании играет подчиненную роль, так как при одном и том же фазовом состоянии сравнительно небольшие изменения структуры могут существенно изменять свойства. Например, измельчение зерна однофазного сплава может на порядок повысить коэрцитивную силу или предел текучести, десятые доли процента вакансий повышают на десятки процентов электросопротивление и т. д.

Ниже приведены примеры подобного влияния. Подробно зависимость свойств от структуры рассмотрена в специальном курсе «Физические и механические свойства металлов и сплавов».

Влияние дефектов решетки

Можно сказать в общей форме, что все дефекты решетки упрочняют металлы и их сплавы и делают их менее пластичными. Так, при возрастании концентрации дефектов возрастают твердость, предел текучести и временное сопротивление, уменьшаются остаточное удлинение и сжатие поперечного сечения при растяжении, сопротивление удару надрезанного образца. Дефекты повышают коэрцитивную силу, электросопротивление, склонность к коррозии и изменяют другие структурно чувствительные свойства. Изменения таких свойств обусловлены полем упругих напряжений, возникающим вокруг дефектов. В частности, влияние дислокаций на механические свойства было уже рассмотрено при описании холодной пластической деформации. Искажения вокруг точечных дефектов, дислокаций и дефектов упаковки препятствуют движению дислокаций, междоменных границ в ферромагнетиках, рассеивают электроны проводимости и, создавая локальные электрические заряды, повышают отрицательный электрохимический потенциал. Соответственно повышается упрочнение (пластичность падает), растут коэрцитивная сила (магнитная проницаемость падает) и электросопротивление; коррозионная стойкость и стойкость в кислотах понижаются.

Влияние величины зерна

При рассмотрении упрочнения при холодной пластической деформации было показано, что оно вызывается затруднениями, возникающими при движении дислокаций. Эти затруднения обусловлены взаимодействием дислокаций. Наряду с ним при деформации поликристаллических тел взаимодействуют дислокации с большеугловыми границами зерен. Чем более развита зернограничная поверхность, т. е. чем мельче зерно, тем сильнее это взаимодействие и тем прочнее металл или сплав.

Упрочнение полнее всего характеризуется пределом текучести σ_T , который для поликристаллического образца имеет тот же смысл, что и критическое скалывающее напряжение для монокристалла. Зависимость σ_T от линейной величины зерна D можно описать уравнением

$$\sigma_T = \sigma_0 + kD^{-1/2},$$

где k — постоянная величина для взятого металла или сплава; σ_0 — сопротивление решетки движению дислокаций в отсутствие границ зерен.

При измельчении зерна повышаются твердость и временное сопротивление. Как и измельчение зерна, на повышение предела текучести, временного сопротивления и твердости влияет измельчение блоков внутри зерна, разделенных, как известно, малоугловыми границами. Между логарифмами D_0 (размер блока) и σ_T наблюдается линейная зависимость. Другими словами, граница между блоками, как и граница между зернами, препятствует прохождению дислокации при пластической деформации.

При измельчении зерна повышается удельное электросопротивление. Ниже приведены данные для технического железа:

Число зерен на 1 мм ²	Удельное сопротивление, Ом·м
30	12,548·10 ⁻⁸
65	12,581·10 ⁻⁸
105	12,630·10 ⁻⁸
160	12,652·10 ⁻⁸

Электросопротивление повысилось в связи с тем, что электроны проводимости рассеиваются границами зерен и тем в большей степени, чем больше они развиты.

На с. 94 показано, что намагничивание ферромагнетиков осуществляется смещением границ доменов. Чем в меньшем магнитном поле H происходит это смещение, тем легче намагничивается тело до определенной индукции B и тем выше проницаемость $\mu = B/H$. Наоборот, коэрцитивная сила H_c (А/м) в таком случае уменьшается. До некоторой степени H_c — величина обратная по отношению к μ . Если μ характеризует способность тела намагничиваться, то H_c — способность его размагничиваться. Оба эти свойства очень структурно чувствительны. Повышение плотности дислокаций, например, резко уменьшает μ и увеличивает H_c благодаря тому, что этим повышением сильно затрудняется смещение границ доменов. Границы зерна влияют на него таким же образом. H_c железа сильно возрастает с увеличением $1/D$ (м⁻¹), т. е. с измельчением зерна:

$$H_c/(1/D) = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ам}^2.$$

Влияние мелкодисперсных частиц

Наличие мелкодисперсных включений повышает прочность сплавов и изменяет многие другие свойства. Если дислокация не может пройти через частицу, перерезав ее, то она ее обходит и оставляет вокруг частицы петлю дислокации. Таков один из возможных механизмов пластической деформации (сдвиг в плоскости чертежа) в присутствии включений второй фазы. Оценить предел текучести при упрочнении включениями можно по формуле

$$\sigma_T = Gb/d,$$

где G — модуль сдвига; b — вектор Бюргерса; d — расстояние между частицами.

Эта формула верна до определенного максимального значения σ_T . По достижении максимума σ_T уменьшается, хотя d также продолжает уменьшаться.

Рассмотрим зависимость предела текучести меди с шаровидными включениями кобальта, растворимость которого в меди очень мала. Общий объем включений постоянен (2% Co), но средний радиус их меняется. Чем больше этот радиус, т. е. чем крупнее частицы при постоянном их общем объеме, тем больше и расстояние между ними. Максимальное значение предела текучести получается при радиусе частицы кобальта, равном приблизительно 9 нм (90 Å). При большем количестве кобальта, чтобы сохранить высокий предел текучести, нужно было бы придать сплаву такую структуру, при которой частицы оставались бы на прежних расстояниях, т. е. они должны были бы быть крупнее. Максимальное упрочнение получается при определенном расстоянии между частицами, которое называется *критическим*.

Наличие мелкодисперсных включений повышает электрическое сопротивление сплава, если эти включения по своим размерам соизмеримы с длиной свободного пробега электронов проводимости. Чаще всего такое повышение электросопротивления происходит на начальной стадии старения некоторых сплавов, когда в отдельных местах кристаллов твердого раствора (еще до того, как начнется выделение второй фазы) образуются зоны, обогащенные

атомами растворенного компонента. Эти зоны называются зонами Гинье — Престона (см. с. 285). Их размер равен 2,5—5 нм (25—50 Å) и их рассеивающее действие на электроны проводимости такое же, как и включений второй фазы таких же размеров.

Если в ферромагнитном теле имеются мелкие включения пара- или диамагнитной (т. е. неферромагнитной) фазы, то они препятствуют движению междоменной границы и затрудняют намагничивание. При этом уменьшается проницаемость и растет коэрцитивная сила. При расчете получаем

$$H_c \approx I_s \alpha^{1/2} \delta / d,$$

где I_s — удельный магнитный момент в состоянии магнитного насыщения; α — объемная доля включений; δ — толщина границы между доменами; d — диаметр включения.

Формула дает правильные результаты до $\delta/d=1$. При этом значении отношения δ/d , т. е. при равенстве размера включения и толщины междоменной границы, получается максимальная коэрцитивная сила, а при $\delta/d > 1$ значение H_c снижается. При изменении размера частиц Fe_3C , присутствующих в виде включений в железе, коэрцитивная сила его проходит через максимум. Величина $d=120$ нм (1200 Å), соответствующая максимуму, приблизительно равна толщине доменной границы, которая по другим данным оценивается в 100 нм (1000 Å). Если d не изменяется, то прирост коэрцитивной силы должен определяться объемом включений α точнее $\alpha^{1/2}$.

Из сказанного следует, что, изменяя фазовое состояние и структуру сплавов, можно воздействовать на их свойства в широком диапазоне величин. Изменять фазовое состояние можно, подбирая состав сплавов, а структуру — путем создания соответствующей технологии обработки: термической, пластической, магнитной и др.

Создание новых сплавов с заданными свойствами — это одна из важнейших, если не самая важная, задач металлургии. Эта задача решается как эмпирически, так и теоретически с использованием металлографии, физики металлов и технологических наук. Понимание того, как зависят свойства от состава и структуры сплавов, позволяет решить и другую задачу: пользоваться измерением физических и механических свойств для исследования фазового равновесия и структуры. Совокупность физического анализа и прямых методов структурного анализа — это основа современной экспериментальной физики металлов.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Аллотропия металла 79
- сплавов 147
- — железа 243
- стали 184
- Алюминий 283
- Анализ физико-химический 26
- Анизотропия 12
- Атомы примесные 14, 324
- Аустенит 188, 193
- кинетика распада 213

Б

- Баббит 317
- Бейнит верхний 216
- нижний 216
- Бочвара правило 72
- Бронза 277

В

- Вакансия 15, 323
- Возврат после деформации 69
- — старения 286, 311

Г

- Гиббса правило 79
- Гомогенизация 114, 275
- Граница зерна 17, 48
- когерентная 19, 83
- некогерентная 83, 91
- Графит 187
- пластинчатый 195
- шаровидный 196

Д

- Данкова-Конобеевского принцип 36, 83
- Двойник 52, 267, 281
- Дендрит 44, 239
- Деформация пластическая 53
- Диаграмма равновесия 106
- — предельная 137
- Дислокация 324
- Диффузионный слой 236
- Диффузия безызбирательная 114
- разделительная 111, 150, 306

Ж

- Железа карбид 187, 230
- Железо 184
- Жидкость 27
- Жидкотекучесть 139

З

- Закалка 228, 282
- Зародыш двухмерный 40
- , скорость образования 41
- Зарождение гетерогенное 35
- гомогенное 31
- Зерна рост 48

И

- Излом 24
- вязкий 24
- хрупкий 24
- Инвар 312

К

- К-состояние 310
- Квазианизотропия 13
- Кластер 310
- Коалесценция 144
- Колония перлитная 202
- эвтектическая 125
- Коновалова правило 111
- Константан — 308
- Кристаллизация направленная 115

Л

- Лавеса фаза 105
- Латунь 274
- Ледебурит 198
- Ликвация дендритная 112, 239, 275
- зональная 138, 240
- Людерса линии 53

М

- Магний 295
- Магнитное превращение 25, 93, 185
- Макроструктура волокнистая 242
- дендритная 239
- Манганин 309
- Мартенсит 152, 217
- особого рода (омега) 302
- отпуска 229
- термоупругий 154
- Медные сплавы 273
- Медь 271
- Мельхиор 282
- Металл 9
- Металлическая связь 12
- Методы косвенные 25
- структурные 23
- Механизм диффузионный 85

— мартенситный 92, 152
— массивный 150
— растворноосадительный 145
Модифицирование 38, 195, 292
Монель 308
Монокристалл 46

Н

Наклеп 66
— фазовый 93, 205
Нейзильбер 282
Никелевые сплавы 308
Никелин 308
Никель 307
Никельарсенидные фазы 102
Нихром 309
Нормализация 227

О

Олово 314
Отпуск 228

П

Перекристаллизация 205
Переохлаждение концентрационное 37
Перлит 202
Плавка зонная 116
Подложка 34
Полосы деформации 55
— скольжения 54
Пористость рассеянная 139
Превращение второго рода 25, 98
— монотектическое 135
— монотектоидное 313
— первого рода 25, 98
— перитектическое 130, 134
— перитектоидное 149
— синтектическое 136
— эвтектическое 118, 129
— эвтектоидное 149
Припой 315

Р

Равновесие 80, 94
— метастабильное 21, 188
Радиус критический 32, 286
Раковина усадочная 140, 239
Раствор твердый 96
Раствора распад 142
Рекристаллизация 69
Рекристаллизация вторичная 77
— первичная 72
— собирательная 49, 75
Решетка вычитания 102
Роста скорость 41
— — спирали 42
Рычага правило 107, 161

С

Свинец 315
Сдвиг 54
Сетка перлита 241
Силумин 292
Скольжения линии 54
Скольжения полосы 55
С-кривая 41, 153, 222, 260, 505
Слиток 45, 239
Солидус неравновесный 113
Сорбит 216
Составляющая структурная 21
Спирали роста 42
Сплавы алюминиевые 289
— магниевые 295
— олова 315
— подшипниковые 315
Сталь класса аустенитного 247, 252
— — ледебуритного 252
— — перлитного 252
— — полуферритного 249, 252
— — ферритного 248, 252
— кремнистая 269
— мартенситно-старееющая 264
— марганцевая 253
— никелевая 262
— хромистая 255
— хромоникелевая 267
Старение 145
— сплавов алюминия 284
— — магния 298
— — меди 282
— — титана 306
— — железа 232
— — закалочное 233
— — деформационное 234
Структура видманштеттова 87, 143, 207
— волокнистая 242
— строчечная 261
— субзеренная 73
— ячеистая 61
Сфероидизация 145

Т

Твердый раствор 96
— — внедрения 97
— — замещения 96
— — упорядоченный 98
Текстура 58, 271
Термическая обработка 212
Титан 299
Титановые сплавы 305
Треугольник концентрационный 162
Тройные системы 160
Троостит 216

У

Углерод отжига 211
Улучшение 232

Упорядочение 98, 156
Упрочнение при наклепе 58
— — старении 145, 232, 282, 298

Ф

Фаза промежуточная 99
— сигма 103, 255
— — внедрения 103
— Юм Розери 100
Феррит 188
— дельта 188
Франка — Рида источник 65

Ц

Цементация 237
Цементит 187
Центра тяжести правило 161
Цинк 312
— сплавы 313, 314

Ч

Чугун 191
— белый 197
— ковкий 210
— половинчатый 199
— серый 194
— — на основе перлита 209
— — — — феррита 208
— — — — феррита и перлита 208

Ш

Шайля классификация 125

Э

Эвтектика двойная 122
— нормальная 125
— разделенная 128
— тройная 163
Эвтектоид 137, 148
Элинвар 312

У Ч Е Б Н И К

Борис Григорьевич Лившиц

МЕТАЛЛОГРАФИЯ

Редактор издательства И. Д. Низовцева
Художественный редактор А. А. Якубенко
Технический редактор Г. Б. Жарова
Корректоры И. М. Мартынова, В. М. Гриднева

ИБ № 3677

Сдано в набор 06.12.89. Подписано в печать 25.04.90. Т-06173. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага книжно-журнальная. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 21,0. Усл. кр.-отт. 21,0. Уч.-изд. л. 22,07. Тираж 12 500 экз. Заказ 2203. Цена 1 р. 20 к. Изд. № 1936.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия» 119857, ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Ленинградская типография № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Государственного комитета СССР по печати. 191126, Ленинград, Социалистическая ул., 14.

**В 1991 г. ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ»
готовит к выпуску**

АКШЕНЦЕВА А. П. Металлография коррозионностойких сталей и сплавов: Справ. изд.— М.: Металлургия, 1991 (III кв.).— 20 л.— ISBN 5-229-00792-3 (в пер.): 1 р. 50 к. (№ 117).

Обобщены и систематизированы данные, полученные при металлографических исследованиях микроструктуры, фазового состава, механических свойств и коррозионной стойкости в зависимости от режима термической обработки горячекатаного листового проката, коррозионностойких сталей и сплавов. Приведены их микроструктуры после различных нагревов. Рассмотрен характер коррозионного разрушения сварных соединений: коррозия «ножевого» типа, структурно-избирательная и межкристаллитная в зоне термического влияния после испытания в азотной, серной и фосфорной кислотах. Рекомендованы режимы термической обработки, обеспечивающие высокую коррозионную стойкость сталей и их сварных соединений.

ГУБЕНКО С. И. Деформация неметаллических включений в стали.— М.: Металлургия, 1991 (II кв.).— 15 л.— ISBN 5-229-00776-1 : 3 р. (№ 99).

Рассмотрены атомное строение, виды, структура и свойства неметаллических включений в сталях как типичных представителей фаз внедрения. Показано их влияние на механические, технологические и эксплуатационные свойства стали. Исследована деформируемость неметаллических включений различных типов при разных температурах обработки давлением. Описано влияние включений на развитие динамической и статической рекристаллизации и формирование структуры деформированной стали.

ОРЛОВ А. Н., ПЕРЕВЕЗЕНЦЕВ В. Н., РЫБИН В. В. Структура и свойства границ зерен.— М.: Металлургия, 1991 (III кв.).— 20 л.— ISBN 5-229-00780-X (в пер.) : 4 р. 50 к. (№ 103).

Подробно изложены современные представления о структуре границ зерен в поликристаллах — геометрическая теория, структурные дефекты, атомная теория с учетом энергетических параметров, взаимодействие границ с примесными атомами и т. д. Рассмотрены механизмы, определяющие прочностные и другие физические свойства поликристаллов, а также механизмы миграции и перестройки границ, зернограничного проскальзывания и охрупчивания (трещинообразования), сегрегации и диффузии примесей, представляющие значительный научный и практический интерес. Книга содержит результаты оригинальных исследований авторов, а также новые данные советских и зарубежных исследований.

Структурный микроанализ. Опыт металлургов ГДР: Сб. науч. трудов. Пер. с нем.— М.: Металлургия, 1991 (IV кв.).— 10 л.— Пер. изд.: ГДР, 1986—1987 гг.— ISBN 5-229-00818-0 : 2 р. (№ 104).

Представлены результаты актуальных исследований специалистов Фрайбергской горной академии, посвященные проблемам дифракционного анализа реальных поликристаллов с неоднородной структурой и покрытиями, остаточным напряжением в материалах, неоднородности строения, выполненные с помощью стохастической геометрии и других методов.