

Н. П. БУНИН, А. А. БАРАНОВ

МЕТАЛЛОГРАФИЯ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов металлургических специальностей вузов



ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕТАЛЛУРГИЯ“
МОСКВА 1970

УДК 620.18 (075.8)

Металлография. Б у н и н К. П., Б а р а н о в А. А.
Изд-во «Металлургия», 1970, 256 с.

В книге рассматривается формирование структуры в металлах и металлических сплавах. Основное внимание уделяется микроскопической картине кристаллизации и структурных изменений в твердом состоянии. Изложены основы металлографии железоуглеродистых сплавов.

Рекомендуется студентам и аспирантам металлургических и машиностроительных вузов в качестве учебного пособия по курсу «Металлография». Может быть полезна также работникам металловедческих лабораторий и заводским инженерам термистам и литейщикам. Илл. 140. Табл. 6, Библ. 45 назв.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
-----------------------	---

Часть I

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Глава 1. Строение металлов	7
1. Диаграммы фазовых состояний металлов	7
2. Электронная структура изолированных атомов	10
3. Электронная структура конденсированных фаз	13
4. Атомное строение конденсированных металлов	18
Глава 2. Кристаллизация металлов	31
1. Зарождение кристаллов в жидкости	31
2. Рост кристаллов	39
3. Форма кристаллов	45
4. Дефекты кристаллов	50
5. Монокристаллы, поликристаллы, природа границ зерен	53
6. Кристаллизация из пара и при электролизе	56
7. Плавление и возгонка металлов	59
Глава 3. Кристаллизация твердых растворов и промежуточных фаз	61
1. Строение растворов и промежуточных фаз	61
2. Диаграммы состояния сплавов	67
3. Зарождение кристаллов твердого раствора и промежуточных фаз	72
4. Рост кристаллов твердых растворов и промежуточных фаз	75
5. Концентрационное переохлаждение	79
6. Внутрикристаллическая ликвация	82
7. Безызбирательная кристаллизация	83
8. Плавление твердых растворов и промежуточных фаз	85
Глава 4. Эвтектическая и перитектическая кристаллизация	87
1. Эвтектическая кристаллизация	87
2. Перитектическая кристаллизация	94
Глава 5. Формирование структуры отливок	100
1. Структура отливок и диаграммы затвердевания	100
2. Усадочные раковины, поры и ликвация в отливках	104

Часть II

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Глава 6. Изменения структуры после затвердевания, не связанные с фазовыми переходами	107
1. Гомогенизация химически неоднородных кристаллических фаз	107
2. Полигонизация	111
3. Рекристаллизация	114
4. Спекание	118

Глава 7. Структурные изменения при деформации	120
1. Структурные изменения при холодной пластической деформации	122
2. Механизм пластической деформации	127
3. Упрочнение металлов	131
4. Разрушение металлов	135
5. Структурные изменения при нагреве деформированного металла	136
6. Влияние температуры и скорости деформации на структуру и свойства металлов	141
Глава 8. Полиморфные превращения в металлах и сплавах	144
1. Полиморфные превращения в металлах	144
2. Полиморфные превращения в сплавах	153
Глава 9. Структурные изменения, обусловленные ограниченной растворимостью в твердом состоянии	161
1. Выделение избыточной фазы из пересыщенного твердого раствора	161
2. Дисперсионное упрочнение (старение)	164
3. Растворение избыточных фаз	169
4. Коалесценция	171
5. Сфероидизация	172
Глава 10. Формирование структуры при диффузионном изменении состава сплавов	175
1. Диффузионное насыщение металлов	175
2. Перекристаллизация при диффузионном изменении состава	179
Глава 11. Структурные изменения при превращении порядок $\nleftrightarrow$ беспорядок	184
1. Разупорядочение и упорядочение	184
2. Магнитные превращения	188
3. Доменная структура	190
4. Влияние облучения на структуру металлов и сплавов	192

Часть III

СТРУКТУРА ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

Глава 12. Компоненты, фазы и диаграммы состояния железоуглеродистых сплавов	195
1. Основные компоненты	195
2. Основные фазы	198
3. Диаграммы равновесия и классификация сплавов	202
Глава 13. Кристаллизация железоуглеродистых сплавов	206
1. Кристаллизация стали	206
2. Кристаллизация серых чугунов	210
3. Кристаллизация белых чугунов	216
4. Кристаллизация половинчатых чугунов и структура отбеленных отливок	222
Глава 14. Структурные изменения в сталях и чугунах после затвердевания	226
1. Полиморфные превращения в железных сплавах	226
2. Выделение и растворение высокоуглеродистых фаз	232
3. Графитизация цементита	238
4. Эвтектоидное превращение аустенита	241
5. Аустенитизация	251

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1968 году исполнилось сто лет со дня открытия выдающимся русским ученым-металлургом Д. К. Черновым полиморфизма железа. Это открытие ознаменовало рождение металлографии как науки. За годы Советской власти идеи Д. К. Чернова получили широкое развитие в нашей стране.

В настоящее время металлография утвердилась как наука, трактующая вопросы формирования структуры в металлах и металлических сплавах. Поскольку свойства металлических изделий определяются структурой, металлография является важной базовой дисциплиной при подготовке инженеров для металлургической и машиностроительной промышленности. К изучению металлографии студенты приступают, овладев курсами химии, физики и физической химии, что позволяет лектору пользоваться при изложении металлографии термодинамическим и молекулярно-кинетическим методами анализа процессов структурообразования.

Металлография не включает в себя вопросов технологии. Специальные технологические дисциплины изучаются на старших курсах, и металлография может играть лишь роль научной базы при дальнейшей специализации студентов.

В соответствии с этими задачами и написано настоящее учебное пособие. Оно отражает сложившийся в Днепропетровском металлургическом институте опыт чтения лекций по металлографии студентам металлургических специальностей. Лекционный курс, естественно, не охватывает всей программы. В нем рассматриваются лишь основы металлографии.

В первой части пособия рассматриваются общие закономерности формирования структуры металлов и металлических сплавов при кристаллизации, во второй части — основные структурные изменения, происходящие в твердом состоянии. Во всех слу-

чаях выясняются термодинамические стимулы и микроскопическая картина формирования структуры.

Третья часть пособия посвящена металлографии железных сплавов. Здесь кратко изложены процессы структурообразования в сталях и чугунах при затвердевании, последующем охлаждении и термической обработке.

Доктора наук Я. Е. Гегузин, Я. Н. Малиночка и Ю. Н. Таран помогли авторам при подготовке рукописи. Сотрудники кафедры металловедения Днепропетровского металлургического института оказали помощь при оформлении рукописи. Авторы глубоко признательны всем товарищам за оказанную помощь. Глубокую благодарность авторы выражают рецензентам проф. И. Л. Миркину, проф. Б. Г. Лившицу и его сотрудникам, сделавшим много ценных замечаний.

Часть I

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Глава I

СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Встречающиеся в природе элементы делят на металлы и неметаллы. Элементы, обладающие в кристаллическом состоянии большой электропроводностью и теплопроводностью, блеском и пластичностью, называют металлами. В таблице Д. И. Менделеева (табл. 1) они указаны слева от черты. Неметаллы расположены справа. Как видно из табл. 1, около $\frac{4}{5}$ всех элементов являются металлами.

Ниже кратко рассматриваются некоторые общие физико-химические данные о строении металлов, используемые при дальнейшем изложении.

1. ДИАГРАММЫ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ МЕТАЛЛОВ

Как и другие вещества, металлы могут находиться в твердом, жидком и газообразном состояниях. Условия (давление, температура), при которых наблюдаются эти состояния, можно определить при помощи диаграмм фазового равновесия. Такие диаграммы строят по экспериментальным данным; в некоторых случаях это можно сделать и расчетным путем.

На рис. 1, а приведена диаграмма равновесных состояний металла, не обладающего полиморфизмом. При давлениях и температурах ниже линии *АДБ* металл устойчив в газообразном состоянии, характеризующемся в этих условиях минимальным значением термодинамического изобарно-изотермного потенциала (*Z*). В области, ограниченной линией *ВДБ*, устойчиво жидкое состояние, а в области левее *АДВ* — кристаллическое. Линии *АД*, *ВД* и *ДБ* характеризуют условия, при которых возможны двухфазные равновесия.

ТАБЛИЦА I

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

																1		2		
																H		He		
																○				
			3	4	5	6	7	8	9								10			
			Li	Be	B	C	N	O	F								Ne			
			□	○	○	○	□	◇									⊠			
			11	12	13	14	15	16	17								18			
			Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl								Ar			
			□	○	⊠	⊠	□	◇	□								⊠			
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
□	⊠	⊠	○	□	□	⊠	□	⊠	⊠	⊠	○	◇	□	⊠	◇	◇	⊠			
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
□	⊠	○	○	□	□	○	○	⊠	⊠	⊠	○	□	□	◇	○	◇	⊠			
55	56	57	58	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
Cs	Ba	La	Ce...Lu		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
□	□	○	○		○	□	□	○	○	⊠	⊠	⊠	◇	⊠	⊠	◇	⊠	◇	⊠	
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104			
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Fm	En	Md	No	Lw	Ku			
		⊠	⊠	□	□	□	□	○												
					○	○	○													

□ Кубическая
объемноцентрированная

⊠ Кубическая
граноцентрированная

○ Гексагональная

◇ Ромбоэдрическая

□ Тетрагональная

⊠ Другие кубические

При температурах и давлениях, соответствующих линии ДБ, возможно устойчивое сосуществование жидкого и газообразного металла ($\text{Ж} + \Gamma$), так как химические потенциалы этих фаз ($\mu_{\text{ж}}$ и $\mu_{\text{г}}$) одинаковы (рис. 1, б). В данном случае химический потенциал численно равен изобарно-изотермному потенциалу, приходящемуся на один атом:

$$\mu = \frac{E - TS + PV}{N}, \quad (1)$$

где E — внутренняя энергия системы;

S — энтропия;

T — температура, °K;

V — объем;

P — давление;

N — число атомов в системе.

Химические потенциалы для давления P_1 показаны на рис. 1, б. При давлениях и температурах, характеризующихся линией ДВ, возможно равновесие кристаллов и жидкости ($K + \text{Ж}$). Для давления P_1 они устойчивы при температуре T_6 , когда $\mu_{\text{к}} = \mu_{\text{ж}}$ (рис. 1, б). Наконец, при температурах и давлениях, соответствующих линии АД, могут сосуществовать кристаллы и газ ($K + \Gamma$), поскольку в этих условиях $\mu_{\text{к}} = \mu_{\text{г}}$. Для давления P_2 это равновесие достигается при $T_{\text{м}}$ (рис. 1, з).

При температуре и давлении тройной точки Д возможно трехфазное состояние металла $K + \text{Ж} + \Gamma$. При давлении $P_{\text{д}}$ кривые химических потенциалов кристаллов, жидкости и газа пересекаются при температуре $T_{\text{д}}$ и $\mu_{\text{к}} = \mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{г}}$ (рис. 1, б).

Над конденсированным металлом (жидкостью или кристаллами) всегда имеется пар: его давление можно определить по диаграмме состояния. Например, при температуре $T_{\text{Е}}$ (рис. 1, а) кристаллический металл окружен газовой фазой давлением $P = 1 \text{ ат}$. Оно складывается из парциальных давлений воздуха (отрезок P_1A) и металлического пара (отрезок АЕ). Равновесие

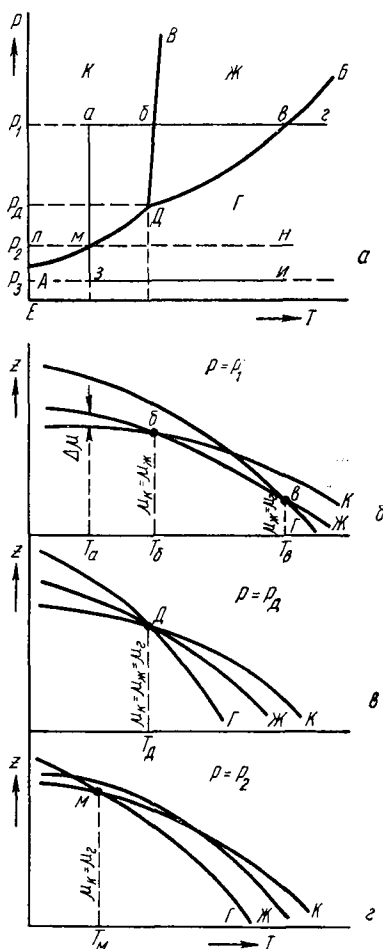


Рис. 1. Диаграмма состояния (а) и термодинамический потенциал (б—г) мономорфного металла

пара и кристаллов сохраняется, если система, в которой находятся металл и воздух, герметична. В противном случае пар удаляется и его парциальное давление будет поддерживаться испарением кристаллов. У большинства металлов давление пара при комнатной температуре невелико и им можно пренебречь. С повышением температуры парциальное давление пара растет: при T_0 оно достигает значения P_1 .

При низком давлении, например P_3 (или очень высокой температуре), металл находится в газообразном состоянии. Атомы металлического газа взаимодействуют лишь при сближении. Возникающие силы связи называются поляризационными. С повышением давления (и с понижением температуры) атомы сближаются и межатомное взаимодействие проявляется сильнее. Некоторая часть атомов может объединяться в группировки, но они невелики и кратковременны. Первое же соприкосновение с другими атомами может привести к разрушению группировки. Если снижать температуру (отрезок *из*) или повышать давление (отрезок *зм*), группировки возникают чаще, чем разрушаются. Длительность существования группировок и размер их увеличиваются. При давлениях выше линии *АДБ* газ конденсируется.

2. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ИЗОЛИРОВАННЫХ АТОМОВ

Изолированный атом можно представить как совокупность относительно тяжелого положительно заряженного ядра и движущихся вокруг него легких отрицательно заряженных электронов. Атом химического элемента с порядковым номером Π и атомным весом A имеет ядро, содержащее Π протонов и $A - \Pi$ нейтронов. Число нейтронов превышает число протонов. Нейтрон не имеет электрического заряда. Между положительно заряженными протонами действуют силы отталкивания. Ядра элементов с порядковым номером $\Pi > 100$ неустойчивы и распадаются. Увеличение числа нейтронов ослабляет действие сил отталкивания протонов и придает ядру устойчивость. Здесь действуют мощные внутриядерные силы связи, в миллион раз превышающие силы сцепления между атомами.

Каждый элемент существует в виде нескольких изотопов, отличающихся друг от друга числом содержащихся в ядре нейтронов при одинаковом числе протонов. У олова, например, имеются 11 изотопов. Встречающиеся на земле элементы являются смесями изотопов.

Каждый электрон испытывает силы притяжения к ядру и силы отталкивания от других электронов, и его состояние характеризуют энергией связи. В одном и том же энергетическом состоянии могут быть лишь два электрона с противоположными спинами.

Большинство свойств, характерных для металлов, обусловлено слабой связью валентных электронов с ядрами. Эту связь измеряют потенциалом ионизации. Значения первого ионизационного потенциала, необходимого для удаления из изолированного атома наиболее слабо связанного электрона, приведены на рис. 2. В металлах с небольшим числом валентных электронов (1—2), первый ионизационный потенциал невелик (обычно 5—8 эВ). Теряя валентные электроны, атомы ионизируются. В не-

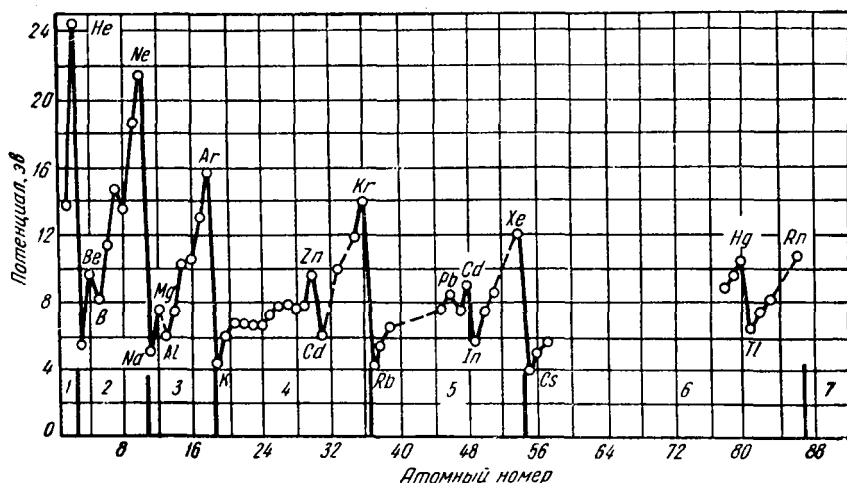


Рис. 2. Первый ионизационный потенциал элементов

металлах первый ионизационный потенциал выше. Наиболее прочно электроны удерживаются в атомах инертных газов (см. рис. 2).

Первый ионизационный потенциал характеризует энергию связи электрона в атоме. Для последовательного отделения других электронов требуются более высокие потенциалы. Второй, третий и т. д. ионизационные потенциалы определяют энергию отрыва второго, третьего и т. д. электронов от положительно заряженного иона. Они превышают энергию связи соответствующих электронов при отделении их от атома.

Энергетические состояния электронов в атомах принято обозначать буквами и цифрами. Цифры (1, 2, 3, 4...) указывают энергетические уровни, им соответствуют периоды таблицы Д. И. Менделеева; буквы (*s*, *p*, *d* и *f*) — подуровни, показатели — числа электронов в подуровнях. Сокращенная запись состояний электронов, например, в атоме натрия, имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, что указывает на наличие двух электронов в *1s*-состояниях, двух — в *2s*-состояниях, шести — в состояниях *2p* и одного в *3s*-состоянии.

ТАБЛИЦА 2

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ
В АТОМАХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

1 H $1s$	3 Li $2s$	11 Na $2p^6 3s$	19 K $3p^6 4s$	37 Rb $4p^6 5s$	55 Cs $5p^6 6s$	87 Fr $6p^6 7s$
2 He $1s^2$	4 Be $2s^2$	12 Mg $2p^6 3s^2$	20 Ca $3p^6 4s^2$	38 Sr $4p^6 5s^2$	56 Ba $5p^6 6s^2$	88 Ra $6p^6 7s^2$
	5 B $2s^2 2p$	13 Al $3s^2 3p$	21 Sc $3d 4s^2$	39 Y $4d 5s^2$	57 La $5p^6 5d 6s^2$	89 Ac $6d 7s^2$
	6 C $2s^2 2p^2$	14 Si $3s^2 3p^2$	22 Ti $3d^2 4s^2$	40 Zr $4d^2 5s^2$	58 Ce $4f^2 6s^2$	90 Th $6d^2 7s^2$
	7 N $2s^2 2p^3$	15 P $3s^2 3p^3$	23 V $3d^3 4s^2$	41 Nb $4d^4 5s$	59 Pr $4f^3 6s^2$	91 Pa $5f^2 6d 7s^2$
	8 O $2s^2 2p^4$	16 S $3s^2 3p^4$	24 Cr $3d^5 4s$	42 Mo $4d^5 5s$	60 Nd $4f^4 6s^2$	92 U $5f^3 6d 7s^2$
	9 F $2s^2 2p^5$	17 Cl $3s^2 3p^5$	25 Mn $3d^5 4s^2$	43 Tc $4d^6 5s$	61 Pm $4f^5 6s^2$	93 Np $5f^5 7s^2$
	10 Ne $2s^2 2p^6$	18 Ar $3s^2 3p^6$	26 Fe $3d^6 4s^2$	44 Ru $4d^7 5s$	62 Sm $4f^6 6s^2$	94 Pu $5f^6 7s^2$
			27 Co $3d^7 4s^2$	45 Rh $4d^8 5s$	63 Eu $4f^7 6s^2$	95 Am $5f^7 7s^2$
			28 Ni $3d^8 4s^2$	46 Pd $4d^{10}$	64 Gd $4f^7 5d 6s^2$	96 Cm $5f^7 6d 7s^2$
			29 Cu $3d^{10} 4s$	47 Ag $4d^{10} 5s$	65 Tb $4f^8 5d 6s^2$	97 Bk $5f^8 6d 7s^2$
			30 Zn $3d^{10} 4s^2$	48 Cd $4d^{10} 5s^2$	66 Dy $4f^{10} 6s^2$	98 Cf $5f^9 6d 7s^2$
			31 Ga $4s^2 4p$	49 In $5s^2 5p$	67 Ho $4f^{11} 6s^2$	99 An $5f^{10} 6d 7s^2$
			32 Ge $4s^2 4p^2$	50 Sn $5s^2 5p^2$	68 Er $4f^{12} 6s^2$	100 Ct $5f^{11} 6d 7s^2$
			33 As $4s^2 4p^3$	51 Sb $5s^2 5p^3$	69 Tm $4f^{13} 6s^2$	101 Md $5f^{12} 6d 7s^2$
			34 Se $4s^2 4p^4$	52 Te $5s^2 5p^4$	70 Yb $4f^{14} 6s^2$	102 No
			35 Br $4s^2 4p^5$	53 I $5s^2 5p^5$	71 Lu $4f^{14} 5d 6s^2$	103 Lv
			36 Kr $4s^2 4p^6$	54 Xe $5s^2 5p^6$	72 Hf $5d^2 6s^2$	104 Ku
					73 Ta $5d^3 6s^2$	
					74 W $5d^4 6s^2$	
					75 Re $5d^5 6s^2$	
					76 Os $5d^6 6s^2$	
					77 Ir $5d^9$	
					78 Pt $5d^9 6s$	
					79 Au $5d^{10} 6s$	
					80 Hg $5d^{10} 6s^2$	
					81 Tl $6s^2 6p$	
					82 Pb $6s^2 6p^2$	
					83 Bi $6s^2 6p^3$	
					84 Po $6s^2 6p^4$	
					85 At $6s^2 6p^5$	
					86 Rn $6s^2 6p^6$	

Энергетическое распределение электронов в атомах химических элементов указано в табл. 2. На нижней ступени этого распределения ($1s$) могут разместиться только 2 электрона с разными спинами. Она заполнена в атоме гелия и в атомах всех следующих за ним элементов. С увеличением заряда ядра эти электроны притягиваются к нему сильнее и отделение их требует большей энергии.

Второй уровень возникает в атоме лития. В следующих за ним элементах происходит последовательное заполнение второго уровня ($2s$ - и $2p$ -подуровни). Оно завершается у неона, имеющего на этом уровне 8 электронов. В атомах всех последующих элементов второй уровень заполнен 8 электронами.

Дальше последовательность заполнения уровней электронами нарушается. На третьем уровне помимо s - и p -электронов могут находиться d -электроны. Их энергия может оказаться большей, чем энергия s -электронов следующего четвертого уровня, и поэтому девятнадцатый электрон, появляющийся у калия, находится в $4s$ -, а не в $3d$ -состоянии. Это имеется и в следующем элементе — кальции, у которого в состоянии $4s$ оказывается уже 2 электрона. В элементах от скандия до меди происходит постепенное увеличение числа электронов. Увеличение же числа электронов четвертого уровня приостанавливается, поскольку их энергия в $3d$ -состоянии меньше, чем в $4p$ -состоянии. У атомов меди третий уровень заполняется 18 электронами. Энергия $3d$ - и $4s$ -электронов близки и поэтому, в зависимости от условий, распределение электронов между $3d$ - и $4s$ -состояниями может меняться, что приводит к переменной валентности.

Аналогично заполняются уровни в пятом периоде (от иттрия до палладия — подуровень $4d$) и в шестом (от лантана до платины — подуровень $4f$ и $5d$). Металлы, в которых внутренние подуровни частично заполнены электронами, называются переходными (в табл. 1 они заключены в рамку).

При заполнении подуровней электроны, пока это возможно, сохраняют спины параллельными и не образуют пар. Лишь по исчерпанию таких возможностей образуются электронные пары с противоположными спинами. Заполненные подуровни содержат четное число электронов, что свидетельствует об их спаренности. В азоте, например, имеется три p -электрона, и все они имеют параллельные спины. В атоме следующего за азотом кислорода на один p -электрон больше, и он образует пару с одним из трех предыдущих электронов.

3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

Характерные для металлов физические свойства проявляются в конденсированном состоянии. Слабо связанные с ядрами валентные электроны перестают принадлежать каждому атому в отдель-

ности, они коллективизируются, образуя единую для всего жидкого или твердого тела квантованную электронную систему. В конденсированном состоянии металл представляет совокупность положительно заряженных ионов, удерживаемых вместе движущимися между ними коллективизированными электронами. Общая энергия связи определяется энергией притяжения между поло-

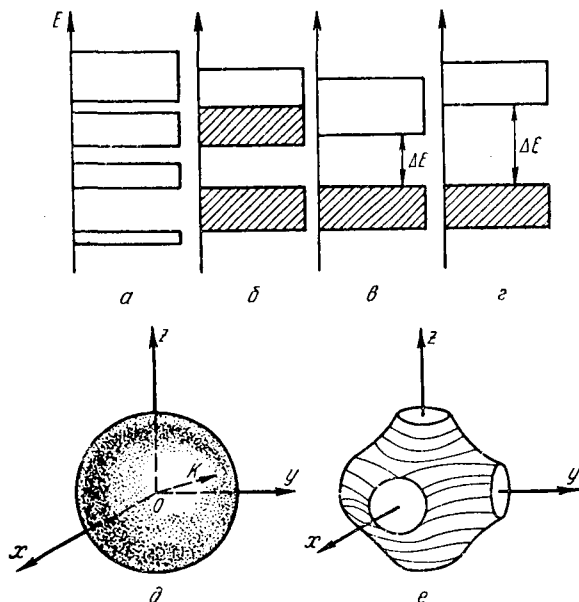


Рис. 3. Разрешенные и запрещенные значения энергии электронов (а) в проводнике (б), в полупроводнике (в) и изоляторе (г). Внизу—пространство скоростей электронов в изолированном атоме (д) и в кристалле (е)

жительно заряженными ионами и коллективизированными электронами и энергией отталкивания между ионами и между электронами.

Распределение электронов, указанное для изолированных атомов в табл. 2, меняется при переходе металла в конденсированное состояние. При этом изменении энергия валентных электронов уменьшается. Изолированный атом никеля, например, имеет восемь $3d$ -электронов и два $4s$ -электрона. При конденсации никеля часть электронов переходит из $4s$ - в $3d$ -состояние и в твердом никеле в $4s$ -состоянии находится в среднем лишь 0,6 электрона, а в $3d$ — 9,4 электрона на атом.

Как и электроны в атоме, коллективизированные электроны не могут иметь любые значения энергии. В силу квантовых свойств электрона некоторые значения его энергии оказываются невозмож-

УДК 620.18 (075.8)

Металлография. Б у н и н К. П., Б а р а н о в А. А.
Изд-во «Металлургия», 1970, 256 с.

В книге рассматривается формирование структуры в металлах и металлических сплавах. Основное внимание уделяется микроскопической картине кристаллизации и структурных изменений в твердом состоянии. Изложены основы металлографии железоуглеродистых сплавов.

Рекомендуется студентам и аспирантам металлургических и машиностроительных вузов в качестве учебного пособия по курсу «Металлография». Может быть полезна также работникам металловедческих лабораторий и заводским инженерам термистам и литейщикам. Илл. 140. Табл. 6, Библ. 45 назв.

Неметаллические кристаллы смогут проводить электрический ток в том случае, если электроны заполненных зон перепрыгнут запрещенную область и окажутся в следующей верхней зоне, оставшейся до этого свободной. Здесь имеется много свободных уровней и электроны могут получать ускорение. Теперь возможно ускорение и электронов нижней зоны, где возникают свободные уровни. Подобная проводимость появляется при нагревании, когда некоторые электроны заполненной зоны, увеличивая ско-

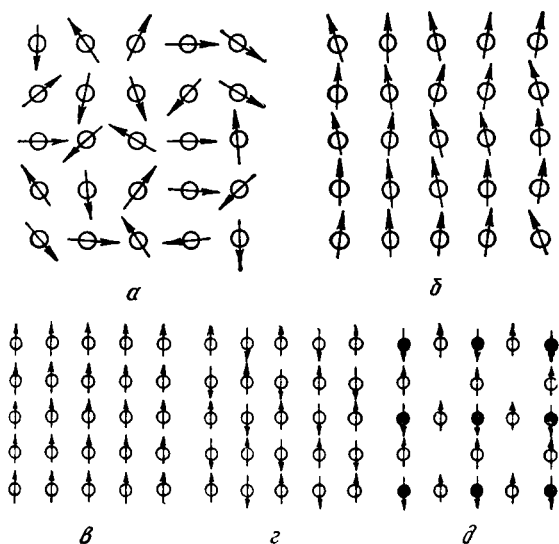


Рис. 4. Ориентация магнитных моментов атомов:

в парамагнетике: а—без поля; б—в поле;
в—в ферромагнетике; г—в антиферромагнетике;
д — в ферримагнетике

рость, пересекают запрещенную область и переходят в свободную зону. В зависимости от величины энергии, необходимой для указанного возбуждения электронов, неметаллические кристаллы могут быть либо полупроводниками (рис. 3, в), если запрещенная область узка ($< 4 \text{ эВ}$), либо (см. рис. 3, г) непроводниками (изоляторами).

Вращение электронов создает магнитное поле. Если электроны спарены, магнитные поля их противоположно направлены и скомпенсированы. При наличии неспаренных электронов атомы (ионы) обладают магнитным моментом. В отсутствие внешнего магнитного поля эти моменты обычно разориентированы, и намагниченность металла отсутствует (рис. 4, а). Под влиянием внешнего поля магнитные моменты атомов ориентируются преимущественно в одном направлении и в металле создается результирующая на-

магнитность (рис. 4, б). Если магнитные моменты атомов (ионов) ориентируются в направлении поля независимо друг от друга, металлы называют парамагнетиками. Усиливающееся с повышением температуры тепловое движение атомов приводит к разупорядочению магнитных моментов, и суммарная намагнитность парамагнетиков уменьшается.

Под влиянием внешнего поля может происходить и изменение энергии коллективизированных электронов. Объясняется это взаимодействием его с магнитным полем, возникающим при движении электронов. Электроны, вращение которых вокруг собственной оси создает поле, совпадающее с направлением внешнего, обладают меньшей энергией, чем электроны с противоположным спином. Поэтому часть электронов меняет направление вращения (спиновый переход), и это приводит к уменьшению магнитной энергии.

Щелочные и щелочноземельные металлы являются слабыми парамагнетиками. Ионы этих металлов имеют полностью застроенные электронные оболочки, и магнитный момент создается лишь коллективизированными электронами. Инертные и многие другие газы не могут быть поэтому парамагнетиками, они являются диамагнетиками.

Диамагнетизм проявляется во всех металлах и неметаллах. Под влиянием внешнего поля орбитальные электроны изменяют свою скорость, что приводит к возникновению магнитного момента. Однако в отличие от парамагнетизма вектор намагнитности в диамагнетиках направлен противоположно полю и они отталкиваются от полюсов магнита. Сильными диамагнетиками являются висмут, сурьма, бериллий, цирконий. Большинство переходных металлов являются сильными парамагнетиками. В атомах этих элементов $3d$ - и $4f$ -оболочки не полностью заняты, и в них имеются электроны с нескомпенсированными спинами. Пара- и диамагнетизм проявляются при наличии внешнего поля, и с его удалением намагнитность устраняется.

Наряду с этим существует небольшая группа металлов, намагнитность которых проявляется и без внешнего поля (ферромагнетизм). Ферромагнетиками являются некоторые переходные (Fe, Co, Ni) и редкоземельные (Gd, Dy) металлы. В них также имеются неспаренные электроны, и магнитные моменты атомов принимают одну и ту же ориентировку. При этом взаимодействие атомов настолько велико, что упорядоченное размещение магнитных моментов, подобно указанному на рис. 4, б, происходит и без внешнего поля и ферромагнетики намагничиваются спонтанно (рис. 4, в).

Упорядоченным расположением магнитных моментов атомов характеризуется и магнитная структура антиферромагнетиков (Gr, Mn) и нескомпенсированных антиферромагнетиков (ферри-магнетиков) (рис. 4, г, д).

При конденсации газа коллективизация валентных электронов может быть неполной. В этом случае электроны с противоположными спинами образуют пары, связывающие атомы друг с другом. Наиболее ярко этот тип направленной (ковалентной) связи выражен в алмазе. Встречается она и в металлах, особенно в переходных. В них, наряду с металлической связью имеется и ковалентная, что обусловлено незаполненностью $3d$ - и $4f$ подуровней. Благодаря этому переходные металлы имеют высокую температуру плавления, они более тверды и менее пластичны, чем металлы I и II групп и субпериодов, у которых имеется чисто металлическая связь. Влияние направленной составляющей связи сильно сказывается на свойствах, например, хрома, молибдена, вольфрама. Между атомами действуют также и слабые поляризационные силы притяжения.

4. АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ

В конденсированных фазах атомы (ионы) размещаются так, что действующие между ними силы притяжения и отталкивания уравниваются. При уменьшении межатомных расстояний энергия отталкивания превышает энергию притяжения и возрастает настолько сильно, что даже при больших давлениях не удастся заметно сблизить атомы. С удалением их энергия отталкивания убывает быстрее энергии притяжения, и на расстоянии r_0 суммарная энергия становится минимальной (рис. 5, а). Это минимальное значение энергии E_0 равно работе удаления атомов на бесконечно большое расстояние друг от друга (энергия сублимации). Значения r_0 для различных элементов указаны на рис. 5, б. Чтобы удалить атомы (вернее ионы) на расстояние, больше равновесного r_0 , или сблизить на расстояния, меньшие r_0 , необходимо затратить энергию.

При формировании кристаллов атомы размещаются закономерно. Это правильное размещение обычно характеризуют пространственной решеткой. Узлы ее соответствуют равновесным положениям атомов. Если известен характер размещения атомов в кристалле и расстояние r_0 , то можно указать координаты любого атома, как бы далеко он не был размещен от координатного центра. В этом смысле можно говорить о дальнем порядке размещения атомов в кристаллических телах.

В металлических кристаллах большая плотность упаковки атомов: каждый из них обычно окружен 12 или 8 ближайшими равноудаленными соседями. Это число, называемое координационным (к. ч.), характеризует ближний порядок размещения атомов в пространстве. Известно 14 типов упаковки атомов. В металлах наиболее часто встречаются три: гранецентрированная кубическая — г. ц. к. (рис. 6, а), гексагональная плотная — г. п. (рис. 6, б) и объемноцентрированная кубическая — о. ц. к. (рис. 6, в).

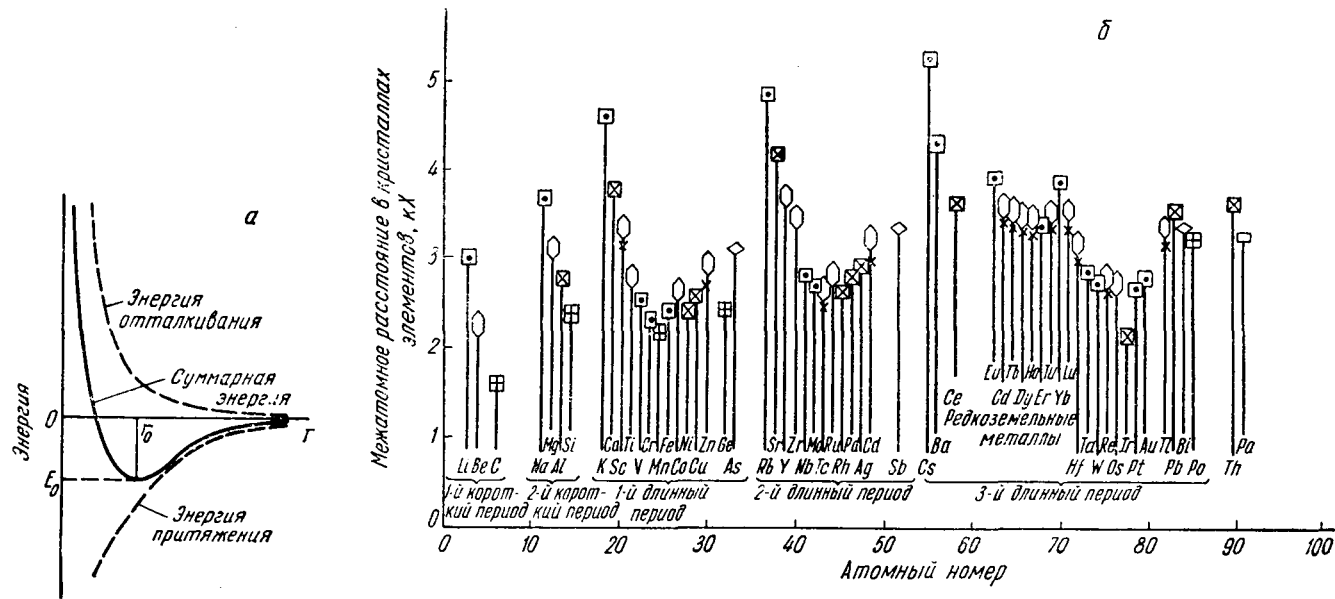


Рис. 5. Зависимость энергии взаимодействия двух атомов от расстояния r между ними (а) и минимальные межатомные расстояния в кристаллах (б). Обозначения упаковок те же, что и в табл. 1.

О. ц. к. упаковку атомов (к. ч. 8) имеют щелочные (литий, натрий, калий, рубидий, цезий) и некоторые переходные металлы (хром, ванадий, молибден, вольфрам, ниобий, тантал). Г. ц. к. упаковку (к. ч. 12) имеют медь, золото, серебро, палладий, платина, алюминий, стронций, свинец. Г. п. упаковку (к. ч. 12) имеют бериллий, магний, цинк, кадмий и др.

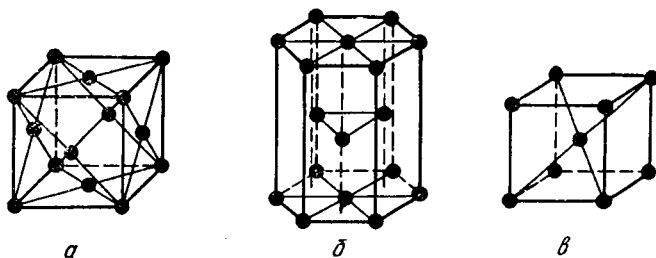


Рис. 6. Три типа упаковки атомов в металлических кристаллах:

a — г. ц. к.; *б* — г. п. к.; *в* — о. ц. к.

Встречаются в металлах и менее плотные упаковки — простая кубическая, гексагональная неплотная, тетрагональная, ромбоэдрическая и другие. Металлы, граничащие в периодической системе Д. И. Менделеева с неметаллами, имеют неплотную упаковку с малыми координационными числами (2—4).

Многие металлы (железо, марганец, кобальт, кальций, цирконий, олово, титан, уран и др.) обладают полиморфизмом: при разных температурах и давлениях они существуют в разных кристаллических состояниях (модификациях), различающихся упаковкой атомов. Марганец, например, имеет четыре модификации, кобальт и олово — по две.

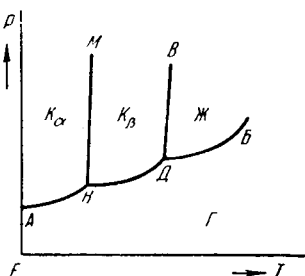


Рис. 7. Диаграмма состояния полиморфного металла

На диаграммах равновесия полиморфных металлов области кристаллического состояния разделены на подобласти. На рис. 7 показана диаграмма состояния полиморфного металла, имеющего две модификации α и β . Линия NM характеризует условия, при которых химические потенциалы разных модификаций металла одинаковы и возможно равновесное сосуществование кристаллов K_α и K_β .

Из рассмотрения упаковок атомов в металлах следует, что не все плоскости, которые можно мысленно провести через узлы решетки, одинаково плотно заселены атомами (рис. 8 и 9). Одни упакованы плотнейшим образом, например, октаэдрическая пло-

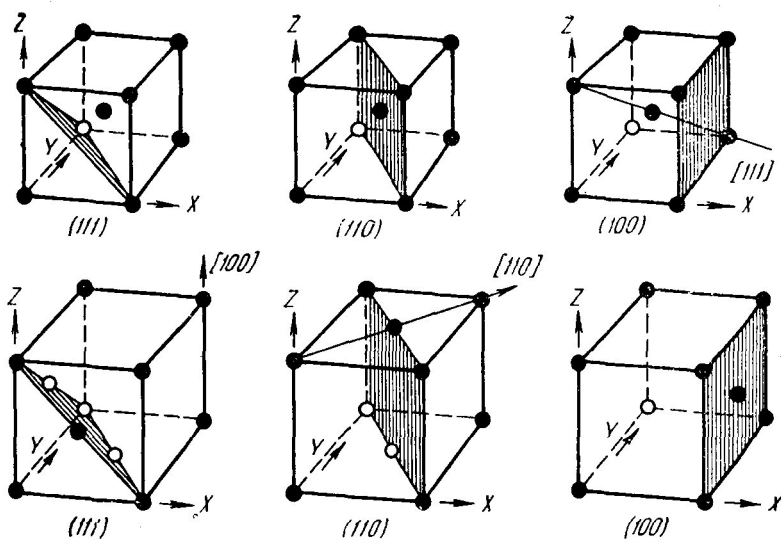


Рис. 8. Плоскости и направления в о. ц. к. (вверху) и г. ц. к. (внизу) кристаллах

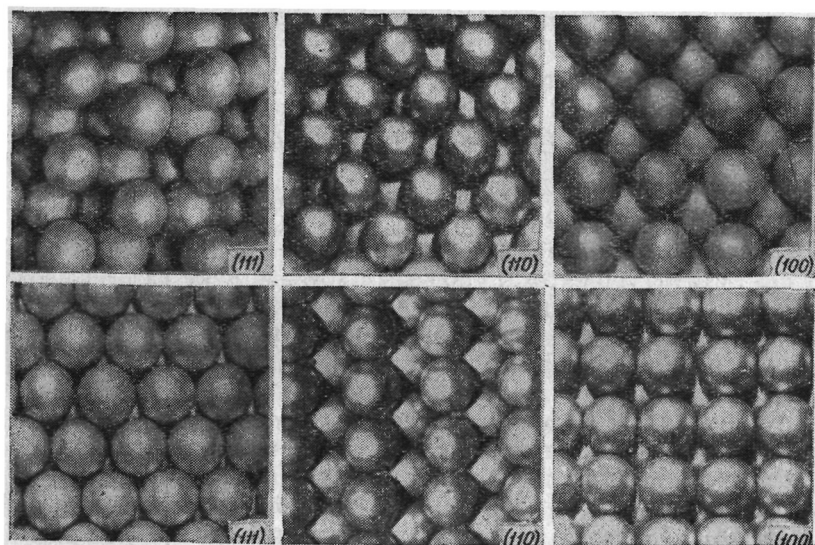


Рис. 9. Размещение атомов в различных плоскостях о. ц. к. (вверху) и г. ц. к. (внизу) кристаллов

скость (111) в г. ц. к. решетке и плоскость ромбического додекаэдра (110) в о. ц. к. решетке, другие плоскости — (100) и (110) в г. ц. к., (100) и (111) в о. ц. к. решетке — упакованы менее плотно. Нетрудно видеть, что соседние плотноупакованные плоскости далеки одна от другой, а малозаселенные близки. Перемещаясь в кристаллах, коллективизированные электроны сталкиваются с ионами. Поскольку расстояния между ионами в разных направлениях неодинаковы, различаются и пути свободного пробега электрона. Скорость электрона зависит от частоты столкновений с ионами и, следовательно, от направления движения. В результате взаимодействия ионной и электронной подсистем поверхность Ферми в некоторых направлениях должна искривляться. В кристаллах она теряет форму гладкой сферы, какую имела при отсутствии указанного взаимодействия: на ней появляются выступы и впадины (см. рис. 3, *е*).

Искривление поверхности Ферми под влиянием кристаллической решетки изменяет плотность разрешенных состояний электрона вблизи нее. Это оказывает влияние на свойства металла. Чем больше электронов вблизи поверхности Ферми, тем больше их может изменить свою энергию при внешнем воздействии на металлы. При нагревании, например, повышение плотности электронов у поверхности Ферми приводит к увеличению теплоемкости.

Многие физические и химические свойства зависят от плотности упаковки атомов, и металлические кристаллы являются анизотропными телами.

Вместе с тем кристаллическое строение металлов обычно характеризуется высокой симметрией. Имеется не одна, а несколько групп параллельных плоскостей, одинаково плотно заселенных атомами и отстоящих одна от другой на равных расстояниях. В каждой из них имеются равнозначные, но не параллельные направления.

Упаковку атомов описывают и другим путем. В металлах с г. п. и г. ц. к. структурой атомы уложены плотнейшим образом в слоях, нормальных направлениям [0001] и [111] соответственно. Если обозначить плотноупакованную плоскость базиса через *a*, а следующую параллельную ей также плотноупакованную плоскость через *b* (рис. 10 слева), то г. п. решетку можно представить в виде чередующихся *a* и *b* слоев: *абабабаб* . . . Точное воспроизведение размещения атомов происходит через слои.

В г. ц. к. решетке плотноупакованные плоскости, размещение узлов в которых такое же, как и в базисной плоскости г. п., нормальны к направлению [111]. Если обозначить одну из них через *a* (рис. 10 справа), следующие параллельные ей плотноупакованные плоскости *b* и *в*, то они чередуются так: *абабвбабв* . . . Здесь размещение узлов воспроизводится через две плоскости на третьей.

Состояние атомов внутри кристалла и на его поверхности различно. Внутренние атомы окружены, как правило, максимально

возможным равновесным числом соседей и имеют минимальную потенциальную энергию. Положения их в пространстве характеризуются потенциальными ямами и разделяются друг от друга энергетическими барьерами: потенциальное поле имеет трехмерную периодичность. Поверхностные атомы имеют меньше соседей и повышенную потенциальную энергию (рис. 11, *a*).

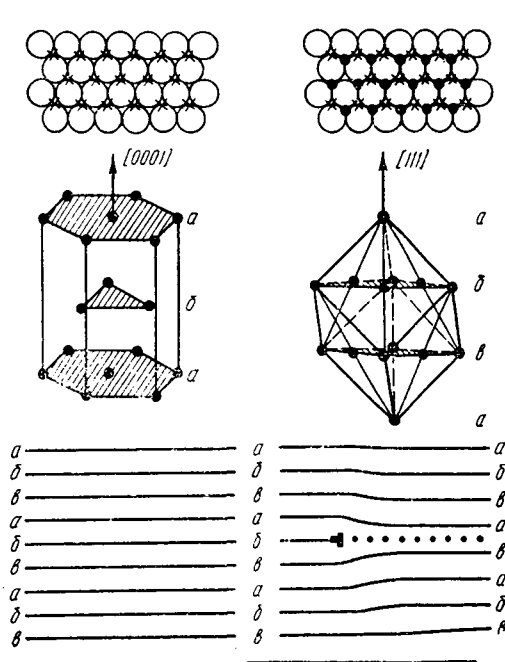


Рис. 10. Размещение атомов в различных слоях г. п. (слева) и г. ц. к. (справа) кристаллов. Внизу размещены атомные слои в г. ц. к. кристалле без дефекта упаковки и с дефектом:

a—светлые кружки; *b*—крестики; *v*—темные кружки

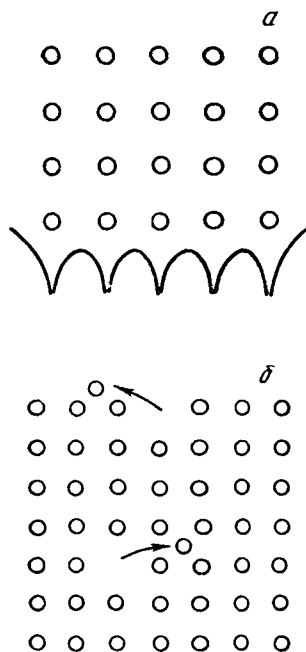


Рис. 11. Схема размещения атомов в совершенном (*a*) (нижние линии указывают потенциальную энергию атомов) и реальном (*b*) кристаллах

При описании строения металлов нужно учитывать, что атомы всегда испытывают колебательные движения относительно положений равновесия. Они колеблются даже при температуре 0°K , что обусловлено взаимодействием ионов с электронами, быстро двигающимися и при абсолютном нуле. Эти колебания не теплового, а квантово-механического происхождения. С повышением температуры колебательное движение атомов усиливается.

Ускоряющиеся при нагревании коллективизированные электроны чаще сталкиваются с ионами, и электропроводность металлов понижается (рис. 12, кривая 1). Теплопроводность же (кривая 2) при повышении температуры изменяется мало, так как

уменьшение пути свободного пробега электронов компенсируется увеличением энергии, переносимой каждым из них. Перенос тепла в металлах осуществляется и атомными колебаниями. Механизм этого рода теплопроводности таков же, как и при распространении звука: энергия передается при соударении атомов.

В процессе теплового движения некоторые атомы, взаимодействуя с соседями, могут приобрести энергию, достаточную для того, чтобы покинуть занимаемые ими узлы и перейти в междоузлия (рис. 11, б). Образующийся свободный узел (вакансия) не остается на месте. Один из окружающих вакансию атомов рано

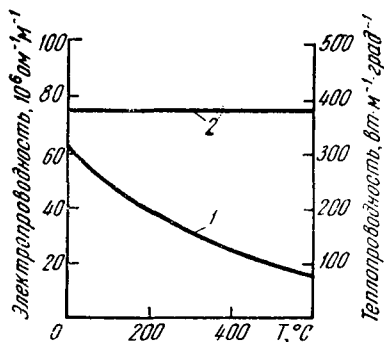


Рис. 12. Влияние температуры на электропроводность (1) и теплопроводность (2) металла

или поздно занимает ее, а принадлежавшее ему равновесное положение становится вакантным. Таким образом, перескоки атомов вызывают перемещение вакансий в кристалле. Не остаются неподвижными и атомы, попавшие в междоузлия. Они могут перейти из одного междоузлия в другое или занять оказавшиеся рядом вакантные узлы.

Вследствие образования вакансий и межузельных атомов в некоторой области вокруг них нарушается нормальное соотношение сил связи и расположение ближайших атомов искажается.

Вакансии и атомы в междоузлиях являются равновесными дефектами. Изменение размещения атомов, связанное с наличием этих дефектов, приводит к повышению внутренней энергии металла. Одновременно с этим увеличивается энтропия. Прирост величины энтропийного члена TS в уравнении (1) перекрывает увеличение внутренней энергии и термодинамический потенциал уменьшается. Таким образом, появление некоторого беспорядка в размещении атомов совместимо с минимумом термодинамического потенциала.

Каждой температуре соответствует определенная равновесная концентрация вакансий:

$$\frac{N_v}{N} \approx e^{-\frac{q_v}{kT}}, \quad (2)$$

где N_v — число вакансий, приходящихся на N атомов;

q_v — энергия образования вакансии;

k — постоянная Больцмана;

T — температура.

Для меди, например, $q_v = 0,9 \text{ эв}$. При комнатной температуре (300°К) концентрация вакансий $\frac{N_v}{N} \approx 10^{-15} \%$, а при 1250°К $\frac{N_v}{N} \approx 0,03 \%$.

Переход атомов при тепловом движении из одних положений равновесия в другие называют самодиффузией. Она происходит и в кристаллах и в жидкости и обеспечивает перемешивание атомов. Атомы могут перемещаться и путем обмена местами с соседями. Однако в кристаллах с плотной упаковкой обмен атомов местами и переход в междоузлия сопровождаются сильными искажениями решетки, требуют большой энергии активации и поэтому маловероятны. В таких металлах самодиффузия осуществляется в основном через вакансии.

Занять вакансию может любой из ближайших к ней атомов. Для этого он должен обладать избыточной энергией q_d . Если обозначить время, в течение которого атом находится в узле решетки (время «оседлой жизни» атома), через t , то частота атомных переходов

$$\nu = \frac{1}{t} = \frac{1}{t_0} e^{-\frac{q_d}{kT}} e^{-\frac{q_b}{kT}} = \frac{1}{t_0} \cdot e^{-\frac{q_b + q_d}{kT}} = \frac{1}{t_0} e^{-\frac{q_c}{kT}}, \quad (3)$$

где t_0 — период собственных колебаний атома ($t_0 = 10^{-13}$ сек); $q_c = q_b + q_d$ — энергия активации самодиффузии.

Для меди $q_c = 2,1$ эв. При 1250°K , $t = 10^{-3}$ сек. Таким образом, атомы в среднем переходят из одного положения в другое тысячи раз в секунду.

Искажения атомно-кристаллического строения металлов могут быть связаны и с примесями. Хорошо очищенные металлы содержат 10^{-6} — $10^{-8}\%$ примесей. Особенно много их в технических металлах. Размещаясь в кристаллах или образуя посторонние включения, примеси изменяют и свойства металлов. Влияние примесей на структуру и свойства металлов будет рассмотрено ниже.

В металлических кристаллах имеются дефекты типа дислокаций. В отличие от точечных, нульмерных дефектов (вакансий, межузельных атомов) дислокации являются одномерными дефектами: они малы лишь в двух измерениях. Образование и вид дислокаций показаны на рис. 13. Если сдвинуть части кристалла относительно друг друга, то линия, разделяющая сдвинутую от несдвинутой части кристалла, в зависимости от направления сдвига может быть краевой (рис. 13, а) или винтовой (рис. 13, в) дислокацией. Краевая дислокация возникает в том случае, если сдвиг нормален к линии дислокации (вектор сдвига перпендикулярен к АА). Винтовая же дислокация образуется при сдвиге в направлении дислокационной линии (вектор сдвига совпадает с АБ). Размещение атомов при наличии винтовой дислокации показано на схеме (рис. 13, г), где большие кружки указывают положение атомов под плоскостью сдвига, а малые — над нею.

Краевую дислокацию можно представить как результат внедрения в кристалл избыточного полуслоя (рис. 13, б). Ряд атомов, не имеющий продолжения ниже плоскости сдвига, соответствует

сечению полуслоя плоскостью чертежа. Краевую дислокацию обозначают символом $\perp$, в котором вертикальная линия указывает след избыточной полуплоскости, а горизонтальная — плоскость сдвига.

Краевая и винтовая дислокации являются крайними случаями. Чаще образуются смешанные дислокации, имеющие краевую и винтовую составляющие. Представим, что в кристалле имеется замкнутая дислокационная петля (рис. 14). Образование ее вызвано смещением верхней части относительно нижней в пределах

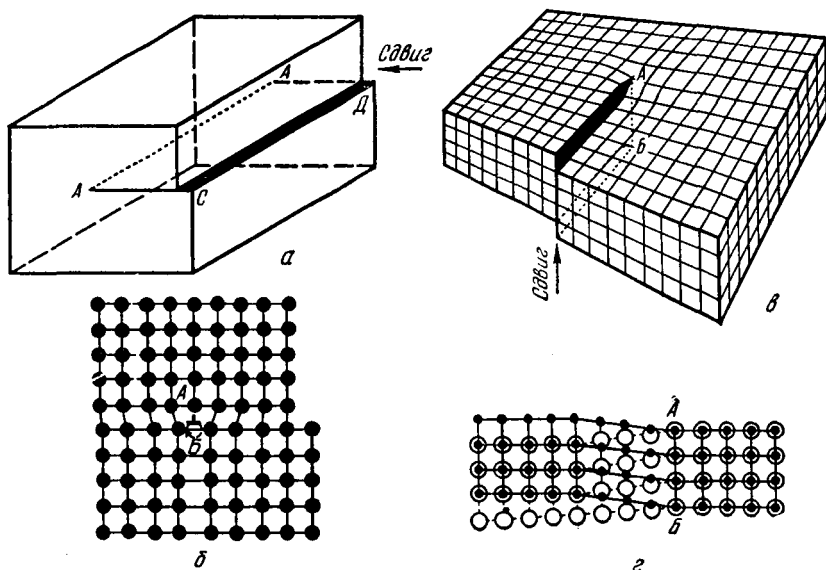


Рис. 13. Краевая и винтовая дислокации в кристалле. Внизу показано размещение атомов в кристалле с дислокациями

контура, очерченного сплошной линией. В местах пересечения прямой av , совпадающей с направлением вектора сдвига, касательная к контуру перпендикулярна av и здесь имеются чисто краевые дислокации: у v — она положительная ($\perp$ — избыточные ряды атомов расположены над плоскостью контура), у a — отрицательная ($\top$ — избыточные ряды расположены под плоскостью контура, являющегося и плоскостью сдвига). Справа на рис. 14 показано размещение атомных слоев в сечении кристалла. Части контура, параллельные линии av , являются чисто винтовыми дислокациями. По обе стороны прямой av они имеют противоположные направления. Остальные части петли, касательные к которым не образуют с av угол, кратный прямому, являются смешанными дислокациями. Дислокационные линии не могут заканчиваться внутри кристалла. Они образуют замкнутые петли, выхо-

дят своими концами на поверхность кристалла или упираются в другие дислокации, образуя узлы.

У дислокаций расстояния между атомами отличаются от нормальных. Особенно сильно искажается упаковка атомов в «ядре» дислокации — области, в которой смещения атомов настолько велики, что прямая зависимость их от напряжений нарушается и теория упругости неприменима. В некоторых участках могут встречаться не отдельные дислокации, вакансии, межузельные атомы, а их скопления. Это приводит к значительному местному отклонению энергии, плотности и упаковки атомов от среднего значения этих величин.

Помимо точечных и линейных дефектов в металлах имеются и двумерные, поверхностные дефекты, размеры которых малы лишь в одном измерении. Такими дефектами являются границы кристаллов, двойников и субзерен. Двумерными являются и дефекты укладки. Они образуются в результате нарушения укладки плотноупакованных слоев. В г. ц. к. кристаллах нормальное размещение плотноупакованных слоев характеризуется чередованием *аббаб-вабв*... (см. рис. 10). Если удалить атомную плоскость *б*, то чередование нарушится: *абвавабв*...

Из-за отсутствия слоя *а* (см. рис. 10, нижний) появляется дефект упаковки (показан точками). Он может возникнуть и при внедрении лишнего слоя атомов, например слоя *а* — *абваабвабв*.... Дефекты укладки образуются и в металлах с г. п. решеткой. Например, отсутствие слоя атомов *б* вызывает дефект упаковки *аббаабаб*... Он ограничен поверхностью кристалла или неполной (частичной) дислокацией, вектор сдвига которой меньше межатомного расстояния.

Кроме точечных, линейных и поверхностных дефектов, различают и группу объемных (трехмерных) дефектов, которые не являются малыми во всех трех измерениях (скопления вакансий, приводящие к образованию пор, трещины и др.).

Дислокации в результате деформации и диффузионного потока вакансий и атомов могут перемещаться в кристалле и выходить за его пределы. Устранение дислокаций происходит и внутри кристалла. Например, положительная и отрицательная краевые дислокации, лежащие в одной плоскости сдвига, при встрече взаимно уничтожаются (аннигилируют). С повышением температуры плотность дислокаций, измеряемая их общей длиной в еди-

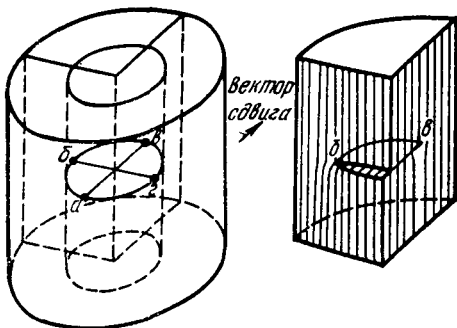


Рис. 14. Дислокационная петля в кристалле

нице объема, уменьшается. В хорошо отожженных кристаллах плотность дислокаций снижается до 10^4 — 10^6 см^{-2} ($\text{см}/\text{см}^2$). Число же вакансий и межузельных атомов с повышением температуры увеличивается.

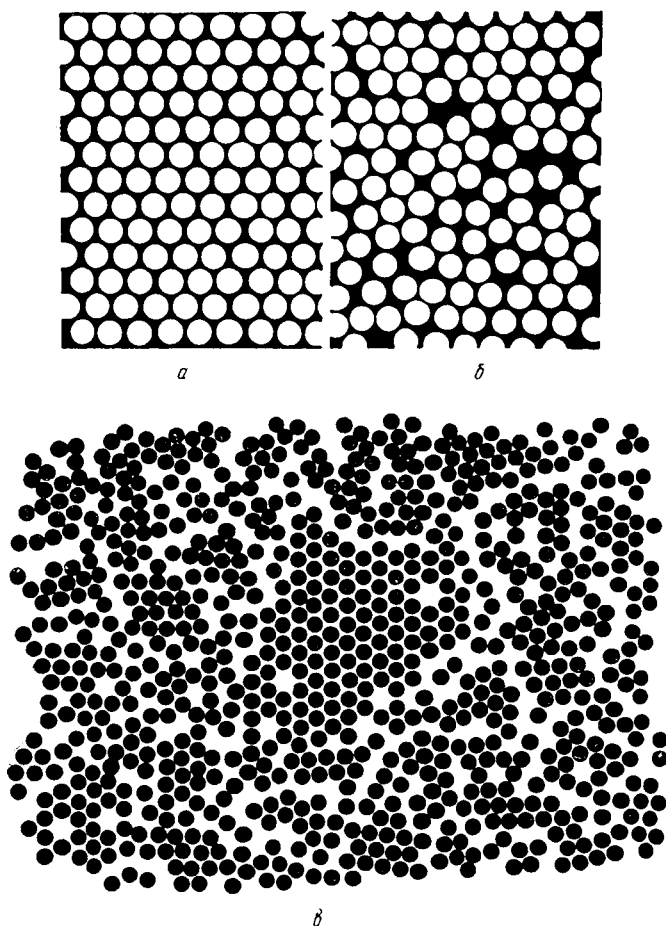


Рис. 15. Упаковка атомов в кристаллическом (а) и жидком (б) металле; в — фазовая флуктуация в жидком металле

Вакансии и межузельные атомы могут возникать и независимо друг от друга: при выходе атомов на поверхность кристалла и внедрении поверхностных атомов в междоузлия. Внутри кристаллов они независимо образуются в дефектных местах, например, на краевых дислокациях. Если атом А (см. рис. 13, б), которым заканчивается избыточный полуслой, переходит в положение Б, возникает вакантный узел, который может удалиться от дислока-

ции. Атом A может перейти и в междоузлие и тогда он станет межузельным. Дислокации могут поглощать вакансии и межузельные атомы. Это происходит во время охлаждения, когда число тепловых дефектов уменьшается. Поглощая вакансии, избыточный полуслой сокращается, а присоединяя атомы, растет. В дефектных участках вакансии и межузельные атомы возникают легче, поскольку здесь энергия образования q_v ниже, чем в совершенном кристалле.

При повышении температуры средняя амплитуда колебаний атомов увеличивается, и с приближением к точке плавления достигает 10—13% межатомного расстояния. Растет и число тепловых дефектов. Однако вплоть до точки плавления подавляющее большинство атомов (>99%) находится в узлах решетки и характерный признак кристаллического состояния — дальний порядок в размещении атомов сохраняется. При плавлении, однако, число дефектов возрастает в такой мере, что дальний порядок устраняется. Ближний же порядок и прежде всего координационное число приблизительно сохраняется. В металлах, не имеющих в кристаллическом состоянии плотной упаковки атомов, координационное число при плавлении может и увеличиться.

На рис. 15 сопоставлены модели жидкой (б) и кристаллической (а) фаз.

Плавление не сильно меняет энергию межатомного взаимодействия. Ослабление энергии связи при плавлении, определяемое теплотой плавления, составляет всего $\frac{1}{30} - \frac{1}{40}$ общей энергии связи (теплоты возгонки). Объем большинства металлов при плавлении увеличивается на 2—6%. Происходит это не только вследствие равномерного увеличения межатомных расстояний, но и из-за местных разрыхлений, непрерывно возникающих и исчезающих в процессе теплового движения атомов в жидкости. Количество этих разрыхлений увеличивается с повышением температуры.

При незначительном перегреве выше точки плавления в жидкости возможно образование небольших группировок, в которых атомы упакованы так же, как в кристаллах (рис. 15, в). Такие группировки называются фазовыми (или гетерофазными) флуктуациями. Размеры их могут быть разными. Фазовые флуктуации — не неизменные, устойчивые образования. С течением времени одни из них возникают и растут до определенного размера,

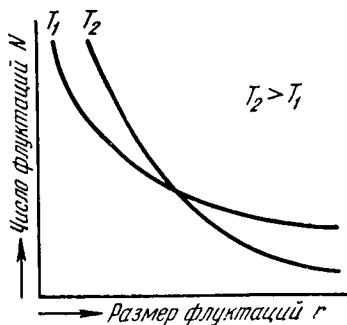


Рис. 16. Распределение фазовых флуктуаций при различных температурах

другие — уменьшаются и разрушаются при тепловом движении атомов. При каждой температуре в жидком металле имеется равновесный набор фазовых флуктуаций (рис. 16). Вероятность образования флуктуаций (или число флуктуаций, образующихся в единицу времени) тем больше, чем меньше их размеры. С изменением температуры кривая распределения фазовых флуктуаций смещается. С повышением температуры разупорядочение в размещении атомов растет. Благодаря увеличению амплитуды колебаний атомов время их «оседлой» жизни уменьшается. При значительном перегреве жидкости расстояние между атомами увеличивается, а силы межатомного взаимодействия ослабевают настолько, что исчезает и ближний порядок. Коллективизация электронов устраняется и ионы превращаются в электрически нейтральные атомы. Совершается это когда температура достигнет точки T_b (см. рис. 1, а), при этом жидкость закипает и переходит в газ.

ЛИТЕРАТУРА

- Баррет Ч. С. Структура металлов. Металлургиздат, 1948.
Бунин К. П., Малиночка Я. Н. Введение в металлографию. Металлургиздат, 1954.
Коттрелл А. Х. Строение металлов и сплавов. Металлургиздат, 1961.
Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Изд-во «Наука», 1964.
Лившиц Б. Г. Металлография. Металлургиздат, 1963.
Салли И. В. Физические основы формирования структуры сплавов. Металлургиздат, 1963.
Уманский Я. С. и др. Физическое металловедение. Металлургиздат, 1955.
Чалмерс Б. Физическое металловедение. Металлургиздат, 1963.
Штейнберг С. С. Металловедение. Металлургиздат, 1961.
Юм-Розери В. Атомная теория для металлургов. Металлургиздат, 1955.

Глава 2

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

В точке плавления жидкость и кристаллы находятся в равновесии, и атомный обмен между ними скомпенсирован. Это возможно если кристаллы крупные и межфазная поверхность близка к плоской. При подводе тепла кристаллы расплавляются — они теряют атомов больше, чем получают из жидкости. При охлаждении ниже точки плавления химический потенциал жидкости выше, чем твердой фазы: переход атомов к кристаллам превалирует и происходит затвердевание. Благодаря выделению теплоты кристаллизации температура может повыситься до точки плавления и если от системы не отводить тепло, затвердевание прекратится. Таким образом, кристаллизация жидкости происходит при охлаждении до температур ниже точки плавления, когда термодинамический потенциал твердой фазы меньше, чем жидкой, и нарушается скомпенсированность межфазового обмена атомами.

1. ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ В ЖИДКОСТИ

Затвердевание переохлажденной жидкости начинается с образования кристаллических зародышей. В чистой от примесей жидкости зародыши образуются в результате роста наиболее крупных фазовых флуктуаций (гомогенное зарождение). Образование зародышей на базе фазовых флуктуаций без помощи посторонних частиц и стенок формы называют самопроизвольным или спонтанным.

При зарождении кристаллической фазы термодинамический потенциал металла меняется, что обусловлено двумя обстоятельствами. Образование зародыша сопряжено с появлением межфазной поверхности с избыточной энергией. Это увеличивает термодинамический потенциал металла. Вместе с тем образование зародыша означает переход группы атомов из жидкой в твердую фазу с другим термодинамическим потенциалом. При температурах выше точки плавления этот переход также увеличивал бы термодинамический потенциал. Ниже точки плавления он понижает термодинамический потенциал. Если химический потенциал при переходе одного атома уменьшается на $\Delta\mu$ (см. рис. 1, б), то термодинамический потенциал без учета межфазной поверхности

изменится на $Z_0 = -\Delta\mu \cdot n$, где n — число атомов в кристаллической частице.

На рис. 17 это изменение показано кривой 2. Появление кристаллической частицы связано, однако, с образованием поверхности раздела. Обозначим через γ_a избыточную энергию, приходящуюся на один поверхностный атом. Число атомов, находящихся на поверхности частицы, имеющей, например, форму куба, равно $6n^{2/3}$. Тогда повышение термодинамического потенциала, наблюдающееся при образовании кристаллика, составит $Z_n = 6\gamma_a \cdot n^{2/3}$ (кривая 1). Общее изменение потенциала ΔZ , происходящее в результате образования кристаллика из n атомов

$$\Delta Z = Z_0 + Z_n = -\Delta\mu n + 6\gamma_a n^{2/3}. \quad (4)$$

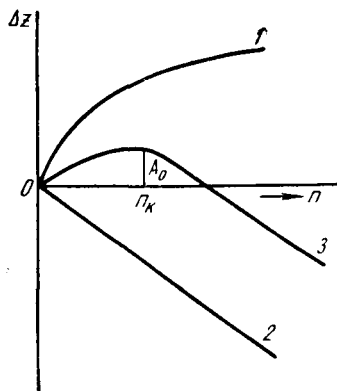


Рис. 17. Изменение термодинамического потенциала (ΔZ) при образовании зародыша

На рис. 17 оно характеризуется кривой 3. Видно, что при малых значениях n , когда кристаллические частицы невелики, превалирует второй член, учитывающий прирост поверхностной энергии. Доля поверхностных атомов настолько велика, что связанное с образованием поверхности увеличение термодинамического потенциала превышает выигрыш потенциала вследствие перехода атомов из переохлажденной жидкости в кристаллическую фазу.

При $n < n_k$ частица, возникнув, в большинстве случаев исчезает. Однако с увеличением частицы первый член, содержащий n в большей степени, растет быстрее второго. Начиная с некоторого значения $n = n_k$, присоединение атомов к частице приводит уже к уменьшению термодинамического потенциала металла. Такие частицы, способные к росту, назовем зародышами или центрами кристаллизации, и, если они содержат n_k атомов, их называют зародышами критической величины. Они находятся в неустойчивом (лабильном) равновесии с переохлажденной жидкостью и либо разрушаются, либо растут, так как в обоих случаях термодинамический потенциал уменьшается.

Значение n_k можно найти, приравняв нулю производную ΔZ по числу атомов:

$$\frac{\partial (\Delta Z)}{\partial n} = -\Delta\mu + 4\gamma_a n^{-1/3} = 0. \quad (5)$$

Число атомов в зародыше критического размера

$$n_k = 64 \frac{\gamma_a^3}{\Delta\mu^3}. \quad (6)$$

Уменьшение термодинамического потенциала при переходе n атомов из жидкости в кристаллическую фазу

$$Z_0 = -64 \frac{\gamma_a^3}{\Delta\mu^2}, \quad (7)$$

а увеличение термодинамического потенциала вследствие образования поверхности раздела

$$Z_n = 96 \frac{\gamma_a^3}{\Delta\mu^2}. \quad (8)$$

В обратимых условиях изменение термодинамического потенциала (ΔZ) соответствует работе процесса A_0 :

$$A_0 = -64 \frac{\gamma_a^3}{\Delta\mu^2} + 96 \frac{\gamma_a^3}{\Delta\mu^2} = 32 \frac{\gamma_a^3}{\Delta\mu^2}. \quad (9)$$

Сопоставляя соотношения (9), (7) и (8), видим, что

$$A_0 = \frac{1}{3} Z_n = -\frac{1}{2} Z_0. \quad (10)$$

Для образования зародышей критического размера недостаточно энергии, выделяющейся при переходе атомов из жидкости в кристаллы. Она лишь на две трети компенсирует энергетические затраты, связанные с формированием поверхности зародыша. Дополнительная энергия получается флуктуационным путем. Она равна третьей части поверхностной энергии или половине энергии, освобождающейся вследствие перехода атомов из жидкой в кристаллическую фазу.

Если зародыши критического размера крупные, им можно приписать сферическую форму (с радиусом $r_{кр}$), при которой они обладают минимальной поверхностью. Величину $r_{кр}$ можно вычислить, предположив, что n_k атомов образуют сферическую частицу, или приведенным ниже путем.

При температуре T_a химический потенциал жидкой фазы повышен на $\Delta\mu$, т. е. $\mu_{ж} = \mu_k + \Delta\mu$. Из-за действия сил поверхностного натяжения зародыш всесторонне сжат и химический потенциал (μ_3) повышен на величину PV_a , где V_a — объем кристалла, приходящий на один атом; P — поверхностное давление. Поскольку зародыш критического размера находится в равновесии с переохлажденной жидкостью, химические потенциалы их равны, т. е. $\mu_{ж} = \mu_3$ или $\Delta\mu = PV_a$. В общем виде $P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$, где γ — поверхностное натяжение на границе кристалла и жидкости, а r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны поверхности

зародыша в любой точке. Для сферического зародыша критического размера $r_1 = r_2 = r_{кр}$ и $P = \frac{2\gamma}{r_{кр}}$, откуда

$$r_{кр} = \frac{2\gamma}{\Delta\mu} V_a. \quad (11)$$

Из рис. 1 следует, что величина $\Delta\mu$ пропорциональна степени переохлаждения ΔT ($\Delta T = T_6 - T_a$). Обычно принимают, что при небольших переохлаждениях коэффициент пропорциональности равен $\frac{\lambda\rho}{T_6} V_a$, где λ — удельная теплота кристаллизации, ρ — плотность кристаллов. Воспользовавшись этими данными, оценим величину $r_{кр}$:

$$r_{кр} = \frac{2\gamma T_6}{\lambda\rho\Delta T}. \quad (12)$$

Таким образом, критический размер зародыша уменьшается с увеличением переохлаждения (межфазная поверхностная энергия с переохлаждением меняется мало). От степени переохлаждения зависит и величина флуктуации энергии, необходимой для образования зародыша. Чем больше ΔT , тем меньше работа образования зародыша. Опыты над металлами подтверждают это. Например, относительная устойчивость (метастабильность) расплавленных металлов резко уменьшается с увеличением переохлаждения и, если оно велико, удержать расплавы от кристаллизации невозможно. При небольших переохлаждениях жидкость настолько устойчива, что можно пользоваться понятием об области метастабильности и ее границе. При температуре выше границы хорошо очищенная от примесей метастабильная жидкость устойчива и без введения зародышей ее трудно закристаллизовать. Граница метастабильности многих чистых металлов соответствует переохлаждениям в десятки и даже сотни градусов. При температурах ниже границы метастабильности кристаллизация начинается быстро.

Скорость зарождения кристаллов оценивают числом зародышей, образующихся в единицу времени в единице объема жидкости. Поскольку набор фазовых флуктуаций и критическая величина зародыша с понижением температуры изменяются, то меняется и число центров кристаллизации: с увеличением переохлаждения ΔT скорость образования зародышей возрастает. Число зародышей критического размера ($N_{нк}$) в единице объема жидкости равно

$$N_{нк} \approx Ne^{-\frac{A_0}{kT}}, \quad (13)$$

где N — число атомов в единице объема металла.

Присоединение атома жидкости к зародышу критического размера означает появление центра кристаллизации, поскольку обрат-

ный переход атома к жидкости сопряжен с повышением термодинамического потенциала металла. Поэтому скорость образования зародышей $U_3 = \nu \cdot N_{пк}$, где ν — частота, с которой к каждому из них присоединяется атом жидкости. С поверхностью зародыша критической величины, имеющего форму куба, соприкасается $6n_k^{2/3}$ атомов. Каждый атом находится в этом положении t секунд (уравнение 3) и в секунду совершает $\frac{1}{t}$ переходов. К присоединению атома приводят лишь переходы, направленные к зародышу.

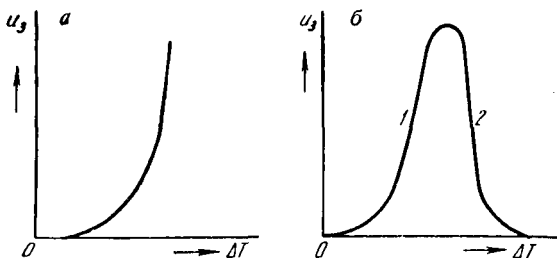


Рис. 18. Влияние переохлаждения (ΔT) на скорость образования зародышей (U_3) в металлах (а) и неметаллах (б)

Они составляют $1/6$ всех возможных переходов, т. е. $\nu = \frac{1}{6} 6n_k^{2/3} \times \frac{1}{t}$ переходов в секунду. Таким образом, скорость образования зародышей

$$U_3 \approx \frac{n_k^{2/3}}{t} Ne^{-\frac{A_0}{kT}}. \quad (14)$$

С понижением температуры U_3 быстро увеличивается от пренебрежимо малой величины до большой в нешироком интервале температур вблизи границы метастабильности жидкости.

Для металлов скорость образования зародышей монотонно увеличивается с переохлаждением (рис. 18, а). Для неметаллических веществ связь скорости образования зародышей со степенью переохлаждения сложнее: кривая имеет не только восходящую (1), но и ниспадающую (2) ветвь (рис. 18, б). Появление ее обусловлено увеличением вязкости расплава с переохлаждением. Формирование центров кристаллизации связано с переходом атомов от жидкой фазы к зародышевой группировке. Такой переход с понижением температуры затрудняется и скорость образования центров кристаллизации уменьшается. При больших переохлаждениях она может оказаться настолько малой, что жидкости, не кристаллизуясь, переходят при охлаждении в аморфные тела.

На величину критического размера зародыша влияет поверхностное натяжение γ на границе кристалла и жидкости. Чем больше энергия межфазной границы, тем большие флуктуации

энергии необходимы и образование зародышей затрудняется. Это следует из уравнения (6). Способность расплавов к переохлаждению зависит от сходства ближних порядков упаковок атомов в жидком и кристаллическом состояниях. Если сходство мало, то поверхностное натяжение между кристаллами и жидкостью велико и для образования межфазной поверхности потребуются большие флуктуации энергии.

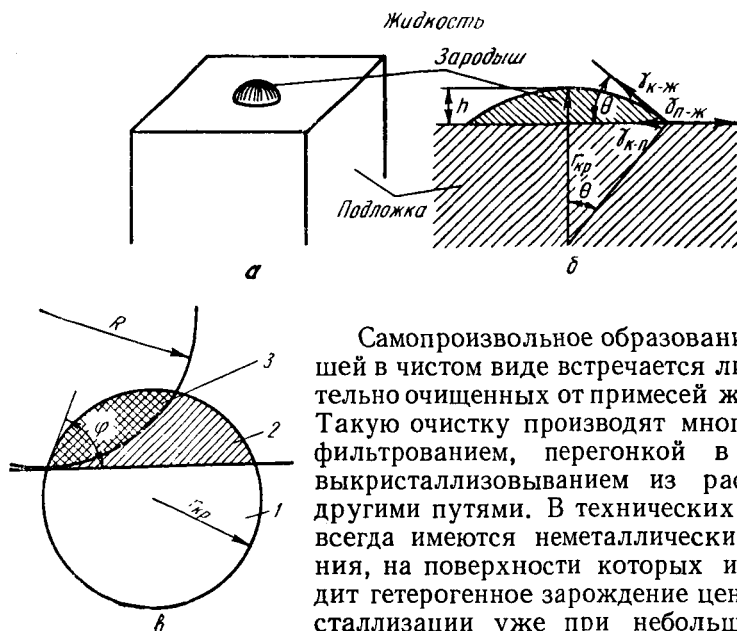


Рис. 19. Образование зародыша на подложке (а, б) и критический размер его (в) при гомогенном зарождении (1), на гладкой подложке (2) и в ее углублении радиусом R (3)

Самопроизвольное образование зародышей в чистом виде встречается лишь в тщательно очищенных от примесей жидкостях. Такую очистку производят многократным фильтрованием, перегонкой в вакууме, выкристаллизовыванием из растворов и другими путями. В технических металлах всегда имеются неметаллические включения, на поверхности которых и происходит гетерогенное зарождение центров кристаллизации уже при небольшом переохлаждении. Зарождение кристаллов катализируется и поверхностью стенок сосудов (форм), в которых кристаллизуется жидкость.

При гетерогенном зарождении кристаллик возникает на поверхности постороннего твердого тела, как на подложке.

На рис. 19, а показан зародыш, образовавшийся на гладкой подложке. Обычно принимается, что он имеет форму полусферического купола. Кристаллик становится устойчивым по достижении некоторого размера. При этом существенным является не число атомов в кристалле, а кривизна поверхности его раздела с жидкостью. Рассматривая куполообразный зародыш как часть сферического, определим критический размер его. Форма куполообразного зародыша, равновесного с переохлажденной до T_a жидкостью (см. рис. 19, а), зависит прежде всего от краевого угла θ , величину которого можно определить из условий равновесия сил

поверхностного натяжения на границах жидкости и кристалла ($\gamma_{к-ж}$), жидкости и подложки ($\gamma_{п-ж}$), кристалла и подложки ($\gamma_{к-п}$):

$$\gamma_{п-ж} = \gamma_{к-п} + \gamma_{к-ж} \cdot \cos \theta. \quad (15)$$

Другую характеристику зародыша критической величины — радиус кривизны $r_{кр}$ — можно определить из уравнения, аналогичного (11):

$$r_{кр} = 2 \frac{\gamma_{к-ж}}{\Delta\mu} V_a. \quad (16)$$

Изменение термодинамического потенциала металла вследствие перехода атомов из жидкости в кристаллическую фазу составит

$$Z_0 = -\Delta\mu n_k, \quad (17)$$

где n_k — число атомов в зародыше, которое можно вычислить, разделив объем зародыша, имеющего форму сферического сегмента, $V_3 = \pi h^2 \left(r - \frac{1}{3} h \right)$, на атомный объем V_a .

Тогда

$$Z_0 = -\Delta\mu \frac{\pi h^2 \left(r_{кр} - \frac{1}{3} h \right)}{V_a}. \quad (18)$$

Из рис. 19, б следует, что

$$h = r_{кр} (1 - \cos \theta).$$

Используя уравнение (12), получим

$$A_n = -\frac{1}{2} Z_0 = \frac{1}{3} \pi r_{кр}^2 \gamma_{к-ж} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta). \quad (19)$$

Работа образования зародыша на твердом включении практически всегда меньше работы гомогенного зарождения, т. е. $A_n < A_0$. Лишь в случае $\theta = 180^\circ$ посторонние включения не облегчают образование зародышей ($A_n = A_0$). С уменьшением θ эффективность гетерогенного зарождения возрастает. При $\theta \approx 0$ работа образования зародыша близка к нулю. Этот случай формирования зародыша на собственной грани кристалла рассматривается далее.

На зарождение эффективно влияют включения, решетка которых сходна по типу (изоморфна) с решеткой кристаллизующегося вещества и параметры сопрягающихся решеток включения и кристаллизующегося металла близки (отличие не превышает 9%). В этом случае в образующемся на поверхности включения адсорбированном слое расположение атомов будет почти таким же, как и в кристалле данного вещества, или близким к нему. Вследствие этого изоморфные включения являются хорошей подложкой и затвердевание жидкости начинается при меньшем переохлаждении, чем в случае гомогенного зарождения.

Большое влияние на зарождение оказывает и топография поверхности включения. Если на поверхности имеются углубления радиусом R , то величина зародыша критического размера и работа образования его меньше, чем для плоской поверхности (см. рис. 19, в). Влияние неизоморфных примесей на зарождение кристалла может усилиться, если они предварительно находились в контакте с кристаллами данного вещества. При не очень низкой температуре под воздействием атомов кристалла строение поверхностного слоя примесного включения изменяется, приспособляясь к строению кристалла. Такой процесс называют активацией

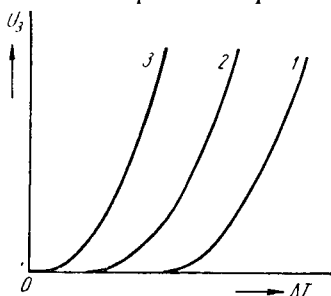


Рис. 20. Влияние переохладения и примесей на зарождение кристаллов:

1 — чистый металл; 2 — небольшое количество примесей; 3 — металл загрязнен

примеси. На активированном включении легче адсорбируются атомы жидкости и оно становится подложкой. Таким образом, примеси играют роль катализаторов кристаллизации.

При перегреве выше точки плавления адсорбированный слой разрушается. Может сильно измениться и поверхностный слой включения, оно может и частично раствориться и оплавиться. Это дезактивирует примесь, и при охлаждении перегретая жидкость ведет себя как очищенная. Если после расплавления металл не перегревался, кристаллизация его происходит с образованием такой же мелкозернистой структуры, которая существовала до расплавления. В связи с этим говорят о наследственности, устраняемой перегревом.

Таким образом, активные и активированные включения и стенки формы, способствуя образованию на подложке плоских зародышей, облегчают возникновение центров кристаллизации расплава. Принципиальная же картина кристаллизации остается той же. Кривая скорости образования зародышей для жидкостей с примесями смещается в сторону меньших переохладений (рис. 20). Величина смещения зависит от природы жидкости и включений и состояния их поверхности. Переохлаждаемость, например, тщательно очищенного висмута 45—46 град, а окисленного 12 град.

На скорость образования центров кристаллизации оказывают влияние и растворенные примеси, находящиеся в жидком металле в виде отдельных атомов (ионов). Они влияют на межфазную поверхностную энергию, в результате чего изменяются критические размеры зародыша.

Добавки к жидким металлам примесей, облегчающих зарождение кристаллов, широко используют в технике. Примесь, катализирующую образование центров кристаллизации, называют модификатором, а процесс введения ее в расплав и воздействие на кри-

сталлизацию — модифицированием. Частицы окислов алюминия или ванадия облегчают зарождение кристаллов железа. Алюминий, медь и их сплавы модифицируют соответственно титаном и железом.

2. РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Рост зародышей происходит в результате перехода к ним атомов жидкости. Во многих случаях, однако, он не сводится к такому одностороннему переходу атомов. Атом, принадлежащий жидкости, попадая на плотноупакованную грань кристалла, не обязательно останется на ней. Вероятность возвращения его в жидкость зависит от того, насколько прочно он удерживается соседними атомами. Одиночный атом *A* (рис. 21) слабо связан с гранью и может вернуться в расплав. Подобный может быть и судьба группировки из двух или нескольких атомов, осевших на грань. Прочнее удерживается атом в положении *Б* и еще лучше — в положении *В*. На плоской поверхности атомы могут закрепляться в том случае, если образуют скопления определенной (критической) величины. Такие группировки называют двухмерными зародышами. Присоединяясь к их кромкам в позициях типа *Б* и *В*, атомы прочнее удерживаются на поверхности кристалла, реже возвращаются в жидкость и слой растет быстрее. Благодаря нарастанию нового слоя на гладкой поверхности кристалла вновь образуется двухмерный зародыш и т. д. Таким образом, перемещение фронта кристаллизации происходит не непрерывно, а с паузами, необходимыми для образования двухмерного зародыша.

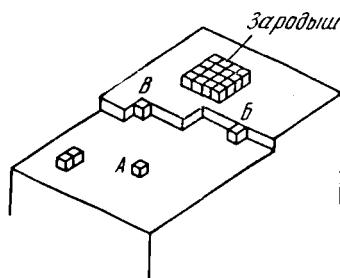


Рис. 21. Схема присоединения атомов к грани кристалла

Допустим, что на идеализированной атомно-гладкой поверхности кристалла возник участок нового слоя, состоящий из m атомов. Изменение термодинамического потенциала при этом складывается из уменьшения химического потенциала на $\Delta\mu \cdot m$ благодаря переходу атомов из жидкости в кристалл и из увеличения потенциала, обусловленного избыточной энергией атомов, находящихся на кромке двухмерного зародыша. Избыточная энергия кромки равна $4\gamma_a m^{1/2}$, где $4m^{1/2}$ — число периферийных атомов, а γ_a — избыток энергии, приходящийся на каждый из них.

$$\text{Следовательно, } \Delta Z = -\Delta\mu m + 4\gamma_a m^{1/2}. \quad (20)$$

Приравняв первую производную изменения термодинамического потенциала по числу атомов к нулю, найдем число атомов в двухмерном зародыше критического размера:

$$m_{\text{кр}} = \frac{4\gamma_a^2}{\Delta\mu^2}. \quad (21)$$

Сопоставляя уравнения (6) и (21), получим число атомов на кромке двухмерного зародыша вдвое меньшее, чем на ребре равновесного трехмерного зародыша.

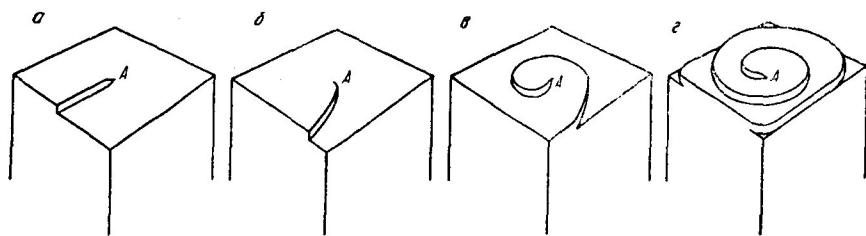
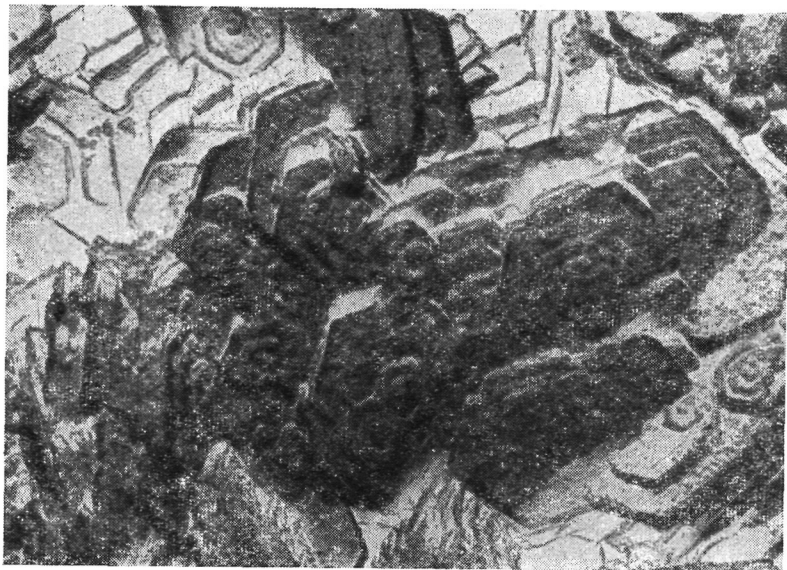


Рис. 22. Спирали роста на поверхности кристалла (вверху) и схема их образования (а—г)

Работу образования двухмерного зародыша определим, подставив значение $m_{кр}$ (уравнение 21) в уравнение (20):

$$A_0 = \frac{4\gamma_a^2}{\Delta\mu}. \quad (22)$$

Хотя с увеличением переохлаждения она уменьшается (растет $\Delta\mu$), кристаллы растут медленно. Имеющийся на грани слой может застроиться до конца прежде чем на нем возникнет зародыш нового слоя.

Затруднения, связанные с образованием двухмерных зародышей, испытывают, по-видимому, лишь плотноупакованные атомно-гладкие грани. Необходимость в двухмерных зародышах отпадает, если на поверхности кристалла имеются дислокации и двойники. Дислокации (если вектор сдвига не лежит в плоскости грани) могут явиться постоянным источником ступенек, удобных для закрепления атомов.

Выход на поверхность кристалла винтовой дислокации (рис. 22, а) создает условия для образования ступенек высотой, равной вектору сдвига дислокации. Особенно важны они для

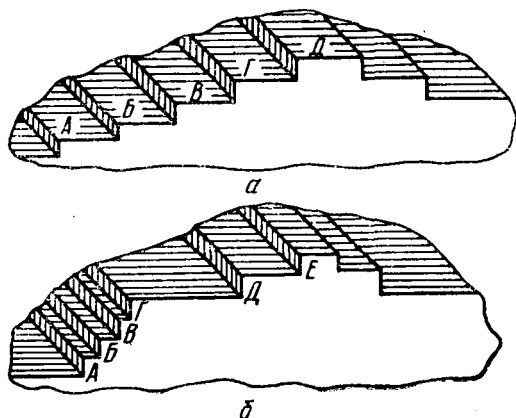


Рис. 23. Ступеньки на поверхности кристалла

плотноупакованных плоскостей; в этом случае рост становится возможным и при малых переохлаждениях. Присоединение атомов к ступеньке ведет к спиральному росту, поскольку каждый ее участок, имеющий в исходном состоянии прямолинейный вид, движется с одинаковой линейной скоростью вокруг неподвижного центра дислокации. Участки вблизи дислокации будут иметь большую угловую скорость и сделают больше оборотов, чем далеко отстоящие. В результате образуется спираль (рис. 22, в). Существование такого беззародышевого механизма роста кристаллических граней путем непрерывного воспроизведения ступенек подтверждается наличием спиралей, выявленных для многих металлов и неметаллов (рис. 22 сверху). Спирали и ступеньки на поверхности растущих кристаллов можно наблюдать, если удалить остатки жидкости (метод декантирования). При этом можно видеть не единичные ступеньки (рис. 23, а), а их скопления — большие ступени (рис. 23, б). Каждая ступенька имеет высоту, близкую к межатомному расстоянию. Скорость движения малых ступенек на поверхности кристалла вследствие бокового роста, обусловленного присоединением атомов, различна и ступеньки

Б, *В* и *Г* могут настигнуть ступеньку *А*. В результате возникнет большая ступень, включающая в себя ступеньки *А*, *Б*, *В* и *Г*.

Причин такой консолидации ступенек несколько. Возникновение перед движущейся ступенькой нового слоя, например, из-за образования двухмерного зародыша, приведет к тому, что участок *АБ* грани (рис. 23, б) застроится прежде, чем ступень *А* успеет значительно удалиться от *Б*. На скорость движения ступенек оказывает влияние и скорость отвода выделяющегося кристаллизационного тепла. Выделение его приводит к тому, что ступеньки, расположенные близко одна к другой, растут медленнее, чем удаленные. Удаленные нагонят медленно движущиеся и замедлят свое движение. Таким образом, ступеньки моноатомной толщины объединяются в группы.

При больших переохлаждениях механизм роста кристаллов с помощью дислокаций и ступенек заменяется нормальным, не связанным с зарождением новых атомных слоев в обычном смысле. В этих условиях выигрыш термодинамического потенциала при затвердевании настолько велик, что кристалл может покрываться шероховатыми и ступенчатыми гранями с большим избытком энергии. На этих гранях имеется много мест, удобных для закрепления атомов. Поэтому при росте таких кристаллов нет необходимости в образовании новых ступенек. Шероховатую поверхность могут иметь кристаллы всех металлов.

Для преодоления потенциальных барьеров при переходе от жидкости к кристаллу атомы должны быть активированы. Обозначим через q энергию активации их перемещения в межфазном слое. В переохлажденной жидкости химический потенциал повышен на $\Delta\mu = \mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{к}}$ и для перехода атома к кристаллу требуется избыточная энергия $q - \Delta\mu$. Число атомов, совершающих этот переход в единицу времени:

$$n_1 = v_1 e^{-\frac{q - \Delta\mu}{kT}}. \quad (23)$$

Для обратного перехода атома от кристалла к жидкости требуется энергия $q + \Delta\mu$. В единицу времени в жидкость возвращается n_2 атомов:

$$n_2 = v_2 e^{-\frac{q + \Delta\mu}{kT}}. \quad (24)$$

Результирующий поток атомов, определяющий скорость роста кристалла:

$$\Delta n = n_1 - n_2.$$

Для оценки скорости роста кристалла допустим, что $v_1 \approx \approx v_2 \approx v$. Тогда линейная скорость кристаллизации (U_p), под

которой понимают скорость перемещения фронта кристаллизации в жидкости:

$$U_p = \Delta n b = v b \left[e^{-\frac{q - \Delta\mu}{kT}} - e^{-\frac{q + \Delta\mu}{kT}} \right] = v b e^{-\frac{q}{kT}} \left(e^{\frac{\Delta\mu}{kT}} - e^{-\frac{\Delta\mu}{kT}} \right), \quad (25)$$

где b — расстояние между атомными плоскостями.

Если разложить выражение, заключенное в скобках, в степенной ряд

$$e^{\frac{\Delta\mu}{kT}} - e^{-\frac{\Delta\mu}{kT}} = 2 \left[\frac{\Delta\mu}{kT} + \frac{1}{3!} \left(\frac{\Delta\mu}{kT} \right)^3 + \frac{1}{5!} \left(\frac{\Delta\mu}{kT} \right)^5 + \dots \right]$$

и ограничиться первыми двумя членами ряда, скорость роста кристаллов окажется равной

$$U_p = 2v b \left[\frac{\Delta\mu}{kT} + \frac{1}{6} \left(\frac{\Delta\mu}{kT} \right)^3 \right] e^{-\frac{q}{kT}}. \quad (26)$$

При малых переохлаждениях ($\Delta\mu \ll kT$) можно ограничиться первым членом ряда. Тогда скорость роста кристаллов

$$U_p = 2v b \frac{\Delta\mu}{kT} e^{-\frac{q}{kT}}. \quad (27)$$

На рис. 24 показаны кривые скорости роста кристаллов при затвердевании металлов (а) и некоторых неметаллов (б).

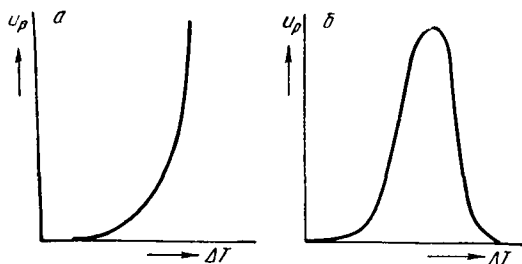


Рис. 24. Влияние переохлаждения на скорость роста кристаллов при затвердевании металлов (а) и неметаллов (б)

Увеличение степени переохлаждения (ΔT) повышает скорость роста кристаллов (U_p). Объясняется это тем, что с ростом переохлаждения увеличивается разность химических потенциалов $\Delta\mu$.

В некоторых неметаллических жидкостях при больших переохлаждениях вязкость настолько увеличивается, что переходы атомов через фазовую границу затрудняются и скорость роста кристаллов уменьшается. В этом случае кривая зависимости скорости роста от переохлаждения состоит из восходящей и ниспадающей ветвей. Для металлов же, характеризующихся малой вяз-

костью в жидком состоянии, достигнуть уменьшения скорости роста обычно не удается.

Большое влияние на затвердевание металлов оказывает отвод теплоты кристаллизации. Он осуществляется либо через кристалл (рис. 25, а), либо через кристалл и жидкость (рис. 25, б). В первом случае поток тепла через затвердевающую часть металла идет к стенкам формы и перед фронтом кристаллизации имеется переохлаждение ΔT , достаточное для роста кристалла. По мере отвода тепла температура жидкости становится ниже T_6 (см. рис. 1) и кристалл растет. Во втором случае кристалл растет

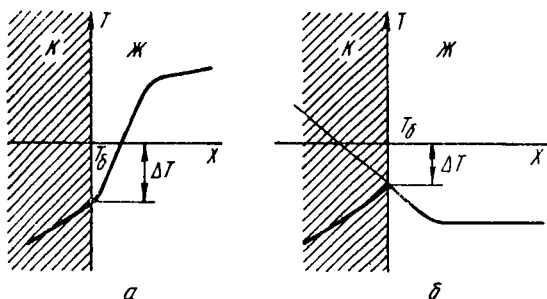


Рис. 25. Схемы теплоотвода при кристаллизации металла

в переохлажденной жидкости и его температура может быть выше, чем жидкости. Выделяющееся при затвердевании тепло отводится и жидкой и кристаллической фазами, и при большой скорости теплоотвода велика и скорость роста. Во всех случаях расплав у фронта кристаллизации поддерживается в переохлажденном состоянии и это переохлаждение ΔT определяет скорость роста кристаллов.

Допустим, что грань площадью s растет по нормали в направлении x со скоростью U_p . За время dt грань продвинется в направлении жидкости на расстояние

$$dx = U_p \cdot dt. \quad (28)$$

Вес кристалла увеличится на

$$dF = \rho \cdot dV = \rho s \cdot dx, \quad (29)$$

где ρ — плотность кристалла.

Обозначив через λ — удельную теплоту кристаллизации, определим выделяющееся тепло:

$$dQ = \lambda dF = \lambda \rho s dx. \quad (30)$$

Кристалл растет, когда от фронта затвердевания тепло отводится. Если обозначить через η — коэффициент теплопровод-

ности кристалла в направлении x , а через $\nabla T = \frac{dT}{dx}$ температурный градиент, то количество отводимой путем теплопроводности теплоты

$$dQ_2 = \eta s \nabla T dt. \quad (31)$$

В условиях установившегося процесса скорость кристаллизации (U_p) постоянна и соблюдается равенство $dQ_1 = dQ_2$, откуда

$$\lambda \rho s dx = \eta s dt \nabla T \quad (32)$$

и
$$U_p = \frac{\eta}{\lambda \rho} \nabla T. \quad (33)$$

Поскольку $\eta \nabla T \approx \frac{dQ}{dT}$, скорость роста грани пропорциональна скорости охлаждения. Если направление максимального температурного градиента не совпадает с нормалью к грани, то скорость роста окажется уменьшенной на $\cos \varphi$, где φ — угол между направлением теплоотвода и нормалью к грани.

Из уравнения (33) следует, что скорость роста кристаллов больше у тех металлов, которые имеют большую теплопроводность и малую теплоту кристаллизации.

При затвердевании сильно переохлажденного расплава (см. рис. 25, б) поверхность кристалла искажается, на ней создаются выступы. Они попадают в более благоприятные условия для роста, так как здесь теплота кристаллизации рассеивается лучше: на единицу выпуклой поверхности приходится больший объем жидкости. Поверхность кристалла становится тем волнистее, чем сильнее переохлаждена жидкость.

На рост кристаллов оказывают влияние примеси. Растворенные в расплаве поверхностно активные примеси могут избирательно адсорбироваться на гранях кристалла. В результате, например, адсорбции атомов примеси на выступах ступени заполнение слоев атомами металла затормозится («отравление» ступени), из-за чего рост всей грани замедлится. На других, медленно растущих гранях, имеющих низкую поверхностную энергию, примеси могут способствовать образованию винтовых дислокаций, благодаря чему рост ускоряется.

Примеси могут изменять и огранку кристаллов. В технике широко используют это модифицирующее форму кристаллов влияние примесей.

3. ФОРМА КРИСТАЛЛОВ

Форма образующихся в расплаве кристаллов зависит от условий роста (перегрева и переохлаждения жидкости, направления теплоотвода, содержания примесей и др.) и природы металла.

В условиях, близких к равновесию, образуются правильно ограненные кристаллы. Они растут медленно, поверхность их

гладкая, хотя и содержит необходимые для застройки граней ступеньки. Если примесей мало и температура жидкости повышается с удалением от поверхности кристалла (см. рис. 25, а), выдвинувшийся вперед в силу тех или иных причин участок вступает в область с более высокой температурой и рост замедляется. В этих условиях преимущественное развитие получают грани с наиболее плотной упаковкой атомов, имеющие минимальную

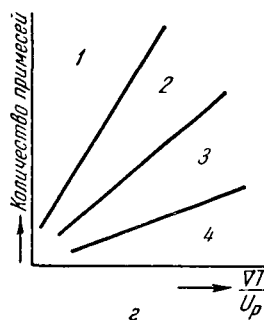
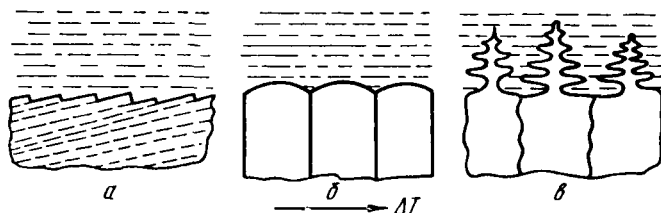


Рис. 26. Поверхность раздела кристаллов и жидкости и условия ее изменения:

1 — дендриты; 2 — дендриты и ячейки; 3 — ячейки; 4 — гладкий фронт

поверхностную энергию. В направлении, перпендикулярном к менее плотноупакованной грани, рост происходит быстрее, вследствие чего она выклинивается и кристалл приобретает равновесную форму, характеризующуюся минимумом термодинамического потенциала. В таком кристалле грани удалены от центра на расстояния, пропорциональные их межфазному поверхностному натяжению. Согласно правилу Гиббса—Кюри—Вульфа

$$\frac{\gamma_1}{h_1} = \frac{\gamma_2}{h_2} = \frac{\gamma_3}{h_3} \dots, \quad (34)$$

где h — расстояние грани от центра кристалла;

γ — поверхностное натяжение.

Таким образом, равновесной формой кристалла является полиэдрическая: грани пересекаются в вершинах и ребрах, которые, по данным Л. Д. Ландау, слегка закруглены.

При ускорении охлаждения наряду с плотноупакованными возникают грани с менее плотной упаковкой, образуются дендритные, пластинчатые и игольчатые кристаллы. Создаются и сферокристаллы, составленные из тонких радиально направленных иголок. В этих случаях форма кристалла далека от равновесной.

Формы роста связаны со строением фронта кристаллизации. Поверхность раздела кристалла и жидкости особенно чувствительна к переохлаждению и содержанию примесей. Из относи-

тельно гладкой, с невысокими ступенями (рис. 26, а) межфазная поверхность с увеличением переохлаждения жидкости становится неровной, морщинистой. На поверхности кристалла обнаруживается множество ячеек, средняя часть которых слегка выдвигается при росте в расплав, а края отстают (рис. 26, б). Появление ячеистой структуры связано с примесями, имеющимися в технических металлах. Достаточно 0,01 % примеси, чтобы возникла ячеистая структура. Если примесь мало растворима в кристалле, она накапливается в жидкости перед фронтом кристаллизации, попадая затем на границы ячеек.

При охлаждении через затвердевший металл (см. рис. 25, а) кристалл приобретает столбчатую, вытянутую в направлении теплоотвода форму. В поперечном сечении таких кристаллов видны ячейки, стенки которых в продольном сечении выглядят как тонкие параллельные линии. Выращенный в этих условиях кристалл напоминает связку карандашей, боковые поверхности которых соответствуют обогащенным примесями границам ячеек. Средний поперечник ячеек (d) зависит от скорости роста кристалла (U_p) и температурного градиента в жидкости (∇T):

$$d \sim \frac{1}{U_p \nabla T}. \quad (35)$$

С увеличением скорости роста кристаллов размеры ячеек уменьшаются. При интенсивном отводе тепла через затвердевший металл, когда скорость роста кристаллов велика, ячеистое строение не возникает.

Таким образом, при малых скоростях охлаждения поверхность фронта кристаллизации почти гладкая. При средних — появляется ячеистая структура, элементы которой измельчаются с ускорением охлаждения. При большой скорости охлаждения вместо ячеек появляются ответвления, свидетельствующие о начале дендритной кристаллизации (рис. 26, в).

При наличии перед фронтом кристаллизации зоны переохлажденного расплава, в которой возможен ускоренный рост, нарушается устойчивость гладкой и ячеистой поверхностей и облегчается образование выступов. Зона должна быть широкой для того, чтобы обеспечить характерное для дендритов разветвление. В этом случае представление о фронте кристаллизации как о плоской поверхности раздела теряет смысл, ибо дендриты, прорастая в глубь жидкости, оставляют за собой незакристаллизовавшуюся часть расплава. Дендритному росту способствует теплоотвод по схеме, показанной на рис. 25, б.

Условия перехода от одних структур поверхности раздела к другим указаны на рис. 26, г. Уменьшение температурного градиента ∇T в жидкости способствует дендритной кристаллизации. К этому же приводит и увеличение скорости роста U_p кристаллов. При малом содержании примесей уменьшение температур-

ного градиента и увеличение скорости роста могут и не повлечь за собой образования ячеек и дендритов. Условия перехода от одной формы роста к другой зависят и от плотности упаковки граней атомами. Поскольку кристаллы ограничены разными плоскостями, между дендритной и ячеистой областями имеется переходная: на поверхности кристалла наблюдаются ячейки и дендриты.

Влияние переохлаждения рассмотрим на примере технически чистого г. ц. к. металла, равновесные кристаллы которого имеют октаэдрическую форму. Плоскости октаэдра являются наиболее плотноупакованными и имеют минимальную поверхностную энергию. Уже на ранних этапах роста октаэдрический кристалл (рис. 27, а) отбрасывает шесть отростков в трех взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 27, б). Разрастаясь, отростки превращаются в ветви первого порядка (стволы) дендрита. Одновременно с их удлинением растут перпендикулярно к ним ветви второго порядка, на которых в свою очередь растут ветви третьего порядка и т. д. Дендрит разрастается в виде решетки ветвей (рис. 27, в). В результате утолщения ветви срастаются и образуется сплошной кристалл.

Ускоренный рост выступающих участков (отростков) дендрита обусловлен несколькими причинами. Во-первых, он может быть связан с особенностями упаковки атомов и размещения дефектов на поверхности этих участков. Во-вторых, дендритная форма кристалла может явиться результатом неравномерности теплоотвода, осуществляемого по схеме, показанной на рис. 25, б. Выступающие участки кристалла соприкасаются с большим объемом жидкости, приходящейся на единицу их поверхности. Это способствует лучшему рассеиванию теплоты кристаллизации, выделяющейся на фронте затвердевания. При росте кристалла в виде острия вершина его все время соприкасается с переохлажденным расплавом и продвигается более быстро. В-третьих, образованию дендритной формы кристаллов могут способствовать примеси. Накапливаясь в расплаве у вогнутых участков кристалла, примесь тормозит их рост. Рост же острых выступов, соприкасающихся с расплавом исходного состава, не задерживается.

Образование новых отростков на уже выросших ветвях начинается с возникновения выступов. Разрастаясь, они становятся новыми ветвями. Выступы образуются прежде всего на тех участках поверхности, где имеются дефекты, обеспечивающие создание спиралей и быстрый рост.

Из зарождавшихся на ветвях выступов вырастают не все. Вследствие тепловой и концентрационной неоднородности фронта кристаллизации часть из них, попадающая в менее благоприятные условия роста, выклинивается. Растущие выступы, опережая соседей, отбрасывают ветви третьего порядка и заглушают рост соседних ветвей второго порядка. Таким образом, происходит выклинивание ветвей более низкого порядка (см. рис. 27, в).

В зависимости от условий, складывающихся на каждом участке фронта кристаллизации, ветви разветвляются в различных направлениях неравномерно. В одних случаях дендриты могут состоять только из стволов, в других — образуются ветви и более высоких порядков. Чем быстрее охлаждается расплав, тем чаще идет ветвление.

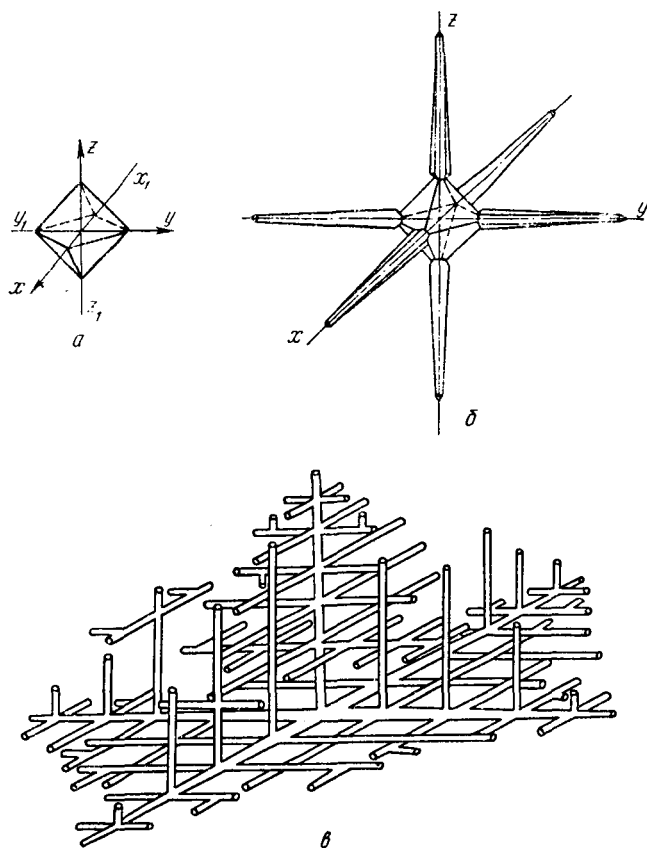


Рис. 27. Схема роста дендритного кристалла

При дендритном росте общий фронт кристаллизации и число поверхностных дефектов больше, чем в случае неразветвленных кристаллов. Благодаря этому больше и объемная скорость затвердевания, т. е. количество образующейся в единицу времени кристаллической фазы. В этом смысле дендритная кристаллизация кинетически более выгодна. Термодинамически же разветвленный кристалл менее устойчив, чем неразветвленный, обладающий меньшим термодинамическим потенциалом.

4. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛОВ

Металлические кристаллы, полученные из расплава, обычно дефектны. Они содержат дислокации, поры и трещины. Дефекты могут быть связаны с наличием примесей, с нарушениями укладки атомов и напряжениями.

Примеси оказывают большое влияние на процесс кристаллизации, на число, форму и размеры кристаллов. Распределяются примеси неравномерно. Включения, играющие роль подложки, часто размещаются внутри кристалла. Инертные примеси могут захватываться растущим кристаллом или оттесняться к его поверхности. Поведение растворимых примесей сложнее и зависит от влияния их на температуру кристаллизации металла. Примеси, понижающие температуру кристаллизации и растворяющиеся в жидкой фазе больше, чем в твердой, накапливаются в участках, затвердевающих в последнюю очередь — на границах ячеек и зерен, в междуветвиях дендритов. Неравномерное распределение примесей удается наблюдать благодаря различной травимости химически неоднородного кристалла и образованию на поверхности рельефа. Неоднородное распределение примесей в пределах кристалла (дендрита) называют внутрикристаллической (дендритной) ликвацией.

С неравномерным распределением примесей может быть связано и образование при кристаллизации дислокаций. Если атомы растворимых в расплаве примесей образуют на поверхности кристалла плоскую группировку, то условия заполнения грани атомами металла изменяются: наполнение ступеньки на группировку примесных атомов может отставать от заполнения грани, свободной от атомов примеси. Когда это наполнение осуществится и грань кристалла заполнится атомами металла, на ней появится ступенька, аналогичная образующейся при выходе на поверхность двух винтовых дислокаций противоположного знака. В дальнейшем эта не исчезающая ступенька может привести к образованию спирали и развитию дислокационных линий. Работа источника спирали, основанная на движении ступеньки, концы которой закреплены винтовыми дислокациями, сходна с механизмом образования спирали из одной винтовой дислокации.

Краевые дислокации могут возникать и из-за локального изменения параметра решетки, обусловленного существованием обогащенного примесями слоя между ячейками. Если размеры атомов растворенной примеси и металла различны, вблизи границы ячейки возникнут упругие деформации и напряжения, величина которых может снизиться вследствие образования положительных и отрицательных краевых дислокаций. На рис. 28, б показана схема размещения дислокаций для случая, в котором атомы примеси крупнее металлических атомов. Скопления примесей и ряды дислокаций образуются на границах слоев, на стыках ветвей дендритов и в других участках.

Краевые дислокации возникают во время затвердевания и в связи с появлением избыточных вакансий при кристаллизации и охлаждении. Грань кристалла не может быть идеально гладкой.

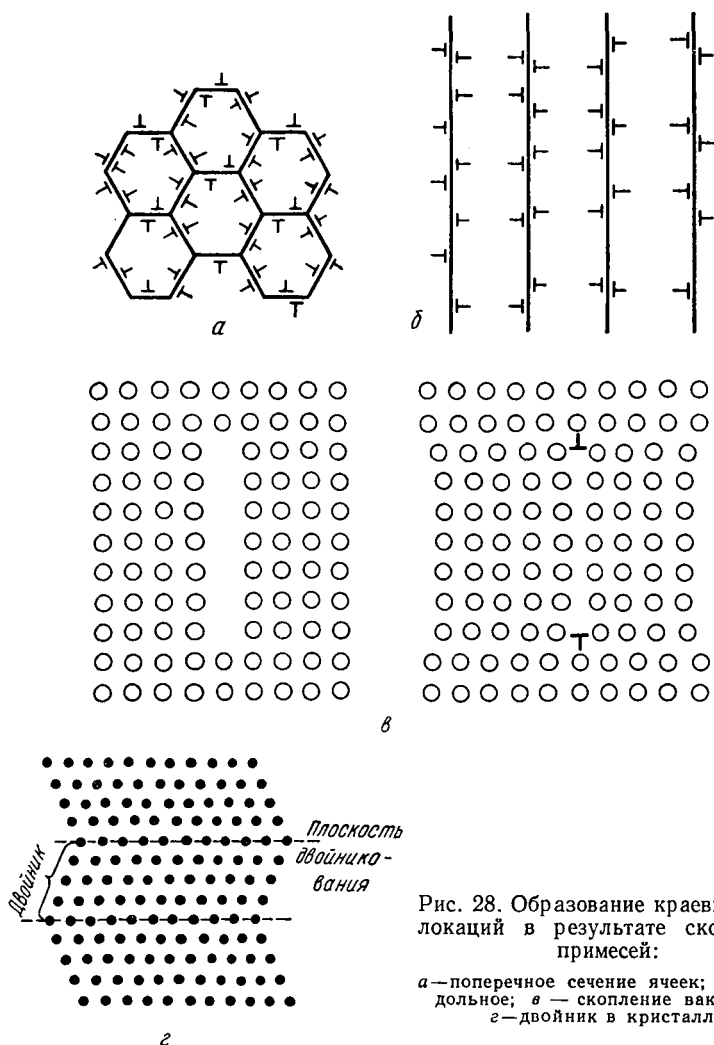


Рис. 28. Образование краевых дислокаций в результате скопления примесей:

а — поперечное сечение ячеек; б — продольное; в — скопление вакансий; г — двойник в кристалле

Она содержит выступы и впадины. Часть узлов решетки оказывается незаполненной из-за случайностей роста. Много точечных дефектов имеется в приповерхностных участках, находящихся под действием сил поверхностного натяжения.

По мере затвердевания соприкасающиеся ранее с расплавом участки оказываются внутри кристалла. При снижении темпера-

туры равновесная концентрация вакансий согласно уравнению (2) убывает экспоненциально. Избыточные вакансии устраняются путем диффузии к поверхности кристалла, если она недалеко, и вследствие образования скоплений. Часть скоплений может оказаться трехмерной и это приведет к образованию пор. Другая часть имеет вид плоских дисков (рис. 28, б). Размеры этих дисков могут увеличиваться в результате притока вакансий до тех пор, пока не приобретут критических размеров и не потеряют устойчивость: стенки дисков смыкаются и образуются дислокационные петли (рис. 28, б).

В медленно охлажденных кристаллах такие призматические дислокации возникают реже, поскольку вакансии успевают продиффундировать к стокам (к дислокациям и поверхности кристаллов) и там исчезнуть.

Следует иметь в виду, что описанный выше механизм затвердевания, основанный на индивидуальных переходах атомов жидкости к кристаллу, идеализирован. Рост кристалла может осуществляться и присоединением имеющихся в расплаве группировок атомов. В этом случае в процессе роста происходит упорядочение размещения атомов в группировках и группировок на грани кристалла. Роль группировок особенно велика, по-видимому, при большом переохлаждении. Если группировка присоединится к поверхности кристалла с некоторым несовпадением, это может привести к образованию дислокаций.

На тонкую структуру металла оказывают влияние и напряжения, возникающие при росте кристаллов и охлаждении. В последнем случае напряжения называют термическими. Напряжения могут вызвать перемещение дислокаций и образование новых дислокационных линий. Этому способствует и высокая концентрация вакансий, что облегчает восхождение дислокаций. Часть дислокаций удаляется из кристалла вследствие выхода на поверхность и в результате аннигиляции. Однако большая их часть остается в кристалле: плотность их колеблется в пределах 10^6 — 10^8 см⁻².

Дефектность кристаллов растёт, если увеличивать переохлаждение расплава. Особенно много дефектов возникает при дендритной кристаллизации. В процессе разрастания ветвей дендрита однообразие их пространственной ориентации из-за случайных поворотов и искривлений ветвей нарушается. После срастания ветвей кристалл приобретает блочную структуру, поскольку его отдельные участки относительно друг друга повернуты. Блочность усиливается и из-за скопления между ветвями примесей и дислокаций, что приводит к еще большим искажениям размещения атомов в этих местах.

В закристаллизовавшемся металле обнаруживаются и двойники — участки, повернутые относительно всего кристалла на определенный угол. Изменение пространственной решетки при

образовании двойника можно видеть на рис. 28, г. Размещение атомов в двойнике является зеркальным отражением размещения атомов в остальном кристалле в плоскости, называемой плоскостью двойниковогоания.

Двойники могут образовываться во время кристаллизации, при деформации под влиянием термических напряжений, под влиянием подложки при гетерогенном образовании зародышей, при появлении неправильностей упаковки атомов при заполнении грани. В г. ц. к. кристаллах, например, последовательность расположения октаэдрических плоскостей (111) имеет вид *абваббавбабв* . . . (см. рис. 10). Вблизи плоскости двойниковогоания последовательность меняется: *абвабббавба*. Обе половины кристалла являются зеркально отраженными относительно общей плоскости *в*. У многих металлов образование подобной границы вызывает небольшое увеличение энергии. Поверхности с выходами двойников, образующие входящие углы, могут явиться источником неограниченного числа ступенек при кристаллизации.

Если атомы кристаллизующегося металла присоединятся к грани собственного кристалла (или изоморфной подложки) в одном месте в нормальном, а в другом в двойниковом положении, возникнет двойник, который развивается при дальнейшем росте кристалла. На границах двойника могут скапливаться примеси.

Б. МОНОКРИСТАЛЛЫ, ПОЛИКРИСТАЛЛЫ, ПРИРОДА ГРАНИЦ ЗЕРЕН

В условиях, исключающих множественное образование зародышей, в расплаве растет один кристалл (монокристалл). Существуют следующие методы выращивания монокристаллов:

а) введение в непереохлажденный расплав затравки (кристалла того же металла) и отвод тепла через нее, что исключает образование новых зародышей;

б) расплавление металла в лодочке и постепенное извлечение ее из печи;

в) перемещение нагретой зоны вдоль длинного тигля. В зоне нагрева происходит плавление, а затем, при удалении печи, кристаллизация на затравке. Этот метод зонной плавки используется и для очистки металла от примесей;

г) кристаллизация из раствора, в частности, при электроосаждении;

д) рост из газовой фазы — десублимация и др.

Последние два способа получения кристаллов отличаются от выращивания их в расплаве и будут рассмотрены ниже.

Промышленные отливки состоят обычно из большого числа кристаллов (зерен) и являются таким образом поликристалличе-

скими. Число кристаллов (n) в единице объема отливки при постоянных скоростях зарождения (U_3) и роста (U_p)

$$n \approx \left(\frac{U_3}{U_p} \right)^{3/4}. \quad (36)$$

Средний поперечник кристалла

$$d \approx n^{-1/3} \approx \left(\frac{U_p}{U_3} \right)^{1/4}. \quad (37)$$

Зависимость кинетики кристаллизации от скорости образования зародышей (U_3) и скорости их роста (U_p) имеет вид

$$V = V_0 \left(1 - e^{-k_1 U_3 U_p^3 t^4} \right), \quad (38)$$

где V — объем закристаллизовавшегося расплава к моменту времени t ;

V_0 — общий объем расплава;

k_1 — константа, зависящая от формы кристаллов, порядка единицы.

Время полной кристаллизации ($V \approx V_0$)

$$t_0 \approx (U_3 U_p^3)^{-1/4}. \quad (39)$$

О времени, необходимом для окончания затвердевания расплава, можно судить и по кинетическим кривым. На рис. 29 представлены кривые кристаллизации отливки, полученной из нормально нагретого (1) и перегретого (2) расплава. В последнем случае кристаллизация замедляется в связи с уменьшением числа зародышей.

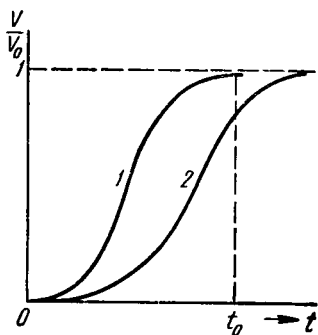


Рис. 29. Кинетика кристаллизации металла

Поликристаллический металл обычно состоит из различно ориентированных зерен. Вследствие взаимодействия упаковки атомов в пограничном слое соприкасающихся кристаллов искажена. Под влиянием атомов одного зерна пограничные атомы стремятся занять одни положения (соответствующие размещению атомов данного кристалла), а под

влиянием атомов соседнего, иначе ориентированного зерна, — другие положения. В результате размещение пограничных атомов будет компромиссным и всегда менее правильным, чем внутри кристалла. Пограничные атомы, выведенные из тех глубоких потенциальных ям, в которых они находятся при правильной упаковке, обладают избыточной энергией. Работу образования единицы межзеренной поверхности называют удельной межзеренной поверхностной энергией (натяжением).

При изменении относительной ориентации соприкасающихся зерен меняются строение пограничного переходного слоя и величина межзеренного натяжения. При малой разориентации кристаллические решетки сопрягаются на большей части межзерен-

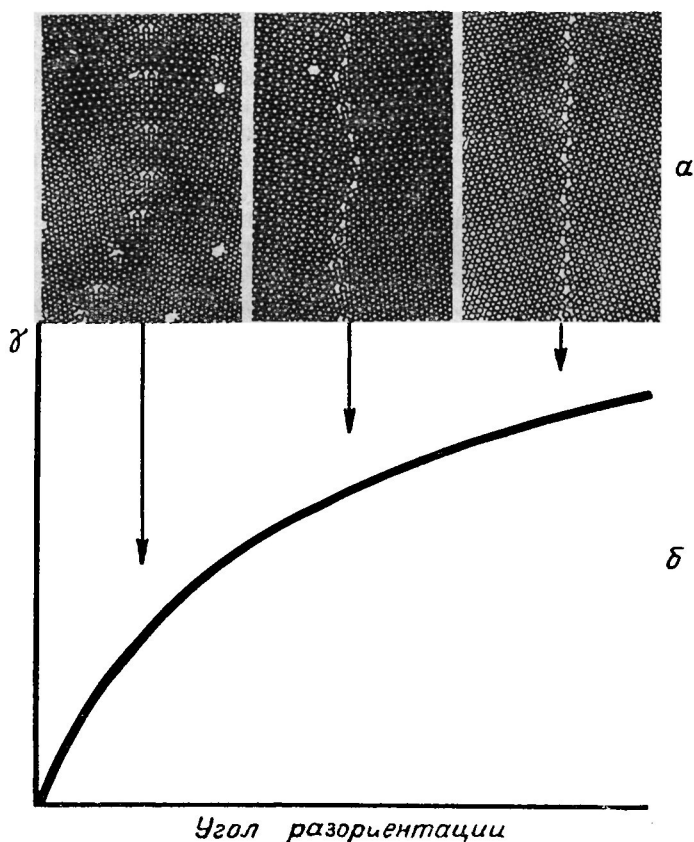


Рис. 30. Влияние разориентации кристаллов на упаковку атомов в пограничном слое (а) и межзеренную энергию (б)

ного контакта при незначительных смещениях атомов. Лишь в отдельных участках границы сопряжение плохое и степень беспорядка в упаковке атомов велика. При большой разориентации зерен сопряженность невозможна и упаковка пограничных атомов почти повсеместно становится неправильной. Возможные виды упаковки атомов в пограничных слоях и соответствующие им значения межзеренной поверхностной энергии (γ) показаны на рис. 30.

Величина смещений атомов относительно узлов решетки уменьшается с удалением от границы и зависит от разориентации

зерен. Когда она невелика, смещения атомов малы. С увеличением разориентации кристаллов смещения увеличиваются.

Ширина границы зависит от разориентации зерен и наличия примесей. В чистых металлах пограничный слой, по-видимому, не шире нескольких межатомных расстояний. В технических металлах он шире, поскольку атомы и включения примесей, попадающие в пограничные слои, усиливают нарушения порядка.

Поскольку размещение атомов в межзеренной зоне менее правильно, чем внутри кристалла, переходы их из одних положений в другие происходят чаще. Особенно легко перемещаются атомы в рыхлом пограничном слое с высокой концентрацией вакансий. Энергия активации граничной диффузии в 2—3 раза меньше, а скорость в тысячи раз больше, чем в объеме кристаллов. Это различие диффузионной подвижности атомов ослабляется с уменьшением разориентации зерен.

Поскольку атомы на границе связаны друг с другом обычно слабее, чем внутри, при травлении шлифа образуются углубления. Эти углубления не всегда соответствуют границам кристаллов. Иногда углубления образуются между ветвями одного дендрита, особенно при скоплении здесь примесей. В этом случае граница не является непрерывной, поскольку каждая ветвь связана с другой ветвью более низкого порядка.

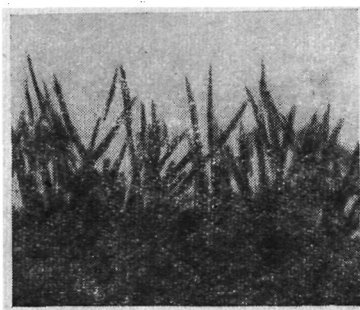
Границы блоков и зерен, дислокации и поры, в отличие от вакансий и межузельных атомов, являются неравновесными дефектами. Они связаны с предысторией металла и поэтому получили название «биографических». Число и величина их зависит от чистоты расплава, скорости зарождения и роста кристаллов, скорости охлаждения после затвердевания и других факторов.

6. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ ПАРА И ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

Кристаллы могут расти и в газе. Для этого газообразный металл охлаждают ниже температуры T_m или увеличивают давление до $P > P_2$ (см. рис. 1, а). В обоих случаях газ становится пересыщенным (степень пересыщения $\Delta = \frac{P - P_2}{P_2}$) и нестабильным ($\mu_r > \mu_k$). В нем рано или поздно возникают зародыши твердой фазы и происходит кристаллизация. Такую кристаллизацию используют для выращивания чистых от примесей металлических монокристаллов. Для этого кварцевый сосуд заполняют металлом, под вакуумом заваривают, помещают в печь и нагревают до температуры выше T_m . Металл испаряется и давление пара достигает равновесного для данной температуры. Затем один конец сосуда охлаждают. В охлажденной части пар пересыщается и возникают зародыши кристаллов. Для образования зародыша необходимо 25—50%-ное пересыщение. На стенках сосуда и активных при-

месяц зарождение происходит при меньших пересыщениях. Если необходимо получить монокристалл, пересыщение газовой фазы после образования зародыша уменьшают во избежание появления новых зародышей. Иногда в охлажденную часть сосуда вводят затравочный кристалл.

Образовавшиеся зародыши способны к росту при пересыщениях $\sim 1\%$. При небольших пересыщениях растут более совершенные кристаллы, чем из расплава. В паре они растут медленнее, чем в жидкости. Для роста при малых пересыщениях достаточно выхода на поверхность кристалла одной винтовой дислокации. К ступеньке винтовой дислокации присоединяются переходящие из пара атомы и растет спираль (рис. 31, а). В результате образ-



зуется конусообразный кристалл, ось которого совпадает с винтовой дислокацией (рис. 31, в). Вершина кристалла находится в более благоприятных условиях для роста. Она удалена от основания и вращается в пересыщенный металлический пар. Сначала скорость роста кристалла увеличивается с удалением вершины от основания, а затем становится постоянной. Это объясняется следующим. Химический потенциал пересыщенного пара

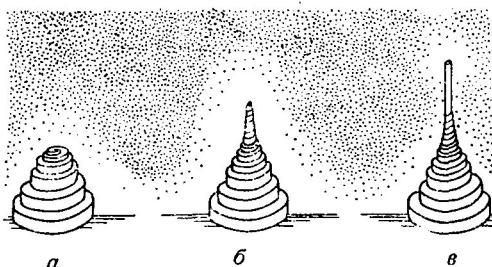


Рис. 31. Нитевидные кристаллы (вверху) и схема их роста в паре (а—в)

$$\mu_p = \mu_m + kT \ln \frac{P}{P_m}, \quad (40)$$

где μ_m — химический потенциал газообразного металла при $P = P_m$.

Во время роста кристалла спираль на вершине сильно закручивается и кривизна увеличивается. Химический потенциал кристаллического металла у острия

$$\mu_r = \mu_\infty + \frac{2\gamma}{r} V_a, \quad (41)$$

где μ_∞ — химический потенциал кристаллического металла, находящегося в равновесии с паром $P = P_m$ и $r = \infty$;

r — радиус кривизны острия кристалла;

γ — поверхностное натяжение на границе кристалла и пара;

V_a — атомный объем.

Переход газообразной фазы в кристаллическую прекратится, когда химические потенциалы металла в вершине кристалла и пересыщенном паре сравниваются. Это случится при уменьшении радиуса кривизны острия кристалла до значения

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\gamma \cdot V_a}{kT \ln \frac{P}{P_m}}. \quad (42)$$

В этом случае спираль будет стационарно вращаться, не меняя своей формы, и скорость вертикального роста кристалла станет постоянной. Наступает это тогда, когда острие удалится от основания и кристалл приобретает цилиндрическую форму. Основание кристалла растет медленно, мала и скорость увеличения его поперечного сечения. В результате получается нитевидный кристалл. Его длина может достигать одного сантиметра, поперечник же не превышает нескольких микрон. Винтовые дислокации в таких нитевидных кристаллах («усах») размещены вдоль длинной оси.

В газовой фазе при малых пересыщениях могут расти и пластиночные кристаллы. Для их образования необходимо наличие в основании кристалла пересекающихся винтовых дислокаций. При больших пересыщениях число нитевидных кристаллов увеличивается, они ближе располагаются друг к другу и при росте переплетаются (рис. 31, вверху). Если пересыщение пара превысит некоторое значение, образуется непрерывный фронт кристаллизации и усы не растут. Нитевидные кристаллы в сотни раз прочнее обычных литых металлов.

Металлические усы образуются и при разложении летучих соединений или восстановлении их в токе водорода. Это возможно и при электроосаждении металлов, когда роль движущей силы кристаллизации играет электрический ток, подводимый извне.

Во время пропускания тока через электролит, содержащий ионы металла, на поверхности катода происходит кристаллизация. Попадая на катод, положительно заряженные ионы присоединяют к себе электроны, нейтрализуются и оседают на нем. Образуются ли новые зародыши или растут имеющиеся на катоде кристаллы, зависит от разности потенциалов между катодом и анодом. Плотность тока, характеризующая скорость поступления атомов металла к фронту кристаллизации, играет такую же роль, как пересыщение при кристаллизации из газовой фазы или скорость теплоотвода при кристаллизации расплавов.

Высокая плотность тока необходима для образования зародышей. Дальнейший же рост происходит и при малой плотности. Число и форма образующихся кристаллов зависит от разности потенциалов («потенциала осаждения»).

Если потенциал осаждения ниже некоторой величины, на катоде вначале возникают тонкие иглы. Растут они путем присоединения атомов к концам иголок. В дальнейшем образуются но-

вые иглы, соприкасающиеся друг с другом. Если потенциал осаждения превышает критическую величину, получается спутанная масса нитей.

Во время электроосаждения металлов возникают игольчатые или дендритные кристаллы.

Для создания гладкого блестящего покрытия на катоде используют добавки органических коллоидов, например клея.

7. ПЛАВЛЕНИЕ И ВОЗГОНКА МЕТАЛЛОВ

Плавление и возгонка являются процессами, противоположными кристаллизации: они устраняют дальний порядок в расположении атомов.

В отличие от кристаллизации, которая начинается после переохлаждения, плавление происходит без перегрева выше точки плавления T_0 (см. рис. 1, а). При достижении температуры T_0 кристаллы обычно оплавляются на поверхности, а затем плавление распространяется вглубь. Скорость плавления определяется интенсивностью подвода тепла, поскольку устранение дальнего порядка в размещении атомов требует затраты энергии.

Образование жидкой пленки на поверхности кристалла без перегрева связано с тем, что поверхностная энергия при плавлении уменьшается. Изменение термодинамического потенциала при образовании жидкой поверхностной пленки

$$\Delta Z = -\Delta\mu n + (\gamma_{ж-к} + \gamma_{ж-п} - \gamma_{к-п})s, \quad (43)$$

где n — число атомов, перешедших из кристаллической фазы в жидкую;

$\Delta\mu = \mu_k - \mu_{ж}$ — разность химических потенциалов кристаллов и жидкости;

s — поверхность пленки.

Если поверхностная энергия на границе кристалла и пара ($\gamma_{к-п}$) равна суммарной поверхностной энергии на границе жидкости и кристалла ($\gamma_{ж-к}$) и жидкости и пара ($\gamma_{ж-п}$), оплавление происходит при температуре T_0 , т. е. без перегрева. При выполнении неравенства

$$\gamma_{к-п} > \gamma_{ж-к} + \gamma_{ж-п} \quad (44)$$

возможно образование жидкой пленки на поверхности кристалла при температурах, лежащих ниже T_0 .

Во время возгонки кристаллов поверхностная энергия на границе кристалла и пара может оставаться неизменной. Переход атомов из кристалла в пар сопровождается разрывом межатомных связей и требует затраты большой энергии. Возгоняемые металлические кристаллы могут быть перегреты выше точки возгонки T_m (рис. 1, а) на десятки градусов.

Удаление атомов с поверхности кристаллов происходит не только при возгонке, когда температура металла $T \geq T_m$, но и при более низких температурах — при испарении, химическом или электролитическом растворении, окислении и т. д. В технике металлографического анализа растворение кристаллов (травление) широко используют для выявления структуры.

Вероятность удаления атома в окружающую среду зависит от положения его на поверхности кристалла. Атомы, находящиеся на ступеньках (положения B и B' , см. рис. 21), отрываются от кристалла и переходят в пар или травильный раствор легче, чем с идеально гладкой поверхности. Поэтому при небольших скоростях растворения кристаллы ограняются плотноупакованными плоскостями со ступеньками и спиралями (естественная шероховатость). Удаление атомов с таких поверхностей осуществляется отрывом их от ступеней.

На поверхности реальных кристаллов при растворении появляется рельеф, образование которого связано с наличием дефектов. В дефектных участках (границы и субграницы, дислокации, примесные включения) атомы обладают повышенной энергией и легче удаляются в окружающую среду. В результате возникают «фигуры» растворения (травления), по размещению которых можно судить о форме кристаллов и их дефектах.

ЛИТЕРАТУРА

- Б о ч в а р А. А. Металловедение. Металлургиздат, 1956.
Б у н и н К. П. Железоуглеродистые сплавы. Машгиз, 1949.
В а й н г а р д У. Введение в физику кристаллизации металлов. Изд-во «Мир», 1967.
«Жидкие металлы и их затвердевание». Сб. Металлургиздат, 1962.
Л и в ш и ц Б. Г. Металлография. Металлургиздат, 1963.
«Процессы роста и выращивания монокристаллов. Сб. Изд-во ИЛ, 1963.
«Успехи физики металлов», Сб., т. 1. Металлургиздат, 1956.
Ш т е й н б е р г С. С. Металловедение. Металлургиздат, 1961.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ

В технике чаще используют не чистые металлы, а их сплавы и сплавы с неметаллами. Широко известны, например, такие сплавы, как стали, чугуны, дюралюмины, силумины, латуни, бронзы и баббиты. В зависимости от числа компонентов различают двойные, тройные и более сложные сплавы.

Существует несколько методов получения сплавов. Наиболее распространены металлургический метод сплавления компонентов в жидком состоянии, металлокерамический, основанный на спекании перемешанных и спрессованных твердых частиц, методы диффузионного насыщения металлов в твердом состоянии и электролитического осаждения.

Свойства сплавов отличаются от свойств входящих в них компонентов. Варьируя компоненты и их концентрации, можно изменять и свойства. Они зависят и от структуры, которая обычно сложнее, чем в металлах, и может состоять из растворов и промежуточных фаз.

1. СТРОЕНИЕ РАСТВОРОВ И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ

Расплавленные металлы в большинстве случаев смешиваются друг с другом неограниченно, образуя жидкие растворы. Межатомная связь в жидких растворах обычно имеет металлический характер: валентные электроны частично или полностью коллективизируются и, взаимодействуя друг с другом и с ионами компонентов, обеспечивают устойчивость этих конденсированных фаз.

Если силы взаимодействия между одноименными (AA и BB) и разноименными (AB) атомами близки, образуются растворы, в которых химический потенциал компонента (μ_p) зависит только от концентрации (C):

$$\mu_p = \mu + kT \ln C, \quad (45)$$

где μ — химический потенциал чистого компонента ($C = 1$).

Во многих случаях силы связи одноименных атомов больше, чем разноименных. Тогда атомы растворенного компонента образуют устойчивые группировки и раствор становится микроскопически неоднородным. При большом превосходстве сил связи

одноименных атомов растворимость металлов ограничивается по крайней мере в некотором температурном интервале. Сплав при этих температурах становится макроскопически неоднородным: он расслаивается на два раствора разного состава. При высоких температурах, благодаря интенсивному тепловому движению атомов, компоненты могут смешиваться полностью. Расслаивание жидких растворов наблюдается в системах Na—Zn, Cu—Pb и др.

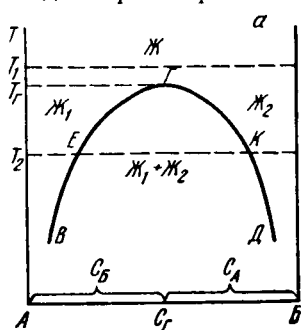


Диаграмма состояния таких систем приведена на рис. 32, а. В области выше ВГД сплав макроскопически однороден — он устойчив в виде раствора Ж. В области ВГД сплав неоднороден: он состоит из двух жидких растворов. Один из них ($Ж_1$) — раствор компонента B в A , а другой ($Ж_2$) — раствор A в B . ВГ — линия насыщения раствора $Ж_1$ компонентом B , а ДГ — линия насыщения раствора $Ж_2$ компонентом A .

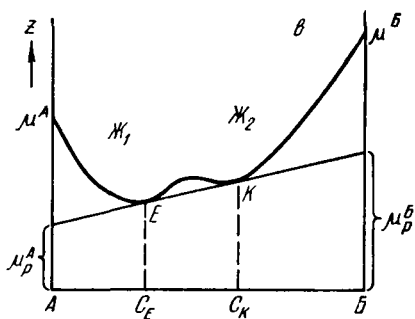
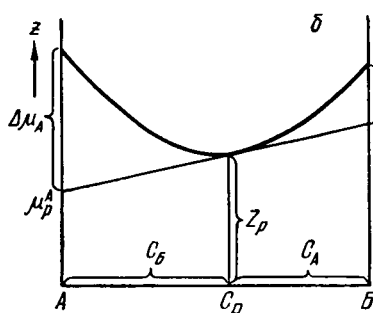


Рис. 32. Диаграмма состояния системы двух компонентов, неограниченно растворяющихся при высоких температурах и ограниченно при низких (а), а также термодинамические потенциалы растворов при T_1 (б) и T_2 (е)

Переход из одной области фазового состояния в другую можно осуществить, меняя температуру и состав сплава.

Зависимость термодинамического потенциала раствора $Ж$ от концентрации при $T = T_1$ показана на рис. 32, б. С понижением температуры кривая смещается вверх и ее кривизна уменьшается.

Термодинамический потенциал моля реального раствора состава C_p

$$Z_p = Z_A C_A + Z_B C_B, \quad (46)$$

где Z_A и Z_B — термодинамические потенциалы компонентов A и B в растворе.

Значения химических потенциалов компонентов A и B в растворе можно определить, проведя касательную к кривой в точке, характеризующей его состав. Отрезок, отсекаемый касательной

на оси A , выражает химический потенциал компонента A (μ_p^A) в растворе, на оси B — химический потенциал компонента B (μ_p^B) в растворе. В сравнении с химическим потенциалом чистого компонента (μ^A и μ^B) в данных условиях химический потенциал компонента в растворе понижен на величину

$$\Delta\mu_A = \mu^A - \mu_p^A = -kT \ln a_A \text{ и } \Delta\mu_B = \mu^B - \mu_p^B = -kT \ln a_B, \quad (47)$$

где a — активная концентрация (активность) компонента в растворе.

При $T = T_2$ изменение термодинамических потенциалов растворов $\mathcal{J}_1$ и $\mathcal{J}_2$ описывается кривыми рис. 32, в. С повышением температуры кривые опускаются и экстремумы их сближаются. При $T = T_2$ они сливаются в одну кривую, подобную приведенной на рис. 32, б.

Как видно на рис. 32, в, в сплавах интервала AC_E равновесным является раствор $\mathcal{J}_1$, термодинамический потенциал которого меньше, чем $\mathcal{J}_2$. В интервале C_KB устойчив раствор $\mathcal{J}_2$. Сплавы с концентрациями между C_E и C_K состоят из двух фаз: $\mathcal{J}_1$ состава C_F и $\mathcal{J}_2$ состава C_K . Термодинамический потенциал таких сплавов находится на прямой EK , если можно пренебречь энергией межфазных границ.

Растворы $\mathcal{J}_1$ и $\mathcal{J}_2$ равновесны друг с другом, если

$$\mu_{\mathcal{J}_1}^A = \mu_{\mathcal{J}_2}^A \text{ и } \mu_{\mathcal{J}_1}^B = \mu_{\mathcal{J}_2}^B. \quad (48)$$

Этому условию удовлетворяют растворы, составы которых определяются точками касания прямой EK с кривыми термодинамических потенциалов $\mathcal{J}_1$ и $\mathcal{J}_2$. Отрезки, которые отсекает эта общая касательная на осях ординат, характеризуют значение химических потенциалов компонента A (μ_p^A) и компонента B (μ_p^B) в сосуществующих растворах $\mathcal{J}_1$ и $\mathcal{J}_2$ (рис. 32, в).

Более сильное взаимодействие между одноименными (чем разноименными) атомами приводит к появлению в растворе крупных флуктуаций состава. Концентрационные флуктуации различаются по размерам, т. е. по величине объема, в котором состав сплава отличается от среднего, и по степени отклонения от среднего состава. Каждому равновесному состоянию сплава соответствует свой набор концентрационных флуктуаций по размерам и степени отклонения от среднего состава. Тепловое движение ослабляет неоднородность раствора, обусловленную различием сил межатомного взаимодействия.

В твердом состоянии металлы могут растворяться друг в друге полностью и ограниченно. При образовании твердых растворов упаковка атомов одного из металлов (растворителя) сохраняется. В зависимости от характера размещения атомов растворенного компонента в кристаллах растворителя различают твердые растворы внедрения, замещения и вычитания. В растворе внедрения

атомы растворенного компонента размещены в промежутках между атомами растворителя (рис. 33, б). Металлы имеют плотную упаковку атомов, межатомные промежутки малы и растворимость при образовании твердого раствора внедрения обычно невелика. Растворы внедрения с металлами образуют элементы, характеризующиеся малыми атомными (ионными) радиусами; углерод, азот, бор и водород. При образовании твердых растворов внедрения средний параметр решетки возрастает, так как внедряющиеся

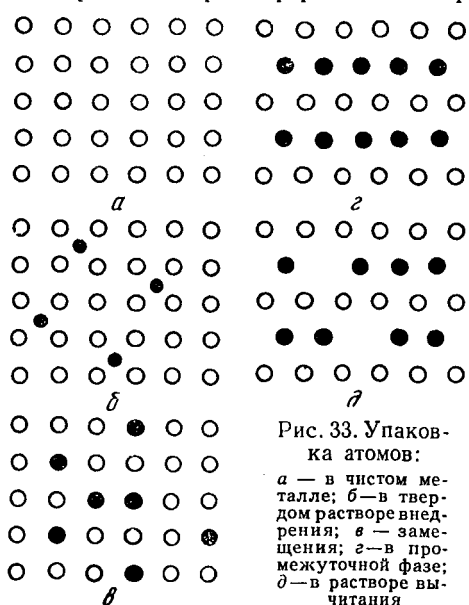


Рис. 33. Упаковка атомов:
а — в чистом металле; б — в твердом растворе внедрения; в — замещения; г — в промежуточной фазе; д — в растворе вычитания

атомы «раздвигают» атомы растворителя. Наиболее нарушены положения атомов, находящихся в непосредственной близости к растворенному атому. Располагаясь в дефектных участках, внедряющиеся атомы примесей вызывают меньшие нарушения.

Атомы растворенного компонента могут замещать атомы растворителя, размещаясь в узлах решетки (рис. 33, в). В образующихся при этом растворах замещения может наблюдаться и неограниченная растворимость. Она встречается при сплавлении изоморфных металлов с близкими атомными радиусами (разница не превышает 10—15%),

если металлы принадлежат к одной или смежным группам периодической системы элементов. Неограниченная растворимость в твердом состоянии встречается, например, в сплавах Ag—Au , Cu—Ni , Fe—Co , Fe—Cr и в некоторых тройных системах.

Если одно из этих условий не выполняется, металлы растворяются друг в друге ограниченно. Но и соблюдение этих условий может оказаться недостаточным для полной растворимости.

В твердых растворах замещения средний параметр решетки может уменьшаться или увеличиваться в зависимости от соотношения атомных (ионных) радиусов растворенного компонента и растворителя. Изменяются и свойства сплавов. На рис. 34 приведены данные о влиянии состава на свойства твердого раствора. Обычно прочность и твердость сплавов выше, чем чистых металлов, а пластичность ниже.

Твердые растворы вычитания образуются на базе промежуточных фаз. Промежуточные фазы состоят из двух или большего числа компонентов и характеризуются, как правило,

решеткой, отличной от решеток сплавляемых компонентов (см. рис. 33, з).

Межатомные связи в промежуточных фазах могут иметь ионный, металлический, ковалентный или комплексный (гетероде-смический) характер.

При сплавлении, например, металла с неметаллом слабо связанные валентные электроны могут перейти от металлического атома к неметаллическому. В результате металлический атом превращается в положительно заряженный ион, а неметаллический — в заряженный отрицательно. В образующихся при этом промежуточных фазах имеется в основном ионная связь и состав их обычно удовлетворяет валентным соотношениям. К таким фазам относят соединения металлов с элементами VII группы подгруппы В (F, Cl, Br и I). Ионный характер связи преобладает и в окислах металлов.

Подобные соединения образуют и неметаллы С, N, Н с металлами I и II групп. С переходными металлами они образуют промежуточные фазы, состав которых не соответствует валентным соотношениям. В зависимости от того, как размещаются неметаллические атомы в кристаллической решетке промежуточной фазы, она может иметь простое или сложное строение. Если радиусы металлического r_m и неметаллического r_{nm} атомов сильно различаются ($r_{nm}/r_m < 0,59$), неметаллические атомы занимают междоузлия. Такого рода соединения получили название фаз внедрения. Ими являются гидриды, нитриды и большая часть карбидов переходных металлов. Фазы внедрения обладают такими свойствами. Карбиды и нитриды являются твердыми и тугоплавкими веществами, с хорошей электропроводностью. TiC, например, плавится при 3150°C , ZrN — при 2980°C . В тех случаях, когда размеры атомов металла и неметалла мало отличаются друг от друга, образуется сложная решетка.

Металлы I—III групп периодической системы с элементами IV—VI групп подгруппы В создают промежуточные фазы, в которых преобладает ковалентная связь. Примерами таких фаз являются ZnS, AlP, BeTe, CdSe и др.

Металлы образуют друг с другом и соединения (интерметаллиды), в которых преобладает металлическая связь. Эти соединения характеризуются относительно простой кристаллической структурой и высокими координационными числами. Валентным соотношениям интерметаллиды не удовлетворяют. В одних из них важным является размерный фактор: атомные диаметры входящих в их состав компонентов отличаются на 20—30% (фазы

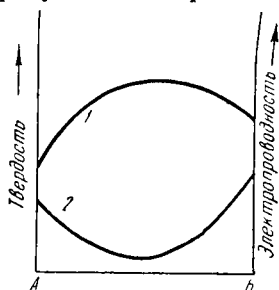


Рис. 34. Влияние состава на твердость (1) и электропроводность (2) твердого раствора

Лавеса). Состав их соответствует формуле AB_2 , например, $TiFe_2$, $CaMg_2$, $AgBe_2$ и др.

В других (электронные соединения) — атомные диаметры не должны сильно различаться и промежуточная фаза возникает только при определенном числе валентных электронов, приходящихся на один атом. В этих, довольно многочисленных соединениях концентрация валентных электронов составляет $3/2$, $21/13$ и $7/4$. При составах, обеспечивающих указанную концентрацию электронов, образуются соединения, например, в системах $Cu-Zn$ ($CuZn$, Cu_5Zn_8 , $CuZn_3$), $Ag-Al$, $Au-Cd$ и др.

В третьих интерметаллидах, возникающих при сплавлении переходных металлов, атомные диаметры не отличаются более чем на 8—10%, а концентрация $3d + 4s$ -электронов на один атом близка к семи. Такие соединения переходных металлов получили название сигма-фаз. Они ферромагнитны и обычно имеют тетрагональную упаковку атомов. Встречается σ -фаза в системах $Cr-Mn$, $Cr-Fe$, $W-Fe$, $V-Co$ и в некоторых тройных.

Промежуточные фазы могут иметь определенный состав (стехиометрические соединения) и переменный состав. Соединения неопределенного состава могут быть построены по типу твердых растворов замещения, внедрения или вычитания.

В твердых растворах вычитания часть узлов решетки промежуточной фазы, которые должны быть заняты атомами одного из компонентов, оказываются свободными (см. рис. 33, *д*). В избытке (по сравнению со стехиометрическим соотношением A_mB_n) имеется другой компонент. Растворы вычитания образуются, например, в карбидах VC , TiC , ZrC , NbC ; вакантными в них являются узлы, занимаемые обычно атомами углерода. В вюстите (твердом растворе кислорода в закиси железа FeO) частично незаполненными могут быть узлы, которые должны занимать атомы железа.

Твердые растворы вычитания содержат тем больше вакантных узлов, чем больше концентрация растворенного компонента. Так, в растворе Ti в TiC число вакантных узлов доходит до 20% от общего числа атомов, в TiO — до 30% вакантных мест.

Твердые растворы и промежуточные фазы могут быть в упорядоченном и неупорядоченном состояниях. Упорядоченные растворы состоят из правильно чередующихся разнородных атомов. Закономерное чередование появляется в том случае, когда силы связи между разноименными атомами (AB) больше, чем между одноименными (AA , BB). Тогда упорядоченное размещение, при котором разноименные атомы чаще оказываются соседями, приводит к снижению термодинамического потенциала. В такой решетке атомы растворенного компонента занимают определенные места. С повышением температуры эта закономерность в размещении атомов нарушается и раствор переходит в неупорядоченное состояние.

Упорядоченные растворы встречаются в системах $Cu-Zn$, $Cu-Au$, $Pt-Co$, $Fe-Ni$ и др.

2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ

На рис. 35, а представлена диаграмма равновесия сплавов двух металлов, неограниченно растворяющихся в жидком и твердом состояниях. Поле диаграммы разделено на три области фазовых состояний. При температурах выше линии ликвидуса $T_A T_B$ сплавы находятся в жидком состоянии. В этой области термодинамический потенциал жидкого раствора меньше термодинамического потенциала твердого раствора (рис. 35, б). При температурах, лежащих выше T_B (точки плавления тугоплавкого компонента), кривая термодинамического потенциала жидкого раствора (Ж) лежит ниже кривой термодинамического потенциала твердого раствора (α).

В области ниже линии солидуса $T_A T_B$ устойчив твердый раствор α , его термодинамический потенциал меньше, чем жидкого. При температурах ниже T_A (точки плавления легкоплавкого компонента) кривая термодинамического потенциала твердого раствора лежит ниже, чем жидкого (рис. 35, г).

Область диаграммы между линиями ликвидуса и солидуса соответствует равновесию жидкости и кристаллов. При температурах интервала $T_B T_A$ кривые термодинамических потенциалов жидкого и твердого растворов пересекаются (рис. 35, в).

При $T = T_2$ термодинамический потенциал сплавов меняется с изменением состава по линии $\mu_{\text{ж}}^A a b \mu_{\alpha}^B$. В интервале $A C_a$ устойчив жидкий раствор, термодинамический потенциал его минимален. В интервале $C_6 B$ устойчив твердый раствор α . В сплавах интервала $C_a C_6$ равновесным является двухфазное состояние Ж + α . Термодинамический потенциал этих сплавов определяется прямой ab , являющейся отрезком общей касательной к кривым изменения термодинамического потенциала жидкого и твердого растворов.

Химические потенциалы компонентов в жидком и твердом растворах равны, если жидкий раствор имеет состав C_a , а твердый C_6 . Точки a и b можно спроектировать на линии ликвидуса

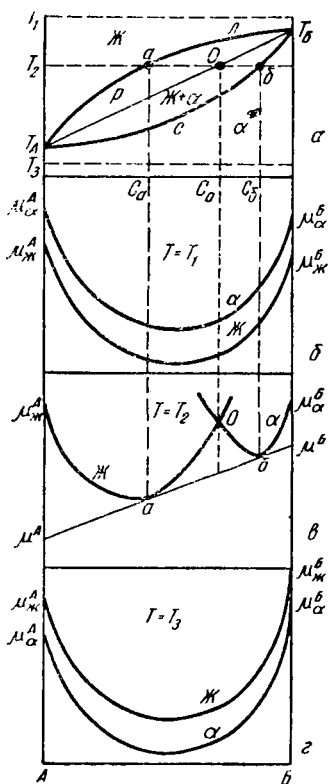


Рис. 35. Диаграмма состояния системы двух компонентов, неограниченно растворяющихся в жидком и твердом состояниях (а), и термодинамические потенциалы растворов при разных температурах (б—г)

и солидуса диаграммы состояния. Проекции этих точек лежат на одной прямой — изотерме T_2 , отрезок которой ab называется конодой. Таким образом, концы коноды характеризуют составы фаз, сосуществующих в равновесии при данной температуре.

На некоторых диаграммах равновесия с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях линии, ограничивающие двухфазную область, касаются при определенном составе и на кривых появляются минимумы (рис. 36, а) или максимумы (рис. 36, б). Сплавы состава C_0 имеют постоянную

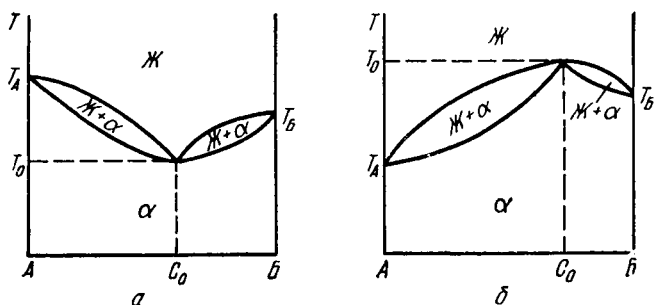


Рис. 36. Разновидности диаграмм состояния сплавов, компоненты которых неограниченно растворяются в жидком и твердом состояниях

температуру плавления (T_0), при которой термодинамические потенциалы жидкого и твердого растворов состава C_0 равны ($Z_{жс} = Z_{ас}$).

Тройная диаграмма равновесия систем компонентов, неограниченно растворимых в жидком и в твердом состояниях, представлена на рис. 37, а. На этой диаграмме поверхность ликвидуса $T_A T_B T_V$. Выше нее сплавы находятся в состоянии жидкого раствора компонентов A , B и V . Ниже поверхности солидуса $T_A T_B T_V$ устойчив тройной твердый раствор. В области, заключенной между поверхностями ликвидуса и солидуса, сплавы находятся в двухфазном состоянии жидкого и твердого тройных растворов.

Если для определения составов жидкого и твердого растворов в двойных системах достаточно провести коноду при данной температуре, то в тройных системах определение состава фаз в двухфазной области затруднено. Через точку a можно провести много конод типа $бв$, точки пересечения которых с поверхностями ликвидуса и солидуса характеризуют составы сосуществующих жидкого и твердого растворов. Поэтому в общем случае указать состав жидкости и кристаллов, находящихся в равновесии друг с другом при данной температуре, нельзя. Но, если состав одной из фаз известен, состав другой определить нетрудно. Он лежит на пересечении коноды, проведенной через точки известного состава фазы и выбранного сплава, с поверхностью ликвидуса или соли-

дуса. При построении тройных диаграмм часто наносят коноды, показывающие составы сосуществующих фаз.

При неполной растворимости компонентов в твердом состоянии на диаграммах, помимо линий (или поверхностей) ликвидуса и солидуса, появляются линии (или поверхности), ограничивающие области твердых растворов. На рис. 37, б, в, 38, а, 39, а представлены диаграммы состояния компонентов, неограниченно растворяющихся в жидком состоянии и ограниченно в твердом. В системе, показанной на рис. 38, а, добавки одного компонента к другому понижают температуру ликвидуса. Это — диаграмма состояния

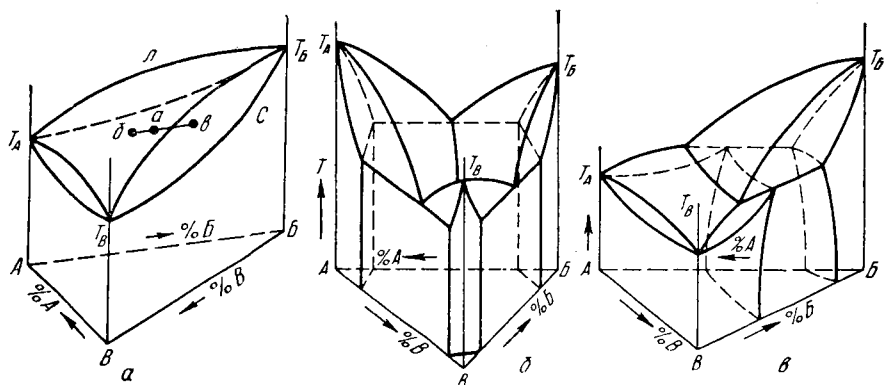


Рис. 37. Тройные диаграммы состояния сплавов, компоненты которых полностью растворимы в жидком состоянии и неограниченно (а) и ограниченно (б, в) в твердом состоянии

эвтектического типа. На рис. 38, б—д показано изменение термодинамического потенциала фаз, образующихся при сплавлении двух изоморфных металлов. При температурах выше точки плавления тугоплавкого компонента T_B термодинамический потенциал жидкости любого состава меньше, чем твердого раствора, и она является стабильной. При $T = T_1$ обе кривые пересекаются и часть кривой изменения термодинамического потенциала твердого раствора оказывается ниже, чем жидкого. Следовательно, жидкий раствор стабилен лишь в интервале концентраций AC_a . В интервале же C_6B стабилен твердый раствор β . Сплавы в интервале C_aC_6 устойчивы в двухфазном состоянии, их термодинамические потенциалы характеризуются отрезком касательной ab (рис. 38, б).

При $T = T_2$ кривые изменения термодинамического потенциала пересекаются дважды. При этой температуре в интервале концентраций AC_6 устойчивы кристаллы α -раствора; в интервале $C_6 - C_2$ — жидкость и α , в интервале $C_2 - C_d$ — жидкость; в интервале $C_d - C_e$ — жидкость и β , а в интервале C_eB — раствор β .

При эвтектической температуре T_e кривые изменения термодинамического потенциала имеют общую касательную, с помощью

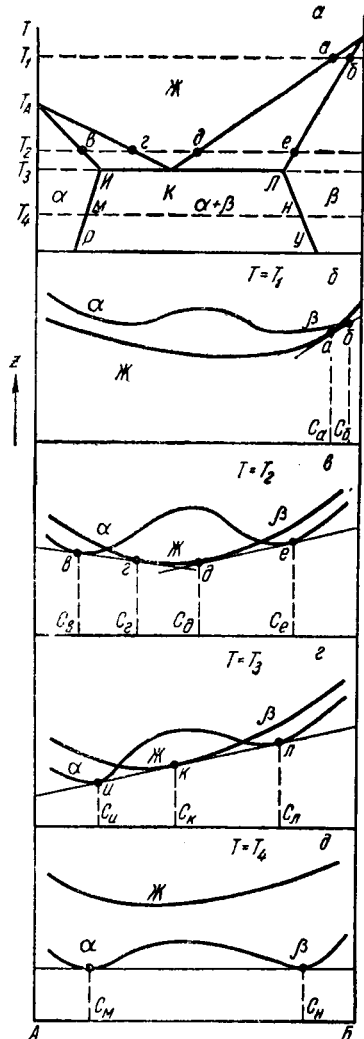


Рис. 38. Диаграмма состояния эвтектического типа (а) и термодинамические потенциалы растворов при разных температурах (б—д)

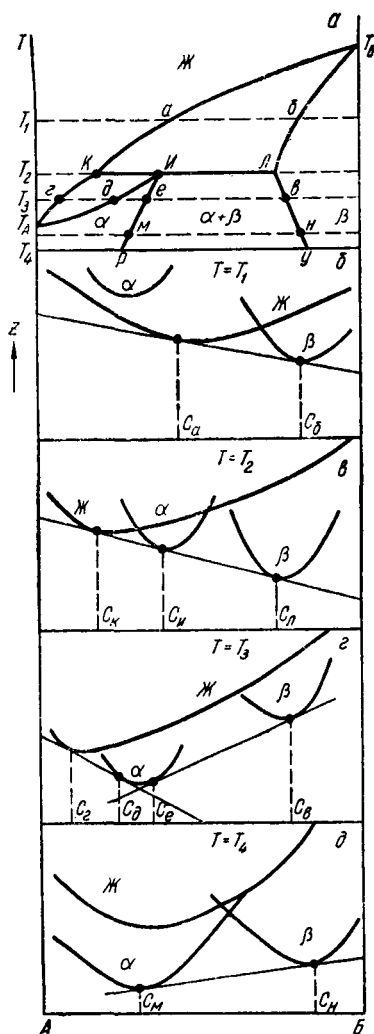


Рис. 39. Диаграмма состояния перитектического типа (а) и термодинамические потенциалы растворов при разных температурах (б—д)

которой можно характеризовать составы трех равновесных фаз α , Ж и β . При температурах ниже эвтектических сплавы обладают минимальным термодинамическим потенциалом в кристалли-

ческом состоянии: в интервале AC_m устойчив раствор α , в интервале C_mC_n — смесь $\alpha + \beta$ и в интервале C_nB — раствор β .

Характер изменения термодинамического потенциала жидкого и твердых растворов может быть иным, что приводит к изменению вида диаграмм состояния. На рис. 39, б—д для разных температур показаны кривые термодинамических потенциалов фаз, образующихся при сплавлении компонентов с разным типом кристаллической решетки. Если ограниченная растворимость встречается в системах, в которых сплавление компонентов либо повышает, либо понижает температуру ликвидуса, то получается диаграмма перитектического типа (рис. 39, а).

Такие диаграммы характерны и для компонентов со сходной решеткой, обладающих ограниченной растворимостью.

На обеих диаграммах однофазные области существования α и β ограничены линиями насыщения компонентов друг в друге $ИР$ и $ЛУ$. $ИР$ является линией растворимости B в A , $ЛУ$ — линией растворимости A в B (рис. 38, а).

Чем меньше растворимость компонентов в твердом состоянии, тем уже однофазные области существования растворов. В случае нерастворимости компонентов эти области выклиниваются и диаграммы приобретают вид, показанный на рис. 40, а, б. В реальных металлических сплавах полная нерастворимость компонентов в твердом состоянии невозможна. Даже в случае большого несовпадения атомов, исключающего возможность размещения одних атомов в узлах или междоузлиях решетки другого компонента, происходит хотя бы незначительное растворение, поскольку атомы растворяемого элемента могут разместиться в дефектных участках кристаллов растворителя (в скоплениях избыточных вакансий, дислокациях, на границах зерен и блоков). Такого рода растворимость в основном связана с биографическими дефектами растворителя: чем совершеннее его решетка, тем меньше растворимость, и в случае идеального монокристалла растворимость приближается к нулю. Поскольку все реальные металлы содержат дефекты, растворимость указанного рода имеется всегда.

Кроме однофазных и двухфазных состояний в двойных сплавах возможно и трехфазное равновесие. При этом число степеней свободы (C) в изобарических условиях равно нулю ($C = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0$, где K и Φ — соответственно число компонентов и фаз), а равновесие трех фаз возможно при определенных значениях температуры и состава трех фаз (жидкости и растворов α и β). Для рассмотренных систем (см. рис. 38, а и 39, а) трехфазное равновесие $Ж + \alpha + \beta$ наблюдается при температурах, соответствующих линиям $ИКЛ$ или $КИЛ$, причем состав жидкости определяется точкой K (C_K), а составы растворов α и β соответственно $И$ и $Л$ ($C_И$ и $C_Л$). Трехфазное равновесие первого типа (см. рис. 38, а) называется эвтектическим (состав жидкой фазы находится между составами кристаллических фаз). Трехфаз-

ное равновесие второго типа (см. рис. 39, а) называется перитектическим (состав жидкости находится вне интервала составов твердых растворов).

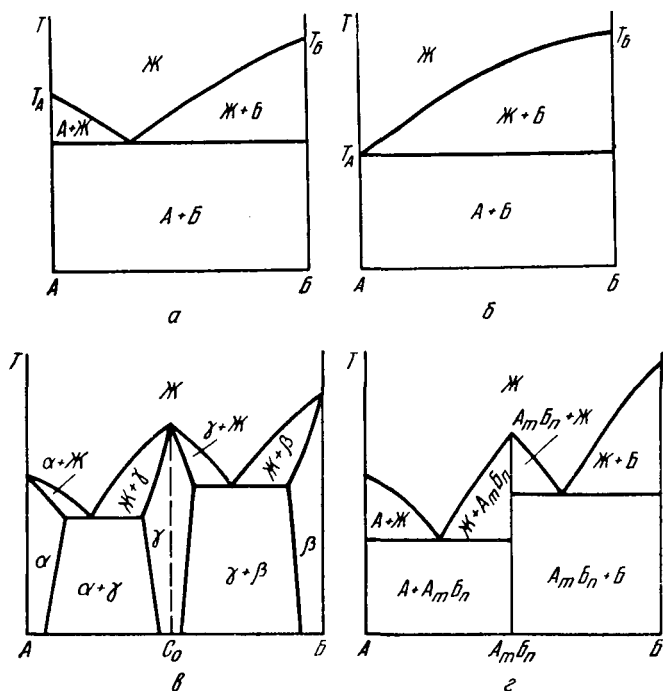


Рис. 40. Примеры диаграмм состояния двойных сплавов, компоненты которых нерастворимы в твердом состоянии (а, б) или образуют промежуточную фазу переменного (в) и постоянного (г) состава

Диаграмма состояния усложняется, когда компоненты образуют промежуточные фазы. На этих диаграммах, помимо рассмотренных ранее областей однофазных состояний (Ж, α и β), появляются области устойчивости сплавов в виде промежуточной фазы (например, γ , на рис. 40, в). Для систем с промежуточной фазой определенного состава диаграмма показана на рис. 40, г.

3. ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ

Затвердевание металлических сплавов, как и металлов, начинается с образования зародышей самопроизвольно или на примесях. В чистых металлах зародышем критического размера становилась крупная фазовая флуктуация. В жидком растворе зародыш обычно обогащен компонентом, увеличивающим межатомную

связь. Таким образом, зародышем становится фазовая флуктуация, одновременно являющаяся и концентрационной. Достигнув критической величины, такая флуктуация способна к росту, ибо присоединение к ней атомов ведет к уменьшению термодинамического потенциала сплава.

Воспользовавшись зависимостью термодинамического потенциала от концентрации и температуры, можно указать состав и величину зародыша критического размера.

Пусть кристаллизация сплава состава C_0 (рис. 41) начинается при температуре T_6 . В переохлажденной до T_6 жидкости ($\Delta T = T_a - T_6$) возникают зародыши критической величины. Поскольку зародыш и переохлажденная жидкость находятся в равновесии (лабильном), химические потенциалы компонентов в них одинаковы:

$$\mu_{\text{ж}}^A = \mu_3^A \text{ и } \mu_{\text{ж}}^B = \mu_3^B.$$

Химические потенциалы компонентов в сферическом зародыше с радиусом r равны

$$\begin{aligned} \mu_3^A &= \mu_\alpha^A + \frac{2\gamma}{r} V_A \\ \text{и } \mu_3^B &= \mu_\alpha^B + \frac{2\gamma}{r} V_B, \end{aligned} \quad (49)$$

где μ_α^A и μ_α^B — химические потенциалы компонентов A и B в кристаллах α -раствора с $r = \infty$; γ — межфазное натяжение; V — объем, занимаемый одним атомом компонента A или B в растворе α .

Для определения состава зародыша критического размера отложим на осях ординат, соответствующих чистым компонентам, отрезки, равные $\frac{2\gamma}{r} V$. Прямая, соединяющая концы этих отрезков, должна касаться кривой термодинамического потенциала твердого раствора при некотором значении r , равном $r_{\text{кр}}$. Проектируя точку касания на ось концентраций, получим состав зародыша критического размера (C_3). Из рис. 41 видно, что зародыш критического размера обогащен тугоплавким компонентом по сравнению с составом кристаллов α с плоской поверхностью ($r = \infty$).

По мере роста кристаллов α -раствора содержание в них компонента A увеличивается и приближается к C_2 . Благодаря изби-

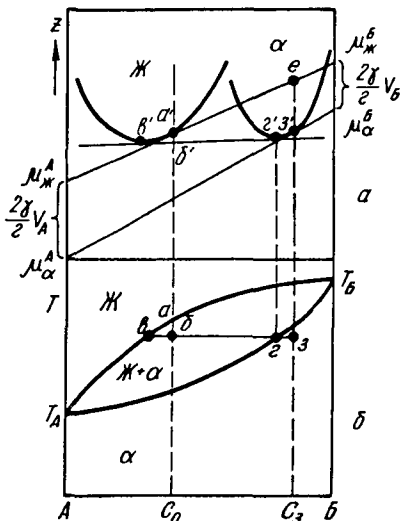


Рис. 41. Термодинамический потенциал растворов (а) и диаграмма состояния (б)

рательной кристаллизации (выделению обогащенного тугоплавким компонентом α -раствора) остающаяся жидкость приобретает состав C_3 и становится устойчивой.

В результате образования кристаллов α термодинамический потенциал сплава, отнесенный к одному атому сплава, уменьшится на величину $\frac{\Delta Z}{N} = a'b'$.

Из геометрического рассмотрения (рис. 41, а) следует, что изменение термодинамического потенциала, отнесенное к одному атому зародыша критического размера:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta Z}{n_3} &= e's' = \Delta\mu_A + (\Delta\mu_B - \Delta\mu_A)C_3 = \\ &= \Delta\mu_A(1 - C_3) + \Delta\mu_B C_3,\end{aligned}\quad (50)$$

где n_3 — число атомов в зародыше;

C_3 — содержание B в нем.

Если кристалл α находится под давлением P , термодинамический потенциал, приходящийся на один атом, повышен на величину

$$\frac{\Delta Z}{n_3} = P[V_B C_3 + V_A(1 - C_3)], \quad (51)$$

где V_A и V_B — атомные объемы компонентов A и B в твердом растворе.

В случае одного поверхностного давления $P = \frac{2\gamma}{r}$ получим для зародыша критического размера ($r_{кр}$)

$$\frac{\Delta Z}{n_3} = \frac{2\gamma}{r_{кр}} [V_A(1 - C_3) + V_B C_3]. \quad (52)$$

Приравняв левые части уравнений (50) и (52), определим радиус зародыша критической величины:

$$r_{кр} = \frac{2\gamma [V_A(1 - C_3) + V_B C_3]}{\Delta\mu_A(1 - C_3) + \Delta\mu_B C_3}. \quad (53)$$

Из уравнения (53) и приведенного на рис. 41, а построения следует, что зародыш критического размера имеет минимальную величину только при составе C_3 . Означает ли это, что кристаллизация не может начаться на крупных фазовых флуктуациях иного, чем C_3 , состава? По-видимому, нет. Фазовые флуктуации состава, отличного от C_3 , но имеющие такие размеры, что удовлетворяются условия $\mu_3^A \leq \mu_{ж}^A$ и $\mu_3^B \leq \mu_{ж}^B$, способны к росту, ибо присоединение к ним атомов компонентов A и B приведет к снижению термодинамического потенциала сплава.

Аналогичным образом возникают зародыши химических соединений. В некоторых случаях образование зародышей твердых растворов и химических соединений не сопровождается перераспределением компонентов (зародыши имеют состав исходной жид-

кости). Так происходит, например, при кристаллизации сплава состава C_0 (см. рис. 36) и сплава, соответствующего соединению A_mB_n (см. рис. 40, з).

Активные и активированные примеси облегчают зарождение кристаллов твердого раствора и промежуточных фаз. Как и в металлах, увеличение переохлаждения уменьшает работу образования зародышей и ускоряет зарождение. Как следует из диаграммы (рис. 41, б), с увеличением переохлаждения уменьшается и различие составов зародыша критического размера и исходной жидкости.

4. РОСТ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ

Рост кристаллов твердого раствора и промежуточных фаз также происходит вследствие перехода атомов жидкости к твердой фазе и присоединения их к краям ступенек. Если переохлаждение велико, возможен и нормальный рост кристаллов. Особенностью затвердевания сплавов является изменение состава жидкости и твердой фазы во время кристаллизации, совершающейся, как правило, в интервале температур.

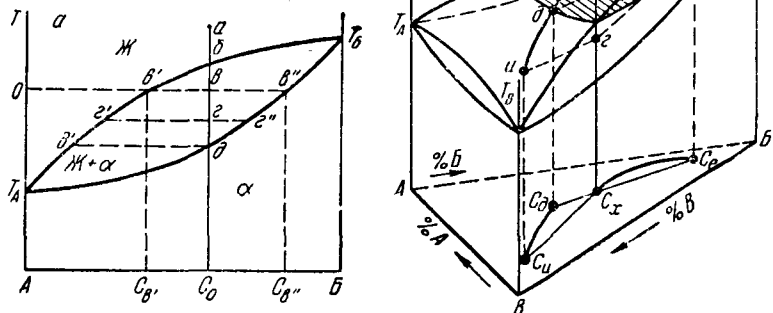


Рис. 42. Диаграммы состояния сплавов, компоненты которых полностью растворимы в жидком и твердом состояниях

Рассмотрим кристаллизацию твердого раствора в двойной системе, компоненты которой обладают неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях (рис. 42, а). Рост кристаллов, как и зарождение, требует переохлаждения расплава относительно линии ликвидуса. Выделяющиеся в первый момент кристаллы раствора обогащены тугоплавким компонентом B . Если они достигли таких размеров, что влиянием поверхностного давления можно пренебречь, их состав при температуре T_0 соответствует $C_{\delta''}$. Остающаяся жидкость обедняется компонентом B . Это обеднение происходит прежде всего вблизи поверхности кристаллов. Здесь жидкость быстро приобретает равновесный со-

став $C_{\theta'}$ и оказывается химически неоднородной: вблизи кристаллов она обеднена компонентом B , а вдали от них имеет исходный состав, т. е. пересыщена компонентом B (отрезок $\theta\theta'$ указывает пересыщение). Из-за этой неоднородности в жидкости происходит диффузионный перенос атомов B к фронту кристаллизации, а атомов A от него.

Доставка атомов компонента B к поверхности растущего кристалла может происходить и в результате конвективного перемешивания жидкости. Сначала выравнивание состава жидкости обеспечивает дальнейший рост кристаллов. Однако постепенно средний состав жидкости изменяется от C_0 к $C_{\theta'}$. Когда вся жидкость приобретает состав $C_{\theta'}$, рост кристаллов прекратится и между нею и твердым раствором состава $C_{\theta''}$ установится равновесие. Определим количественное соотношение фаз, находящихся в равновесии при температуре T_{θ} . Пусть из общего количества F граммов сплава x граммов находится в виде кристаллов, а $F-x$ граммов в виде жидкости. В сплаве содержится $AC_0 = \theta\theta'$ процентов компонента B . При температуре T_{θ} в равновесии находятся жидкость состава $C_{\theta'}$ и кристаллы состава $C_{\theta''}$. В жидкости $(F-x)\theta\theta'$ граммов, в кристаллах $x\cdot\theta\theta''$ граммов компонента B .

Поскольку количество компонента B в сплаве остается неизменным, то

$$F\cdot\theta\theta' = (F-x)\theta\theta' + x\theta\theta'', \quad (54)$$

откуда

$$\frac{x}{F} = \frac{\theta'\theta}{\theta'\theta''} \text{ или } \frac{x}{F-x} = \frac{\theta'\theta}{\theta\theta''}. \quad (55)$$

Это соотношение называется правилом отрезков или правилом рычага.

Сколь угодно длительная выдержка сплава при T_{θ} не приведет к образованию большего количества кристаллической фазы, чем это следует из правила отрезков. Чтобы вызвать дальнейшую кристаллизацию, необходимо охладить сплав ниже T_{θ} , например до $T_{\theta'}$. При этом жидкость состава $C_{\theta''}$ переохлаждается и имеющиеся кристаллы растут. При большом переохлаждении могут зарождаться и новые кристаллы.

Если кристаллизация происходит в результате роста уже имеющихся кристаллов, то новые слои твердого раствора также содержат компонента B больше, чем сохранившаяся жидкость. Состав их близок к равновесному для данной температуры — $C_{\theta''}$. Так как ранее выделившиеся внутренние части имели состав $C_{\theta''}$, т. е. были богаче компонентом B , то кристалл оказывается химически неоднородным. Эту неоднородность называют внутрикристаллической ликвацией. В таких кристаллах происходит диффузионный перенос атомов B из внутренних участков к периферийным, а атомов компонента A из периферийных к внутренним. Скорость диффузии в кристаллах на несколько порядков меньше, чем в жидкости, и ликвация может сохраниться.

Достаточно длительная выдержка сплава при T_2 обеспечивает, однако, выравнивание состава кристалла по всему сечению. Когда кристаллы приобретут однородный состав C_2'' , а вся жидкость состав C_2' , рост прекратится и установится равновесие. При этом количественное соотношение фаз можно определить по правилу отрезков $\frac{Ж}{\alpha} = \frac{22''}{2'2}$.

Кристаллизация оставшейся жидкости состава C_2' продолжается при охлаждении ниже T_2 . Охлаждение до температуры слегка ниже T_0 и выдержка приведет к затвердеванию всей жидкости, причем последний остаток ее имеет состав C_0 .

Картина кристаллизации не изменится, если ступенчатое охлаждение заменить медленным непрерывным. И в этом случае ее можно свести к большому числу отклонений от равновесия (переохлаждения) и приближения к равновесию (выдержки). Если скорость охлаждения мала (или выдержки при каждом переохлаждении длительны) и диффузия успевает выравнивать состав твердого раствора, затвердевший сплав состоит из химически однородных кристаллов состава, соответствующего исходному C_0 .

Аналогично кристаллизуются и тройные сплавы в системах с полной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях (рис. 42, б). При охлаждении тройного жидкого раствора состава C_x кристаллизация становится возможной при температуре ниже T_6 . Появляющиеся кристаллы тройного раствора α обогащены тугоплавким компонентом B . В условиях равновесия при T_6 состав кристаллов описывается точкой e (C_e), находящейся на поверхности солидуса. Равновесный состав жидкого раствора характеризуется точкой выхода коноды на поверхность ликвидуса (точка d). Таким образом, рост кристаллов при T_6 влечет за собой изменение состава жидкости от C_x до C_0 .

Изменение состава жидкости в условиях медленного охлаждения описывается линией $bди$ (на поверхности ликвидуса), а изменение состава кристаллов твердого раствора — линией eg (на поверхности солидуса). Сплав полностью закристаллизуется при температуре T_2 и будет состоять из кристаллов твердого раствора состава C_x .

Кристаллизация сплавов в системах с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии происходит по-разному. Сплавы состава левее точки H и правее точки L (рис. 38, а) кристаллизуются так же, как сплавы в системах с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. После кристаллизации в условиях медленного охлаждения они состоят из кристаллов α или β .

Иначе происходит затвердевание сплавов интервала $C_u C_A$ (см. рис. 38, а) и $C_K C_A$ (рис. 39, а). В сплавах интервала $C_u C_K$ (рис. 38, а) кристаллизация начинается с образования раствора α , обогащенного компонентом A . При дальнейшем росте кристаллов жидкость обогащается компонентом B . При медлен-

ном охлаждении сплава до эвтектической температуры изменение состава кристаллов характеризуется линией $T_{\Delta}И$, а жидкости — линией $T_{\Delta}К$. При достижении эвтектической температуры в равновесии будут находиться кристаллы α состава C_u и жидкость эвтектического состава C_k ; количественное соотношение их определяется правилом отрезков.

В сплавах интервала C_kC_A вначале выделяются кристаллы β , а жидкость обогащается компонентом A . При эвтектической температуре T_3 кристаллы β приобретают состав C_u , а жидкость — эвтектический состав C_k . Для завершения затвердевания надо охладить сплавы до температуры ниже эвтектической. В результате жидкость распадается на две твердые фазы ($Ж \rightarrow \alpha + \beta$). Этот процесс рассматривается дальше.

Затвердевание сплавов интервала C_kC_A (см. рис. 39, а) начинается с образования раствора β . Выделение кристаллов β и обогащение остающейся жидкости компонентом A происходят вплоть до перитектической температуры T_2 . Полностью закристаллизоваться эти сплавы могут лишь при охлаждении ниже перитектической температуры. При этом происходит перитектическая кристаллизация, в результате которой сплавы правее C_u приобретут $\alpha + \beta$ состояние, а сплавы левее C_u — двухфазное состояние $\alpha + Ж$. Затвердевание последних завершится лишь при охлаждении ниже линии солидуса $T_{\Delta}И$. Жидкость состава C_k закристаллизуется в виде одного раствора α . Перитектическая кристаллизация рассмотрена ниже.

Кристаллизация твердых растворов в тройных эвтектических и перитектических системах с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии происходит, в принципе, так же, как и в двойных системах.

Промежуточные фазы переменного состава кристаллизуются подобно твердым растворам. В некоторых случаях выделение промежуточных фаз при медленном охлаждении может и не сопровождаться перераспределением компонентов между жидкостью и кристаллами (состав промежуточной фазы соответствует составу исходного жидкого раствора). Это возможно при тех концентрациях, при которых на диаграммах состояния наблюдаются экстремумы (сплавы состава C_0 и A_mB_n на рис. 40, з). Это справедливо и для сплавов состава C_0 (см. рис. 36).

Описанные здесь изменения, происходящие в сплавах во время кристаллизации, возможны после длительных выдержек или медленного охлаждения и реализуются на практике не всегда. Выравнивание состава фаз происходит вследствие диффузии, требующей времени. При недостатке времени в сплавах обнаруживаются различные отклонения от равновесия: в жидком растворе возникает концентрационное переохлаждение, а в твердом — внутрикристаллическая ликвация. При полной задержке диффузии происходит безызбирательная кристаллизация.

5. КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ

Кристаллизация жидкого раствора компонентов *A* и *B* обычно происходит в интервале температур. Добавки компонента *B* могут понижать (рис. 43, *a*) и повышать (рис. 43, *б*) этот интервал. Для характеристики влияния второго компонента пользуются понятием о коэффициенте распределения (K_p), который равен отношению концентраций компонента *B* в твердой и жидкой фазах:

$$K_p = \frac{C_k}{C_{ж}}.$$

Если компонент *B* понижает температуру кристаллизации сплава, K_p меньше единицы, а если повышает — K_p больше единицы.

Рассмотрим распределение компонента *B* в жидком растворе у фронта кристаллизации. Если диффузионные процессы выравнивают состав жидкого и твердого растворов, распределение компонента *B* при $T = T_1$ для случая $K_p < 1$ будет таким, как показано на рис. 44. Жидкость и кристаллы имеют постоянный состав $C_{ж}$ и C_k соответственно, а на границе существует скачок концентраций.

Если твердая фаза содержит немного компонента *B*, концентрация его в жидкости вблизи кристаллов увеличивается. Компонент *B* не успевает продиффундировать вглубь и накапливается до тех пор, пока жидкость у кристалла не приобретает состав $C_{ж}$ (рис. 44). С удалением от кристалла содержание компонента *B* в жидкости уменьшается и на некотором расстоянии достигнет исходного значения C_0 . Толщина обогащенного компонентом *B* слоя зависит от скорости роста кристаллов и подвижности атомов в жидкости. С увеличением скорости роста толщина слоя уменьшается. Обычно она составляет 10^{-2} — 10^{-4} см.

Концентрация компонента *B* в жидком растворе на расстоянии x от фронта кристаллизации

$$C_{ж}^x = C_0 + C_0 \left(\frac{1}{K_p} - 1 \right) e^{-\frac{U_p}{D} x}, \quad (56)$$

где D — коэффициент диффузии компонента *B* в жидкости;
 U_p — скорость роста кристалла.

Выражение (56) применимо и в случае, когда $K_p > 1$ (см. рис. 44, *б*).

Неравномерное распределение компонента *B* в жидкости обуславливает и различие температур ликвидуса в разных ее участках. Если линия ликвидуса близка к прямой, температура ликвидуса на расстоянии x от фронта кристаллизации

$$T_x = T_0 - m(C_0 - C_{ж}^x) = T_0 - mC_0 \left(\frac{1}{K_p} - 1 \right) e^{-\frac{U_p}{D} x}, \quad (57)$$

где m — тангенс угла наклона линии ликвидуса.

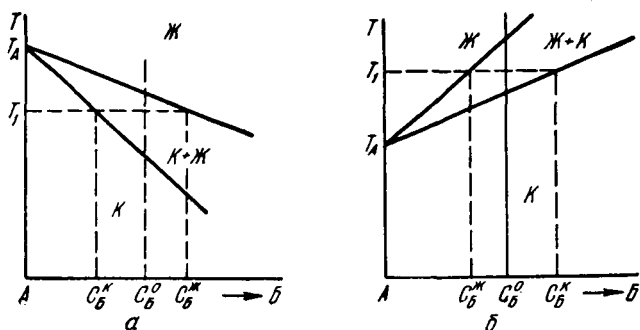


Рис. 43. Различные случаи влияния компонента Б на интервал кристаллизации сплава

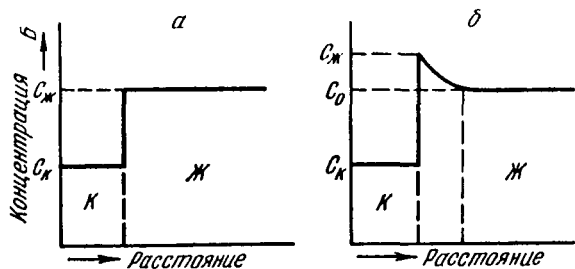


Рис. 44. Распределение компонента Б на фронте кристаллизации при медленном (а) и быстром (б) охлаждении

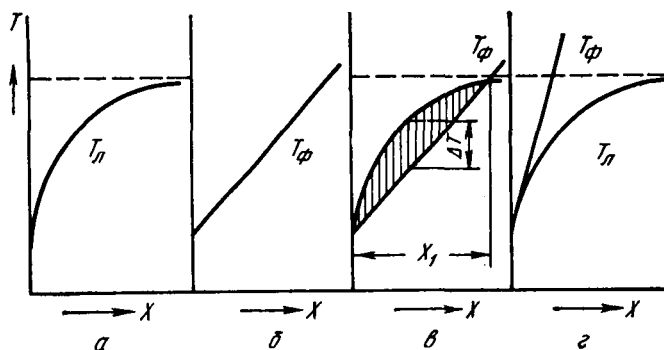


Рис. 45. Температура ликвидуса ($T_{л}$) и фактическая температура ($T_{ф}$) у фронта кристаллизации

Независимо от того, как влияет компонент B на температуру ликвидуса, она вблизи кристаллов минимальна и по мере удаления от них растет (рис. 45, a). Действительное распределение температур в жидком растворе обычно имеет вид, показанный на рис. 45, b . Совместим обе кривые рис. 45, a и b , предположив, что на границе раздела фаз фактическая температура близка к температуре ликвидуса. При совмещении кривых возможны два случая. В первом (рис. 45, $в$) — на некотором расстоянии x_1 от поверхности раздела все фактические температуры лежат ниже температур ликвидуса и жидкий раствор, таким образом, является переохлажденным. Переохлаждение, связанное с неравномерным распределением компонента B в жидкости, называют концентрационным. Максимальное переохлаждение жидкости (ΔT) достигается не на фронте кристаллизации, а на некотором расстоянии от него.

Во втором случае (рис. 45, $г$), когда кривая фактических температур лежит выше температур ликвидуса, жидкость не переохлаждена. Рост кристаллов в этом случае возможен при наличии теплоотвода (понижается T_{ϕ}) или вследствие выравнивания состава жидкости (повышается T_{λ}).

Концентрационное переохлаждение оказывает большое влияние на формирование структуры при кристаллизации. При достаточном переохлаждении плоский фронт кристаллизации становится неустойчивым: появляются выступы, которые и растут в переохлажденной жидкости. Накопление компонента B в сохранившейся жидкости способствует разветвлению кристаллов. В результате возникает ячеистая и дендритная структуры, иллюстрировавшиеся раньше для металлов. При затвердевании растворов кристаллы разветвляются легче, чем в чистых металлах. Если переохлаждение велико, перед фронтом кристаллизации могут зарождаться и новые кристаллы.

Перераспределение примесей между жидкой и твердой фазами при кристаллизации используется для очистки металлов методом зонной плавки. Загрязненный примесями металл помещают в лодочку и вдвигают в узкую печь, нагретую выше точки плавления. Во время пребывания передней части лодочки в печи происходит местное расплавление металла. После удаления этой части лодочки из печи, температура металла понижается и он кристаллизуется. Кристаллы, возникающие в переднем конце лодочки, содержат больше тугоплавкого компонента, легкоплавкие же остаются в жидком растворе. По мере продвижения лодочки через печь расплавляются и кристаллизуются все новые и новые участки неочищенного металла, причем содержание легкоплавких примесей в расплавленной части металла повышается. Таким образом, во время перемещения лодочки через печь происходит оттеснение легкоплавких примесей к заднему концу лодочки, а тугоплавких — к переднему. Для повышения степени очистки лодочку многократно перемещают в печи в одном и том же направлении.

6. ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЛИКВАЦИЯ

Внутрикристаллическая ликвация возникает потому, что образующиеся во время кристаллизации новые слои твердой фазы все более обогащаются легкоплавким компонентом. Например, при $T = T_0$ (рис. 46, а) первые объемы твердого раствора (рис. 47, а) имеют состав C_0 . Если сплав охладить до T_3 , то выделяется новый слой раствора состава C_u . Если бы сплав выдерживался при T_3 длительно, весь раствор приобрел бы состав, соответствующий C_u . Но выравнивание состава осуществляется путем диффузии в твердом растворе со скоростью на несколько

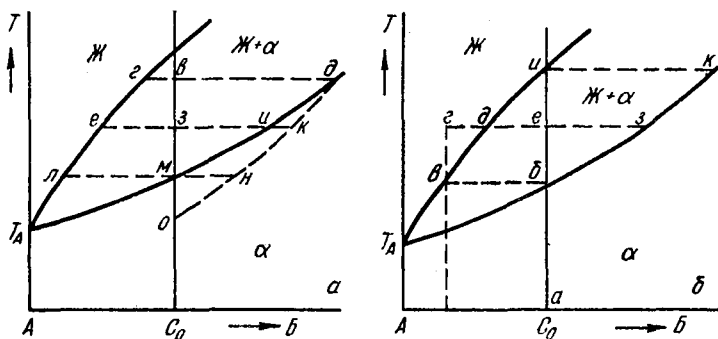


Рис. 46. Участок диаграммы состояния двойных сплавов

порядков ниже, чем в жидкости. Часто выравнивание состава не успевает произойти и кристаллы остаются неоднородными (рис. 47, б). Их средний состав отклоняется от равновесного C_u и находится между C_0 и C_u (например, C_k). При снижении температуры до T_m средний состав кристаллов еще больше отклонится от равновесного, ибо различие в составах центральных и периферийных участков увеличится. При $T = T_m$ состав твердой фазы будет не C_0 , а C_m . Поскольку средний состав твердой фазы не достиг исходного, кристаллизация при T_m не закончится — в сплаве остается жидкость, обогащенная компонентом А, и кристаллизация при охлаждении продолжается. Наконец, при T_0 средний состав кристаллов достигает C_0 и затвердевание завершается (рис. 47, в).

Таким образом, в условиях ускоренного охлаждения образуется неоднородный твердый раствор (рис. 47, г). Центральные участки кристаллов, возникшие первыми, обогащены тугоплавким компонентом. Во многих случаях кристаллы неоднородного твердого раствора имеют дендритную форму, и тогда легкоплавким компонентом обогащены междуветвия дендритов, кристаллизующиеся позже. Такую ликвацию называют дендритной.

Внутрикристаллическая ликвация создается тем легче, чем больше расстояние между линиями ликвидуса и солидуса, или,

точнее, чем больше отличается от единицы коэффициент распределения K_r .

Степень дендритной ликвации, характеризуемая отношением концентраций компонента B в ветвях дендритов и междуветвиях, зависит от скорости охлаждения при затвердевании. Ускорение

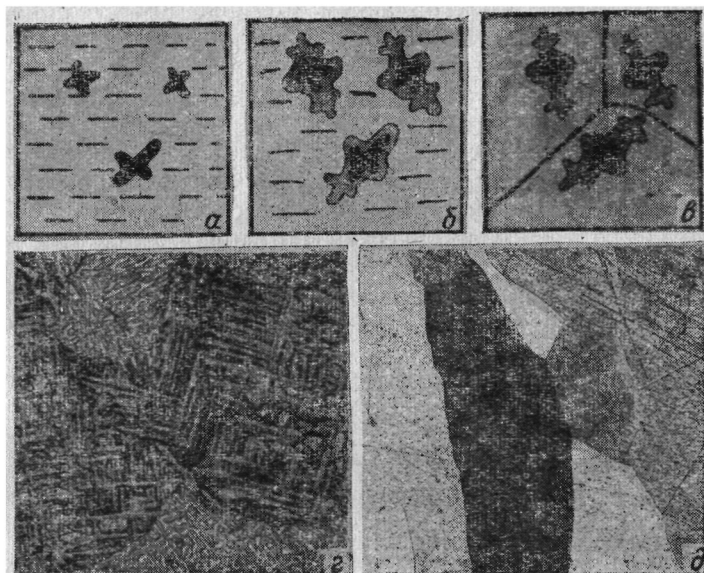


Рис. 47. Схема образования (а—в) и структура неоднородного (г) и однородного (д) твердого раствора

охлаждения усиливает ликвацию. Это справедливо не во всем диапазоне скоростей охлаждения. При больших скоростях охлаждения ликвация ослабляется, особенно вследствие развития безызбирательной кристаллизации.

7. БЕЗЫЗБИРАТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Вернемся к термодинамическому анализу диаграммы состояния, приведенной на рис. 35, а.

При $T = T_2$ кривые термодинамического потенциала жидкого и твердого растворов пересекаются в точке O . Следовательно, при $T = T_2$ термодинамические потенциалы обоих растворов, имеющих одинаковый состав C_0 , равны. Температуры равенства термодинамических потенциалов можно указать и для сплавов других составов. Линия $T_{др}T_B$ на диаграмме состояния характеризует условия равенства термодинамических потенциалов жидкого и твердого растворов одинакового состава $Z_\alpha = Z_{жс}$.

Во всех случаях, когда при охлаждении сплава кристаллизация происходит при температурах выше линии $T_{AP}T_B$, термодинамический потенциал жидкости ниже, чем твердого раствора того же состава. В этих условиях кристаллизация твердого раствора того же состава, что и жидкость, невозможна. Затвердевание происходит путем, рассмотренным выше, т. е. в расплаве возникают обогащенные тугоплавким компонентом B кристаллы, а остающаяся жидкость обедняется компонентом B . Таким образом, кристаллизация сплавов при температурах выше линии $T_{AP}T_B$ происходит с перераспределением компонентов между жидким и твердым растворами.

Если же удается переохладить расплав до температур ниже линии $T_{AP}T_B$, кристаллизация может происходить и в результате образования твердой фазы того же состава, что и исходная жидкость, ибо термодинамический потенциал жидкого раствора выше, чем твердого. Какой из механизмов кристаллизации реализуется — с перераспределением компонентов между фазами или без него — зависит от соотношения скоростей роста (U_p) и диффузии.

Если скорость роста кристаллов настолько велика, что компоненты A и B между фазами не перераспределяются, возникают кристаллы однородного раствора того же состава, что и исходная жидкость. Такая кристаллизация называется безызбирательной. Ее иногда называют и бездиффузионной, поскольку в ходе ее не происходит диффузионного перераспределения компонентов.

В результате безызбирательной кристаллизации образуются кристаллы однородного раствора. Выше линии солидуса $T_{AC}T_B$ они пересыщены легкоплавким компонентом A и поэтому неустойчивы. Сплав, состоящий из двух фаз — жидкой и твердой — при указанных температурах обладает меньшим значением термодинамического потенциала. Однако резким охлаждением можно задержать распад твердого раствора и сохранить его до температур, лежащих ниже линии солидуса $T_{AC}T_B$, когда он становится устойчивым.

При безызбирательной кристаллизации скорость роста кристаллов велика и приближается к скорости роста кристаллов чистых металлов.

Для безызбирательной кристаллизации необходимы большие скорости охлаждения, чтобы подавить диффузионные процессы в жидком и твердом растворах. Безызбирательную кристаллизацию удалось наблюдать в системах Hg—Na, Cu—Ni, Cu—Au и других. Во многих системах вызвать ее пока не удалось. Часто наряду с безызбирательной кристаллизацией происходят и диффузионные процессы разделения компонентов между фазами. В этом случае затвердевание сплавов сочетает в себе элементы избирательной и безызбирательной кристаллизаций.

8. ПЛАВЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ

Плавление твердых растворов происходит в интервале температур и зависит от исходной структуры. При медленном нагреве однородных твердых растворов плавление начинается при температуре солидуса. Первыми оплавляющийся поверхность кристаллов и межзеренные границы. Возникающий жидкий раствор обогащен легкоплавким компонентом и имеет состав C_0 (рис. 46, б). При дальнейшем нагреве количество жидкости увеличивается и в ней растет содержание компонента B . При $T = T_e$ жидкость вблизи кристаллов приобретает равновесный состав C_d , а вдали от кристаллов она сохраняет состав C_0 . Благодаря этой неоднородности атомы компонента A диффундируют к границе раздела жидкости с кристаллами, а компонента B от этой границы. В результате диффузии равновесие кристаллов с жидкостью нарушается и кристаллы продолжают плавиться, восполняя убыль компонента B в близлежащей жидкости.

Изменяется при нагреве и состав кристаллов. Растворяясь в жидкости, они отдают ей предпочтительно легкоплавкий компонент A , так что содержание тугоплавкого компонента B в них растет. При $T = T_e$ кристаллы должны приобрести равновесный состав C_d . Сначала это достигается на поверхности соприкосновения кристаллов с жидкостью и в их периферийной зоне. Центральные же участки их могут сохранять исходный состав C_0 . Происходящая при этом диффузия выравнивает состав кристаллов, и при длительной выдержке (при T_e) они приобретают состав C_d . Установившееся при T_e равновесие между жидкостью состава C_d и кристаллами состава C_d нарушится при последующем нагреве, вызывающем дальнейшее расплавление. При медленном нагревании до T_u плавление завершается. Последним расплавляется в жидкости твердый раствор α состава C_k .

При ускоренном нагреве состав кристаллов может не достигать равновесного. Диффузия не успевает изменить их состав и центральные участки сохраняют исходную концентрацию. В результате при T_e средний состав кристаллов будет находиться между C_0 и C_d . Поэтому жидкости в сплаве окажется меньше, чем это следует из правила отрезков для условий равновесия. При еще больших скоростях нагрева можно задержать появление жидкости до температур выше линии солидуса. Таким образом, однофазные твердые растворы в отличие от металлов можно значительно перегреть.

Плавление неоднородных растворов начинается при температурах, лежащих ниже температуры солидуса для данного сплава. Жидкость появляется в междуветвиях и на стыке дендритов, т. е. в местах, обогащенных легкоплавким компонентом. При

дальнейшем нагреве расплавляются и ветви дендритов. Поскольку неоднородные твердые растворы начинают оплавляться раньше, чем однородные, температурный интервал плавления их шире.

ЛИТЕРАТУРА

- Агеев Н. В. Природа химической связи в металлических сплавах. Изд-во АН СССР, 1946.
- Бочвар А. А. Металловедение. Металлургиздат, 1956.
- «Жидкие металлы и их затвердевание», Сб. Металлургиздат, 1962.
- Коттрелл А. Х. Строение металлов и сплавов. Металлургиздат, 1961.
- Лившиц Б. Г. Металлография. Металлургиздат, 1963.
- Попов А. А. Фазовые превращения в металлах и сплавах. Металлургиздат, 1963.
- Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. Металлургиздат, 1961.
- Штейнберг С. С. Металловедение. Металлургиздат, 1961.
- Юм-Розери В., Рейнор Г. В. Структура металлов и сплавов. Металлургиздат, 1959.

ЭВТЕКТИЧЕСКАЯ И ПЕРИТЕКТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

При затвердевании многих технически важных сплавов происходит эвтектическая и перитектическая кристаллизация. Она встречается, например, в сталях, чугунах, бронзах, латунях и силуминах. Здесь рассматриваются общие закономерности кристаллизации сплавов эвтектического и перитектического типов, ее микроскопическая картина и кинетика.

1. ЭВТЕКТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

При затвердевании сплавов в двойных системах эвтектического типа (рис. 48) возможна двухфазная кристаллизация $Ж \rightarrow \alpha + \beta$, т. е. одновременное образование двух твердых фаз. В тройных

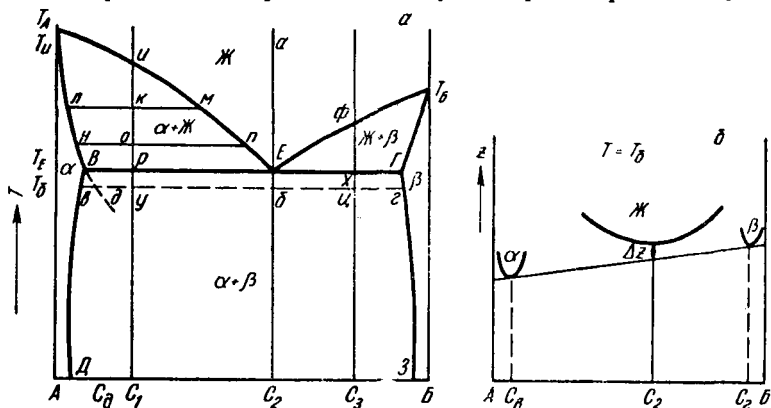


Рис. 48. Диаграмма состояния эвтектического типа (а) и термодинамические потенциалы растворов при $T = T_E$ (б)

сплавах могут выделяться одновременно три кристаллические фазы (трехфазная кристаллизация $Ж \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$). Такая кристаллизация называется эвтектической.

Рассмотрим затвердевание сплавов эвтектического (C_2), доэвтектического (C_1) и заэвтектического (C_3) составов.

Эвтектический сплав C_2 при охлаждении в температурном интервале $T_0 - T_E$ сохраняет жидкое состояние. При эвтектиче-

ской температуре T_E , как указывалось выше (см. рис. 38, з), кривые термодинамических потенциалов жидкого раствора $\mathcal{J}$ и твердых растворов α и β имеют общую касательную и эти фазы могут находиться в равновесии. Однако для появления кристаллических α - и β -фаз охлаждения эвтектического расплава до температуры T_E недостаточно. Для зарождения их необходимо переохлаждение $\Delta T = T_E - T_6$. При температуре T_6 термодинамический потенциал переохлажденной жидкости на ΔZ выше термодинамического потенциала смеси кристаллов α и β (см. рис. 48, б) и таким образом появляется стимул к эвтектическому превращению $\mathcal{J} \rightarrow \alpha + \beta$.

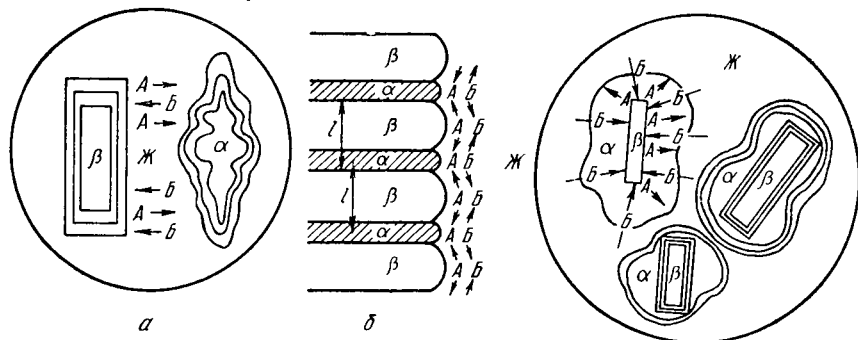


Рис. 49. Диффузионные потоки при формировании структуры грубого конгломерата (а), эвтектической колонии (б) и при аномальной эвтектической кристаллизации (в)

Ход эвтектического распада и конечная структура сплава зависят от степени переохлаждения ΔT жидкости.

При малых переохлаждениях кристаллы α и β зарождаются и растут обычно раздельно. В результате формируются крупные зерна α - и β -фаз без взаимного прорастания (рис. 49, а). Такую эвтектическую структуру по предложению А. А. Бочвара называют структурой грубого конгломерата. Зарождение эвтектических фаз в общем случае неодновременное. В дальнейшем, однако, α и β растут одновременно. Это возможно лишь постольку, поскольку в разделяющей кристаллы α и β жидкости происходит диффузионное разделение компонентов. При выделении β -раствора из расплава эвтектического состава близлежащая жидкость обедняется компонентом B , а при выделении α -раствора — компонентом A . Вследствие создающихся в жидком растворе градиентов концентрации компонентов A и B происходит их диффузионный перенос через жидкость к фронту выделения твердых растворов. Компонент B диффундирует в жидкости справа налево (рис. 49, а), а компонент A — в противоположном направлении. Благодаря этой диффузии поддерживается возможность выделения β -фазы на имеющихся кристаллах β - и α -фазы на кристаллах α . Такое диф-

фузионное перераспределение компонентов в жидком растворе очень важно при одновременной кристаллизации двух твердых фаз, и эвтектическое превращение поэтому нередко называют по Г. Тамману и А. А. Бочвару диффузионным разделением жидкого раствора.

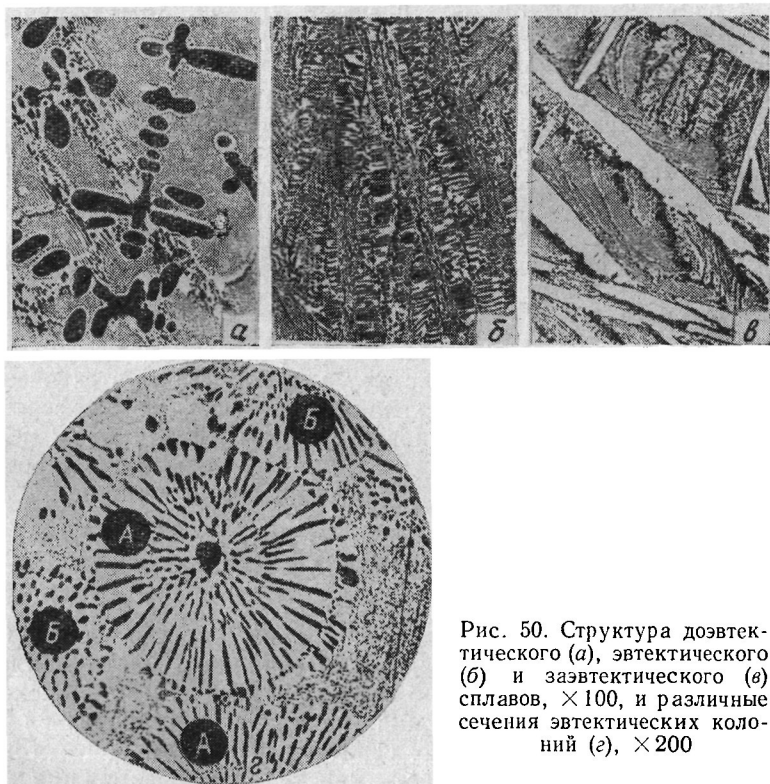


Рис. 50. Структура доэвтектического (а), эвтектического (б) и заэвтектического (в) сплавов, $\times 100$, и различные сечения эвтектических колоний (г), $\times 200$

При увеличении переохлаждения эвтектического расплава ход кристаллизации меняется. После того как зарождаются и начинают расти кристаллы одной твердой фазы (например, β), на их поверхности, как на подкладке, зарождается один или несколько кристаллов второй твердой фазы (α -раствора). Этому способствует и обогащенность близлежащей жидкости компонентом А. В дальнейшем обе кристаллические фазы растут совместно (кооперативно), разветвляясь и прорастая одна в другую (рис. 50, б). В этом случае в результате распада $Ж \rightarrow \alpha + \beta$ создается двухфазное образование из двух (или нескольких) кристаллов, называемое эвтектическим зерном (или эвтектической колонией). В зависимости от того, как колонии разрезаются плоскостью шлифа, они выглядят под микроскопом по-разному.

На рис. 50, а показаны два центральных разреза колонии *А* и два нецентральных *Б*. На основании вида нецентральных сечений часто делают заключения о том, что в эвтектиках одна из кристаллических фаз диспергирована в кристалле другой в виде многочисленных изолированных друг от друга кристалликов. Однако методами стереометаллографии (использование сошлифовок и разрезов колоний под разными углами, химическое или электролитическое выделение одной из фаз) для многих технически важных эвтектик показано, что обе фазы в колониях непрерывно разветвлены одна в другой. При формировании эвтектических колоний диффузионное разделение жидкого раствора происходит перед двухфазным фронтом кристаллизации. Вблизи участков β -фазы жидкость обогащается компонентом *А*, а вблизи α -фазы компонентом *Б*. Диффузионное перераспределение компонентов в жидкости вдоль фронта двухфазной кристаллизации (см. рис. 49, б) поддерживает способность жидкости к продолжению выделения α - и β -растворов без образования новых зародышей этих фаз перед фронтом кристаллизации.

С увеличением переохлаждения (с ускорением охлаждения) взаимная разветвленность кристаллов α - и β -фаз в эвтектической колонии усиливается. Разветвленность, называемую дифференцировкой колоний, обычно оценивают средним расстоянием *l* между ветвями одной или другой фазы. Величина *l* связана со скоростью продвижения U_p фронта кристаллизации соотношением

$$l = K_l U_p^{-n},$$

где K_l и *n* — константы.

Для характеристики дифференцировки нередко используют кривые распределения значений *l*. Величина *l* часто меняется в пределах колонии, особенно если кристаллизация происходит неизотермически. Если колония начинает формироваться при большем переохлаждении, то середина ее имеет более тонкое строение, чем периферийная часть, кристаллизовавшаяся при меньшем переохлаждении. Если, наоборот, температура сплава снижается к концу эвтектического распада, периферийные зоны колонии более тонко дифференцированы, чем внутренние.

Дифференцировка фаз в колониях — важная характеристика структуры сплавов эвтектического типа, поскольку с ней связаны многие физические свойства и в первую очередь механические. Важными характеристиками являются величина и форма самих эвтектических колоний. Форма колоний определяется обычно формой кристалла той эвтектической фазы, которая первой зарождается в расплаве и ветви которой хотя бы слегка опережают вторую фазу, выделяющуюся в междуветвиях первой. Фазу, определяющую форму эвтектического зерна, называют ведущей. Во многих случаях фронт двухфазной кристаллизации настолько

ровен, что определить по этому признаку, какая фаза ведет эвтектическую кристаллизацию, трудно.

Рассмотренная картина характерна для нормальной эвтектической кристаллизации, признаком которой является прямой контакт обеих кристаллизующихся твердых фаз с распадающейся жидкостью.

Эвтектическая кристаллизация, однако, может происходить и иным, абнормальным, путем. В этом случае прямой контакт с жидкостью имеет лишь одна твердая фаза, например α , кристаллы же фазы β обволакиваются α -фазой и растут в изоляции от жидкости (см. рис. 49, в). Конечным результатом абнормального эвтектического распада жидкости также является смесь кристаллов $\alpha + \beta$, но в этом случае непосредственно из жидкости выделяется лишь α -раствор. Твердый же раствор β образуется из α -раствора по мере притока к поверхности атомов компонента B и отвода от нее атомов компонента A .

Абнормальная кристаллизация начинается, как и нормальная, с зарождения и роста одной из твердых фаз, например β . Затем на поверхности ее образуется сплошной слой α -фазы. Фаза β , таким образом, изолируется от жидкости. В дальнейшем оболочка α -фазы утолщается вследствие нарастания новых слоев α -раствора, выделяющегося непосредственно из жидкости. При этом создается предпосылка для диффузии компонента B через слой α -раствора от жидкости к поверхности β -фазы и для диффузии компонента A в противоположном направлении. Движущей силой диффузии является различие химических потенциалов, обусловленное градиентом концентрации A и B в слое α -раствора. В контакте с жидкостью α -раствор имеет состав, близкий к C_d (точка d лежит на пересечении экстраполированной линии T_{AB} с изотермой T_0 ; см. рис. 48). В контакте с β -раствором α -фаза имеет состав, близкий к C_e (точка e лежит на линии равновесия α -фазы с β -фазой). Разность химических потенциалов, обусловленная перепадом концентраций $C_d - C_e$ и определяет диффузию компонента B в α -растворе от жидкой фазы к кристаллам β (и диффузию компонента A в обратном направлении). Благодаря этому переносу компонентов на поверхности β/α поддерживается возможность перехода $\alpha \rightarrow \beta$, а на поверхности $Ж/\alpha$ — возможность выделения α -фазы из жидкости. Эти процессы завершаются с исчезновением жидкости и сплав приобретает обычно структуру равноосных кристаллов β -фазы, заключенных в кристаллах α . Такую структуру эвтектических сплавов называют абнормальной.

В литейных Fe—Si—C и Al—Si сплавах получение абнормальных структур улучшает механические свойства. Абнормального хода эвтектического превращения в этих сплавах добиваются обычно модифицированием. Fe—Si—C сплавы модифицируют добавками магния и церия, а Al—Si сплавы — добавками натрия,

Сплавы, располагающиеся левее эвтектической точки E , например сплав состава C_1 (см. рис. 48), называют доэвтектическими. Кристаллизация доэвтектического сплава происходит в два этапа. Сначала, после переохлаждения сплава до температуры ниже T_u в интервале $T_u - T_p$, кристаллизуется лишь α -раствор. Образующиеся при этом кристаллы α -фазы называют первичными или избыточными.

Количественные соотношения избыточной α -фазы и жидкости определяют уравнениями:

$$\frac{\alpha}{Ж} = \frac{км}{лк} \text{ (при } T_k) \text{ и } \frac{\alpha}{Ж} = \frac{он}{но} \text{ (при } T_0).$$

Поскольку раствор α богаче компонентом A (состав α -фазы характеризуется точками C_m, C_n, C_E), жидкий раствор обедняется этим компонентом (состав жидкости при охлаждении характеризуется точками C_m, C_n, C_E). К моменту достижения эвтектической температуры T_E остаток жидкости приобретает состав C_E . Относительное количество фаз при этой температуре определяется соотношением отрезков коноды BE ($\frac{\alpha}{Ж} = \frac{pE}{Bp}$).

Второй этап кристаллизации доэвтектических сплавов представляет собой эвтектический распад остатка жидкости с одновременным выделением двух твердых фаз ($Ж \rightarrow \alpha + \beta$). Он начинается при некотором переохлаждении ниже температуры T_E , например при T_p , и в зависимости от условий теплоотвода может происходить либо изотермически, либо с понижением или с повышением температуры. Эти типы температурных изменений при кристаллизации могут и сочетаться.

Ход эвтектического распада остатка жидкости доэвтектических сплавов может быть разным. Твердый раствор α , выделяющийся из жидкости во время эвтектического превращения, может целиком наслоиться на первичных кристаллах α и тогда β -раствор заполняет промежутки между кристаллами α . В этом случае кристаллы эвтектических фаз не прорастают друг в друге и колонии не создаются. Формируется структура двухфазного конгломерата.

Эвтектическая жидкость доэвтектических сплавов может кристаллизоваться и с образованием тонкодифференцированных колоний, состоящих из разветвленных, проросших друг в друге кристаллов α - и β -фаз. В этом случае для доэвтектических сплавов типична структура, составленная из первичных кристаллов α -твердого раствора и эвтектики $\alpha + \beta$ (см. рис. 50, а).

Относительная доля первичного α -раствора и эвтектики зависит от состава сплава. Чем ближе сплав к эвтектическому, тем меньше первичных кристаллов α и больше эвтектики.

Доля эвтектики в доэвтектических сплавах зависит от скорости охлаждения при кристаллизации. При ускоренном охлаждении количество первичной α -фазы, автономно выделяющейся

до начала совместной кристаллизации обеих твердых фаз, уменьшается, а количество эвтектики — увеличивается. В доэвтектических сплавах, не сильно удаленных от эвтектической точки, выделение крупных первичных кристаллов α можно задержать полностью, и в сильно переохлажденном доэвтектическом расплаве сразу же начинается формирование тонкодифференцированных двухфазных колоний. Полученная в этих условиях эвтектика имеет состав, отличный от C_E и ее называют квазиэвтектикой. Металлографическое разделение квазиэвтектических и эвтектических структур затруднительно, и для определения положения на диаграмме состояния доэвтектических сплавов, содержащих квазиэвтектику, обращаются к химическому анализу.

Сплавы правее эвтектической точки E , например состава C_2 (см. рис. 48), называемые заэвтектическими, кристаллизуются также в два этапа. Сначала в температурном интервале $T_\phi T_x$ в жидкости формируются первичные кристаллы β -фазы, а затем остаток жидкости эвтектического состава C_E при переохлаждении до T_u испытывает двухфазную кристаллизацию $Ж \rightarrow \alpha + \beta$. На первом этапе кристаллизации жидкость по мере выделения первичного раствора обедняется компонентом B от C_ϕ до C_E (фигуративные точки, характеризующие изменения жидкости при охлаждении от T_ϕ до T_x , лежат на линии ϕE). На втором этапе кристаллизации, когда происходит одновременное выделение α - и β -фаз, формирование окончательной структуры может происходить, как и в доэвтектических сплавах, либо с прорастанием кристаллов α - и β -фаз друг в друге, и тогда образуются двухфазные колонии (см. рис. 50, *в*), либо без прорастания с образованием структур грубого конгломерата.

Эвтектическая кристаллизация внеэвтектических сплавов может происходить и аномальным путем. Если β -фаза теряет контакт с жидкостью, то аномальный распад в доэвтектических сплавах происходит так же, как в эвтектическом: в начале эвтектической кристаллизации зарождаются кристаллы β , затем они обволакиваются α -раствором и растут в дальнейшем в результате превращения $\alpha \rightarrow \beta$ по мере диффузии к ним атомов компонента B и отвода от них атомов компонента A . В заэвтектических сплавах оболочка α -раствора создается на первичных кристаллах β -фазы. Затем на них (выделением из α -раствора) наслаивается и эвтектическая β -фаза, а α -раствор продолжает выделяться из жидкости, наслаиваясь на α -оболочке. В результате аномального эвтектического превращения первичные кристаллы β -фазы укрупняются из-за отложения на них эвтектической β -фазы. Эти укрупненные кристаллы β -фазы залегают внутри кристаллов α -раствора, выделившегося из жидкости.

В сплавах, лежащих левее точки B и правее точки Γ (см. рис. 48), эвтектическая кристаллизация при медленном охлаждении не происходит. Во всем интервале затвердевания (от ликви-

дуса до солидуса) кристаллизация является однофазной и сплавы приобретают структуру раствора α в первом случае и раствора β — во втором. При быстром охлаждении остатки жидкости на границах между кристаллами твердого раствора могут приобрести состав, близкий к эвтектическому, и перейти в эвтектику или квази-эвтектику.

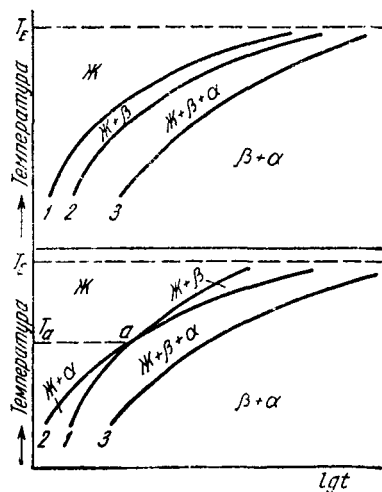


Рис. 51. Кинетические диаграммы кристаллизации эвтектических сплавов

Кинетика эвтектической кристаллизации изучена недостаточно. Для характеристики кинетики фазовых переходов в сплавах чаще всего используют диаграммы изотермических превращений. В небольшом числе такие диаграммы построены и для сплавов эвтектического типа.

На рис. 51 показан вид кинетических диаграмм кристаллизации сплавов эвтектического состава. Линии 1 характеризуют начало выделения из жидкости кристаллов β -фазы. С увеличением переохлаждения инкубационный период этого выделения уменьшается. Линия 2 — начало выделения второй эвтектической фазы

α -раствора. С понижением температуры инкубационный период выделения α -раствора также уменьшается. Верхняя диаграмма рис. 51 иллюстрирует случай, когда при всех переохлаждениях кристаллизация эвтектической жидкости инициируется β -фазой. Нижняя диаграмма соответствует случаю, когда с увеличением переохлаждения роль инициатора кристаллизации переходит от фазы β к фазе α при температурах ниже T_a . Линией 3 показано время завершения эвтектической кристаллизации $Ж \rightarrow \alpha + \beta$. С увеличением переохлаждения эвтектический распад ускоряется и для полного затвердевания требуется все меньше времени.

2. ПЕРИТЕКТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

В системах перитектического типа (рис. 52) при затвердевании сплавов происходит перитектическая кристаллизация $Ж + \alpha \rightarrow \beta$. Эта кристаллизация происходит в сплавах, состав которых находится в интервале $C_B C_E$. В сплавах левее точки В происходит описанная выше однофазная кристаллизация $Ж \rightarrow \alpha$, а правее точки Е — однофазная кристаллизация $Ж \rightarrow \beta$.

Рассмотрим сначала кристаллизацию сплава I состава C_1 . При температурах выше T_a этот сплав устойчив в жидком состоя-

нии. Кристаллизация сплава происходит в два этапа. Сначала в интервале $T_a T_6$ кристаллизуется твердый раствор α . В результате медленного охлаждения до перитектической температуры T_6 сплав приобретает двухфазное состояние: кристаллы α состава C_B сосуществуют с остатком жидкости состава C_E . Количественная доля этих фаз в сплаве определяется соотношением отрезков коноды BE ($\frac{\alpha}{Ж} = \frac{BE}{BE}$).

Как указывалось выше (см. рис. 39), в рассматриваемой системе при температуре T_6 возможно трехфазное перитектическое равновесие $\alpha + Ж + \beta$. В сплаве I , охлажденном до температуры T_6 , из этих трех фаз имеются две $\alpha + Ж$. Для появления третьей фазы охлаждения до температуры T_6 недостаточно. Термодинамический стимул к зарождению и росту кристаллов твердого раствора β появляется при переохлаждении ниже перитектической температуры. При переохлаждении до температуры T_a происходит второй этап затвердевания сплава I — перитектическая кристаллизация.

Перитектическое превращение двухкомпонентных сплавов так же, как и эвтектическое, происходит в условиях сосуществования трех фаз: одной жидкой и двух кристаллических. Однако в отличие от эвтектического превращения, при котором в двойных сплавах кристаллизуются две твердые фазы ($Ж \rightarrow \alpha + \beta$), при перитектическом превращении кристаллизуется одна твердая фаза ($Ж + \alpha \rightarrow \beta$). Она образуется из жидкости и твердого раствора, выделившегося во время первого этапа затвердевания. Происходит это следующим образом. После того как сплав переохлаждается до температуры T_a , некоторое время жидкость и α -раствор сохраняются в метастабильном равновесии, имея составы C_k и C_d . Точки k и d лежат на экстраполированных участках линий равновесий $T_A E$ и $T_A B$ жидкости и α -раствора. Линии E_k и B_d имеют то же значение, что и линии $T_A E$ и $T_A B$, но они характеризуют равновесие жидкости и α -раствора в переохлажденном сплаве.

Как видно из рис. 52, зарождение β -раствора термодинамически возможно и в жидкости и в α -растворе, поскольку при температуре T_a жидкость пересыщена компонентом A ($\Delta C_A = C_k - C_A$), а α -раствор — компонентом B ($\Delta C_B = C_d - C_B$). Чаще всего новая фаза (β -раствор) зарождается и растет на по-

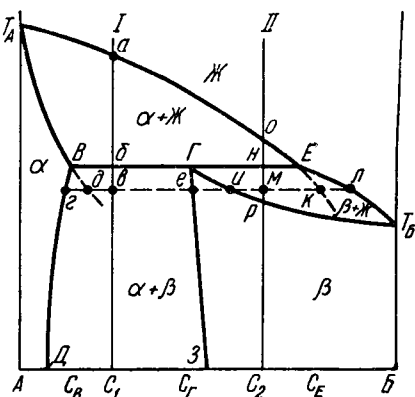


Рис. 52. Диаграмма состояния перитектического типа

верхности кристаллов α -фазы, изолируя их полностью или частично от жидкости (рис. 53, а). В дальнейшем слой β -раствора утолщается вследствие продвижения границы $\beta/\mathcal{J}$ в сторону жидкой фазы и границы β/α в сторону α -фазы. Таким образом, при перитектической кристаллизации увеличивается количество β -раствора, а жидкости и α -раствора становится меньше.

В рассматриваемом сплаве во время перитектической кристаллизации при температуре T_e жидкость полностью устраняется

и создается двухфазное состояние $\alpha + \beta$; составы фаз при достижении стабильного равновесия характеризуются значениями C_e и C_e (см. рис. 52). Относительная доля этих фаз определяется соотношением отрезков коноды ge ($\frac{\alpha}{\beta} = \frac{ge}{ge}$).

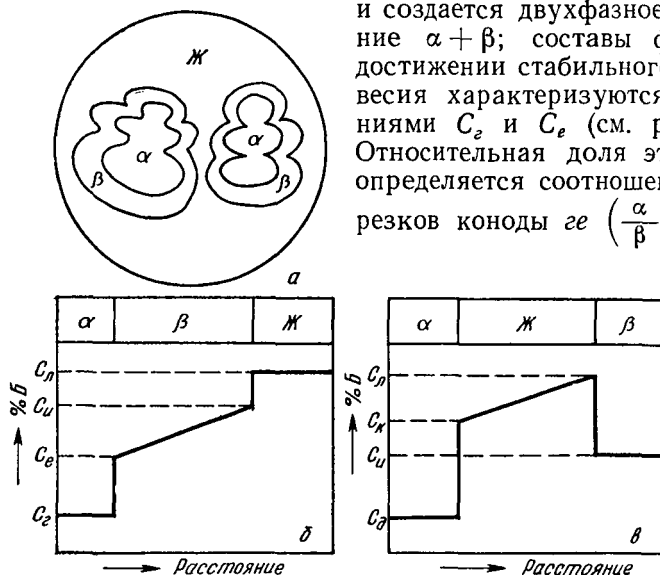


Рис. 53. Схема перитектической кристаллизации (а) и составы фаз, участвующих в перитектической кристаллизации (б, в)

Сопоставляя это соотношение с приведенным раньше, характеризовавшим состояние сплава перед перитектическим превращением ($\frac{\alpha}{\mathcal{J}} = \frac{6E}{B6}$), видим, что в результате перитектической реакции количество α -фазы уменьшилось.

Перепады химических потенциалов, необходимые для превращений $\mathcal{J} \rightarrow \beta$ и $\alpha \rightarrow \beta$ при перитектической реакции $\mathcal{J} + \alpha \rightarrow \beta$, определяются градиентами концентраций, создающимися в переохлажденных фазах. Твердый раствор β , разделяющий жидкость и α -раствор, при температуре T_e химически неоднороден. В контакте с α -фазой он имеет состав, близкий к равновесному C_e , а в контакте с жидкостью — к C_u . Эту неоднородность β -раствор сохраняет до тех пор, пока существуют две другие перитектические фазы — жидкость и α -раствор. Создающееся распределение концентраций в слое β -раствора иллюстрируется схемой (см. рис. 53, б). Вследствие неоднородности слоя β -раствора в нем

происходит диффузионный перенос компонентов. Атомы B диффундируют от поверхности β/J к поверхности β/α , а атомы A — в противоположном направлении. Благодаря диффузии компонента B к поверхности β/α и компонента A от этой поверхности твердый раствор α пересыщается компонентом B и, таким образом, здесь все время поддерживается возможность перехода $\alpha \rightarrow \beta$. На поверхности β/J , к которой обеспечивается приток атомов A и отток атомов B , жидкость пересыщается компонентом A и здесь продолжается кристаллизация $J \rightarrow \beta$.

При перитектическом превращении возможна и другая ситуация. Твердый раствор β может зарождаться не на поверхности имеющихся кристаллов α -фазы, а вдали от них, в жидкости, гетерогенным и гомогенным путем. В этом случае β -раствор выделяется лишь из жидкости, а α -фаза растворяется в жидкости. В данном случае важную роль играет химическая неоднородность жидкой фазы, разделяющей кристаллы α и β . В контакте с α -фазой жидкость имеет состав, близкий к C_k , а в контакте с β -фазой — состав C_A (см. рис. 53, в). Перепад концентраций $C_A - C_k$ в жидкости обеспечивает разность химических потенциалов компонентов B и A , необходимую для диффузионного переноса атомов B от поверхности J/β к поверхности J/α , а атомов A — в противоположном направлении. Благодаря этой диффузии на поверхности J/β в жидкости поддерживается возможность непрерывного выделения β -фазы, а на поверхности J/α возможность растворения в жидкости α -фазы. С исчезновением жидкости эти процессы останавливаются и после достижения равновесия сплав будет состоять из кристаллов β -твердого раствора состава C_e и остатков кристаллов α -твердого раствора состава C_e . Относительная доля этих фаз определяется соотношением отрезков коноды ge ($\frac{\beta}{\alpha} = \frac{eg}{ee}$).

В принципе возможна и третья ситуация — зарождение β -твердого раствора внутри кристаллов α -фазы. В этом случае изолированной от жидкости будет β -фаза и рост ее происходит лишь вследствие выделения из α -раствора.

При изменении состава в интервале C_0C_e (см. рис. 52) характер кристаллизации сплавов не изменяется. Она происходит, как и в сплаве I , в два этапа. До перитектической температуры имеется однофазная кристаллизация $J \rightarrow \alpha$, а ниже — перитектическая кристаллизация $J + \alpha \rightarrow \beta$. С увеличением концентрации компонента B в интервале C_0C_e количество α -раствора, остающегося к концу перитектической кристаллизации, уменьшается, а доля образующегося β -раствора увеличивается. В сплаве состава C_e весь α -раствор, выделяющийся на первом этапе затвердевания, превращается на втором этапе в β -раствор и сплав к концу перитектической кристаллизации (если она проходила при малых переохлаждениях) приобретает однофазную структуру β -раствора.

Затвердевание сплава *II* состава C_2 (см. рис. 52) происходит в три этапа. В интервале температур $T_o - T_n$ переохлажденная жидкость кристаллизует α -раствор и при этом обогащается компонентом *Б*. В результате охлаждения до перитектической температуры T_n сплав будет состоять из α -фазы состава C_α и жидкости состава C_E . Количественное соотношение этих фаз при температуре T_n определяется уравнением $\frac{\alpha}{Ж} = \frac{nE}{Bn}$. Третья перитектическая фаза — твердый раствор β_s — появляется в сплаве после переохлаждения ниже температуры T_n , например до температуры T_m . Если переохлаждение поддерживается, происходит перитектическая кристаллизация $Ж + \alpha \rightarrow \beta$, составляющая второй этап затвердевания сплава *II*. Как и в сплаве *I*, β -фаза зарождается и растет чаще всего на поверхности кристаллов α -фазы. Аналогично происходит и утолщение слоя β -фазы. Он утолщается и в результате кристаллизации из жидкости и выделения из α -раствора. В сплаве *II* перитектическая кристаллизация приводит к полному переходу α -раствора в β -раствор. Часть жидкости при этом остается. После завершения перитектической реакции при температуре T_m устанавливается равновесие между жидким раствором состава C_α и β -раствором состава C_u . Относительное количество этих фаз в сплаве определяется уравнением

$$\frac{\beta}{Ж} = \frac{мл}{им}.$$

При охлаждении от температуры T_m до температуры T_p возможен третий этап затвердения сплава *II* — однофазная кристаллизация остатка жидкости с выделением β -фазы. При достижении температуры солидуса T_p кристаллизация завершается и сплав приобретает однофазную структуру β -твердого раствора.

Подобная трехэтапная кристаллизация встречается в сплавах интервала C_7C_E . С увеличением концентрации компонента *Б* в этом интервале уменьшается значение первого и второго этапов кристаллизации и растет значение третьего этапа. Сплавы состава C_E и лежащие правее точки *Е* затвердевают в результате однофазной кристаллизации $Ж \rightarrow \beta$. Выделение в них α -фазы и перитектическая кристаллизация $Ж + \alpha \rightarrow \beta$ не происходят.

Кристаллизация сплавов перитектического типа рассмотрена для условий медленного или ступенчатого охлаждения, при которых на разных этапах затвердевания достигается фазовое равновесие и становится возможным использование диаграмм состояния для определения составов и количественных соотношений между фазами. Часто, однако, охлаждение сплавов не обеспечивает установления фазового равновесия при затвердевании. В этом случае характеристика состава и количественных соотношений фаз при помощи диаграмм состояний невозможна. В сплавах перитектического типа ускорение охлаждения способствует прежде всего

сохранению остатков α -фазы в большем количестве, чем это следует из диаграммы состояния. Если раствор α изолирован от жидкости слоем раствора β , то превращение $\alpha \rightarrow \beta$ (составляющее важное звено перитектической реакции), требующее диффузионного переноса компонентов через слой β -фазы, происходит при ускоренном охлаждении лишь частично. В результате α -фаза может встречаться после затвердевания в сплаве типа II, в которых она в условиях равновесия вообще отсутствует или встречается в сплавах типа I в количествах, превышающих равновесное.

Мы рассмотрели картину перитектической кристаллизации на примере системы с двумя твердыми растворами. Существует много систем, в которых в перитектическом равновесии находятся помимо твердых растворов и промежуточные фазы. В этом случае в кристаллизации участвуют и промежуточные фазы, создающиеся при перитектической реакции: $Z + \alpha \rightarrow \gamma$ или $Z + \gamma_1 \rightarrow \gamma_2$, либо растворяющиеся при ней $Z + \gamma \rightarrow \beta$. Картина перитектической кристаллизации с участием промежуточных фаз в принципе сходна с рассмотренной выше и здесь не рассматривается.

Кинетику перитектической кристаллизации до настоящего времени детально не изучали и полных диаграмм изотермической кристаллизации нет.

ЛИТЕРАТУРА

- Бочвар А. А. Металловедение. Металлургиздат, 1956.
Бочвар А. А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа. ОНТИ, 1935.
Бунин К. П. и др. Основы металлографии чугуна. Изд-во «Металлургия», 1969.
Бунин К. П., Малиночка Я. Н. Введение в металлографию. Металлургиздат, 1954.
Жидкие металлы и их затвердевание. Сб. Металлургиздат, 1962.
Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. Изд-во «Мир», 1967.
Штейнберг С. С. Металловедение. Металлургиздат, 1961.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОТЛИВОК

Отливки из металлов и металлических сплавов широко используются в практике в виде слитков и фасонных изделий. Структура отливок сильно меняется в зависимости от теплотехнических и кристаллизационных параметров процесса затвердевания (температуры расплава, скорости его охлаждения, теплопроводности, теплоты кристаллизации, скоростей зарождения и роста зерен и др.). Ниже рассматриваются лишь основные виды структуры отливок.

1. СТРУКТУРА ОТЛИВОК И ДИАГРАММЫ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ

Различают структуры трех типов (рис. 54).

Первый (*I*) характеризуется равноосными (изомерными) случайно ориентированными зернами. Второй (*II*) — вытянутыми, одинаково ориентированными вдоль направления теплоотвода зернами (столбчатая или транскристаллическая структура). Третий (*III*) — сочетает в себе первый и второй: отливка состоит из наружного транскристаллического слоя и сердцевины с равноосными неориентированными зернами.

Образование структуры первого типа связано с объемным затвердеванием отливок, несколько стадий которого показаны схематически на рис. 54, *а*. В этом случае кристаллы зарождаются и растут не только на поверхности, но и в объеме отливки. Для этого необходимо существование переохлаждения в достаточно широкой зоне расплава. Объемной кристаллизации жидких сплавов способствует большая склонность их к гетерогенному зарождению на примесях и большой температурный интервал затвердевания.

Образование структуры отливок второго типа связано с последовательной кристаллизацией (рис. 54, *б*). В этом случае дендриты зарождаются на поверхности формы. Образовавшийся на ней твердый слой по мере снижения температуры расплава утолщается в дальнейшем вследствие нарастания кристаллической фазы на имеющихся зернах; в результате они приобретают столбчатую форму. Последовательная кристаллизация особенно часто встречается в чистых металлах и в сплавах с узким температурным

интервалом затвердевания при ускоренном охлаждении отливок в формах. Если отливки невелики, то столбчатые кристаллы растут до центра (см. рис. 54, *II*). Столбчатые кристаллы пронизывают

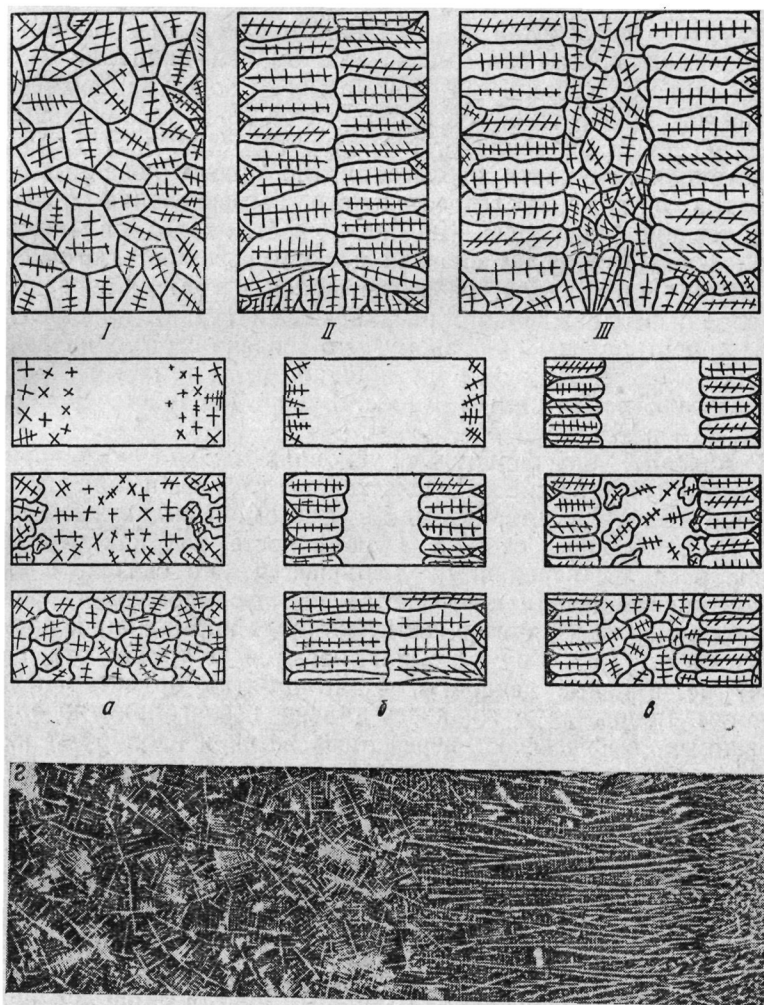


Рис. 54. Типы структур отливок (вверху), различные стадии формирования их (*а, б, в*) и макроструктура отливки третьего типа (*г*)

сечение и крупных отливок, если велика скорость роста кристаллов или направленный теплоотвод интенсифицирован охлаждением водой металлического кристаллизатора.

Обычно же в крупных отливках последовательная кристаллизация происходит лишь в наружной быстро охлаждающейся зоне.

В середине же отливок последовательная кристаллизация заменяется объемной (рис. 54, в) и таким образом создается структура третьего типа (рис. 54, III). Она может получиться и в небольших отливках при промежуточных скоростях охлаждения.

Структура столбчатой зоны обычно неоднородна. Вблизи поверхности отливки она более мелкозерниста, чем вдали (рис. 54, II). Иногда этот мелкозернистый слой называют зоной замороженных кристаллов. Поперечник зерен столбчатой зоны увеличивается и при дальнейшем удалении от поверхности отливки. Это связано с выклиниванием части неблагоприятно ориентированных кристаллитов в ходе последовательного затвердевания отливки. Затвердевание, начавшись на поверхности холодной металлической формы, приводит сначала к формированию многочисленных мелких кристаллов, разрастающихся в тонком поверхностном слое переохлажденного расплава. Эти первые плоские дендриты ориентированы по-разному, что связано с различием поворота их относительно оси, направленной вдоль теплового потока, и с шероховатостью стенки формы. Вскоре начинается рост дендритов и в глубь расплава.

В наиболее благоприятных условиях находятся дендриты, ветви которых направлены вдоль теплового потока (они приблизительно перпендикулярны стенке формы). Дендритные ветви, наклонные к стенке, отстают в своем росте, так как переохлаждение расплава перед ними уменьшается. Это связано с выделением кристаллизационного тепла при формировании продвинувшихся вперед дендритов, ветви которых нормальны к поверхности формы. Таким путем выклиниваются не только отдельные ветви, но и целые дендриты. Благоприятно ориентированные дендриты, прорастая в жидкость дальше неблагоприятно ориентированных, выбрасывают перед ними ветви и изолируют их от расплава. Поэтому многие из неблагоприятно ориентированных дендритов выклиниваются раньше, чем приобретут значительную величину и заметную столбчатость. Это и приводит к появлению в отливках поверхностной зоны мелких равноосных зерен. Выклинивание отдельных менее благоприятно ориентированных зерен продолжается и при дальнейшем росте столбчатых кристаллов; благодаря этому поперечные сечения остающихся зерен увеличиваются. В связи с выклиниванием дендритов с наклонными ветвями в ходе затвердевания отливки и ростом лишь дендритов, направленных вдоль теплового потока, ориентация столбчатых кристаллов становится однообразной (создается текстура кристаллизации). Одинаково ориентированы лишь дендритные оси первого порядка, совпадающие с направлением теплоотдачи. В плоскостях же, параллельных поверхности охлаждения, столбчатые кристаллы повернуты относительно осей первого порядка по-разному.

Ход кристаллизации отливок часто характеризуют при помощи диаграмм затвердевания (рис. 55, а, б). Как и на схемах (см,

рис. 54), на диаграммах затвердевания показывается распространение волн начала и конца кристаллизации по сечению отливки во времени. Волны начала затвердевания соответствуют кривым 1 и 3, характеризующим время появления кристаллической фазы на разных расстояниях от поверхности отливки. Кривые 2 и 4 отражают время завершения кристаллизации. Пользуясь диаграммами затвердевания, можно определить для каждого момента времени толщину полностью затвердевшей зоны (ab для момента t), зоны bc , содержащей кристаллы и жидкость, зоны cd , не начавшей еще кристаллизоваться.

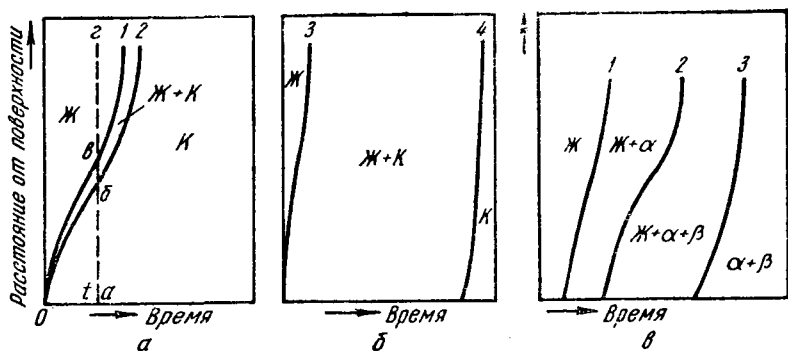


Рис. 55. Диаграмма затвердевания отливки из металла (а), твердого раствора (б) и доэвтектического сплава (в)

Рис. 55, а характеризует затвердевание чистого металла в металлической форме. В этом случае двухфазная зона узкая, кристаллизация осуществляется последовательно (на концах имеющих дендритов) и по всему сечению отливки создается столбчатая структура. Рис. 55, б характеризует затвердевание расплавов с образованием твердых растворов. В этом случае волны начала и конца затвердевания удалены одна от другой, особенно в отливках, кристаллизующихся в керамических формах, где в основном происходит объемная кристаллизация, ведущая к образованию равноосных разориентированных зерен. Она начинается почти одновременно во всем объеме отливки. Заканчивается она также почти одновременно по всему сечению отливки.

Диаграммы затвердевания сплавов эвтектического и перитектического типа более сложны. Например, диаграмма для доэвтектических сплавов должна характеризовать положение волн начала выделения первичной α -фазы (кривая 1 рис. 55, в), начала эвтектической кристаллизации $Ж \rightarrow \alpha + \beta$ (кривая 2) и ее окончания (кривая 3).

На диаграммах затвердевания сплавов перитектического типа (например, сплава 1, рис. 52) также должны быть три линии,

характеризующие распространение в отливке волн начала выделения α -фазы, начала перитектической реакции $Z + \alpha \rightarrow \beta$ и окончания ее.

2. УСАДОЧНЫЕ РАКОВИНЫ, ПОРЫ И ЛИКВАЦИЯ В ОТЛИВКАХ

Плотность большинства металлов и металлических сплавов немного увеличивается при кристаллизации. Обусловленное этим уменьшение объема называют усадкой. При затвердевании отливок усадка приводит к образованию усадочных раковин и усадочных пор (рис. 56). Если отливки затвердевают в условиях, когда кристаллизации сверху не происходит, образуются открытые усадочные раковины (рис. 56, а). При достаточно интенсивном

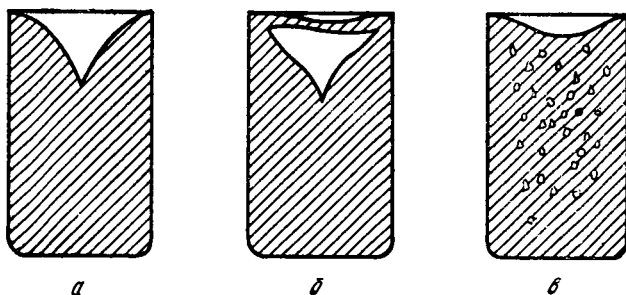


Рис. 56. Усадочные раковины и поры в отливках

охлаждении отливок сверху формируются закрытые усадочные раковины (рис. 56, б). Усадочные раковины получаются в результате постепенного понижения в ходе затвердевания уровня жидкости, остающейся в форме. Объемная усадка, происходящая на фронте кристаллизации, компенсируется поступлением к нему жидкости, вследствие чего и снижается ее уровень. Сосредоточению усадки в одном месте способствует последовательность затвердевания расплава от стенок формы.

Если затвердевание непоследовательное и ненаправленное, создается рассредоточенная усадка в виде многочисленных пор (рис. 56, в). Образуются они в междуветвиях при кристаллизации участков жидкости, не связанных с основным объемом незатвердевшей еще части отливки. Усадка, получающаяся при затвердевании этих изолированных микроучастков расплава, не компенсируется притоком питающей жидкости и в междуветвиях образуются мелкие усадочные раковины (микропоры). Усадочные микропоры образуются и при наличии связи междуветвиевых участков жидкости с основным объемом расплава, если жидкокристаллическая зона отливки широкая. В этом случае на по-

следних этапах кристаллизации поступление питающей жидкости через тонкие длинные извилистые междуветвия затруднено и создается микропористость.

В отливках, содержащих усадочные микропоры, объем сосредоточенной усадочной раковины меньше, чем в плотных отливках. Меняя условия затвердевания (прежде всего толщину жидкокристаллической зоны), можно варьировать соотношение объемов концентрированной и рассредоточенной усадки. Уменьшить рассредоточенную усадку можно подогревом головной (прибыльной) части отливки или разливкой под давлением.

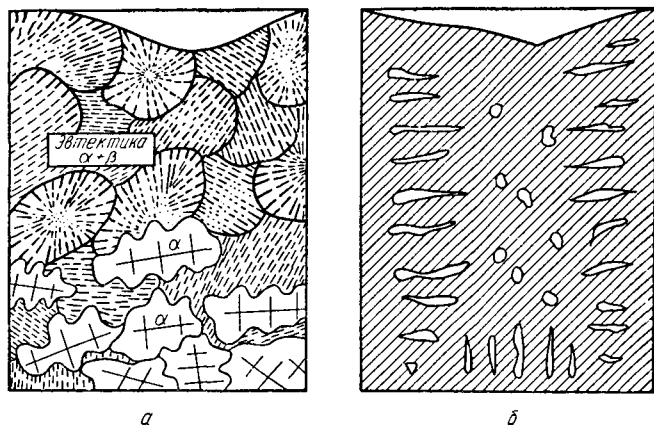


Рис. 57. Неоднородность отливки, обусловленная ликвацией по удельному весу (а) и газовыми пузырями (б)

В отливках, получаемых методами непрерывного литья, усадочные раковины не образуются; здесь в верхней части все время поддерживается запас питающей жидкости.

Большую роль при формировании структуры отливок играет неравномерное распределение примесей. Помимо рассмотренной выше внутрикристаллической ликвации, в отливках создается химическая неоднородность большого масштаба — различие по составу обнаруживают макроскопические области отливки.

Такая макроскопическая ликвация примесей может быть обусловлена различием плотностей жидкой и кристаллической фаз. Особенно ярко проявляется ликвация по удельному весу в сплавах эвтектического типа. Если, например, первичные кристаллы α -раствора тяжелее, чем жидкость, то при достаточно медленном объемном затвердевании доэвтектического сплава C_1 (см. рис. 48, а) произойдет расслоение — первичные кристаллы α -фазы сосредоточиваются внизу отливки, а эвтектическая жидкость (переходящая затем в эвтектику) — вверх (рис. 57). В заэвтектическом сплаве C_2 первичные кристаллы β , более легкие, чем жидкость,

могут сосредоточиться вверху отливки. Эвтектика же расположится предпочтительно в нижней части отливки. Сильно ликвируют по удельному весу неметаллические включения (окислы, сульфиды, частицы огнеупорных материалов и шлаков). Они обычно концентрируются вверху отливок.

Ослабление ликвации по удельному весу достигается увеличением скорости затвердевания отливки; степень разделения фаз уменьшается благодаря сокращению времени пребывания сплава в жидко-кристаллическом состоянии.

Макроскопическая ликвация примесей в отливках может иметь такую же природу, как и внутрикристаллическая. Это относится прежде всего к так называемой зональной ликвации, возникающей в отливках во время последовательного затвердевания. Если примесь растворяется в кристаллической фазе меньше, чем в жидкой (см. рис. 43, а), то по мере роста кристаллов твердого раствора, обедненных примесью, остаток жидкости обогащается примесью. После того как закристаллизуется и эта жидкость, распределение примесей по сечению отливок будет неоднородным: наружные зоны ею обеднены, а внутренние обогащены. Подобная зональная ликвация называется нормальной.

Во многих отливках встречается и обратная зональная ликвация, при которой обнаруживается высокая концентрация примеси в наружных зонах, хотя растворимость ее в кристаллической фазе меньше, чем в жидкой. Наиболее часто обратная ликвация встречается в сплавах, характеризующихся широким температурным интервалом затвердевания и большой усадкой. При дендритной кристаллизации этих сплавов обогащенная примесями жидкость в междуветвиях перемещается в наружную зону и заполняет создающиеся здесь усадочные поры. Если поверхность отливки еще полностью не затвердела, то обогащенная примесями жидкость из междуветвий может вытекать на поверхность, образуя здесь так называемые наплывы.

Примером макроскопически неоднородного распределения примесей в отливках является и образование газовых пузырей. Они возникают потому, что растворимость газов, попадающих в расплавленный металл из внешней среды и в результате химических реакций, уменьшается при затвердевании. Если кристаллизация расплава происходит медленно, то избыток газов может выйти из отливки. При ускоренном же затвердевании газы не успевают улетучиться и выделяются внутри отливок в виде пузырей (рис. 57, б). Для устранения пузыристости все более широкое распространение получают плавка, разливка и кристаллизация металлов в вакууме.

ЛИТЕРАТУРА

- В а й н г а р д У. Введение в физику кристаллизации металлов. Изд-во «Мир», 1967.
«Жидкие металлы и их затвердевание». Сб. Металлургиздат, 1962.
Р а д д л Р. У. Затвердевание отливок. Машгиз, 1960.
Ш т е й н б е р г С. С. Металловедение. Металлургиздат, 1961.

Часть II

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Глава 6

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОСЛЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ, НЕ СВЯЗАННЫЕ С ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ

После затвердевания металлы и сплавы испытывают структурные изменения при охлаждении, термических обработках и деформации. Одни из этих изменений не сопровождаются фазовыми переходами, другие же, связанные с полиморфными превращениями, с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, с диффузионным изменением состава, обусловлены фазовыми переходами. Эти структурные изменения рассматриваются ниже.

Затвердевшие металлы и сплавы обычно не являются стабильными. Они химически неоднородны, содержат избыточные вакансии, дислокации, межзеренные границы, субграницы, несплошности и другие дефекты, что повышает термодинамический потенциал. Это стимулирует такие процессы, как гомогенизация, рекристаллизация, полигонизация, зарастание пор и трещин, ведущие к уменьшению термодинамического потенциала. Скорость этих структурных изменений определяется термической подвижностью атомов и растет с повышением температуры.

1. ГОМОГЕНИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

Возникающая при кристаллизации твердых растворов и промежуточных фаз внутрикристаллическая ликвация может ослабляться после затвердевания в результате диффузионного выравнивания состава.

Рассмотрим состояние химически неоднородной кристаллической фазы двухкомпонентного сплава. Термодинамический потенциал твердого раствора при температуре ниже T_A (см. рис. 35) зависит от состава. Поэтому в неоднородном растворе химический

потенциал неодинаков (рис. 58, а). Внутри ветвей больше компонента B (концентрация C_θ) и химический потенциал его (μ_θ^B) более высок, чем в междуветвиях, где компонента B мало (концентрация C_M). Химический потенциал компонента A больше

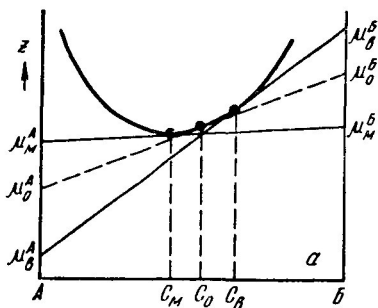


Рис. 58. Термодинамический потенциал твердого раствора (а) и его микроструктура (б)

в междуветвиях ($\mu_M^A > \mu_\theta^A$). Таким образом, в неоднородном растворе существует градиент химического потенциала компонентов:

$$\nabla \mu = \frac{\partial \mu}{\partial x} = kT \frac{\partial \ln a}{\partial x}. \quad (58)$$

Если концентрация компонента B в кристаллах меняется линейно, а степень ликвации невелика, градиент его химического потенциала можно определить из

$$\nabla \mu_B = \frac{\mu_\theta^B - \mu_M^B}{x_\theta}, \quad (59)$$

где x_θ — полурасстояние между осями дендритных ветвей.

Наличие градиента химического потенциала формально означает, что в направлении градиента на каждый атом действует сила, под влиянием которой он перемещается со скоростью

$$U_B = -b_B \cdot \nabla \mu_B, \quad (60)$$

где b_B — скорость перемещения атомов B под действием единицы силы.

Диффузионный поток компонента — число атомов, которые проходят в секунду через единицу площади поперечного сечения, перпендикулярного к направлению градиента потенциала,

$$I_B = U_B n_B = -b_B n_B \frac{\partial \mu_B}{\partial x}, \quad (61)$$

где n_B — число атомов компонента в единице объема ($n_B = C_B \cdot N$);
 N — общее число атомов в единице объема раствора;
 C_B — концентрация компонента B в нем.

При определении диффузионных потоков пользуются не градиентами химического потенциала, а градиентами концентраций $\frac{\partial C}{\partial x}$, которые легко экспериментально определить. В этом случае

$$I_B = -D_B N \frac{\partial C_B}{\partial x}, \quad (62)$$

где D_B — коэффициент диффузии. Сопоставляя уравнения (61) и (62), видим, что коэффициент диффузии

$$D_B = b_B C_B kT \frac{\partial \ln a_B}{\partial C_B}. \quad (63)$$

Атомы компонента B диффундируют из ветвей в междуветвия. Атомы компонента A диффундируют в обратном направлении. Поток их равен

$$I_A = -D_A N \frac{\partial C_A}{\partial x}. \quad (64)$$

Перераспределение компонентов происходит до тех пор, пока состав не достигнет повсеместно значения C_0 . В этом случае химические потенциалы компонентов окажутся равными μ_0^A и μ_0^B (см. рис. 58, a) и раствор станет однородным.

Устранение дендритной ликвации в растворах внедрения происходит преимущественно благодаря диффузии растворенного вещества. Атомы внедрения легко перемещаются по междоузлиям растворителя и гомогенизация идет быстро. При гомогенизации раствора замещения выравнивание состава происходит в результате противоположно направленной диффузии компонентов A и B . Скорость диффузии в растворах замещения невелика и гомогенизация идет медленно. При перераспределении компонентов в таких растворах могут возникнуть диффузионные поры. Атомы в растворе замещения перемещаются преимущественно вакансионно. Они передвигаются в направлении уменьшения химического потенциала, если перед ними окажутся вакансии. Таким образом, перемещения атомов компонента B из ветвей в междуветвия сопровождаются перемещением вакансий в обратном направлении. Компонент A диффундирует из междуветвий в ветви дендрита; необходимые для этого перемещения вакансий имеют обратное направление. Если потоки A и B одинаковы ($|I_A| = |I_B|$), концентрация вакансий в каждом участке раствора остается неизменной и близкой к равновесной для данной температуры.

Избыточные вакансии возникают из-за нескомпенсированности потоков ($|I_A| \geq |I_B|$). В этом случае поток атомов легкоподвижного компонента должен быть равен сумме потоков атомов малоподвижного компонента и вакансий. Это означает существование направленного потока вакансий и образование избыточных вакансий в местах, откуда уходит легкоподвижный компонент. Избыточные вакансии могут оседать на дислокациях, межзеренных

границах, субграницах, включениях другой фазы и образовывать диффузионные поры.

Поры диффузионного происхождения чаще возникают в междуветвиях, обогащенных легкоплавким компонентом, атомы которого более подвижны и уходят чаще, чем поступают сюда атомы тугоплавкого компонента. В результате междуветвия пересыщаются вакансиями и здесь растут поры.

Пористость может возникать и во время гомогенизации сплавов, в которых из-за ускоренного охлаждения перитектическое превращение не завершилось. Фаза α может присутствовать в сплавах типа II (см. рис. 52), в которых в равновесных условиях она отсутствует. Превращение $\alpha \rightarrow \beta$ при гомогенизации возможно лишь по мере диффузии компонентов в слое β -фазы. Диффузионные потоки компонентов, с которыми связано указанное превращение, могут быть неодинаковыми по величине, что приведет к развитию пористости перитектических сплавов.

Несмотря на медленное охлаждение, при кристаллизации устранить дендритную ликвацию в ряде случаев не удастся. Если она нежелательна, затвердевшие сплавы нагревают до высокой температуры и длительно выдерживают для выравнивания состава. Такой вид обработки называют гомогенизирующим или диффузионным отжигом. Температура его значительно ниже температуры солидуса сплава, ибо чрезмерно высокий нагрев может вызвать плавление обогащенных легкоплавким компонентом участков.

Дендритная ликвация обычно нежелательна, ибо с ней связана неоднородность свойств раствора. В некоторых случаях, однако, например при изготовлении подшипников, неоднородность свойств желательна и тогда используют сплавы с внутрикристаллической ликвацией.

Химическая однородность кристаллов раствора или промежуточной фазы не всегда соответствует минимуму термодинамического потенциала сплава. Если растворенный компонент уменьшает межзеренное натяжение, концентрация его на границах энергетически выгодна. Во время медленного охлаждения или изотермической выдержки таких сплавов выравнивания состава кристаллов и пограничных зон не происходит. В равновесных условиях избыток компонента B (Γ_B) на единице поверхности границ зерен

$$\Gamma_B = - \frac{a_B}{kT} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial a_B}, \quad (65)$$

где a_B — активность компонента в растворе.

Обогащение границ зерен происходит, если $\frac{\partial \gamma}{\partial a_B} < 0$. При $\frac{\partial \gamma}{\partial a_B} > 0$ компонент B уходит с границ. Если компонент B увеличивает межзеренное натяжение, он будет покидать пограничные зоны и концентрироваться в кристаллах.

2. ПОЛИГОНИЗАЦИЯ

Затвердевшие металлические отливки состоят обычно из большого числа кристаллов (дендритов), разделенных межзеренными границами. При последующем охлаждении или выдержке отливок имеющиеся границы могут перемещаться и формироваться новые. На рис. 58, б дана структура раствора, в котором сетка границ не совпадает с контурами дендритов. Образование новых границ и субграниц обусловлено перераспределением дислокаций — явле-

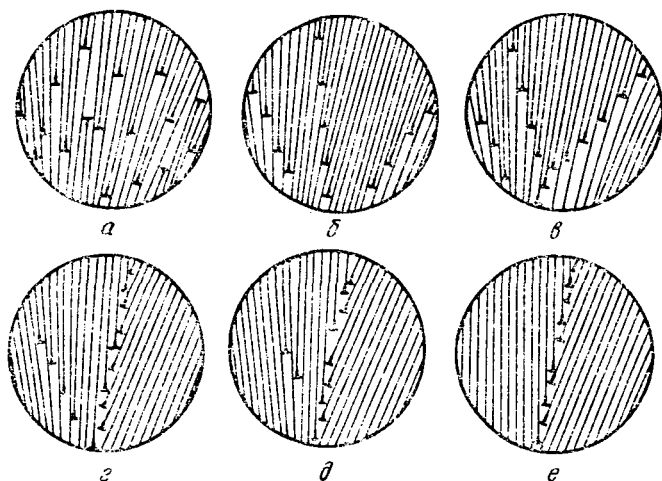


Рис. 59. Полигонизация, объединение и рассывание полигональных границ

нием полигонизации. Выше указывалось, что во время затвердевания металлов в кристаллах образуются дислокации. Они могут хаотически распределяться в кристалле или размещаться в виде скоплений, разграничивающих слои и ячейки. Термодинамический потенциал металла, содержащего, например, распределенные хаотически краевые дислокации (рис. 59, а), повышен на величину

$$\Delta Z = \frac{Gb^2}{2} \rho, \quad (66)$$

где ρ — плотность дислокаций;

$\frac{Gb^2}{2}$ — избыточная энергия 1 см дислокационной линии;

G — модуль и b — вектор сдвига.

Снижение термодинамического потенциала кристалла может быть достигнуто перестроением дислокаций и образованием полигонизационных границ (рис. 59, б). Полигоны повернуты один относительно другого на угол, не превышающий 1—2°. Угол пово-

рота θ зависит от числа дислокаций в межзеренном слое. Чем выше плотность дислокаций, тем больше θ . Если граница полигонов образована одноименными дислокациями, то

$$\theta = \operatorname{arctg} \frac{b}{h}, \quad (67)$$

где h — расстояние между дислокациями.

Дислокации перераспределяются в результате взаимодействия. Если они одного знака и лежат в плоскости скольжения, между ними действуют силы отталкивания (рис. 60, а). Это обусловлено

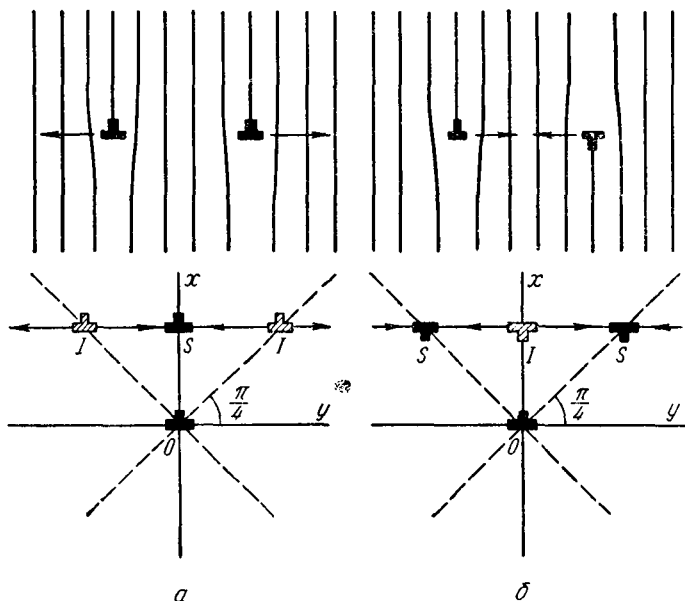


Рис. 60. Схема взаимодействия дислокаций, лежащих в одной (вверху) и параллельных (внизу) плоскостях скольжения

тем, что при сближении дислокаций возрастает сжатие уже сжатых рядов атомов и происходит дальнейшее увеличение межатомных расстояний по другую сторону плоскости скольжения. Чем ближе расположены одноименные дислокации, тем с большей силой они отталкиваются. Разноименные дислокации притягиваются (рис. 60, б). Если дислокации расположены в параллельных плоскостях скольжения, силы взаимодействия имеют сложный характер. Величина и знак силы определяются взаимным положением дислокаций (рис. 60 внизу). Одноименные дислокации отталкиваются, если $x > y$, и притягиваются вдоль плоскости скольжения при $x < y$. Если $x = 0$, то для удаления дислокации S из этого по-

ложения надо приложить силу. Таким образом, ряд краевых дислокаций одного и того же знака устойчив, когда дислокации располагаются одна над другой на одной вертикали к плоскости скольжения. Разноименные дислокации устойчивы в положении $x = y$.

Для того чтобы оказаться в устойчивом положении, дислокации перемещаются не только в плоскости скольжения, но и нормально к ней («восходят»). Последнее возможно в том случае, если край полуплоскости поглощает или испускает вакансии. Иначе говоря, восхождение дислокаций связано с диффузией вакансий, которая с заметной скоростью происходит лишь при повышенных температурах. Поэтому с повышением температуры полигонизация ускоряется.

Перестроение дислокаций и образование новых границ легко происходит в чистых металлах и однородных растворах. Внутрикристаллическая ликвация и микропоры задерживают возникновение новых границ. В этом случае они или вовсе не образуются или прерывисты. В многофазных сплавах, например в эвтектических, перераспределение дислокаций затруднено и полигонизация задерживается.

При некоторых условиях в кристаллах может происходить явление, противоположное полигонизации — «рассыпание» полигональных границ. Оно возможно в тех случаях, когда на дислокации вертикальных рядов действуют силы, превышающие силы взаимодействия в рядах. В результате дислокации покидают полигональную границу, что приводит к ее рассыпанию (см. рис. 59, *г—е*). С удалением дислокаций граница постепенно исчезает и устраняется существовавшая ранее разориентация соприкасающихся полигонов. Рассыпание полигональных границ может привести к объединению полигонов и образованию крупных соседних субзерен, угол разориентации между которыми увеличивается. Различные стадии объединения полигонов показаны на рис. 59, *г—е*. Дислокации, разделявшие полигоны (слева на рис.), постепенно рассыпаются вследствие перехода их к соседним полигональным границам. Плотность дислокаций в этих границах увеличивается, что ведет к увеличению разориентации соприкасающихся субзерен. Объединение полигонов может осуществляться и в результате кооперативного перемещения дислокаций, при котором границы полигонов, не рассыпаясь, постепенно сливаются и образуют одну общую большеугольную границу (см. рис. 59, *б—г*).

Таким образом, присходящее самопроизвольно объединение полигонов в результате перехода дислокаций от одних границ к другим является энергетически выгодным процессом: общая протяженность границ уменьшается и термодинамический потенциал снижается.

3. РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Возникающие при кристаллизации и полигонизации границы способны перемещаться перпендикулярно к своей поверхности, к центру ее кривизны. Это часто встречающееся в металлах и сплавах явление, называемое рекристаллизацией, происходит вследствие перехода атомов через границу от одного зерна к другому. Движущей силой рекристаллизации является уменьшение термодинамического потенциала из-за уменьшения числа дефектов

атомно-кристаллического строения и в результате сокращения межзеренной поверхности

Рекристаллизация проявляется в виде процессов выравнивания искривленных межзеренных границ и образования полиэдрической структуры, укрупнения зерен (собирательная и вторичная рекристаллизация), превращения деформированных с большим числом дефектов кристаллов в менее дефектные (первичная рекристаллизация или рекристаллизация обработки).

В литых металлах и сплавах рекристаллизация приводит к выравниванию межзеренных границ и к укрупнению зерен.

Рассмотрим поведение изогнутой границы двух кристаллов 1

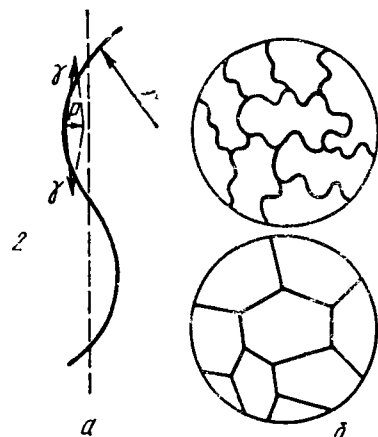


Рис. 61. Схема выравнивания границ зерен (а) и изменение структуры металла при грануляции (б)

и 2 (рис. 61, а). Вдоль этой границы действуют силы межзеренного натяжения, величина и направление которых указаны вектором γ . Химический потенциал с учетом кривизны (r) границы

$$\mu_r = \mu_\infty + PV, \quad (68)$$

где μ_∞ — химический потенциал при наличии плоской поверхности ($r = \infty$);

V — атомный объем;

P — давление, обусловленное действием сил межзеренного натяжения.

При главных радиусах кривизны границы r_1 и r_2

$$P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (69)$$

При $r_1 = r_2 = r$ в выпуклом участке зерна 1 химический потенциал повышен на величину $\frac{2\gamma}{r} \cdot V$. Атомы этого зерна переходят через границу и присоединяются к зерну 2, химический потенциал

которого понижен ($\mu_2 < \mu_1$). Переход атомов с выпуклой поверхности зерна 1 на вогнутую поверхность зерна 2 означает перемещение границы в обратном направлении, т. е. к центру ее кривизны. Это перемещение происходит до тех пор, пока граница между зернами 1 и 2 не выровняется (на рис. 61, а показано пунктиром). По мере выравнивания границы двух зерен увеличивается r и различие химических потенциалов сглаживается. При плоской границе зерен ($r = \infty$) химические потенциалы по обе стороны границы становятся одинаковыми ($\mu_1 = \mu_2$) и перемещение границы прекращается.

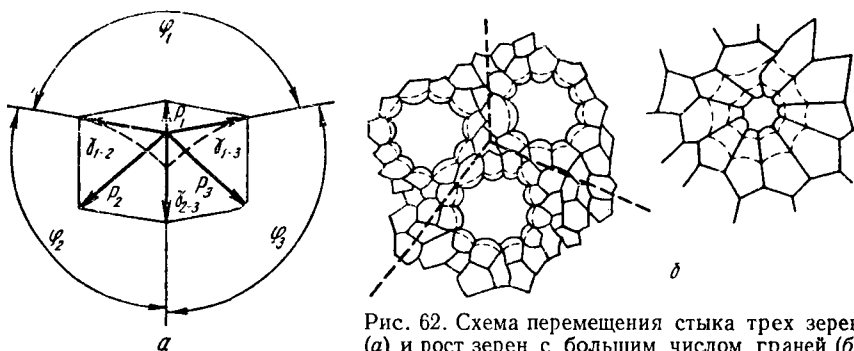


Рис. 62. Схема перемещения стыка трех зерен (а) и рост зерен с большим числом граней (б)

В результате зерна ограняются и приобретают вид полиэдров. Подобная грануляция происходит и в твердых растворах и в промежуточных фазах. Схема изменения структуры при грануляции представлена на рис. 61, б.

Снижение термодинамического потенциала металла при грануляции происходит вследствие уменьшения поверхности границ и общей пограничной энергии. Протяженность межзеренных границ поликристаллического тела может сократиться и благодаря уменьшению числа зерен. Такая собирательная рекристаллизация превращает мелкозернистую структуру в крупнозернистую (рис. 62, б).

Укрупнение зерен происходит благодаря нескомпенсированному переходу к ним атомов соседних зерен. Нескомпенсированность атомного обмена обусловлена различиями кривизны соприкасающихся поверхностей и контактных углов.

В месте встречи трех зерен контактные двухгранные углы φ_1 , φ_2 и φ_3 обычно неодинаковы (см. рис. 62, а). Пусть $\varphi_2 < \varphi_1 > \varphi_3$. Давление P , представляющее собой векторную сумму сил межзеренного натяжения, является функцией контактного угла. Пренебрегая зависимостью натяжения от взаимной ориентации зерен, примем

$$\gamma_{1-2} = \gamma_{2-3} = \gamma_{1-3} = \gamma \text{ и тогда } P \sim 2\gamma \cos \frac{\varphi}{2}. \quad (70)$$

В зерне 1 с большим контактным углом давление P_1 меньше, чем в зернах 2 и 3 ($P_2 > P_1 < P_3$). Под действием давления P химический потенциал в вершине зерен повышен на величину

$$\Delta\mu = PV. \quad (71)$$

Это повышение в зерне 1 меньше, чем в зернах 2 и 3, т. е. $\mu_2 > \mu_1 < \mu_3$. Таким образом, атомы зерен 2 и 3 переходят через границу и присоединяются к зерну 1. В результате стык трех зерен изменится так, как показано пунктиром на рис. 62, а; угол φ_1 при этом уменьшится, а углы φ_2 и φ_3 — увеличатся. Изменение контактных углов может происходить до тех пор, пока они не окажутся одинаковыми ($\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 120^\circ$). При этом условии одинаковы и химические потенциалы всех трех зерен в месте их стыка.

Перемещение его приводит, однако, к искривлению межзеренной поверхности. Поверхность зерна 1 с исходным большим контактным углом φ_1 окажется вогнутой, а поверхности зерен 2 и 3 — выпуклыми. В результате перемещения границ к центру их кривизны зерно 1 увеличивается, а зерна 2 и 3 уменьшаются. При этом различие контактных углов φ_1 , φ_2 и φ_3 восстанавливается и вновь создаются условия для перемещения стыка в сторону зерен с меньшими контактными углами и т. д.

Таким образом, рост одних зерен и уменьшение других продолжается до тех пор, пока в поликристаллическом металле сохраняется неравенство контактных углов и искривленность межзеренных границ.

Собирательная рекристаллизация в металлах происходит в результате роста зерен с большим числом граней и наиболее крупных исходных зерен. Это объясняется тем, что зерна с большим числом граней и крупные зерна в контакте с соседними, как правило, имеют большие углы и межзеренный обмен атомами здесь не скомпенсирован (см. рис. 62, б). Происходящее при этом искривление границ зерен у линий контакта способствует дальнейшему переходу атомов в этом же направлении. В конечном счете все соседние зерна исчезнут, а растущие зерна придут в соприкосновение, как показано толстой пунктирной линией. Рост кристаллов продолжается и дальше, если еще сохраняется различие контактных углов и искривленность поверхности соприкасающихся зерен. По мере роста зерен собирательная рекристаллизация замедляется.

Рост одних зерен и уменьшение других происходят также и вследствие энергетической неравноценности соприкасающихся граней ($\gamma_{1-2} \neq \gamma_{2-3} \neq \gamma_{1-3}$), что может быть связано, например, с различной ориентацией зерен.

Собирательная рекристаллизация является термически активируемым процессом. Для перехода от одного зерна к другому атом должен обладать некоторым избытком энергии. Минимальную

энергию q_p , необходимую для перехода атома через границу, называют энергией активации рекристаллизации.

Скорость роста зерна

$$U_p = U_0 e^{-\frac{q_p}{kT}}, \quad (72)$$

где U_0 — скорость безактивационного роста зерна (при $q_p = 0$). Значение q_p должно быть близко к энергии активации граничной диффузии (q_{gr}), но по экспериментальным данным $q_p > q_{gr}$. Это различие объясняют влиянием примесей.

Примеси затрудняют рекристаллизацию. Особенно эффективны посторонние включения, располагающиеся на границах зерен. Они задерживают перемещение границы и рост зерен замедляется.

Влияние включений обусловлено в основном поверхностной энергией. С отрывом границы зерна от включений общая пограничная поверхность увеличивается тем больше, чем выше их дисперсность. В технических металлах, сильно загрязненных примесями, концентрирующимися на границах зерен, собирательная рекристаллизация настолько затруднена, что даже длительное пребывание металлов при высоких температурах не приводит к заметному росту зерен. Окислы и нитриды алюминия, например, задерживают перемещение границ зерен в железе и его сплавах.

Если каким-либо образом удалить пограничные включения, рост зерен ускоряется. Ускорение рекристаллизации особенно заметно в металлах с многочисленными мелкими посторонними включениями. В этих металлах мелкозернистая структура сохраняется вплоть до высоких температур. Если же металлы нагреть еще выше и устранить препятствия для перемещения границ (например, растворить включения), происходит бурный рост зерен. С помощью собирательной рекристаллизации можно получать крупные монокристаллы.

Рекристаллизация твердых растворов и промежуточных фаз в принципе не отличается от рекристаллизации чистых металлов. Выравнивание границ и рост зерен в поликристаллическом однородном сплаве происходят так же, как и в чистом металле. Однако скорость рекристаллизации зависит от состава сплава и может сильно отличаться от скорости рекристаллизации чистого металла.

Если добавляемый к данному металлу компонент не накапливается на границах зерен, а равномерно распределяется в поликристаллах, то влияние его на скорость рекристаллизации может быть различным. Если он уменьшает силы межатомного взаимодействия, подвижность атомов увеличивается и скорость рекристаллизации растет. Если же межатомное взаимодействие возрастает и решетка при этом сильно не искажается, то переход атомов от зерна к зерну затрудняется и скорость рекристаллизации уменьшается.

При концентрации атомов добавляемого компонента на границах зерен скорость рекристаллизации уменьшается. В этих условиях перемещение границ может быть связано с перемещением скопившихся здесь атомов второго компонента.

В сплавах, имеющих двухфазную структуру ($\alpha + \beta$), рост зерен одной из фаз осуществляется не во всех случаях. Если одна из фаз, например β , имеет вид сплошной оболочки вокруг зерен другой фазы (α), то роста зерен α с заметной скоростью не происходит. Подобная ситуация складывается и тогда, когда при высоком нагреве межзеренные прослойки, обогащенные легкоплавким компонентом, оплавляются (β -фаза является жидкой). Рост кристаллов, отделенных один от другого второй фазой, относится к разряду явлений коалесценции и сфероидизации и рассматривается ниже.

4. СПЕКАНИЕ

В затвердевшем металле нередко встречаются несплошности — поры, трещинки, газовые пузырьки. Эти объемные дефекты возникают не только при кристаллизации, но и во время последующего охлаждения. С их присутствием связано повышение термодинамического потенциала на величину, равную энергии свободной поверхности. При высоких температурах форма и размеры несплошностей изменяются. Характер изменения объемных дефектов зависит от величины их. Крупные поры и трещины уменьшаются. Неравноосные полости при длительных выдержках превращаются в равноосные, происходит огранение окружающей полость металлической матрицы плоскостями с минимальной поверхностной энергией. Мелкие поры и трещинки могут зарастать. Заполнение пор и трещинок атомами происходит благодаря самодиффузии. В результате залечивания пор и трещинок плотность отливок возрастает.

Рассмотрим диффузионный механизм залечивания микропор в металле. При температуре T равновесная концентрация вакансий

$$C_v = C_0 e^{-\frac{q_v}{kT}}.$$

Вблизи пор под влиянием сил поверхностного натяжения равновесная концентрация вакансий (C_n) повышена на величину

$$\Delta C_n = C_n - C_v \approx C_v \frac{2\gamma}{r} \cdot \frac{V}{kT}. \quad (73)$$

Таким образом, в пористом металле существует градиент концентраций вакансий, под действием которого они диффундируют от поры в глубь металла. Благодаря диффузии вакансий в удаленный от поры объем металла в нем возникает пересыщение вакансиями. Оно устраняется в результате оседания и уничтожения избыточных вакансий на границах зерен и дислокациях. Поглощение

вакансий дислокациями рассмотрено ранее как процесс «поедания» избыточной полуплоскости.

С уходом вакансий концентрация их вблизи поры становится ниже равновесной C_n . Равновесная концентрация достигается здесь в результате выхода некоторых атомов на поверхность поры. Таким образом, залечивание осуществляется «повакансионным растворением» поры, диффузией вакансий в глубь металла и устранением их на линейных и поверхностных дефектах.

Время полного залечивания поры радиусом r

$$t = \frac{kT}{6D\gamma V} \cdot r^3, \quad (74)$$

где D — коэффициент самодиффузии.

Из выражения (74) видно, что время залечивания пор сильно зависит от их размеров. Мелкие поры ($r < 10^{-5}$ см) зарастают легко, крупные же долго сохраняются.

Если пор в металле много, то наряду с залечиванием происходит и коалесценция, осуществляемая повакансионным растворением мелких пор, диффузией вакансий к крупным порам, около которых равновесная концентрация вакансий ниже. В результате притока вакансий крупные поры растут. При коалесценции число пор уменьшается без изменения объема металла.

Снижение энергии свободной поверхности (γ) металла из-за адсорбции поверхностно активных примесей замедляет залечивание пор. Замедляется оно и вследствие заполнения пор газами, выделяющимися из металла при охлаждении. При этом давление газов может настолько возрасти, что пора будет не залечиваться, а расти или возникнуть трещины.

Спекание используют в технике при изготовлении изделий из металлических порошков. Для этого порошки металлов и их смеси прессуют и подвергают высокотемпературному нагреву. Во время спекания усиливается сцепление частиц, а объем изделия уменьшается благодаря частичному залечиванию пор. Методами порошковой металлургии изготавливают изделия из тугоплавких металлов, расплавление которых представляет трудности.

ЛИТЕРАТУРА

- Б у н и н К. П., М а л и н о ч к а Я. Н. Введение в металлографию. Металлургиздат, 1954.
- Г е г у з и н Я. Е. Макроскопические дефекты в металлах. Металлургиздат, 1962.
- Г е г у з и н Я. Е. Физика спекания. Изд-во «Наука», 1968.
- Г е р ц р и к е н С. Д., Д е х т я р И. Я. Диффузия в металлах и сплавах. Металлургиздат, 1958.
- З а й т В. Диффузия в металлах. Изд-во ИЛ, 1958.
- М о в ч а н Б. А. Макроскопическая неоднородность в литых сплавах. Изд-во техн. лит-ры, 1962.
- «Успехи физики металлов». Сб., т. 1. Металлургиздат, 1956.
- Ф р е н к е л ь Я. И. Введение в теорию металлов. ГИФМЛ, 1958.

Глава 7

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ

Под влиянием напряжений металлические тела изменяют форму и размеры — деформируются.

Небольшие нагрузки вызывают лишь упругую деформацию. Она является обратимой: с устранением внешних сил размеры тела восстанавливаются.

Если приложенное напряжение превысит предел упругости σ_y (рис. 63), деформация становится необратимой. Под воздей-

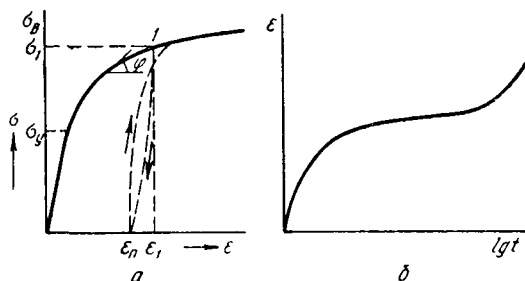


Рис. 63. Кривые растяжения (а) и ползучести (б) металла

ствием напряжения σ_1 , например, тело испытает деформацию ϵ_1 . При снятии напряжения устраняется лишь упругая составляющая деформации $\epsilon_1 - \epsilon_n$. Часть же деформации (ϵ_n) остается.

Такую деформацию называют пластической.

Из приведенной на рис. 63 диаграммы напряжений и деформаций видно, что для продолжения пластического деформирования необходимо повышать напряжения. Тело, испытывшее остаточную деформацию ϵ_n , при повторном нагружении внешними силами начинает пластически деформироваться не при $\sigma = \sigma_y$, а при $\sigma > \sigma_y$. Таким образом, в процессе деформации металлы упрочняются (наклепываются). Способность тела наклепываться во время деформирования характеризуют коэффициентом упрочнения (K_n), представляющим отношение прироста напряжения к приращению деформации;

$$K_n = \operatorname{tg} \varphi = \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon}. \quad (75)$$

Коэффициент упрочнения в процессе деформации изменяется.

При достижении напряжения σ_v тело разрушится. В зависимости от величины пластической деформации, испытываемой телом до разрушения, различают пластическое (большое значение ϵ_n до разрушения) и хрупкое (малое значение ϵ_n) состояния металлов.

При пластической деформации расстояние между атомами меняется. В металлах это изменение не сопровождается резким ослаблением межатомных связей. Ненаправленная связь, осуществляемая взаимодействием коллективизированных электронов и ионов, обеспечивает металлам высокую пластичность. Твердые растворы и промежуточные фазы с преобладанием металлической связи также высокопластичны. Если же связи имеют направленный характер (например, в ковалентных кристаллах), небольшое удаление атомов одного от другого приводит к большому ослаблению сил притяжения между ними. Это ослабление происходит прежде, чем создаются новые связи с соседними атомами, и кристаллы разрушаются. Ковалентные кристаллы обычно обладают малой пластичностью и разрушаются хрупко.

Влияние типа связи на пластичность хорошо проявляется в олове. Одна из модификаций олова имеет ковалентный тип связи и очень хрупка. В модификации же с металлической связью олово является одним из наиболее пластичных металлов.

Кристаллы с ионной связью обладают промежуточными свойствами.

Во время упругих деформаций заметных структурных изменений в металле не происходит, наблюдаются в основном небольшие смещения атомов, устраняемые со снятием нагрузки. Вблизи дефектов смещения могут быть большими и необратимыми. Особенно велики они на границах зерен и дислокациях. Дислокации способны перемещаться и при напряжениях, меньших предела упругости. Благодаря этому в реальных металлах наблюдаются отклонения от прямой пропорциональной зависимости деформаций от напряжений. Это явление называют неупругостью. Она может проявиться в том, что деформация, оставаясь обратимой, запаздывает относительно роста напряжений. В результате при нагрузке — разгрузке на диаграмме вместо наклонной прямой получается гистерезисная петля (см. рис. 63). Причины, вызывающие явление неупругости, приводят к внутреннему трению в металлах.

Отступления от упругой деформации особенно заметны, если внешняя нагрузка действует длительное время. В таком случае напряжения, значительно меньшие предела текучести при кратковременных испытаниях (σ_T), могут вызвать остаточную деформацию (см. рис. 63, б) — так называемую кривую деформацию или ползучесть. С повышением температуры тепловое движение облегчает перемещения атомов на большие расстояния и ползучесть металлов увеличивается.

У многих металлов при комнатной температуре термическая подвижность атомов мала и структурные изменения, вызванные деформацией, сохраняются и по окончании ее. Такая деформация, называемая холодной, изменяет и свойства металлов, в частности увеличиваются твердость и прочность, уменьшается пластичность. В меди, например, в результате 90%-ной деформации прочность увеличивается от 220 до 400 Мн/м² (от 22 до 40 кг/мм²), а относительное удлинение уменьшается от 43 до 4%.

1. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ХОЛОДНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Если приложенное напряжение превышает предел текучести, на поверхности металлических кристаллов появляются рельефные следы деформации: тонкие полосы и линии. С увеличением напряжения число полос и линий растет и поверхность кристалла становится матовой. Следы деформаций обнаруживаются и после удаления поверхностного слоя. Во время травления шлифа выяв-

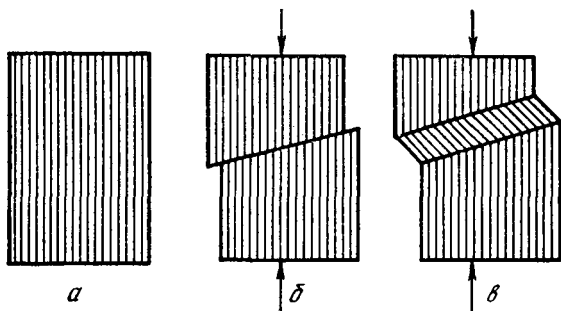


Рис. 64. Кристалл до (а) и после деформации скольжением (б) и двойникованием (в)

ляется система линий и полос, напоминающая рельеф поверхности холоднодеформированного металла.

Пластическая деформация в металлах осуществляется скольжением (рис. 64, б) и двойникованием (рис. 64, в).

Скольжение — это сдвиг одной части кристалла относительно другой вдоль определенных кристаллографических плоскостей. Они, как правило, являются наиболее плотноупакованными атомами и благодаря удаленности одной от другой преодоление межатомных сил, с которым связано скольжение, достигается здесь легче. В г. ц. к. металлах плоскостями легкого скольжения обычно являются плоскости октаэдра (111), в о. ц. к. металлах — плоскости ромбического додекаэдра (110), в г. п. металлах — плоскости базиса (0001). Сдвиги одной части кристалла относительно другой происходят в направлениях, наиболее густо усеянных атомами (направления скольжения).

При двойниковании сдвиги локализуются в некотором объеме. В результате сдвигов часть кристалла (двойник) занимает положение, симметричное по отношению к недеформированной части. Обычно граница двойника является плоскостью двойникования. В г. ц. к. металлах ею является плоскость (121), реже (111), в г. п. металлах — призматическая плоскость (1012), в о. ц. к. металлах — плоскость (112). Деформация двойникованием не превышает 5—10%. Полный переход, например, кристалла цинка в двойниковое положение приводит к деформации $\varepsilon = 7,39\%$.

При микроскопическом исследовании деформированных металлов скольжение и двойникование обычно удается различить. Двойниковая область ограничена двумя параллельными линиями, выявляющимися после травления (рис. 65, а). Во многих случаях двойник в сравнении с остальной частью кристалла имеет иной оттенок (верхняя часть рис. 65, а). Следы скольжения не всегда выявляются при обычном травлении и тогда используют специальные методики. Размещение полос скольжения в двойниках меняется, что также позволяет выявить двойникование.

Наиболее полно изучена деформация г. ц. к. металлов. На начальной стадии деформации на поверхности монокристаллов этих металлов появляются тонкие параллельные линии. Они обнаруживаются с помощью электронного микроскопа и представляют ступеньки, образовавшиеся вследствие небольших относительных смещений частей кристалла вдоль большого числа плоскостей скольжения (микроскольжение). В дальнейшем возникают и более грубые линии скольжения, соответствующие сдвигам в тысячи межатомных расстояний. Скольжение в данной плоскости на этом прекращается и происходят сдвиги в других, параллельных ей, но удаленных на сотни и тысячи межатомных расстояний плоскостях. В результате на поверхности монокристалла возникает группа линий скольжения, которая под оптическим микроскопом обнаруживается в виде одной полосы скольжения. Полоса состоит из нескольких слоев (пачек скольжения), разделенных тонкими линиями. Области между полосами скольжения испытывают в основном упругую деформацию и микроскольжение. На рис. 66, а схематически показан профиль поверхности деформированного кристалла.

Образование полос связывают со скольжением в других пересекающихся плоскостях. Это возможно в металлах, имеющих большое число однотипных плотноупакованных плоскостей. В г. ц. к. металлах имеются четыре неравнозначные октаэдрические плоскости. В о. ц. к. металлах неравнозначных плоскостей ромбического додекаэдра шесть. В г. п. металлах плоскости базиса параллельны одна другой и полосы могут образоваться из-за скольжения в призматических ($10\bar{1}2$) и пирамидальных ($10\bar{1}1$) плоскостях.

На начальной стадии деформации большого упрочнения монокристалла не происходит. Это — стадия легкого скольжения (ста-

для I, рис. 67). Небольшого увеличения напряжения достаточно для того, чтобы в деформацию вовлекались новые параллельные плоскости скольжения. Имеющиеся полосы скольжения расши-

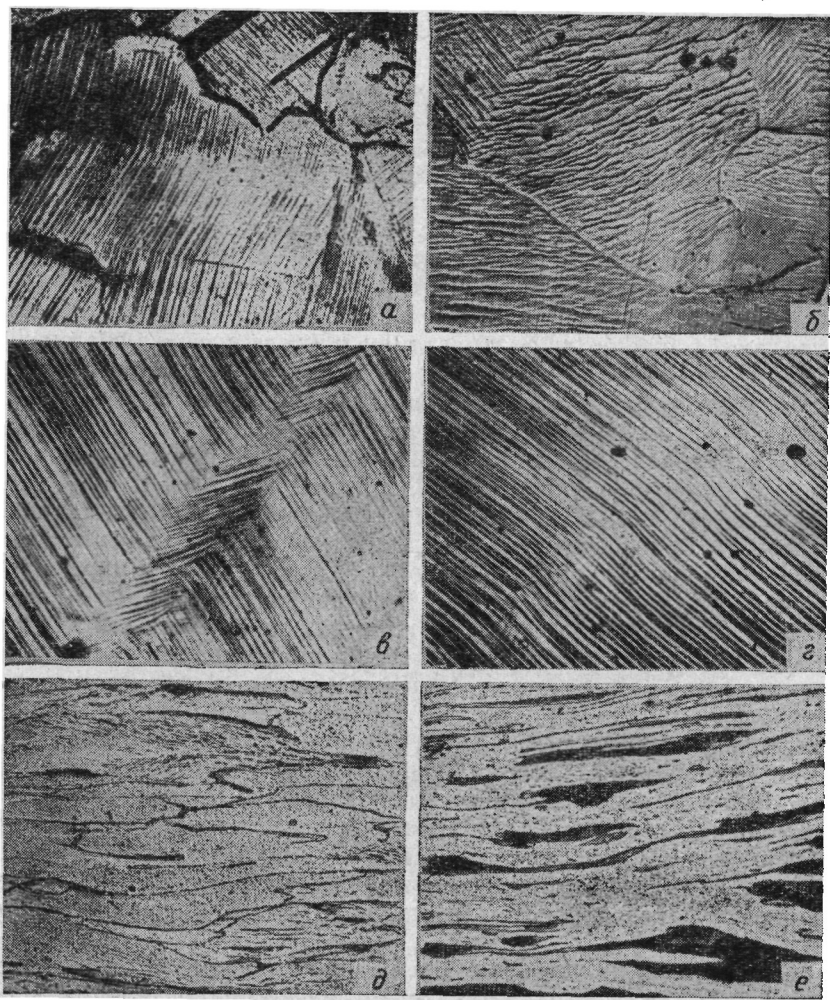


Рис. 65. Следы деформации на поверхности металла (а—с), структура деформированного металла (d) и сплава (e)

ряются вследствие образования новых линий скольжения. Возникают новые полосы скольжения, и расстояние между ними сокращается. Обычно оно измеряется десятками и сотнями микрон.

Наряду с параллельными возникают полосы скольжения, пересекающие образовавшиеся ранее. Их появление свидетельствует о переходе ко второй стадии деформации, характеризующейся более

высоким коэффициентом упрочнения (см. рис. 67). В некоторых металлах встречается скольжение в трех и более пересекающихся плоскостях. Скольжение затрудняется и распространение полос может прекратиться. Таким образом, в результате пересечения полос и линий скольжения деформирование тормозится; это обуславливает большое упрочнение. К концу стадии II образуются короткие полосы скольжения.

На стадии III возникают новые полосы, соединяющие появившиеся ранее. Они не прямолинейны, имеют ступенчатый характер и образуются в результате скольжения по плоскостям, не участвовавшим ранее в деформации. Рост упрочнения ослабляется и кривая напряже-

ние — деформация становится положе. Образование волнистых, искривленных полос скольжения свидетельствует о переходах сдвигов с одной плоскости на другую. Особенно легко это совершается в металлах с большим числом почти равноценных плоскостей скольжения. Полосы разветвляются в результате поперечного скольжения по вторичным, менее благоприятным плоскостям. Подобные полосы скольжения образуются, например, на ранних стадиях деформации о. ц. к. железа (см. рис. 65, б).

Сдвиги в кристаллах начинаются тогда, когда действующие в плоскости сдвига скалывающие напряжения достигают критической величины. Нормальные напряжения, перпендикулярные к этой плоскости, не вызывают сдвигов. Поскольку пластическая деформация происходит в результате смещения по определенным плоскостям, металлические монокристаллы анизотропны в отношении механических свойств. Предел текучести их минимален, если нагрузка приложена под углом $\frac{\pi}{4}$ к плоскости сдвига. Чем больше угол между приложенной силой и плоскостью сдвига отличается от $\frac{\pi}{4}$, тем меньшее скалывающее напряжение действует

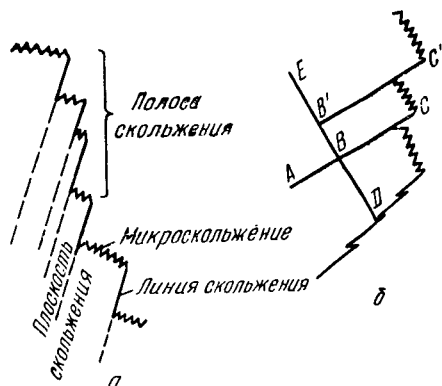


Рис. 66. Профиль поверхности деформированного металла (а) и схема образования полосы скольжения (б)

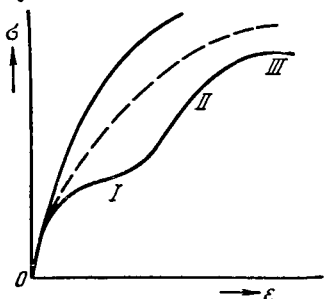


Рис. 67. Кривые напряжение—деформация различным образом ориентированных монокристаллов (сплошные линии) и поликристалла (пунктирная линия) металла с г. ц. к. решеткой

ношении механических свойств. Предел текучести их минимален, если нагрузка приложена под углом $\frac{\pi}{4}$ к плоскости сдвига. Чем больше угол между приложенной силой и плоскостью сдвига отличается от $\frac{\pi}{4}$, тем меньшее скалывающее напряжение действует

в этой плоскости и выше предел текучести. На плоскостях, перпендикулярных приложенной нагрузке, скалывающие напряжения равны нулю и сдвига не происходит.

На рис. 67 приведены схемы кривых напряжение — деформация двух монокристаллов, различным образом ориентированных относительно внешней нагрузки (сплошные линии).

По мере деформации происходит не только относительное смещение частей кристалла, но и поворот их — угол между действующей плоскостью скольжения и приложенной нагрузкой меняется. Это приводит к тому, что скольжение переходит с плотноупакованных на менее плотноупакованные плоскости, ориентированные дольным образом относительно внешней нагрузки.

Таким образом, деформация металлических монокристаллов протекает неравномерно. Основная часть ее локализуется в следах скольжения и двойниках. Остальные области монокристалла испытывают главным образом упругую деформацию, которая вследствие необратимых изменений структуры не полностью устраняется при прекращении действия внешних сил. Неравномерность деформации усугубляется образованием складок (см. рис. 65, в—г). В складках, как и в двойниках, кристаллическая решетка повернута относительно остальной части кристалла. Однако в отличие от двойника угол поворота не строго определенный и граница складки шире. Обычно принимается, что причиной образования складок является совмещение скольжения с изгибом. Образование складок наблюдалось во многих металлах независимо от характера упаковки атомов. Чаще они встречаются в г. п. металлах.

В металлических поликристаллах, состоящих из беспорядочно ориентированных зерен, неравномерность деформации проявляется в большей степени, чем в монокристаллах. При достижении предела текучести поликристалла, обычно превышающего предел текучести монокристалла, деформация начинается в зернах, благоприятно ориентированных относительно приложенной нагрузки. Поскольку, однако, эти зерна связаны с соседними, менее благоприятно ориентированными, деформация распространяется и на них. Неравномерность деформации зерен вызывает смещение одних относительно других вдоль границы. Плоскости скольжения в соседних зернах в общем случае не совпадают, и полосы скольжения в поликристалле имеют вид ломаных линий или ограничены стыками зерен (см. рис. 65, а, б). При значительной разориентации соседних зерен граница задерживает распространение следов деформации (полос скольжения, двойников). Предел текучести поликристалла связан с величиной зерна соотношением

$$\sigma_t = \sigma_0 + K_n d^{-1/2}, \quad (76)$$

где d — поперечник зерна;
 K_n — константа.

С измельчением зерна предел текучести увеличивается. Крупнозернистые металлы начинают деформироваться при меньших напряжениях, чем мелкозернистые, но коэффициент упрочнения у них выше. Обычно кривые напряжение — деформация металлических поликристаллов лежат между кривыми, характеризующими деформацию монокристаллов различных ориентировок. Это показано на рис. 67, где кривая для поликристалла изображена пунктиром. Стадия легкого скольжения при деформации поликристаллов не наблюдается.

В результате деформации форма зерен меняется — равноосные в исходном состоянии они превращаются в волокна или пластинки и структура становится волокнистой или слоистой (см. рис. 65, д, е).

При направленной деформации изменяется и ориентация зерен. Если деформация велика, случайная ориентация зерен заменяется однообразной (текстура деформации). Текстура создается благодаря повороту пачек скольжения в различных зернах в направлении деформации. В результате сильнодеформированные зерна (пластины и волокна) располагаются так, что одна из плоскостей легкого скольжения почти совпадает с направлением течения металла при деформировании. Квазиизотропный в исходном состоянии поликристаллический металл становится анизотропным.

Подобно чистому металлу ведут себя при деформации и твердые растворы. Они имеют более высокий предел текучести, чем металлы. Кристаллы второй фазы в зависимости от ее природы могут повышать и понижать предел текучести сплава. Если избыточная фаза обладает более высоким по сравнению с матрицей пределом текучести, деформация сплава происходит скольжением и двойникованием одной лишь матрицы. Присутствие непрочной избыточной фазы снижает прочность сплава.

2. МЕХАНИЗМ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

В настоящее время общепризнанной является дислокационная теория пластической деформации.

Справедливость дислокационного механизма пластической деформации видна из следующего. Если вычислить силу, необходимую для преодоления межатомного взаимодействия во время скольжения, и допустить, что при скольжении одновременно смещаются все атомы, лежащие в плоскости сдвига, то, умножив эту силу на число атомов на единице площади плоскости скольжения, получим теоретическое напряжение сдвига. Вычисленное таким путем напряжение, равное $\frac{G}{10}$ (где G — модуль сдвига), в тысячи раз превышает величину экспериментально установленного критического скалывающего напряжения металлического кристалла. Поэтому модель, согласно которой один атомный слой смещается как целое относительно другого, не соответствует действитель-

ности. Из этого следует, что при скольжении атомы перемещаются из одного равновесного положения в другое не одновременно; в плоскости скольжения движется волна смещений — дислокация. В конечном счете происходит деформация, равная той, которая получилась бы в результате одновременного движения всех атомов. Необходимые же для последовательного сдвига напряжения невелики, так как в каждый данный момент времени перемещается небольшая часть атомов, расположенных в плоскости скольжения.

Сдвиги в кристаллах происходят в результате движения винтовых и краевых дислокаций. В обоих случаях дислокации $B\Gamma$

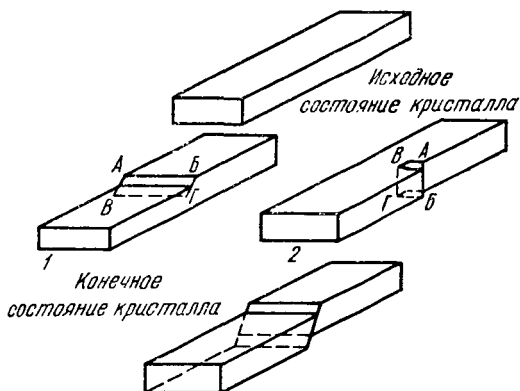


Рис. 68. Схема деформации кристалла

(рис. 68) перемещаются под действием скалывающих напряжений в плоскости скольжения в направлении, перпендикулярном линии дислокации. Краевая дислокация $B\Gamma$ (рис. 68, 1) перемещается в направлении, совпадающем с вектором сдвига, а винтовая — перпендикулярно ему (рис. 68, 2). Если вектор сдвига обеих дислокаций одинаков, части кристалла испытывают равное смещение вдоль плоскости скольжения.

Сдвиги в кристаллах, происходящие перемещением чисто краевых или винтовых дислокаций, встречаются редко. Обычно дислокационные петли расширяются, представляя собой замкнутые линии смешанной дислокации (см. рис. 14). Вектор сдвига такой петли одинаков во всех участках. Удаление ее из кристалла вызывает относительное смещение его частей на величину вектора сдвига.

Величина вектора сдвига дислокации не превышает расстояния между атомами в плоскости скольжения. Смещение же в одной плоскости скольжения во время деформации равно тысячам межатомных расстояний. Следовательно, в одной плоскости пробегают тысячи дислокаций, с выходом которых на поверхность

кристалла связано образование ступеньки — линии скольжения. Для такого сдвига имеющихся в кристалле дислокаций недостаточно. Они возникают в большом количестве при деформации. Где же рождаются дислокации?

При микроскопическом исследовании обнаружено, что дислокации распространяются от границ зерен, субграниц и острых краев трещин. Здесь концентрируются напряжения и дислокации, имеющиеся или образующиеся, перемещаются в кристалле. Известны разные механизмы образования практически неограниченного числа дислокаций. Согласно Франку и Риду¹, источником служит подвижная дислокация BB_1 , концы которой закреплены неподвижными дислокациями AB и A_1B_1 (рис. 69, а). Под действием напряжения τ дислокация BB_1 перемещается в своей плоскости скольжения, однако концы ее B и B_1 остаются неподвижными. В результате она выгибается (рис. 69, б) и, если приложенное напряжение превзойдет критическое ($\tau_{кр}$), закручивается вокруг неподвижных точек B и B_1 (рис. 69, в):

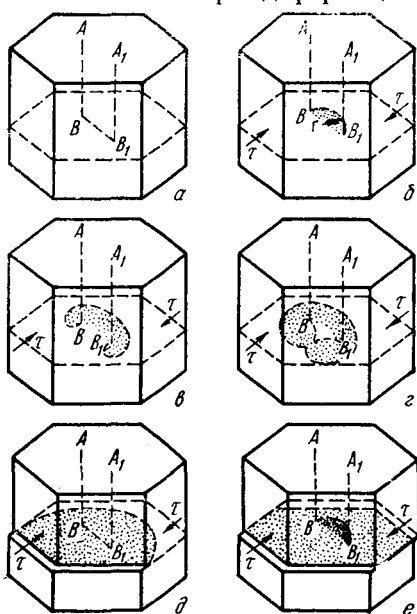


Рис. 69. Генерирование дислокаций источником Франка—Рида

$$\tau_{кр} = G \frac{b}{l}, \quad (77)$$

где b — вектор сдвига;

l — расстояние между точками закрепления B и B_1 .

Когда изогнутые части дислокационной линии встретятся и сольются, образуется замкнутая петля (рис. 69, в). В месте встречи дислокации имеют противоположный знак и соприкасающиеся части взаимно уничтожаются (аннигилируют). Под действием напряжения τ петля расширяется и происходит сдвиг обеих частей кристалла (рис. 69, д). Оставшаяся часть дислокации BB_1 под влиянием натяжения выравнивается и, если напряжения сохраняются на уровне $\tau \geq \tau_{кр}$, она вновь порождает дислокационные петли (рис. 69, е). Таким образом, источник Франка—Рида способен генерировать много петель, каждая из

¹ Франк Ф. и Рид В. в 1950 г. независимо друг от друга предложили механизм размножения дислокаций.

которых приводит к сдвигу на участке, охватываемом петлей при ее расширении (поверхность сдвига на рис. 69 указана точками).

С каждой дислокацией, посылаемой источником в плоскость скольжения, происходит приближение дислокации BB_1 к поверхности кристалла на величину, равную вектору сдвига. С выходом дислокации BB_1 на поверхность кристалла работа источника прекращается. В этом случае относительный сдвиг частей кристалла может достичь половины диаметра кристалла, если дислокация BB_1 лежит на его оси. Такой сдвиг наблюдали при деформации г. п. монокристалла.

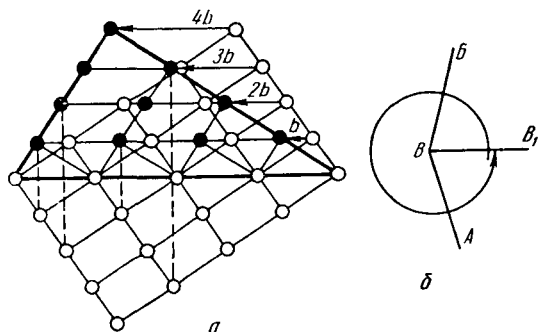


Рис. 70. Смещения атомов при образовании двойника (а) и источник двойнивающих дислокаций (б)

Обычно на поверхности кристалла видны полосы скольжения, состоящие из большого числа ступеней. Образование семейства ступеней связано со смещением внешних частей плоскости скольжения относительно внутренних по пересекающимся плоскостям (см. рис. 66, б). Плоскость скольжения BC выходит на поверхность кристалла у C . До деформации линия $B'C'$ была продолжением AB и первоначально сдвиг в этой плоскости выходил на поверхность у C' . Теперь внешняя часть плоскости скольжения сместилась вниз в результате скольжения в плоскости ED . Поскольку $B'C'$ оказалась отсеченной от источника дислокаций, размещенного в точке A , сдвиги в этой плоскости не происходят.

Полосы скольжения возникают из-за перехода дислокаций в другие параллельные плоскости скольжения. Такой переход совершают винтовые компоненты дислокационной петли. В результате поперечного скольжения линии скольжения приобретают волнистый характер (см. рис. 65, б).

Подобно скольжению происходит и двойникование. В двойниковой области положение атомов совпадает с тем, которое создается при одинаковом смещении каждого атомного слоя относительно следующего, параллельного плоскости двойникования (рис. 70). Это смещение совершает дислокация, вектор сдвига которой (b) меньше межатомного расстояния (частичная дисло-

кация). В отличие от скольжения, при котором в одной плоскости проходит большое число дислокаций, при двойниковании в каждой плоскости пробегает одна дислокация, переводящая атомы в двойниковое положение. Для двойникования каждого следующего слоя требуется новое перемещение двойнивающей дислокации.

Двойникование может вызываться дислокацией BB_1 (рис. 70, б), если конец ее зашпелен в точке B неподвижными дислокациями AB и BB . Образование каждой дислокационной петли сопровождается перемещением дислокации в следующую атомную плоскость. Образовавшаяся дислокационная петля расширяется и переводит атомный слой в двойниковое положение. Совершив полный оборот, двойнивающая дислокация оказывается в соседней атомной плоскости, потому что вектор сдвига неподвижных дислокаций BB и AB перпендикулярен плоскости двойникования и равен расстоянию между последовательными плоскостями. Вторую петлю дислокация BB_1 создает в следующем атомном слое. Таким образом, когда двойнивающая дислокация закручивается, она не только создает моноатомную пластинку сдвойнированного кристалла, но и переходит в следующий атомный слой, где процесс возобновляется. Так образуется двойник, толщина которого составляет несколько микрон.

Из сказанного следует, что дислокации образуются в дефектных участках кристалла. Бездефектные кристаллы испытывают упругую деформацию вплоть до напряжений, близких к теоретическому сопротивлению сдвигу. С достижением его пластическая деформация продолжается при меньших напряжениях. Такое высокое сопротивление сдвигу оказывают нитевидные кристаллы. «Усы» железа, например, испытывают упругую деформацию ($\epsilon = 6,0\%$) при повышении напряжения до $13,36 \text{ Гн/м}^2$ (1336 кг/мм^2), что значительно превышает критическое скалывающее напряжение обычных кристаллов железа $0,029 \text{ Гн/м}^2$ ($2,9 \text{ кг/мм}^2$). Если зарождение дислокаций в бездефектных кристаллах происходит с трудом и требует больших напряжений, то перемещение происходит легко при небольших напряжениях.

Скорость движения дислокаций в металлах зависит от величины приложенного напряжения. При высоких напряжениях ($\tau \approx 10^{-3} \text{ Г}$) скорость дислокаций близка к скорости звука (10^3 м/сек). Особенно велика скорость двойнивающих дислокаций, движение которых иногда сопровождается звуковым эффектом («потрескиванием»). При небольших напряжениях, близких к пределу текучести, винтовые дислокации перемещаются медленнее краевых.

3. УПРОЧНЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Скорость движения дислокаций зависит от частоты их встреч. При встрече краевых и винтовых дислокаций в параллельных и пересекающихся плоскостях движение замедляется, многие из

дислокаций останавливаются. С ростом деформации вероятность встречи и число заторможенных дислокаций увеличиваются. Для того чтобы преодолеть взаимодействие дислокаций и заставить их двигаться, нужны большие напряжения, чем требовавшиеся для предыдущей деформации. Таким образом, при деформации металл упрочняется, его предел текучести (напряжение, при котором преодолевается сопротивление различных препятствий) повышается.

Рассмотрим механизм упрочнения г. ц. к. металла.

На ранней стадии деформаций монокристалла, когда плотность дислокаций невелика (10^6 — 10^8 см⁻²), они слабо взаимодействуют одна с другой. При движении они не встречают большого сопротивления и происходит легкое скольжение (стадия I). По мере развития деформации плотность дислокаций увеличивается до 10^{11} — 10^{12} см⁻². Растет и число их встреч, благодаря чему все чаще образуются неподвижные дислокации. В этот период большое значение имеет скольжение в пересекающихся плоскостях и упрочнение растет особенно интенсивно (стадия II). В дальнейшем возможно поперечное скольжение, при котором винтовые компоненты дислокационных петель, не связанные с определенной плоскостью скольжения, перемещаются в поперечных плоскостях и темп упрочнения падает (стадия III).

Большое влияние на скорость движения дислокаций оказывают вакансии, межузельные атомы, примеси, границы зерен и субзерен, межфазные поверхности. Они приводят к искажениям упаковки атомов, и перемещение дислокаций в плоскости скольжения затрудняется. По мере деформации концентрация вакансий и межузельных атомов увеличивается, и это создает дополнительное сопротивление скользящим дислокациям. Подобное влияние оказывают и атомы примесей. Они тем сильнее увеличивают сопротивление дислокациям, чем больше отличаются от атомов растворителя и чем больше искажают его решетку. Этот эффект примесей увеличивается с концентрацией. Для систем с полной растворимостью компонентов в твердом состоянии это иллюстрировалось рис. 34.

Однако этим влияние примесей не исчерпывается. Атомы растворенного компонента могут собираться в районе дислокации, поскольку это приводит к уменьшению упругой энергии деформации решетки. Более крупные атомы размещаются в растянутой области дислокации, где межатомные расстояния увеличены. Здесь же концентрируются и атомы компонента, образующего с металлом раствор внедрения. Таким образом, у дислокаций концентрация примесей повышена («атмосферы» или «облака» примесей). Образование примесных облаков связано с диффузией к дислокациям. В железе, например, возникают облака из атомов углерода и азота. Поскольку образование облаков энергетически выгодно, для отрыва дислокации требуется затратить работу

и поэтому металл упрочняется. Если приложенных напряжений недостаточно для отрыва дислокации, она перемещается с облаком, что ограничивает ее подвижность. При повышенном напряжении происходит отрыв и дислокация становится способной перемещаться при меньших напряжениях. Этим объясняют появление «зуба текучести» на кривой растяжения низкоуглеродистых сплавов железа, в которых после

достижения верхнего предела текучести напряжения падают и пластическая деформация продолжается легче.

Эффективным препятствием для дислокаций являются границы зерен и двойников. Направления и плоскости скольжения в зернах не совпадают. Поэтому переход дислокаций



Рис. 71. Скопление дислокаций у границы зерна и в месте их встречи:
а — $\times 30\,000$; б, в — $\times 900$

через границу затруднен, и они образуют здесь скопления (рис. 71). От одного зерна к другому скольжение переходит в результате возбуждения источников дислокаций по другую сторону границы или прорыва скопления дислокаций через границу.

Рассмотрим распределение дислокаций в полосе скольжения (рис. 72, а). Источник А посылает в плоскость скольжения дислокационные петли. Если действующее на первую дислокацию напряжение τ недостаточно, она останавливается у препятствия Б. Образовавшаяся в источнике А вторая дислокация остановится дальше от препятствия, ибо она испытывает не только сопротивление препятствия, но и отталкивание от первой. Вторая дислокация займет положение, при котором приложенное напряжение τ уравнивается сопротивлением со стороны первой дислокации

и препятствия. Напряжение, действующее на первую дислокацию, увеличится и она приблизится к препятствию. По мере образова-

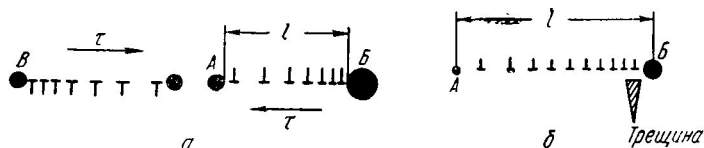


Рис. 72. Схема скопления дислокаций у препятствия (а) и образование микротрещины (б)

ния новых дислокаций участок между источником и препятствием все больше заполняется ими. Источник А продолжает действовать

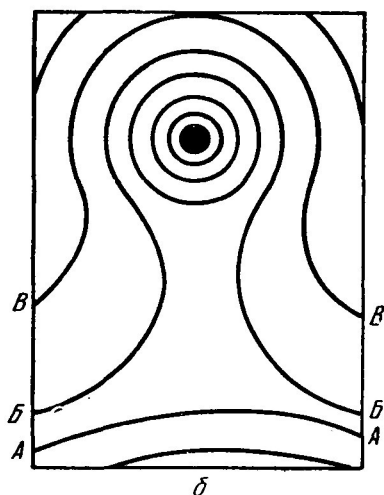
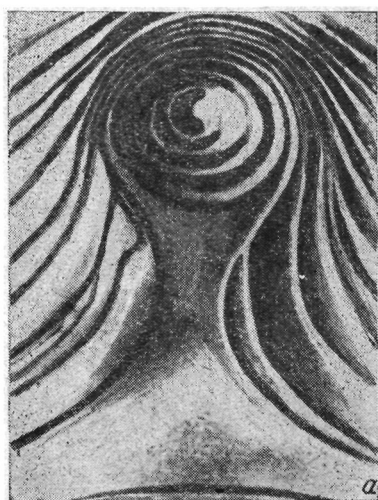


Рис. 73. Преодоление дислокациями включений второй фазы: (а — микроструктура, $\times 2000$; б — схема) и влияние величины включений на предел текучести сплава (в)



до тех пор, пока напряжение τ не уравнивается сопротивлением остановленных дислокаций. Число дислокаций в скоплении

$$n = \frac{2l\tau}{Gb}, \quad (78)$$

где l — расстояние между источником и препятствием.

Таким образом, у препятствия концентрируются напряжения. Если в скоплении n дислокаций, то на первую из них действует напряжение

$$\sigma = n\tau. \quad (79)$$

Когда σ превысит сопротивление препятствия, ведущая дислокация, а за ней и другие, преодолеют его и скольжение продолжается.

Если расстояния между препятствиями велики, дислокации могут проходить мимо них. Такой механизм обхода реализуется, когда препятствиями служат, например, включения второй фазы (рис. 73). Остановленная включением дислокация BB (рис. 73, б) под влиянием приложенного напряжения огибает его (положение $ББ$). Соприкасающиеся части изогнутой линии аннигилируют и дислокация, оставив вокруг препятствия замкнутую петлю, выравнивается (положение $АА$) и продолжает движение. На рис. 73, а видно распределение дислокаций вблизи включения в хроме. Если включения близки одно к другому, подобный обход их дислокациями затруднен. В этом случае возможно поперечное скольжение, требующее повышения напряжения. Если включения малы, они преодолеваются поперечным движением небольшого участка дислокационной петли и напряжения течения невелики. Влияние поперечника включений второй фазы на предел текучести сплава описывается кривой с максимумом (рис. 73, в).

4. РАЗРУШЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Появление скоплений дислокаций у препятствий может вызвать и зарождение трещин. Концентрация напряжений здесь ведет к слиянию скопления дислокаций в одно нагромождение и образуется зародышевая трещина (см. рис. 72, б). Слияние становится возможным, если напряжение, действующее на первую дислокацию скопления, превысит теоретическую прочность металла ($\sigma \approx \frac{G}{10}$). Величину напряжения (τ_p), вызывающего образование трещины, можно определить, приравняв значения n в уравнениях (78) и (79) и подставив значение σ . В этом случае

$$\tau_p = G \sqrt{\frac{b}{20l}}. \quad (80)$$

Трещина может распространяться в кристалле в том случае, если концентрация напряжений на ее краях достаточна для преодоления сил межатомного сцепления (нормальные напряжения на краю трещины превышают теоретическую прочность металла). Это возможно, если размер трещины больше некоторого критического значения. Необходимый для роста трещины уровень напряжений часто не достигается. Под влиянием напряжений начинают действовать источники дислокаций, расположенные

вблизи краев трещины. В результате локальной пластической деформации напряжения здесь релаксируют и трещина не растет. Трещины распространяются тогда, когда источников дислокаций вблизи нет или они заблокированы (например, облаками примесных атомов). В этом случае трещина растет и металл разрушается хрупко, не испытывая заметной пластической деформации.

При вязком разрушении образовавшиеся из скоплений дислокаций трещины не могут легко расти. Одновременно с большой пластической деформацией в таком металле возникает много трещин. По мере их роста и объединения образуются крупные, магистральные трещины, которые и вызывают разрушение изделия.

Образующиеся при деформации трещины могут и закрыться (захлопнуться), если напряжения на их концах изменяют знак (окажутся не растягивающими, а сжимающими). Трещины закрываются, например, при пластической деформации в условиях неравномерного всестороннего сжатия. Многие металлы, проявляющие во время одноосного нагружения хрупкость, при деформировании в условиях неравномерного всестороннего сжатия ведут себя как пластичные материалы.

Металлические поликристаллы разрушаются при более высоких напряжениях, чем монокристаллы. Это объясняется задержкой роста трещин границами зерен. Поликристаллы могут разрушаться и вдоль границ зерен. Такое межзеренное (интеркристаллитное) разрушение наблюдается в случаях, когда на границах зерен накапливаются примеси или выделяется хрупкая фаза. После освобождения границ от примесей разрушение может стать внутризеренным (транскристаллическим).

5. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ ДЕФОРМИРОВАННОГО МЕТАЛЛА

В результате пластической деформации в кристаллах возникают дефекты и упругие искажения. Это приводит к увеличению термодинамического потенциала и к повышению энергетического стимула к структурным изменениям деформированного металла при нагреве. С повышением температуры атомы деформированных кристаллов переходят в более устойчивые положения, степень искаженности решетки уменьшается. Этот процесс восстановления упорядоченности упаковки происходит самопроизвольно. Он ведет к уменьшению деформационного упрочнения. Происходит это не мгновенно, а по мере устранения дефектов, ответственных за упрочнение. Температура, требующаяся для разупрочнения, зависит от природы металла и величины предшествовавшей деформации. К числу восстановительных процессов относят отдых, полигонизацию и рекристаллизацию.

Отдыхом называют процесс восстановления (возврата) свойств металла без металлографически обнаруживаемых изменений структуры. Отдых происходит при невысоких температурах, и о нем

можно судить, в частности, по выделению тепла. В деформированной меди это выделение начинается при $T > 100^\circ \text{C}$ (рис. 74) и незначительно возрастает при повышении температуры до 350°C . Как видно из хода кривой изменения твердости, деформационное упрочнение снимается при этих температурах всего лишь на 10—15%.

Основными причинами возврата свойств при отдыхе является устранение точечных дефектов. Избыточные вакансии и межузельные атомы погашаются при встрече или поглощаются дислокациями и границами зерен. На этой стадии разупрочнения частично устраняются и дислокации. Дислокации противоположных знаков притягиваются и аннигилируют. Это происходит прежде всего вблизи остановленного источника, где дислокационная петля может стягиваться и исчезать.

При повышенных температурах (лежащих, однако, для меди ниже 350°C) подвижность вакансий велика и облегчается восхождение дислокаций по нормали к плоскости скольжения. Дислокации покидают скопления в полосах скольжения и образуют стенки—границы полигонов (рис. 75, а). Такое перестроение дислокаций—полигонизация—наблюдается при нагреве многих деформированных металлов и сплавов. Как и в литых металлах полигонизация приводит к формированию субзернистой структуры, в которой дислокации размещены преимущественно на субграницах. В дальнейшем из-за рассыпания субграниц происходит объединение субзерен (рис. 75, а, б) и разориентация увеличивается. С появлением границы, разделяющей два сильно разориентированных субзерна, становится возможной и рекристаллизация.

Рекристаллизацию деформированного металла, в отличие от собирательной, называют первичной или рекристаллизацией обработки. Она сопровождается выделением тепла и снижением твердости. В деформированной меди первичная рекристаллизация начинается при $\sim 350^\circ \text{C}$ (см. рис. 74).

Большеугловые границы, аккумулировавшие в себе множество дефектов, способны перемещаться в результате переходов атомов от одного зерна к другому. Эти переходы становятся возможными при различии химических потенциалов по обе стороны границы. Граница или участок ее перемещаются, если средний радиус кривизны

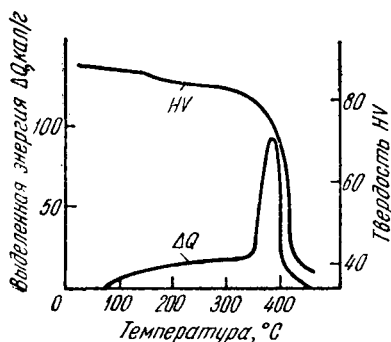


Рис. 74. Количество выделяющейся теплоты ΔQ и твердость HV при нагреве деформированной меди

$$r \geq \frac{2\gamma}{\Delta\mu} V, \quad (81)$$

где $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов в соседних зернах;
 γ — поверхностное натяжение;
 V — атомный объем.

Необходимый для движения границы уровень $\Delta\mu$ легче достигается в наиболее деформированных участках: в местах пересечения полос скольжения друг с другом и с двойниками, в складках. Рекристаллизация обычно здесь и начинается. Растущее рекристал-

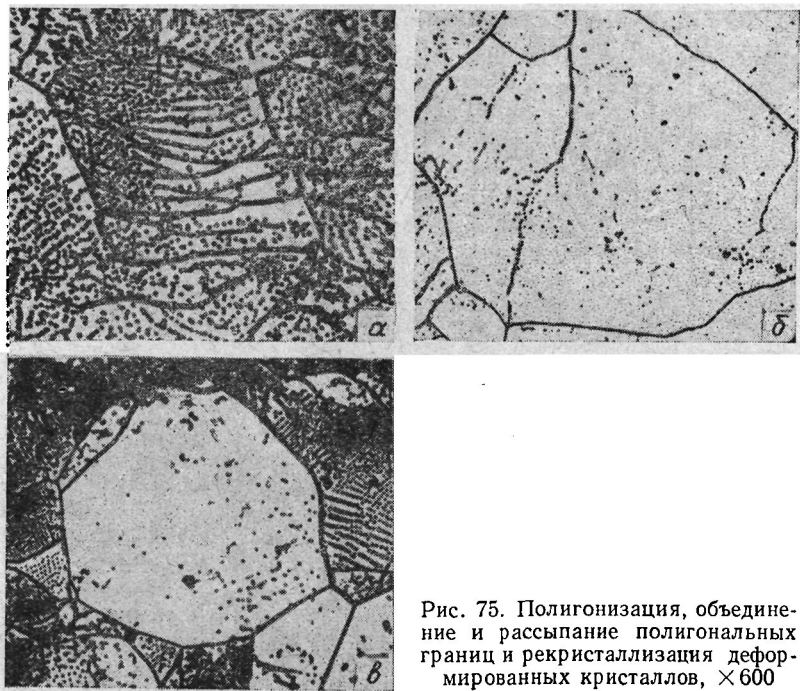


Рис. 75. Полигонизация, объединение и рассыпание полигональных границ и рекристаллизация деформированных кристаллов, $\times 600$

лизованное зерно обладает более совершенным строением, ибо оно уже лишается дефектов, которыми богат деформированный металл (рис. 75, в). Сначала рекристаллизованное зерно быстро растёт вдоль полосы скольжения. Для описания скорости этого роста можно использовать уравнение (25). В полосе скольжения химический потенциал выше (а значит больше и $\Delta\mu$), связи между атомами ослаблены, поэтому велика и скорость роста рекристаллизованного зерна вследствие присоединения атомов полосы скольжения. В результате этого рекристаллизованные зерна вначале имеют форму плоских дисков. В дальнейшем различие скоростей роста сглаживается и размеры зерна можно характеризовать некоторым средним поперечником (d).

Изменение d во время изотермической выдержки деформированного металла показано на рис. 76, а. Скорость роста $\left(\frac{\partial d}{\partial t}\right)$, постоянная в течение некоторого времени, в дальнейшем уменьшается, поскольку рекристаллизованные зерна соприкасаются.

Время, необходимое для образования большеугловой границы, зависит от температуры нагрева и степени искаженности деформированного металла. Число рекристаллизованных зерен во время выдержки увеличивается. Растет и скорость рекристаллизации, если ее характеризовать увеличением объема металла, рекристаллизованного в единицу времени. В дальнейшем, по мере увеличе-

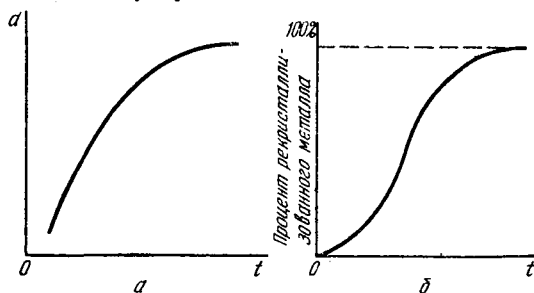


Рис. 76. Влияние длительности изотермической выдержки на поперечник рекристаллизованного зерна (а) и степень рекристаллизации (б)

ния этого объема и соприкосновения зерен, рекристаллизация замедляется. Степень рекристаллизации в зависимости от длительности выдержки показана на рис. 76, б. Время, необходимое для завершения рекристаллизации, зависит от степени и вида предварительной деформации. Чем больше деформация, тем многочисленнее рекристаллизованные зерна, тем раньше они возникают. При малых деформациях искажений решетки, необходимых для образования большеугловых границ, нет и рекристаллизованные зерна не образуются.

Монокристаллы, деформированные только на стадии легкого скольжения, обычно не испытывают рекристаллизацию при нагреве, в них проходит лишь полигонизация. В слабдеформированных поликристаллах происходит перемещение исходных границ, обусловленное не только различием контактных углов и кривизной поверхности (собирающей рекристаллизацией), но и различием искаженности зерен по обе стороны границы. В результате нагрева слабдеформированных металлических поликристаллов могут вырасти очень крупные зерна. Величина деформации, при которой наблюдается максимальное укрупнение зерна, называется критической. В металлах она не превышает 5—10%. Величина критической степени деформации зависит от природы металла и его чистоты.

Таким образом, во время рекристаллизации структура деформированного металла испытывает изменения. Зерна вытянутые при деформации, становятся при рекристаллизации равноосными. Поскольку при этом основная часть возникших при деформации

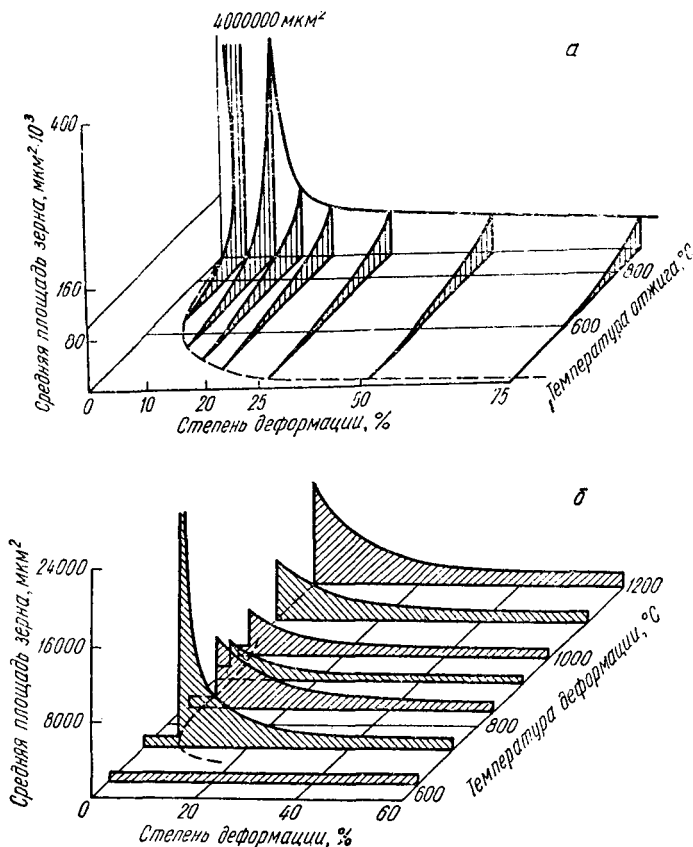


Рис. 77. Диаграммы рекристаллизации железа после холодной (а) и при горячей (б) деформации

дефектов устраняется, металл разупрочняется. Термическую обработку, приводящую к восстановлению свойств, называют рекристаллизационным отжигом.

Температура начала рекристаллизации зависит от величины предварительной деформации. Согласно А. А. Бочвару, рекристаллизация сильнодеформированных металлов начинается при температуре

$$T_p = (0,35 \div 0,45) T_{пл}, \quad (82)$$

где $T_{пл}$ — температура плавления, °К.

Слабodeформированные металлы начинают рекристаллизоваться при более высоких температурах. Рекристаллизация может происходить и при пониженных температурах, если длительность выдержки велика. Очистка металлов снижает температуру начала рекристаллизации, увеличивает скорость роста зерен. Механизм влияния примесей, по-видимому, аналогичен рассмотренному раньше для собирательной рекристаллизации.

Когда растущие при первичной рекристаллизации зерна соприкасаются, происходит выравнивание границ и укрупнение зерен. Собирательная и вторичная рекристаллизации особенно заметны, если длительность отжига превышает время, необходимое для завершения первичной рекристаллизации. Рекристаллизованные зерна могут иметь и одинаковую ориентацию (текстуру рекристаллизации). Это наблюдается, например, в железе, меди, алюминии. В чистом алюминии текстура рекристаллизации совпадает с текстурой деформации.

Зависимость величины рекристаллизованных зерен от степени деформации и температуры отжига обычно выражают графически в виде диаграмм рекристаллизации. При их построении длительность отжига принимают постоянной (~ 1 ч). На рис. 77, а приведена диаграмма рекристаллизации чистого железа.

Наряду с рекристаллизацией при нагреве деформированного металла происходит и зарастание трещинок (спекание). Для полного их устранения необходимы высокие температуры и длительные выдержки.

6. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Металлы и сплавы подвергаются деформации и при температурах, лежащих выше температуры рекристаллизации. В этих условиях формирующаяся в процессе деформации структура изменяется. Благодаря возврату и рекристаллизации, сопровождающим деформацию, металл разупрочняется. В этом случае деформацию называют горячей.

Температурная граница между горячей и холодной деформацией, так же как и температура рекристаллизации, не является строго определенной. В легкоплавких металлах рекристаллизация проходит и при температуре ниже 0°C . Для них пластическая деформация при комнатной температуре является горячей. Однако деформация тугоплавких металлов даже при относительно высоких температурах (например, вольфрама при $1000\text{--}1100^{\circ}\text{C}$) приводит к большому упрочнению и является холодной. Положение температурной границы горячей и холодной деформации зависит от скорости деформирования. Процессы, с которыми связано разупрочнение, требуют времени. Если его недостаточно, в металле, несмотря на высокую температуру деформации, частично или

полностью сохранится искаженность кристаллической решетки и он окажется в упрочненном состоянии. Это необходимо учитывать при энергичной ковке, штамповке, непрерывной прокатке, когда металл быстро переходит из одного деформирующего устройства в другое.

Для характеристики структуры, образующейся при горячей деформации, также строят диаграммы рекристаллизации (рис. 77, б), показывающие зависимость величины зерна от степени и температуры деформации. Изменение температуры и скорости деформации сказывается на сопротивлении металла пластической деформации. С повышением температуры для деформации требуются меньшие напряжения, способность металла упрочняться ослабляется. Объясняется это тем, что возникающие при взаимодействии дислокаций микродефекты частично устраняются, а сохранившиеся — без особого труда преодолеваются движущимися дислокациями. Происходящее в следах скольжения упрочнение быстро снимается, они разупрочняются и становится возможной дальнейшая деформация.

Уменьшение скорости деформации аналогично повышению температуры. При малых скоростях дислокации успевают преодолевать препятствия путем восхождения. Вероятность образования скоплений уменьшается, связанный с ними коэффициент упрочнения при медленной деформации невысок.

Часть избыточных вакансий, образовавшихся при восхождении краевых дислокаций, оседает на различных дефектах и создаются поры. Обычно поры образуются на межзеренных границах, чему способствует смещение одних зерен относительно других при деформации. Это может привести к разрушению металла, если внешняя нагрузка действует при повышенных температурах длительно. Как указывалось выше, такую деформацию называют крипом или ползучестью. Заметного упрочнения при этом не происходит. В результате возврата и рекристаллизации металл разупрочняется и деформируется при постоянном напряжении. Сопротивление ползучести можно повысить благодаря созданию в материале тонкой субзеренной структуры и дисперсных включений второй фазы, играющих роль препятствий для дислокаций. Получение стабильной структуры, не испытывающей разупрочнения во время эксплуатации под нагрузкой, используют при создании жаропрочных материалов.

Скорость криповой деформации и приложенные напряжения связаны уравнением

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = K_{\kappa} \tau^m, \quad (83)$$

где K_{κ} — коэффициент пропорциональности, учитывающий влияние температуры, природу металла и другие факторы.

Значение m определяется процессом, контролирующим скорость движения дислокаций. Если она определяется сопротивлением решетки металла, $m = 2$, если скоростью переползания дислокаций, $m = 4$.

Криповая деформация металлических поликристаллов частично происходит и в результате смещения одних зерен относительно других.

Таким образом, повышенные температуры и малые скорости деформации способствуют равномерному распределению следов деформации в металле. При понижении температуры и увеличении приложенных напряжений деформация становится неравномерной. В этих условиях следы скольжения сильно упрочняются и в непосредственной близости к ним деформации не происходит.

Напряжения, необходимые для быстрого скольжения, могут оказаться достаточными и для двойникования. Часто наблюдается хрупкое разрушение. Подобным образом действует и понижение температуры. Большинство металлов переходит при этом в хрупкое состояние (явление хладноломкости).

В последнее время применяется высокоскоростное деформирование с использованием импульсных нагрузок. Микроскопическая картина скольжения в деформированных ударом металлах в принципе не отличается от описанной выше. Наблюдается повышенная склонность к двойникованию, происходит упрочнение и увеличивается склонность к хрупкому разрушению. Характерной особенностью этой деформации является то, что распространение ударной волны превышает скорость дислокаций. Если скорость удара превысит критическую, пластичность металла резко падает: пластическая деформация концентрируется в месте удара и металл здесь разрушается.

ЛИТЕРАТУРА

- Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. Изд-во ИЛ, 1962.
Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов. Изд-во «Металлургия», 1967.
Коттрелл А. Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. Металлургиздат, 1957.
Одинг И. А. Теория дислокаций в металлах и ее применение. Изд-во АН СССР, 1959.
«Роль дислокаций в упрочнении и разупрочнении металлов». Сб. Изд-во «Наука», 1965.
«Успехи физики металлов». Сб. т. II. Металлургиздат, 1958.
«Физические основы прочности и пластичности металлов». Сб. Металлургиздат, 1963.

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

В полиморфных металлах, помимо структурных изменений, не связанных с перестройкой решетки, возможны фазовые превращения, обусловленные переупаковкой атомов. Такая полиморфная перекристаллизация происходит и в сплавах, содержащих твердые растворы. Возможна она и в промежуточных фазах.

1. ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ

В полиморфных металлах упаковка атомов, обеспечивающая минимальное значение термодинамического потенциала в одних условиях, становится нестабильной в других. В этом случае при изменении температуры и давления происходит полиморфное превращение. Модификации полиморфного металла, переходящие одна в другую с повышением температуры, обозначают буквами α , β , γ , δ .

На рис. 78 показаны диаграмма фазового равновесия и изменение термодинамического потенциала полиморфного металла в твердом состоянии при постоянном давлении. В области температур, лежащих выше T_0 , стабильна β -модификация, поскольку она обладает меньшим термодинамическим потенциалом. Модификация α существует в этих условиях лишь в метастабильном состоянии. При $T < T_0$ стабильна упаковка атомов, присущая α -модификации, поскольку ее термодинамический потенциал ниже, чем β -модификации. При $T = T_0$ обе модификации имеют одинаковые термодинамические потенциалы и стабильно сосуществуют. Переходы одной модификации в другую происходят при изменении давления и температуры. Снижение, например, температуры ниже T_0 приведет к переходу β -модификации в α . Повышение температуры выше T_0 вызывает превращение модификации α в β . Термодинамический потенциал металла при этих превращениях снижается.

Перекристаллизация полиморфных металлов имеет много общего с кристаллизацией: она также происходит в результате образования зародышей и последующего роста новой фазы. Фазовые превращения в твердом состоянии имеют, однако, и особенности, поскольку исходная фаза не жидкая, а кристаллическая.

Первая особенность связана с изменением удельного объема металла. Если при затвердевании объемные изменения заметно не влияют на образование зародышей вследствие текучести (податливости) расплава, то при перекристаллизации их роль велика. Изменение объема металла сопровождается деформацией исходных и образующихся фаз, для чего требуется дополнительная энергия. Благодаря этому энергетический стимул превращения — разность термодинамических потенциалов — уменьшается на величину энергии деформации.

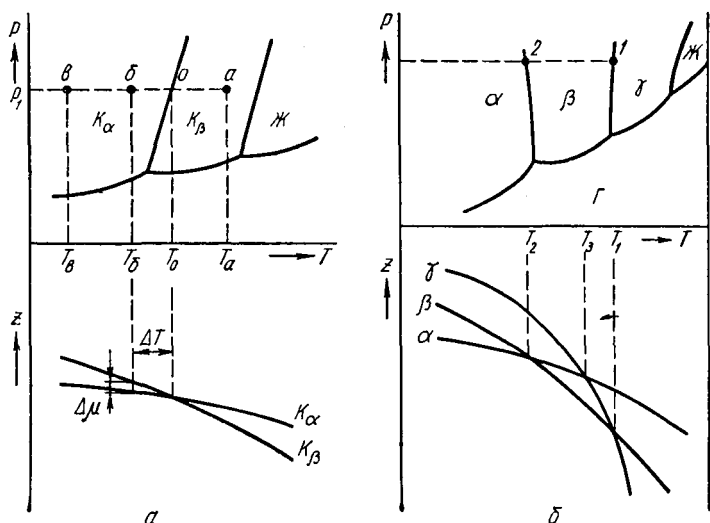


Рис. 78. Диаграммы фазовых состояний (вверху) и термодинамические потенциалы (внизу) металла с двумя (а) и тремя (б) полиморфными модификациями

Вторая особенность фазовых превращений в твердых металлах связана с меньшей, чем в жидкости, подвижностью атомов. Скорость диффузии в жидких металлах на несколько порядков выше, чем в твердых. Поэтому при одинаковой разности химических потенциалов ($\Delta\mu$) рост кристаллов в результате индивидуальных переходов атомов происходит быстрее в жидком металле, чем в твердом. Это различие особенно заметно, если полиморфное превращение происходит при температурах значительно ниже точки плавления.

Указанные особенности фазовых превращений в твердом состоянии приводят к тому, что перекристаллизация происходит при больших отклонениях от равновесных температур, чем кристаллизация. Сказываются они и в том, что модификации могут длительно существовать в метастабильном состоянии.

Рассмотрим полиморфное превращение металла, диаграмма равновесия которого приведена на рис. 78, а. В исходном состоянии при $T = T_a$ металл находится в модификации β . При охлаждении ниже температуры T_0 модификация β становится метастабильной и появляются зародыши α -модификации. Величина переохлаждения ($\Delta T = T_0 - T_0$), требующегося для появления зародышей α , зависит от структуры металла и содержания примесей.

Общее изменение термодинамического потенциала (ΔZ) при образовании зародыша модификации α

$$\Delta Z = Z_0 + Z_{\pi} + Z_{\partial}, \quad (84)$$

где Z_0 — разность термодинамических потенциалов β - и α -модификаций;

Z_{π} — поверхностная энергия зародыша;

Z_{∂} — энергия деформации.

Здесь, как и в уравнении (4),

$$Z_0 = -\Delta\mu n. \quad (85)$$

Разность химических потенциалов $\Delta\mu = \mu_{\beta} - \mu_{\alpha}$ (рис. 78, а), а число атомов в зародыше

$$n = \frac{V}{V_a},$$

где V — объем зародыша;

V_a — объем, приходящийся на атом зародыша.

С увеличением переохлаждения ΔT разность химических потенциалов увеличивается.

Величина поверхностной энергии зародыша определяется произведением удельного межфазового натяжения ($\gamma_{\alpha-\beta}$) и общей поверхности зародыша (S):

$$Z_{\pi} = \gamma_{\alpha-\beta} S. \quad (86)$$

Это натяжение зависит от взаимной ориентации кристаллов. В кристаллических решетках α - и β -модификаций можно найти такие атомные плоскости и направления, по которым обе решетки хорошо сопрягаются. Небольшое различие межатомных расстояний в месте соприкосновения кристаллов приводит к упругому искажению решетки и появлению в отдельных участках дислокаций или скоплений вакансий.

Энергия деформации, с которой связано появление зародыша, определяется упругими свойствами и разницей удельных объемов обеих модификаций. Если разница удельных объемов фаз (объемный эффект полиморфного превращения) ΔV , то энергия деформации

$$Z_{\pi} = P \Delta V, \quad (87)$$

где P — давление на межфазной поверхности.

Используя уравнения (84)—(87), можно определить размеры зародышей, для образования которых требуется минимальная энергия. Они и будут наиболее вероятными. Из термодинамического анализа следует, что зародыши должны иметь не сферическую, а дискообразную или иглообразную форму, обеспечивающую минимальное значение суммарной энергии поверхности раздела и деформации.

Необходимая для гомогенного зарождения флуктуация энергии настолько велика, что оно в твердых металлах обычно не

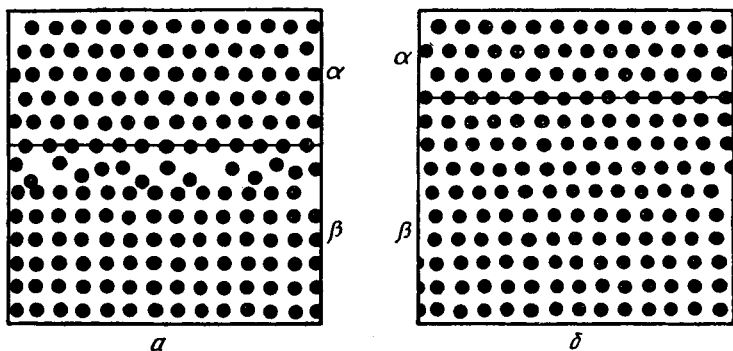


Рис. 79. Схема нормального (а) и упорядоченного (б) полиморфного превращения (по Г. В. Курдюмову)

встречается. Прежде чем переохлаждение (или перегрев) достигнет значения, при котором становится возможным гомогенное зарождение, зародыши возникают в дефектных участках: на поверхности кристаллов, в скоплениях дислокаций или вакансий, на включениях примесей, на дефектах упаковки. Если же дефектов в полиморфном металле мало или они обладают недостаточной избыточной энергией, исходная модификация сильно переохлаждается. Особенно сильно переохлаждаются бездефектные нитевидные кристаллы.

Зарождение на свободной поверхности исходных кристаллов не требует энергии деформации. Образующиеся здесь зародыши α -фазы имеют дискообразную форму и напоминают описанные в разделе кристаллизации металлов двумерные зародыши. Изменение термодинамического потенциала при этом составит

$$\Delta Z = Z_0 + Z_n = -\Delta\mu \frac{\pi r^2 h}{V_a} + \pi r^2 (\gamma_\alpha + \gamma_{\alpha-\beta} - \gamma_\beta), \quad (88)$$

где r и h — радиус и высота дискообразного зародыша α -фазы; γ_α и γ_β — поверхностное натяжение α - и β -фаз.

Как видно из уравнения (88), образование зародыша на свободной поверхности сопровождается и небольшим увеличением

поверхностной энергии. В порах и трещинах, имеющих внутри кристаллов, зарождение также облегчается. Эффективными могут быть и включения примесей.

Эффективность линейных и поверхностных дефектов объясняется уменьшением работы образования зародышей (по сравнению с гомогенным зарождением) на величину, равную избыточной энергии используемой части дефекта.

В дефектных участках облегчены и необходимые для перестройки решетки перемещения атомов, что также способствует образованию и росту здесь зародышей.

Влияние объемных изменений проявляется и при росте кристаллов. Если напряжения, возникающие на межфазной поверхности в процессе полиморфного превращения, не успевают релаксировать, рост кристалла может приостановиться. Особенно велика роль объемных изменений при полиморфном превращении олова, обусловленном изменением типа межатомных связей.

Белое олово (β -Sn) имеет тетрагональную упаковку атомов и металлический тип связи. Серое (α -Sn) — алмазоподобную, с малым координационным числом и ковалентной связью. При превращении $\beta \rightarrow \alpha$ объем олова увеличивается на 25% и, несмотря на то, что температура равновесия T_0 обеих модификаций $+18^\circ\text{C}$, с заметной скоростью превращение проходит лишь при -20°C . На поверхности кристаллов белого олова появляются серые бугорки модификации α -Sn. Внутри же кристаллов белого олова α -модификация не обнаруживается. После пластической деформации, приводящей к накоплению дефектов, скорость полиморфного превращения возрастает и α -Sn появляется внутри кристаллов β .

Скорость роста U_p кристаллов новой модификации зависит от переохлаждения. Если рост происходит в результате индивидуальных переходов атомов, указанную зависимость можно характеризовать уравнением (25), полученным для кристаллизации. С увеличением переохлаждения ΔT растет разность химических потенциалов $\Delta\mu$ и U_p увеличивается. Однако с понижением температуры уменьшается диффузионная подвижность атомов. При больших переохлаждениях это уменьшение перекрывает влияние переохлаждения на $\Delta\mu$ и рост кристаллов замедляется; на кривой зависимости U_p от ΔT появляется ниспадающая ветвь (см. рис. 24, б), которой нет на кривых кристаллизации металлов. Если быстрым охлаждением удастся предотвратить превращение $\beta \rightarrow \alpha$ вплоть до низких температур (например T_s , см. рис. 78, а), то высокотемпературная модификация длительно существует в переохлажденном состоянии. При $T = T_s$ стабильной является α -модификация, однако из-за малой скорости полиморфного превращения β -модификация сохраняется в метастабильном состоянии.

В некоторых металлах (Li, Co, Zr, Fe и др.) полиморфное превращение происходит и при низких температурах, при которых

диффузионная подвижность атомов невелика. Осуществляется оно, однако, не нормальным, а сдвиговым путем. В этом случае переходы атомов из одной модификации к другой оказываются взаимосвязанными (кооперативными). Такое полиморфное превращение называют сдвиговым. Поскольку оно не является термически активируемым и проходит с большой скоростью при температурах, близких к 0° К , его называют и атермическим.

В основе сдвигового механизма превращения лежит упорядоченная (когерентная) перестройка решетки. Нормальной межфазной границы, характеризующейся искаженной и рыхлой упаковкой атомов, не возникает. Решетки обеих модификаций сопряжены (припасованы). Упорядоченное размещение атомов на границе возможно только при определенной ориентации сопрягающихся решеток (см. рис. 79). В табл. 3 указаны кристаллографические ориентации при сдвиговом превращении некоторых металлов.

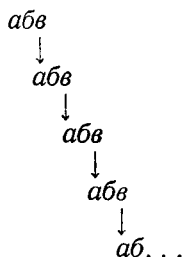
ТАБЛИЦА 3

ОРИЕНТИРОВКА ФАЗ ПРИ СДВИГОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ
ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Металл	Температура равновесия модификаций, $^\circ \text{С}$	Взаимная ориентировка параллельных	
		плоскостей	направлений
Железо	910	(111) г. ц. к. $\parallel$ (110) о. ц. к.	[110] г. ц. к. $\parallel$ [111] о. ц. к.
Кобальт	425	(111) г. ц. к. $\parallel$ (0001) г. п.	[110] г. ц. к. $\parallel$ [1120] г. п.
Цирконий	865	(110) о. ц. к. $\parallel$ (0001) г. п.	—
Литий	—195	(110) о. ц. к. $\parallel$ (0001) г. п.	—
Натрий	—236	(110) о. ц. к. $\parallel$ (0001) г. п.	—

При сдвиговом переходе одной модификации в другую атомы перемещаются на небольшие расстояния, меньшие межатомных. Детально эти перемещения изучены в кобальте. При $T > 425^\circ \text{ С}$ в кобальте стабильна г. ц. к. модификация ($\beta\text{-Co}$), ниже 425° С — г. п. модификация ($\alpha\text{-Co}$). Обе упаковки могут быть представлены как чередующиеся, одинаковым способом упакованные атомные слои. Переход одной упаковки в другую можно осуществить, если плотноупакованный атомный слой сместить параллельно, октаэдрической плоскости (111) $\beta\text{-Co}$ из положения *в* в положение *а*. Такие смещения необходимо производить на каждом втором слое.

Схематически это выглядит следующим образом (стрелками указаны перемещения слоев):



В результате смещения чередование атомных слоев, характерное для г. ц. к. упаковки атомов *abvabvabvabv...*, превратится в чередование *абабабаба...*, присущее г. п. решетке. К таким смещениям могут привести частичные дислокации с соответствующим вектором сдвига. Перемещение частичной дислокации в плоскости (111) β -Со переводит атомный слой из положения *в* в *а*.

Необходимые для превращения одной решетки в другую атомные перемещения могут быть результатом действия однополюсного источника дислокаций Франка—Рида (см. рис. 70, б). При каждом обороте вокруг неподвижной дислокации частичная дислокация переходит в другую плоскость, параллельную первой, но удаленную от нее на расстояние, равное двум межплоскостным расстояниям. Подобный механизм полиморфного превращения сходен с механизмом деформационного двойникования. Как и при двойниковании, переход атомов в новое положение осуществляется перемещением частичных дислокаций. Перемещающаяся дислокационная линия оставляет за собой слой атомов, переведенный в новое положение, присущее двойнику (двойникование) или α -модификации (полиморфное превращение). При каждом обороте частичная дислокация покидает плоскость скольжения, в которой совершила сдвиг, и переходит в другую плоскость, параллельную первой. Если при двойниковании частичная дислокация переходила в каждый следующий атомный слой, то при превращении г. ц. к. в г. п. упаковку переход осуществляется через атомный слой. Эти переходы из одной плоскости в другую происходят благодаря тому, что неподвижная (полюсная) дислокация является винтовой с вектором сдвига, равным удвоенному межплоскостному расстоянию. Таким образом, частичная дислокация скользит по некоторой спиральной поверхности, превращая г. ц. к. в г. п. упаковку. Во время сдвигового превращения в кобальте резко увеличивается плотность дислокаций.

В некоторых металлах полиморфное превращение может происходить обоими путями. При малых переохлаждениях реализуется нормальный механизм, при больших — сдвиговый. У железа, например, небольшое переохлаждение ниже $T_0 = 910^\circ \text{C}$

вызывает перестройку г. ц. к. $\rightarrow$ о. ц. к. нормальным путем. Если переохлаждение превысит сотни градусов, полиморфное превращение станет сдвиговым. Подобное влияние переохлаждения на механизм полиморфного превращения наблюдается и для других металлов.

Как и нормальное полиморфное превращение, сдвиговый переход начинается гетерогенно. Зародыши возникают, по-видимому, в местах, где имеются соответствующие дислокационные узлы. Растут кристаллы быстро, со скоростью $> 10^3$ м/сек. Поскольку при сдвиговом превращении тепловые движения атомов не играют существенной роли, оно происходит с большой скоростью и при температурах, близких к абсолютному нулю. Скорость полиморфного превращения особенно велика в бездефектном кристалле. Если же растущий кристалл встречается с границей, субграницей или скоплением дислокаций, рост сдвиговым путем обычно прекращается: частичные дислокации останавливаются у дефекта. Нарушение приспособленности (сопряжений) решеток и возникновение нормальной межфазной границы с искаженной упаковкой атомов может происходить и вследствие тепловых перемещений атомов. Таким образом, при нарушении сопряженности решеток дальнейший упорядоченный кооперативный переход атомов из одной модификации в другую становится невозможным и он происходит в результате неупорядоченных переходов атомов в процессе теплового движения. Если переохлаждение велико, то рост практически прекращается.

Структура, возникающая вследствие полиморфного превращения, зависит от переохлаждения. При небольших переохлаждениях и крупнозернистой исходной структуре образуется мало зародышей новой фазы. Вырастающие из них кристаллы обычно имеют равноосную форму. Если переохлаждение увеличить, возникает много центров перекристаллизации. Располагаются они на межзеренных границах, и в ходе полиморфного превращения вокруг зерен исходной фазы создается оболочка новой фазы. При еще больших переохлаждениях многочисленные зародыши новой модификации могут появляться и внутри кристаллов исходной модификации.

При перекристаллизации может изменяться форма кристаллов. Если зародыши новой модификации ориентационно связаны с решеткой исходной фазы, то скорость их роста в разных кристаллографических направлениях неодинакова и образуются пластины и иглы. Их взаимная ориентация в объеме одного исходного зерна закономерна. Такую структуру называют видманштеттовой¹.

При полиморфных превращениях в условиях больших переохлаждений, достигаемых обычно закалкой, кристаллы исходных

¹ Подобную структуру впервые обнаружил в метеоритах австрийский ученый Видманштеттен А. в 1808 г.

и вновь образующихся фаз упрочняются. Получающееся упрочнение в отличие от деформационного наклепа фаз можно назвать трансформационным наклепом. Подобного рода упрочнение обусловлено дефектами атомно-кристаллического строения и напряжениями, возникающими при трансформации решеток в условиях быстрого охлаждения. К еще большему упрочнению (к большему накоплению дефектов) приводит многократная полиморфная трансформация решеток (охлаждение—нагрев—охлаждение).

Трансформационный наклеп кристаллических фаз — перспективный метод упрочнения металлов и в настоящее время получает в технике широкое распространение.

При температурах выше T_0 происходит перестройка низкотемпературной модификации α в высокотемпературную модификацию β . В металлах, испытавших упорядоченное полиморфное превращение при охлаждении, нагрев может вызвать обратный переход $\alpha \rightarrow \beta$ без нарушения когерентности решеток. Характерная особенность прямого и обратного сдвигового полиморфного превращения — большой температурный гистерезис. Наряду с упорядоченным при нагреве возможно и нормальное полиморфное превращение: при этом на структуре нагреваемого металла могут сильно сказаться полигонизационные и рекристаллизационные процессы.

Перекрысталлизация осложняется, если полиморфный металл имеет три или больше модификаций. На рис. 78, б (внизу) показано изменение термодинамического потенциала трех модификаций одного металла. При T_1 и T_2 равновесны соответственно $\gamma + \beta$ - и $\beta + \alpha$ -модификации. При $T > T_1$ в равновесных условиях металл состоит из кристаллов γ -модификации. При температурах ниже T_1 произойдут полиморфные превращения. В зависимости от степени переохлаждения они происходят по-разному.

Модификация γ , переохлажденная до температур, находящихся в интервале T_1 — T_3 , может переходить в β -модификацию. Охлаждение до температур ниже T_2 может вызвать превращение $\beta \rightarrow \alpha$.

Если исходная γ -модификация переохлаждена до температур ниже T_3 , становится возможным выделение обеих модификаций β и α , поскольку их образование приводит к снижению термодинамического потенциала металла. В интервале температур T_3 — T_2 превращение $\gamma \rightarrow \beta$ привело бы к большему снижению термодинамического потенциала, чем превращение $\gamma \rightarrow \alpha$, и казалось бы переход $\gamma \rightarrow \beta$ предпочтителен. Однако может оказаться, что кинетически выгоднее при рассматриваемых температурах образование метастабильной α -модификации, что может быть обусловлено, например, большим сходством решеток α и β или меньшим различием их удельных объемов. В результате этого вероятность образования зародышей α -фазы и скорость их роста окажутся большими, чем для β -фазы. При этих переохлаждениях возможно

и одновременное выделение обеих фаз α и β . Однако при длительной выдержке в интервале температур T_3 — T_2 метастабильная α -фаза перейдет в стабильную β -фазу. Если же после образования α -фазы металл быстро охлаждается до температур ниже T_2 , α -фаза окажется стабильной, а β — метастабильной. В этих условиях однофазное стабильное равновесие достигается полным переходом β - в α -фазу.

В некоторых случаях при большой скорости охлаждения γ -модификация переохлаждается до температур ниже T_2 . При таких температурах полиморфное превращение может привести к образованию кристаллов α и β . Количественное соотношение образующихся фаз определяется кинетическими условиями. В этом случае β -фаза, являясь метастабильной, может превращаться в дальнейшем в стабильную α -фазу.

2. ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ

При полиморфных превращениях большую роль играют примеси. Характер влияния примесей связан с их растворимостью в металле. Если примесь не растворяется в твердом металле, полиморфное превращение в сплавах происходит подобно описанному выше. В этом случае, как и для чистого металла, можно указать определенную температуру равновесия обеих модификаций, которая не зависит от состава сплава.

На рис. 80, а приведена диаграмма состояния двойной системы, компонент A которой имеет полиморфную точку (T_0^A) выше эвтектической температуры, а компонент B ниже эвтектической (T_0^B). Превращения $A_\beta \rightleftharpoons A_\alpha$ возможны только в сплавах, состав которых лежит в интервале концентраций AC_B . При охлаждении до температур ниже T_0^A выделившиеся ранее кристаллы β -модификации компонента A испытывают полиморфное превращение в A_α . Полиморфного превращения в этих сплавах можно и избежать, если ускоренным охлаждением добиться переохлаждения жидкости до температур ниже точки T_0^A , когда становится возможной непосредственная кристаллизация A_α . Полиморфные превращения $B_\alpha \rightleftharpoons B_\beta$ возможны во всех сплавах данной системы и происходят после затвердевания.

Если введение нерастворимой примеси почти не влияет на молекулярную картину переупаковки атомов, то с образованием твердых растворов положение меняется. Рассмотрим сначала полиморфные превращения в системе неограниченно растворяющихся в жидком и твердом состояниях компонентов (рис. 81, а).

Область ниже линии солидуса разделена на три участка: $AT_0^A H$, где сплавы устойчивы в однофазном состоянии α , представляющем собой твердый раствор α -модификации компонента A и неpolиморфного компонента B ; $T_0^A T_A T_B B M$, где сплавы

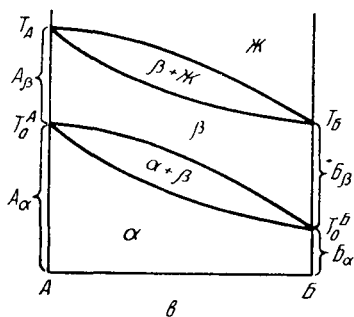
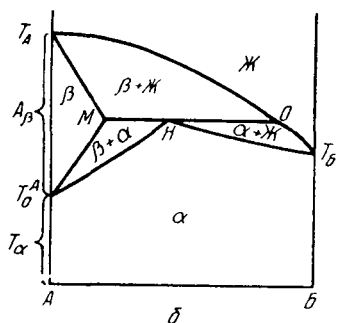
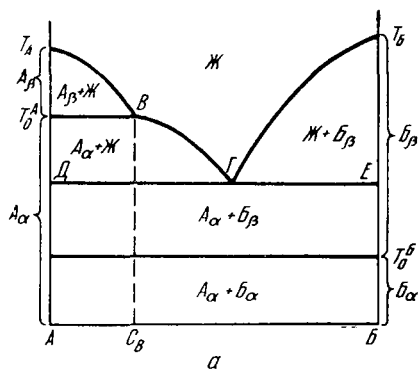


Рис. 80. Различные виды диаграмм состояния двойных систем полиморфных компонентов

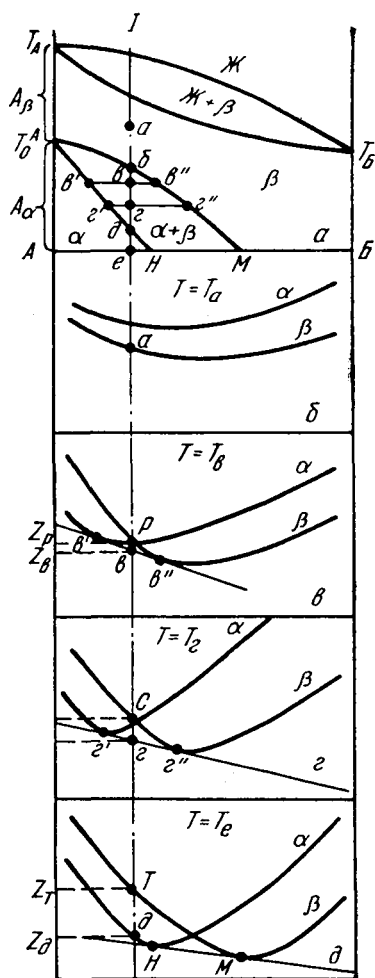


Рис. 81. Диаграмма состояния (а) и термодинамические потенциалы фаз (б—д) при разных температурах

находятся в состоянии β , представляющем твердый раствор β -модификации компонента A и компонента B ; $T_0^A MN$, где стабильно двухфазное состояние $\alpha + \beta$. При температурах выше T_0^A (но ниже линии солидуса) все сплавы состоят из кристаллов β -фазы, термодинамический потенциал которой меньше, чем α (рис. 81, б). С понижением температуры кривые изменения термодинамического потенциала α - и β -растворов в отдельных местах сближаются. При температурах ниже T_0^A кривые пересекаются (рис. 81, в—д). При этих температурах состояние сплавов меняется с изменением состава. Например, при $T = T_e$ (рис. 81, в) сплавы интервала AC_e находятся в однофазном состоянии α , что обеспечивает им минимум термодинамического потенциала. Сплавы интервала C_eB устойчивы в однофазном состоянии β -твердого раствора. Сплавы интервала C_eC_e'' стабильны в двухфазном $\alpha + \beta$ состоянии, термодинамический потенциал их лежит на отрезке касательной $e'e''$.

Таким образом, в сплавах интервала MB при всех температурах — от комнатной до линии солидуса — стабильной фазой является β -раствор. Полностью полиморфное превращение $\beta \rightarrow \alpha$ испытывают сплавы интервала AN . Сплавы, состав которых лежит между точками N и M , превращаются частично.

Рассмотрим детально картину полиморфного превращения сплава I . При $T = T_a$ сплав состоит из кристаллов β -раствора. Это состояние устойчиво до температуры T_e . Если охладить сплав ниже T_e , β -фаза окажется переохлажденной. При $T = T_e$, например, термодинамический потенциал β -фазы равен Z_p (рис. 81, в). Сплав, состоящий из двух растворов: β -состава C_e'' и α -состава C_e' , имеет меньший термодинамический потенциал — Z_e . Если время пребывания сплава в переохлажденном состоянии при $T = T_e$ достаточно, чтобы возникли зародыши α -раствора, начнется полиморфное превращение. Зародыши α -фазы отличаются от исходной β -фазы упаковкой атомов. Однако появления крупных флуктуаций с упаковкой атомов, присущей α -раствору, недостаточно для начала фазового превращения. Такие флуктуации в ходе теплового движения атомов исчезают. Зародыши α -раствора растут в том случае, если они отличаются от β -раствора и составом.

Из хода кривых $T_0^A M$ и $T_0^A N$ следует, что компонент B , увеличивая устойчивость β -фазы, расширяет область ее существования. Подобную роль играют обычно компоненты, изоморфные β -модификации компонента A . Из этого следует, что зародыши α -раствора будут предпочтительно возникать в тех участках β -раствора, где компонента B мало. При T_e их состав лежит левее C_e' .

Энергия, необходимая для формирования зародыша критического размера, расходуется не только на образование поверхности

раздела, но и на деформацию α и β -фаз, вызванную объемными изменениями. При определении связи между величиной зародыша и его составом будем иметь в виду, что химические потенциалы компонентов в обеих фазах равны, т. е.

$$\mu_3^A = \mu_\beta^A \text{ и } \mu_3^B = \mu_\beta^B. \quad (89)$$

Химический потенциал зародыша выше, чем в крупных α -кристаллах из-за действия сил поверхностного натяжения и давления P на межфазной поверхности. На один атом твердого раствора α это увеличение составит

$$\frac{\Delta Z}{n_3} = \left(p + \frac{2\gamma}{r} \right) V_a, \quad (90)$$

где V_a — средний объем приходящийся на один атом твердого раствора.

Графическое решение задачи о величине и составе зародыша критического размера приведено выше при описании кристаллизации твердого раствора. Аналитическое решение приводит к выражению

$$r_{кр} = \frac{2\gamma}{\frac{\Delta\mu_A C_s + \Delta\mu_B (1 - C_s)}{V_A C_s + V_B (1 - C_s)} - p}, \quad (91)$$

где C_s — концентрация компонента A в зародыше α .

По мере роста кристаллов влияние сил поверхностного натяжения и межфазного давления ослабевает, состав зародыша при этом приближается к $C_{\theta'}$. Поскольку выделяющиеся кристаллы α -раствора содержат компонента A больше, чем исходный раствор, кристаллы β -фазы обогащаются компонентом B . При установлении двухфазного стабильного равновесия α -кристаллы приобретают состав $C_{\theta'}$, а β -кристаллы — состав $C_{\theta''}$. Количественное соотношение этих фаз $\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\theta\theta'}{\theta'\theta''}$. Если охлаждение продолжить,

происходит дальнейшая перестройка решетки, сопровождающаяся перераспределением компонентов A и B между фазами. При этом состав раствора α меняется по линии $\theta'H$, раствора β — по линии $\theta'M$. Ниже температуры T_θ превращение заканчивается и сплав приобретает однофазную структуру кристаллов α -раствора.

В зависимости от скорости охлаждения в интервале $T_\theta - T_\theta$ α -раствор может быть химически однородным или неоднородным.

Полиморфное превращение в сплаве происходит и при нагреве. Стабильный при комнатной температуре α -раствор становится метастабильным при температуре выше T_θ , и в нем возникают зародыши β -раствора, обогащенного компонентом B . По мере повышения температуры количество β -фазы увеличивается. Полиморфное превращение заканчивается полным переходом α -фазы в β , когда температура сплава превысит T_θ .

Описанное выше полиморфное превращение твердого раствора при нагреве и охлаждении состоит из перестройки решетки и диффузионного перераспределения компонентов между фазами. Его обычно называют нормальным. Нормальная перекристаллизация $\beta \rightarrow \alpha$ происходит в результате неупорядоченных переходов атомов через границу раздела фаз и сопровождается перераспределением атомов компонентов, т. е. их диффузионными перемещениями на большие расстояния. Это реализуется при медленном охлаждении.

В некоторых случаях, ускоряя охлаждение, можно предотвратить $\beta \rightarrow \alpha$ -перекристаллизацию и сплав при комнатной температуре будет состоять из кристаллов метастабильного раствора β .

Во многих случаях, однако, ускоренным охлаждением удастся затормозить лишь диффузионное перераспределение компонентов между исходным и образующимся твердыми растворами. Перестройка же решетки $\beta \rightarrow \alpha$ происходит. Такая бездиффузионная перекристаллизация становится возможной, если сплав переохладить ниже температуры, при которой термодинамические потенциалы α - и β -растворов одного состава окажутся одинаковыми. В сплаве, показанном на рис. 81, это наблюдается при $T = T_e$. При ускоренном охлаждении до температур ниже T_e раствор β может превратиться в α -фазу без изменения состава, хотя это приведет к меньшему снижению термодинамического потенциала сплава, чем превращение в двухфазную смесь $\alpha + \beta$. Для завершения бездиффузионного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения может и не потребоваться охлаждения сплава ниже температуры T_d . Выше температуры T_d раствор α указанного состава является метастабильным и длительное пребывание его в этих условиях приведет к переходу в двухфазную смесь $\alpha + \beta$. Таким образом, ускоренное охлаждение β -раствора до температуры, лежащей в интервале $T_e - T_d$, может привести к образованию метастабильного твердого раствора α того же состава, что и исходный β -раствор. Если же бездиффузионное полиморфное превращение происходит при температурах ниже T_d , образующаяся α -фаза является стабильной. При комнатной температуре оно вызовет уменьшение термодинамического потенциала $\Delta Z = Z_T - Z_d$ (см. рис. 81, д).

Бездиффузионные полиморфные превращения твердых растворов часто происходят вследствие упорядоченного сдвигового коллективного перехода атомов из одной фазы в другую. Такое превращение называют также мартенситным, а образовавшийся раствор — мартенситом. Мартенситное превращение начинается при охлаждении сплава до определенной температуры (M_n), зависящей от состава исходного раствора β , и приводит к образованию игольчатых и пластиночных кристаллов.

Кроме нормальных и мартенситных полиморфных превращений, в сплавах могут встречаться и промежуточные превращения.

Бездиффузионное превращение может произойти в результате неупорядоченных переходов атомов (оно называется «массивным»). Возможно совмещение упорядоченной, кооперативной перестройки решетки с диффузионным перераспределением компонентов между исходным и образующимся твердыми растворами. Какой из указанных механизмов полиморфных превращений

реализуется, зависит от величины изменения термодинамического потенциала, от соотношения скоростей охлаждения, диффузии и перестройки решетки, от структуры твердых растворов.

В рассмотренной системе (см. рис. 81, а) компонент Б и

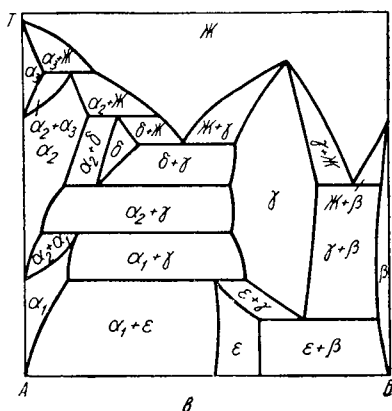
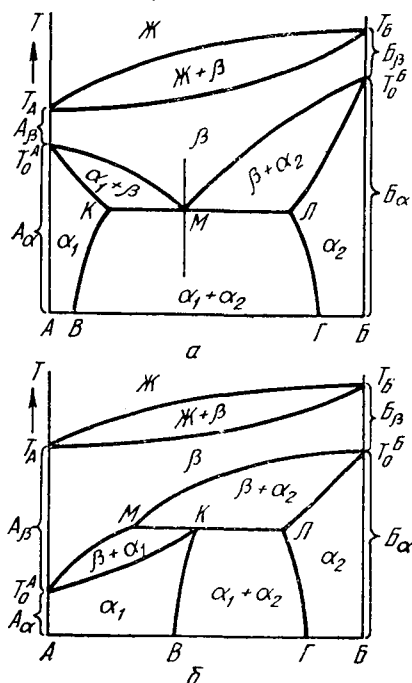


Рис. 82. Диаграммы состояния с эвтектондным (а) и перитектондным (б) равновесиями и с несколькими полиморфными модификациями (в)

β -модификация компонента А изоморфны. Если изоморфны компонент Б и α -модификация компонента А, то диаграмма состояния имеет другой вид (см.рис. 80, б). На рис. 80, в приведена диаграмма состояния двух полиморфных компонентов, неограниченно растворяющихся в жидком и твердом состояниях. В этой системе изоморфны и высокотемпературные и низкотемпературные модификации компонентов.

При ограниченной растворимости металлов в твердом состоянии диаграммы равновесия осложняются. На рис. 82, а, б показаны диаграммы состояния систем компонентов, высокотемпературные модификации которых изоморфны и растворяются друг в друге полностью, образуя раствор β , а низкотемпературные — растворяются ограниченно, образуя растворы α_1 и α_2 . На диаграммах

ниже линии солидуса имеется три области однофазных (α_1 , α_2 и β) и три двухфазных ($\alpha_1 + \alpha_2$; $\alpha_1 + \beta$; $\beta + \alpha_2$) состояний. В обеих системах возможны и трехфазные равновесия. Первое из них $\alpha_1 + \alpha_2 + \beta$, сходное с эвтектическим, называется эвтектоидным (рис. 82, а, линия KML), второе — перитектоидное равновесие $\beta + \alpha_1 + \alpha_2$ (рис. 82, б, линия MKL).

Полиморфные превращения в сплавах, лежащих за пределами эвтектоидной (KML) и перитектоидной (MKL) линий, не отличаются от рассмотренного ранее (см. рис. 81, а). Превращения начинаются с появления зародышей новой модификации и завершаются полным переходом высокотемпературной модификации β в одну из низкотемпературных α_1 или α_2 . Так же начинается полиморфное превращение и в сплавах в пределах концентраций $C_K C_L$ (рис. 82, а) и $C_M C_L$ (рис. 82, б), однако в дальнейшем оно осложняется эвтектоидным ($\beta \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$) или перитектоидным ($\beta + \alpha_2 \rightarrow \alpha_1$) превращениями. Все фазы, участвующие в эвтектоидном или перитектоидном превращениях, являются твердыми. Во время перитектоидного превращения, происходящего при охлаждении сплава, из двух твердых фаз образуется третья твердая фаза. Две твердые фазы могут переходить в одну и в эвтектоидных сплавах, но только при нагреве ($\alpha_1 + \alpha_2 \rightarrow \beta$). Если в перитектоидных сплавах одна твердая фаза переходит в две другие при нагреве, то в эвтектоидных сплавах это происходит при охлаждении.

Эвтектоидное превращение наиболее детально изучено в железоуглеродистых сплавах. Оно рассматривается в ч. III, гл. XII.

Перестройка решетки с изменением давления или температуры возможна и в промежуточных фазах. По две модификации имеют, например, AgJ , ZnS , $CsCl$, по три TiO_2 , SiO_2 . Эти превращения мало отличаются от превращений твердых растворов: перестройка возможна неупорядоченным и упорядоченным путем, с перераспределением компонентов между фазами и без него. При изменении упаковки атомов в промежуточных фазах возможны также эвтектоидные и перитектоидные превращения.

Полиморфные превращения в чистых металлах и сплавах сильно усложняют диаграммы состояния. Особенно это относится к системам с тремя и большим числом компонентов, которые все могут быть полиморфными. Усложняются и двойные диаграммы. В качестве примера приведем диаграмму состояния сплавов, один из компонентов которых (A) имеет три модификации, а другой (B) не является полиморфным (рис. 82, в).

Ниже линии солидуса имеются семь областей однофазных состояний: в трех — устойчивы твердые растворы компонента B в различных модификациях компонента A — α_1 , α_2 и α_3 ; в одной — твердый раствор A в B (β) и в трех — промежуточные фазы δ , γ и ϵ . В системе возможны восемь трехфазных равновесий: два перитектических ($\alpha_3 + \alpha_2 + \delta$ и $\alpha_2 + \delta + \epsilon$), два эвтекти-

ческих ($\delta + \text{Ж} + \gamma$ и $\gamma + \text{Ж} + \beta$), два перитектоидных ($\alpha_2 + \alpha_1 + \gamma$ и $\alpha_1 + \varepsilon + \gamma$) и два эвтектоидных ($\alpha_2 + \delta + \gamma$ и $\varepsilon + \gamma + \beta$).

Наличие полиморфных превращений в металлах и сплавах расширяет пути воздействия на фазовый состав, структуру и свойства металлических изделий. Изменяя условия нагрева и охлаждения, развязывая одни процессы и задерживая другие, можно получить металлы и сплавы с различными структурой и свойствами. Многие методы термической обработки основаны на перекристаллизации и получили широкое применение в технике.

ЛИТЕРАТУРА

- Б у н и н К. Н., М а л и н о ч к а Я. Н. Введение в металлографию. Металлургиздат, 1954.
К у р д ю м о в Г. В. Явления закалки и отпуска стали. Металлургиздат, 1960.
Л и в ш и ц Б. Г. Металлография. Металлургиздат, 1963.
«Успехи физики металлов». Сб., т. IV. Металлургиздат, 1961.
Ш т е й н б е р г С. С. Металловедение. Металлургиздат, 1961.

Глава 9

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Металлы в твердом состоянии могут ограниченно растворять другие металлы и неметаллы. С изменением давления и температуры растворимость изменяется, что приводит к выделению или растворению избыточных фаз. Если сплав находится в неустойчивом состоянии, эти процессы могут происходить и без изменения внешних условий. Структурные изменения, обусловленные ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, широко используют в технике при термической обработке.

1. ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗБЫТОЧНОЙ ФАЗЫ ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Рассмотрим систему, компоненты которой ограниченно растворяются один в другом в твердом состоянии. В этом случае поле диаграммы ниже линии солидуса разделено на области существования сплавов в однофазном и двухфазном состояниях (рис. 83, *в*). Линии *ГВ* и *ЕД* называют линиями ограниченной растворимости или линиями насыщения. Линия *ГВ* характеризует растворимость компонента *Б* в компоненте *А*. Твердый раствор *Б* в *А* обозначен как α -фаза. Другая фаза может быть компонентом *Б*, твердым раствором *А* в *Б*, промежуточной фазой постоянного или переменного состава. В приведенной системе β -фаза является твердым раствором и линия *ЕД* характеризует растворимость компонента *А* в этой фазе.

На рис. 83, *а*, *б* показано влияние состава на термодинамические потенциалы α - и β -фаз при разных температурах. При температуре T_a , например, сплав *I* находится в однофазном состоянии α -раствора, что обеспечивает минимум термодинамического потенциала (рис. 83, *а*). При охлаждении до температуры T_6 фазовое состояние не меняется, но α -раствор становится насыщенным компонентом *Б*. Касательная кривой изменения термодинамического потенциала α -фазы при данном составе сплава касается и кривой β -фазы.

При переохлаждениях до температур ниже T_6 раствор пересыщается компонентом *Б*. Степень пересыщения можно определить как разность концентраций компонента *Б* в исходном и на-

сыщенном растворе. При температуре T_s , например, степень пересыщения $\Delta C = C_s - C_e$. Поскольку термодинамический потенциал пересыщенного раствора (Z_{e1} , рис. 83, б) выше, чем двухфазной смеси $\alpha + \beta$ ($Z_{e'}$), однофазное состояние сплава становится метастабильным. Избыток термодинамического потенциала

$$\Delta Z = Z_{e1} - Z_{e'} =$$

$$= \Delta\mu_A (1 - C) + \Delta\mu_B C, \quad (92)$$

а где $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов компонентов А ($\Delta\mu_A$) и В ($\Delta\mu_B$) в пересыщенном и насыщенном растворах;

C — концентрация компонента В в исходном растворе.

Разность химических потенциалов:

$$\Delta\mu \approx kT \ln \frac{C_s}{C_e}. \quad (93)$$

C_s — концентрация компонента в пересыщенном и C_e в насыщенном растворах.

Разность потенциалов (ΔZ) определяет термодинамический стимул процесса выделения избыточной фазы β из пересыщенного раствора α . Зародыши новой фазы, как и при полиморфном превращении, возникают обычно гетерогенным путем на имеющихся в исходном растворе дефектах (на границах зерен и субзерен, дислокациях, включениях примесей, порах и трещинках). Необходимое для этого переохлаждение (пересыщение) зависит и от различия удельных объемов образующейся и исходной фаз, поскольку с ним связана величина энергии деформации.

Рис. 83. Термодинамические потенциалы фаз (а, б) и участок диаграммы состояния с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (в)

Величину зародыша критического размера и его состав можно определить, если воспользоваться приведенными при рассмотрении полиморфных превращений зависимостями. Если зародыши β -фазы в рассматриваемом сплаве, (рис. 83, в) возникают при температуре T_s , состав их должен находиться правее C_s . Необходимая для их образования флуктуация состава создается легче

в обогащенных компонентом B участках. В неоднородном растворе β -фаза возникает прежде в участках, где благодаря ликвации содержится больше компонента B . По мере роста кристаллов β -фазы влияние поверхностного натяжения ослабляется и состав кристаллов приближается к стабильному C_d .

С появлением кристаллов β -фазы окружающий их α -раствор обедняется компонентом B . Вблизи β -фазы твердый раствор α имеет состав C_2 , а вдали — состав остается прежним. Эта неоднородность раствора ослабляется по мере диффузии в α -фазе и выделения β -фазы. Если выдержка при температуре T_e длительна, выделение β -фазы прекратится и установится стабильное равно-

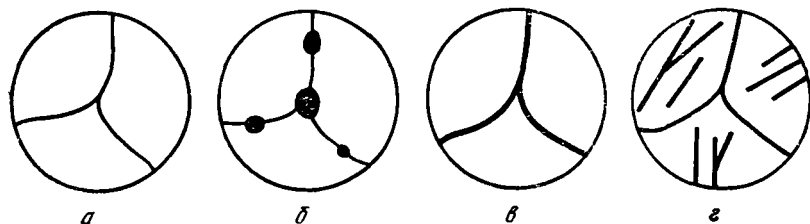


Рис. 84. Различные виды выделения избыточной фазы из пересыщенного твердого раствора

весие между α -кристаллами состава C_2 и β -кристаллами состава C_d . Количественное соотношение фаз при этом $\frac{\beta}{\alpha} = \frac{2\beta}{\partial d}$.

Для дальнейшего выделения фазы β необходимо охладить сплав. При переохлаждении его, например, до температуры T_e , α -фаза состава C_2 пересыщается компонентом B (степень пересыщения C_2C_d) и фаза β продолжает выделяться благодаря росту имевшихся кристаллов β и образованию новых, что возможно при большом пересыщении раствора. При малых пересыщениях зародышей мало, кристаллы β -фазы получаются крупными и равноосными (рис. 84, б). При ускорении охлаждения выделение β -фазы начинается при больших пересыщениях (переохлаждениях) и зародышей возникает больше. Если они появляются на границах зерен α -фазы, ускоренное охлаждение приводит к образованию пограничной оболочки β -фазы (рис. 84, в).

Избыточная фаза может быть и жидкой и газообразной. Появление жидкости на границах кристаллов исходного раствора приводит к катастрофическому падению прочности металлических изделий. Прочность уменьшается и в том случае, если избыточная фаза газообразна. Особенно опасен водород, скорость диффузии которого в металлах велика и при комнатной температуре. Водород растворяется в металлах в виде протонов и атомов. С понижением температуры растворимость его падает. Если охлаждение медленное, водород успевает продиффундировать

к поверхности изделий и удалиться в атмосферу. При ускоренном охлаждении раствор сильно пересыщается водородом. Выделяясь затем в дефектных участках кристаллов, атомарный водород превращается в молекулярный газ (молизуется), что ведет к увеличению объема. В местах выделения водорода сильно возрастает давление, и в кристаллах образуются разрывы (флокены). Водородной хрупкости подвержены многие металлы. Чтобы предупредить ее, изделия длительно выдерживают в подогретом состоянии и медленно охлаждают, что способствует удалению водорода.

Скорость роста избыточной фазы зависит от диффузионной подвижности атомов *В* в исходном растворе. При медленном охлаждении атомы компонента *В* успевают продиффундировать к границам зерен твердого раствора, где обычно и образуются β -кристаллы. Если охлаждение ускоренное, удаленные от межзеренной поверхности участки α -твердого раствора настолько сильно пересыщаются, что становится возможным образование зародышей β -фазы и в объеме кристаллов исходного раствора на имеющихся здесь дефектах.

Кристаллы некоторых промежуточных фаз могут расти и упорядоченно, в результате перемещения дислокаций. Скорость роста контролируется диффузией и в этом случае, поскольку β -фаза растет по мере притока атомов компонента *В* к межфазной поверхности. В результате растут пластинчатые и игольчатые β -кристаллы, когерентные с материнским раствором (рис. 84, г).

При очень быстром охлаждении (закалке) выделение β -фазы предотвращается. Образующийся при закалке пересыщенный раствор, является, однако, нестабильным и становится возможным дисперсионное упрочнение.

2. ДИСПЕРСИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ (СТАРЕНИЕ)

Выделение избыточной фазы из пересыщенного раствора при пониженных температурах приводит к повышению прочности и твердости сплава. Это и называют дисперсионным упрочнением (твердением) или старением. Во время старения обычно возникает множество выделений, равномерно распределенных по всему объему сплава. Особенно много их во время выдержки при комнатной температуре. В этом случае распад пересыщенного раствора происходит медленно и его называют естественным старением. С подогревом сплава выделение интенсифицируется и называется искусственным старением.

На начальных стадиях естественного старения в пересыщенном растворе (рис. 85, а) возникают обогащенные растворенным компонентом участки, называемые зонами Гинье—Престона¹

¹ А. Гинье и Г. Престон в 1938 г. независимо друг от друга опубликовали исследования, посвященные образованию агрегатов атомов растворенного вещества в пересыщенном твердом растворе.

(рис. 85, б). Они имеют вид дисков диаметром в десятки и толщиной в несколько межатомных расстояний. Благодаря диффузии они могут укрупняться и объединяться или рассеиваться. На

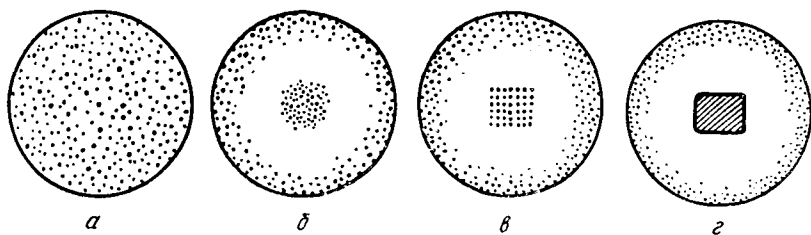


Рис. 85. Схема распада пересыщенного твердого раствора при старении

первый взгляд, образование зон Гинье—Престона энергетически неоправдано и должно приводить к повышению термодинамического потенциала сплава.

Согласно рис. 86, а, термодинамический потенциал однородного пересыщенного раствора (Z_a) ниже, чем неоднородного (Z_6), состоящего из обогащенных компонентом Б зон состава C_6 и раствора состава C_2 . Это повышение термодинамического потенциала ($\Delta Z = Z_6 - Z_a$) может быть скомпенсировано другими процессами, снижающими термодинамический потенциал больше чем на ΔZ . К такому снижению может приводить устранение дефектности исходного раствора, например уменьшение концентрации избыточных вакансий. Закаленный от температуры T_a (см. рис. 83, в) твердый раствор пересыщен не только компонентом Б, но и вакансиями. Концентрация вакансий, равновесная при T_a , при комнатной температуре оказывается неравновесной. Избыточные вакансии поглощаются границами зерен и дислокациями или создают новые призматические дислокации и поры. Число вакансий, избыточных при температуре T_a (см. рис. 83, в)

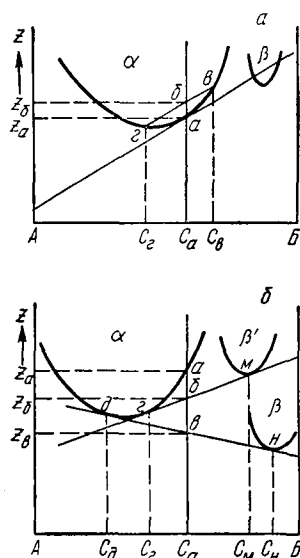


Рис. 86. Влияние состава на термодинамический потенциал фаз

$$\Delta N_B = N_B^{T_a} - N_B^{T_L} = N \left(e^{-\frac{q_B}{kT_a}} - e^{-\frac{q_B}{kT_L}} \right), \quad (94)$$

где N — число атомов в растворе.

Избыточные вакансии взаимодействуют с атомами растворенного компонента. Энергия связи их приблизительно равна 1 эв .

Поэтому в пересыщенном закаленном растворе устойчивы комплексы вакансия — растворенный атом или двойная вакансия — растворенный атом. Перемещение избыточных вакансий к стокам

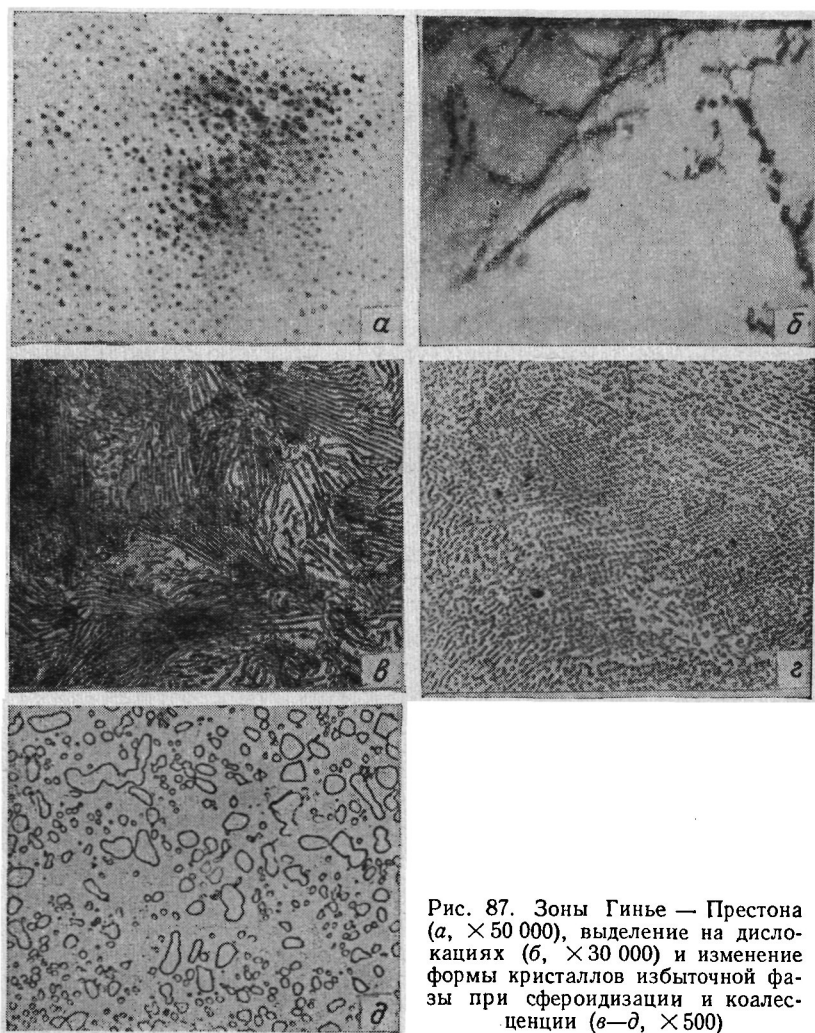


Рис. 87. Зоны Гинье — Престона (а, $\times 50\,000$), выделение на дислокациях (б, $\times 30\,000$) и изменение формы кристаллов избыточной фазы при сфероидизации и коалесценции (в—д, $\times 500$)

сопровождается и диффузией компонента *В* в том же направлении. В месте стока вакансий растворенные атомы сегрегируют и образуются зоны Гинье—Престона. Используя это представление, объясняют и высокую скорость образования зон. Они не имеют определенной структуры и представляют собой искаженные уча-

стки твердого раствора, обогащенные растворенным компонентом. На некоторой стадии размещение атомов в зонах становится упорядоченным. Зона не имеет четких границ, но при исследовании сплавов в электронном микроскопе ее можно выявить (рис. 87, а).

Следующей стадией распада пересыщенного раствора является образование зародышей новой фазы и их рост (см. рис. 85, в). Образуются они на дислокациях (рис. 87, б), дефектах упаковки. Вначале зародыши когерентно связаны с исходным раствором и могут отличаться упаковкой и составом от стабильной фазы β .

Строение новой метастабильной фазы β' и материнского раствора может быть сходным. Различаются они в основном по составу. Термодинамический потенциал β' -фазы выше, чем стабильной β -фазы (см. рис. 86, б). Сосуществующий в равновесии с β' -фазой материнский раствор содержит больше компонента B , чем это следует из диаграммы стабильного равновесия. Для указанной на рис. 86, б зависимости термодинамических потенциалов фаз в равновесии с метастабильной фазой β' находится раствор α состава C_2 . Образование β' -фазы ведет к снижению термодинамического потенциала сплава ($\Delta Z = Z_\alpha - Z_\beta$) и является энергетически оправданным.

Термодинамический потенциал снизится, если метастабильная фаза β' превратится в стабильную β . Этот переход часто сопровождается разрушением когерентной связи решеток и образованием нормальной межфазной границы (см. рис. 85, г). Термодинамическим стимулом этого превращения является разность потенциалов $\Delta Z = Z_\beta - Z_\alpha$ (см. рис. 86, б). В результате превращения $\beta' \rightarrow \beta$ растворимость компонента в растворе α понизится до значения C_β . Если кристаллы стабильной избыточной фазы β крупные, температурная зависимость растворимости компонента B в A описывается линией $ГВ$ диаграммы состояния (см. рис. 83, в).

Число кристаллов избыточной фазы, образующихся при старении, связано с исходной структурой сплава. С увеличением плотности дефектов, способствующих зарождению, число кристаллов β -фазы растет. Очень эффективны в этом отношении предварительная деформация и степень пересыщения. Структура технических сплавов, подвергнутых дисперсионному упрочнению, состоит обычно из множества мелких кристаллов избыточной фазы, распределенных в твердом растворе.

При искусственном старении наблюдаются те же изменения, что и при естественном. Небольшое повышение температуры лишь ускоряет выделение избыточной фазы. При высоких температурах старение может происходить минуя стадию образования метастабильной фазы β' : из пересыщенного раствора сразу же выделяется стабильная β -фаза. Изменение температуры старения называется и на числе кристаллов избыточной фазы. Это влияние

иллюстрируется схемой на рис. 88, а. Скорость зарождения U_z кристаллов β и скорость их роста U_p увеличиваются с понижением температуры сплава в связи с ростом пересыщения и возрастанием термодинамического стимула (ΔZ) распада. Однако, начиная с некоторого переохлаждения, понижение температуры ведет уже к такому замедлению диффузии, что скорость зарождения и особенно скорость роста уменьшаются. И хотя процесс старения затягивается во времени, число кристаллов растет с понижением температуры (пунктирная линия на рис. 88, а).

Структурные изменения при старении сильно отражаются на свойствах сплава. Появление большего числа кристаллов избы-

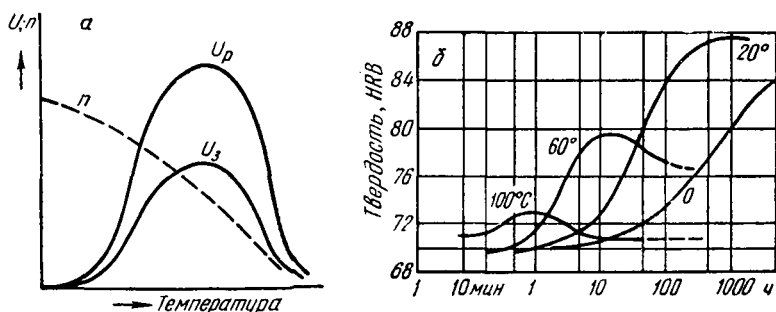


Рис. 88. Влияние температуры старения на скорость образования зародышей, скорость роста, число кристаллов избыточной фазы (а) и твердость закаленного железоуглеродистого сплава (б)

точной фазы, препятствующих перемещению дислокаций в твердом растворе, повышает твердость и прочность. Особенно велико упрочнение раствора при образовании когерентных выделений, при наличии которых дислокации не огибают кристаллы избыточной фазы, а перемещаются и в них. Эффект когерентных выделений возрастает, если направления и плоскости легчайшего скольжения в обеих фазах (α и β) не совпадают.

Для еще большего упрочнения сплавов старение можно сочетать с трансформационным наклепом, происходящим во время полиморфного превращения при закалке.

При длительном искусственном и естественном старении прочность сплава со временем падает. Объясняется это не только разрушением когерентности, но и уменьшением числа кристаллов β -фазы. На рис. 88, б показано изменение твердости в процессе старения при разных температурах закаленного от 729° С сплава железа с 0,06% С.

Изменение структуры и свойств в процессе старения широко используют в практике термической обработки сплавов на основе алюминия, титана, железа и других металлов.

3. РАСТВОРЕНИЕ ИЗБЫТОЧНЫХ ФАЗ

В системах с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии фазовые превращения происходят и при нагреве. Рассмотрим их на примере сплава I (рис. 89, a). При комнатной температуре T_a в условиях стабильного равновесия он состоит из раствора α состава C_B и избыточной фазы β состава C_D . При нагревании это равновесие нарушается, так как увеличивается растворимость компонента B в A . При температуре T_δ , например, равновесный состав раствора α соответствует C_δ . Имеющийся же

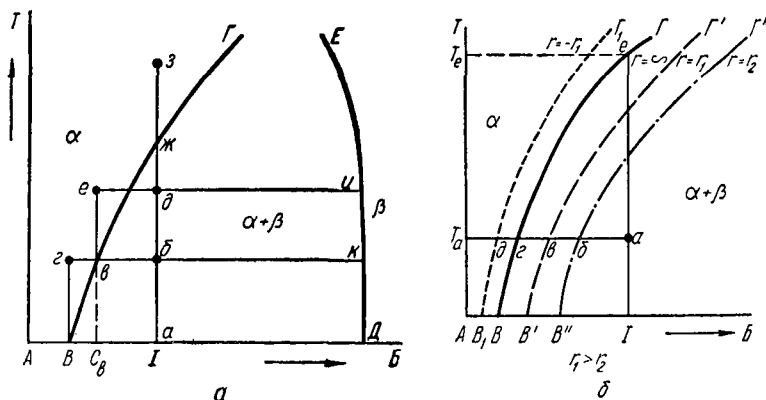


Рис. 89. Участок диаграммы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (a) и изменение положения линии насыщения в зависимости от величины кристаллов избыточной фазы β (b)

раствор α содержит меньше компонента B . Это приведет к растворению части β -фазы, богатой компонентом B , и насыщению α -раствора. Сначала компонентом B α -фаза насыщается вблизи кристаллов β ; вдали от них она сохраняет исходный состав. Благодаря этому происходит диффузия B от растворяющихся кристаллов β в глубь раствора α . Содержание B в α -растворе увеличивается до тех пор, пока раствор повсеместно не приобретает состав C_δ . После этого растворение β -фазы прекращается. Оно возобновляется при повышении температуры сплава, когда α -раствор вновь окажется ненасыщенным. При нагреве до температуры выше $T_{ж}$ создается однофазное состояние α -раствора того же состава, что и сплав.

В условиях ускоренного нагрева до температуры $T_{ж}$ сплав может сохранить двухфазное состояние, так как α -раствор насыщается компонентом B только вблизи кристаллов β . Удаленный же от β -фазы α -раствор не успевает насыщаться. В этих условиях растворение избыточной фазы до конца происходит при температурах выше $T_{ж}$, например при T_3 .

Если в исходном сплаве имеется β' -фаза, она растворяется быстрее. Поскольку растворимость метастабильной фазы в твердом растворе больше, чем стабильной, переход сплава в однофазное состояние завершается при температуре ниже $T_{ж}$.

В изотермических условиях насыщение раствора зависит и от размеров кристаллов избыточной фазы. Линия $ГВ$ на рис. 83, *в* характеризует предельную растворимость компонента $Б$ в $А$ при плоской поверхности раздела между α - и β -фазами. Если же кристаллы β диспергированы, линия ограниченной растворимости смещается вправо, и тем больше, чем они мельче (рис. 89, *б*),

Зависимость состава твердого раствора от размера кристаллов избыточной фазы можно характеризовать следующим образом. Химический потенциал растворенного компонента в избыточной фазе β под влиянием давления P повышен на величину

$$\Delta\mu_B = PV_B, \quad (95)$$

где V_B — атомный объем компонента $Б$.

Поскольку α - и β -фазы находятся в равновесии, прирост химического потенциала в них должен быть одинаковым. Повышение химического потенциала и активность компонента в твердом растворе связаны уравнением

$$\Delta\mu_B = kT \ln \frac{a_P}{a_0}, \quad (96)$$

где a_P и a_0 — активности компонента соответственно при давлении P и без давления.

Приравнявая правые части уравнений (95) и (96), получим

$$\ln \frac{a_P}{a_0} = \frac{PV_B}{kT}. \quad (97)$$

Переходя от активностей к концентрациям ($a \approx C$) и имея в виду, что давление P обусловлено действием сил поверхностного натяжения ($P = \frac{2\gamma}{r}$), выражение (97) после потенцирования можно записать

$$C_r = C_\infty \cdot e^{\frac{2\gamma V_B}{rkT}}. \quad (98)$$

Это — общеизвестное уравнение Томсона.

Здесь C_∞ и C_r — концентрация компонента $Б$ в твердом растворе, находящемся в равновесии с β -кристаллами с плоской и кривой поверхностью радиусом r . Из уравнения (98) следует, что с уменьшением радиуса кривизны r содержание компонента $Б$ в растворе повышается. Если же кривизна отрицательная (в случае, например, вогнутой поверхности оболочки β вокруг кристаллов α), линия ограниченной растворимости $ГВ$ смещается влево, в сторону меньших концентраций компонента $Б$ (кривая $Г_1Б_1$ на рис. 89, *б*).

Зависимость состава раствора от размера включений избыточной фазы проявляется при нагревании состаренного сплава. Чем дисперснее кристаллы избыточной фазы, тем раньше они растворяются. В последнюю очередь растворяются крупные кристаллы β -фазы. Если сплав содержит лишь мелкие включения избыточной фазы, переход его в однофазное состояние при быстром нагреве возможен при температурах ниже T_e (рис. 89, б). Такое состояние является метастабильным.

Растворение кристаллов избыточной фазы связано с переходом атомов B через межфазную границу и с последующей диффузией их в растворе. Во многих случаях удаление компонента B от межфазной поверхности скомпенсировано притоком атомов компонента A , так что растворившаяся часть фазы имеет состав и плотность упаковки атомов твердого раствора α . Однако потоки атомов компонентов A и B могут быть нескомпенсированы. Удаление атомов B при растворении избыточной фазы может происходить быстрее, чем доставка атомов A в растворившуюся (превращенную) область. Подобная ситуация складывается, например, когда атомы B диффундируют по междоузлиям, а атомы A при помощи вакансий. В этом случае вблизи β -кристаллов могут формироваться поры. Они наблюдались в железоуглеродистых и других сплавах.

4. КОАЛЕСЦЕНЦИЯ

Сплав, содержащий многочисленные мелкие кристаллы избыточной фазы β , характеризуется большой межзеренной энергией, повышенным термодинамическим потенциалом и нестабильностью. Термодинамический потенциал понижается в результате уменьшения числа кристаллов β . Укрупнение одних кристаллов избыточной фазы вследствие растворения других, что ведет к уменьшению их числа, называют коалесценцией. Структура до и после коалесценции показана на рис. 87, г и д.

Если кристаллы избыточной фазы малы и одинаковы по размеру, они долго сохраняют дисперсность («коллоидное» равновесие). Однако в большинстве случаев кристаллы избыточной фазы различаются по величине. Подобная структура сплава нестабильна, поскольку раствор α химически неоднороден. Вблизи мелких кристаллов избыточной фазы он имеет повышенную концентрацию компонента B . Например, при температуре T_a (рис. 89, б) у мелких кристаллов фазы радиусом r_2 раствор α имеет состав C_6 ; там, где α -раствор соприкасается с более крупными кристаллами β , с кривизной поверхности радиусом r_1 — состав C_a . Благодаря перепаду концентраций C_6C_a компонент B диффундирует в α -растворе от мелких кристаллов β к крупным, а компонент A — от крупных к мелким. Результатом диффузии является пересыщение α -раствора компонентом B у крупных кристаллов β , что приведет к их росту. По мере удаления компо-

нента B от мелких β -кристаллов близлежащий твердый раствор становится ненасыщенным и они растворяются. Это происходит до тех пор, пока существует различие в размерах кристаллов β -фазы. С исчезновением мелких и ростом крупных кристаллов различие их величины уменьшается и коалесценция замедляется.

Укрупнение кристаллов избыточной фазы иногда происходит при старении. В результате уменьшения числа включений избыточной фазы твердость и прочность состаренного сплава понижаются (см. рис. 88, б). Такое явление называют перестарением. Коалесценцию используют в технике для разупрочнения сплавов при подготовке их к пластической деформации.

При коалесценции β -фаза может расти вдоль границ зерен α -раствора. Растворение пограничных включений иногда энергетически невыгодно из-за увеличения поверхности границ α -раствора на величину, равную площади сечения растворившихся кристаллов β . Кристаллы β на границах зерен находятся в благоприятных условиях для роста не только потому, что это уменьшает пограничную энергию, но и вследствие ускоренной диффузии вдоль границ. В результате коалесценции может образоваться и непрерывная оболочка избыточной фазы, разделяющая кристаллы твердого раствора. Если β -фаза является непрочной или хрупкой, подобное изменение структуры нежелательно из-за ухудшения свойств изделий.

5. СФЕРОИДИЗАЦИЯ

Структура сплава нестабильна и в том случае, когда избыточная фаза имеет вид пластин, игл и дендритов. Межфазная поверхность уменьшается при переходе неравноосной формы кристаллов избыточной фазы в изомерную, например сферическую. Такой переход называют сфероидизацией. Минимум поверхностной энергии достигается обычно при образовании не сферических, а ограниченных кристаллов (полиэдров). Структура сплава до и после сфероидизации показана на рис. 87, в, г.

Как и коалесценция, сфероидизация происходит в результате диффузии компонентов в растворе, и с повышением температуры она ускоряется. Пластины и иглы при этом постепенно превращаются в изомерные кристаллы. Из одной пластины может образоваться либо один равноосный кристалл, либо несколько. В последнем случае пластины и иглы в процессе сфероидизации делятся на части. Сфероидизация кристаллов избыточной фазы может происходить и при ее выделении из пересыщенного раствора.

Изменение формы кристалла при сфероидизации обусловлено неодинаковой кривизной его поверхности и связанным с этим различием растворимости. Например, при температуре T_a (рис. 89, б) края пластин, имеющие малый радиус кривизны r_2 , насыщают раствор α при концентрации C_6 . Вблизи же плоской

межфазной поверхности состав α -раствора C_2 . Вследствие химической неоднородности α -раствора компонент B диффундирует от краев пластины к плоской поверхности. У края пластины α -раствор становится ненасыщенным и она растворяется. У плоской же поверхности α -раствор пересыщается компонентом B и здесь выделяется β -фаза. По мере сфероидизации различие в кривизне поверхности кристалла β -фазы уменьшается и он становится равноосным.

Диффузионный перенос вещества из одних участков кристалла в другие происходит не только в объеме кристаллов α -раствора. Большую роль играет перенос и вдоль межфазных границ, где скорость диффузии больше. Если включения избыточной фазы размещены близко одно к другому, сфероидизация происходит и в результате диффузионного переноса вещества от соседних кристаллов.

Неравноосную форму могут иметь и кристаллы α -раствора, разделенные β -фазой. Сфероидизация и в этом случае происходит диффузионным переносом вещества в растворе. В случае отрицательной кривизны кристаллов избыточной фазы линия ограниченной растворимости лежит левее $ГВ$ (см. рис. 89, б). Здесь α -фаза содержит меньше компонента B , чем у плоской поверхности раздела. В результате диффузии содержание компонента B у острия кристаллов α -фазы возрастает. Создающееся здесь пересыщение устраняется выделением β -фазы и кристаллы α -раствора по мере диффузии приобретают равноосную форму.

Деление пластин и игл избыточной фазы сопровождается увеличением межфазной поверхности. Большую роль при делении играют дефекты атомно-кристаллического строения. И в α -растворе, и в избыточной фазе могут быть границы зерен и субзерен, скопления дислокаций.

Рассмотрим влияние границ зерен в α -растворе. В месте встречи границы зерна с пластиной β -фазы плоская поверхность раздела неустойчива. Силы поверхностного натяжения, показанные на рис. 90, а в виде векторов $\gamma_{\alpha-\beta}$ и $\gamma_{\alpha-\alpha}$, не скомпенсированы, так как векторная сумма их равна $\gamma_{\alpha-\alpha}$. Равновесие достигается, если на пластине β -фазы появится выступ. Угол θ при вершине выступа (рис. 90, б) можно определить из условия равенства векторной суммы сил поверхностного натяжения нулю:

$$\theta = 2 \arccos \frac{\gamma_{\alpha-\alpha}}{2\gamma_{\alpha-\beta}}. \quad (99)$$

С образованием выступа появляются участки межфазной поверхности с отрицательной кривизной (r) избыточной фазы. Соприкасающийся с ними раствор α содержит меньше компонента B , чем у плоской поверхности. Происходящая при этом диффузия компонента B приведет к растворению β -фазы у плоской поверхности и к выделению ее вдоль границы α -кристаллов. Растворяясь,

пластины β -фазы в отдельных участках утоняются и делятся на части (рис. 90, в). Полигонизация и рекристаллизация раствора, с которыми связано образование и перемещение границ, способствуют делению пластин и игл избыточной фазы.

Деление кристалла избыточной фазы может быть обусловлено и имеющимися в нем дефектами, например скоплением дислокаций. Благодаря повышенной растворимости искаженных участков β -фазы и выделению в неискаженных участках плоская межфазная поверхность становится неровной. Если скопления пересекают весь кристалл избыточной фазы, это растворение может привести к разделению его на части.

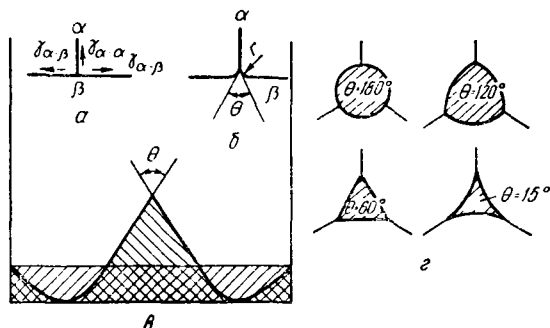


Рис. 90. Схема деления пластин (а—в) и равновесные формы кристаллов избыточной фазы в месте стыка трех зерен (г)

Переход от неравноосной формы кристаллов к изомерной происходит не всегда. Кристаллы β -фазы и α -раствора могут быть так взаимно ориентированы, что межфазное поверхностное натяжение в случае пластиночных кристаллов окажется ниже, чем в случае равноосных кристаллов. Равновесная форма кристаллов β , размещенных на границах зерен, нередко отличается от равноосной. На рис. 90, г приведены сечения равновесных β -кристаллов, расположенных на стыке трех зерен. В зависимости от соотношения поверхностных натяжений на границах кристаллов α -раствора ($\gamma_{\alpha-\alpha}$) и межфазных поверхностях ($\gamma_{\alpha-\beta}$), определяющего величину угла θ (см. уравнение 98), кристаллы β приобретают разную форму.

Процессы сфероидизации используют в практике термической обработки для разупрочнения и повышения пластичности сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

- Б у н и н К. П., М а л и н о ч к а Я. Н. Введение в металлографию. Металлургиздат, 1954.
 К о т т р е л л А. Х. Строение металлов и сплавов. Металлургиздат, 1961. «Старение сплавов». Сб. Металлургиздат, 1962.
 Ш т е й н б е р г С. С. Металловедение. Металлургиздат, 1961.

Глава 10

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИ ДИФфуЗИОННОМ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА СПЛАВОВ

Рассмотренные ранее фазовые превращения в сплавах вызывались изменением температуры или давления. Влияние этих параметров широко используют в технике. Однако возможен и другой путь изменения состояния сплава. На рис. 91 показано, что состоянием, определяемое фигуративной точкой Π , можно получить не только меняя температуру сплава определенного состава (стрелка a), но и меняя состав при постоянной температуре (стрелка b). И в том, и в другом случаях система переходит из одного фазового состояния в другое. Получение состояния Π вторым путем используют в металлургии и металлокерамике. Чаще, однако, состояние Π получают таким химико-термическим методом не во всем изделии, а лишь в поверхностном слое. Осуществляется это путем диффузии извне. Состав, строение и свойства поверхностного слоя при этом изменяются: повышаются твердость, износоустойчивость, сопротивление коррозии.

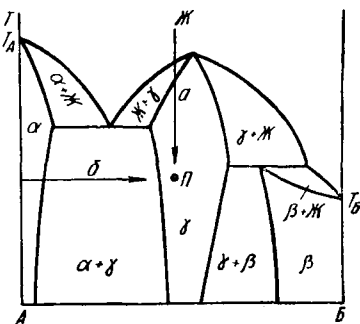


Рис. 91. Диаграмма состояния двойной системы

Ниже рассматриваются общие закономерности формирования диффузионной зоны, возникающей при химико-термической обработке.

1. ДИФфуЗИОННОЕ НАСЫЩЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрим диффузию металла B в металл A . Оба металла неполиморфны и неограниченно растворяются один в другом в жидком и твердом состояниях. Обработка производится при температуре T_1 (рис. 92).

Металл B , диффундирующий в металл A , может находиться в твердой, жидкой или газообразной фазе. Газообразные среды обычно более технологичны и чаще используются в практике. В этом случае атомы B , адсорбируясь на поверхности металла A , затем диффундируют в него. Образование атомарного компонента B

происходит сложным путем, если в окружающей среде он химически связан. Не касаясь особенностей превращений, в результате которых на поверхности металла A адсорбируются атомы B , рассмотрим процесс диффузии.

Атомы B переходят в металл A в том случае, если химический потенциал B в окружающей среде ($\mu_{\text{ср}}^B$) выше, чем в обрабатываемом материале (μ_0^B). Разница $\Delta\mu = \mu_{\text{ср}}^B - \mu_0^B$ служит термодинамическим стимулом химико-термической обработки. Хими-

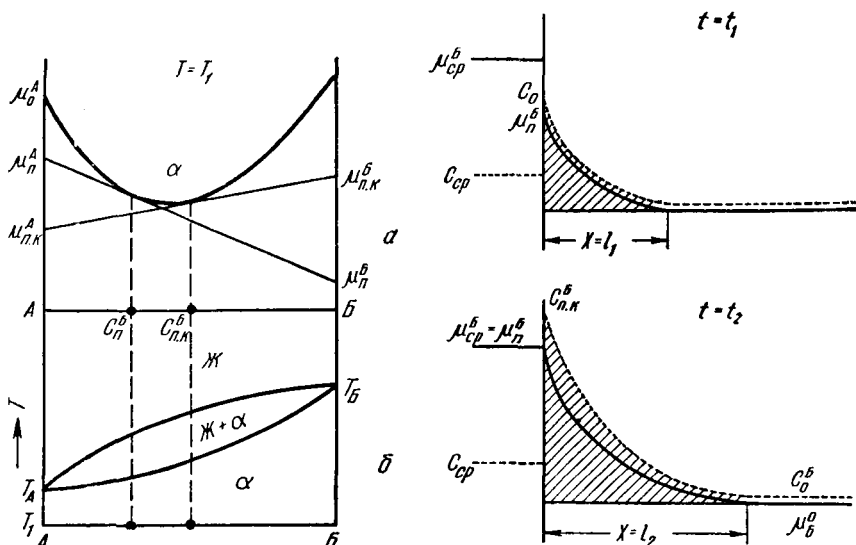


Рис. 92. Термодинамический потенциал твердого раствора (а), диаграмма состояния (б) и изменение химического потенциала и концентрации компонента B в диффузионной зоне (в)

ческие потенциалы компонента B и его концентрации в фазах в начале обработки (при $t = 0$) показаны на рис. 92, в, сверху.

Благодаря адсорбции концентрация B на поверхности металла A увеличивается и различие химических потенциалов компонента B в окружающей среде и поверхностном слое изделия несколько сглаживается.

Во время выдержки атомы B , адсорбировавшиеся на поверхности, диффундируют в глубь металла A . К моменту

времени t в приповерхностной зоне создается диффузионный слой толщиной $x = l_1$. Этот слой представляет раствор α переменного состава. Распределение химических потенциалов (μ^B) и концентраций (C) компонента B в этом слое приведено на рис. 92, в.

Скорость проникновения атомов B в глубь изделия зависит от градиента химического потенциала в приповерхностном слое ($\frac{\partial \mu_B}{\partial x}$) и коэффициента диффузии (D). На первых этапах химико-термической обработки градиент химического потенциала велик и толщина диффузионной зоны быстро увеличивается. В дальнейшем градиент химического потенциала уменьшается (в связи с ростом пути диффузии x) и диффузионная зона растет медленнее.

Результаты химико-термической обработки оценивают и концентрацией компонента B на поверхности изделия. Предельную, достигаемую на поверхности, концентрацию $C_{n, \kappa}$ можно определить из условия равенства химических потенциалов компонента B в окружающей среде ($\mu_{\text{ср}}^B$) и α -растворе ($\mu_{n, \kappa}^B$). Распределение концентраций и химического потенциала компонента B в диффузионной зоне к моменту t_2 , когда $\mu_{\text{ср}}^B = \mu_{n, \kappa}^B$, показано на рис. 92, в, внизу.

Поверхностная концентрация B зависит от соотношения скоростей притока атомов B к изделию (скорости адсорбции) и диффузионного удаления их в глубь его (скорости диффузии). На промежуточных стадиях ($t < t_2$), когда отвод атомов B в глубь изделия осуществляется быстрее адсорбции из газовой среды, концентрация B на поверхности остается ниже максимальной ($C_n < C_{n, \kappa}$). С достижением максимальной концентрации на поверхности дальнейшее поступление компонента B из среды в изделие оказывается возможным лишь по мере диффузии его вглубь.

Говоря о диффузии, необходимо учитывать перемещения атомов не только B , но и A . Они имеют направленный характер, поскольку в химически неоднородной диффузионной зоне существует градиент химических потенциалов B и A . Возможность диффузии обоих компонентов обсуждалась при рассмотрении гомогенизации неоднородного твердого раствора и непосредственно следует из рис. 92, а: химический потенциал компонента A увеличивается с удалением от поверхности изделия. Таким образом, в диффузионной зоне атомы A диффундируют к поверхности изделия, навстречу потоку атомов B . Существование этих потоков легко выявляется при взаимной диффузии твердых металлов. Представим, что металлы A и B приведены в контакт и длительно выдерживаются при температуре T_1 (см. рис. 92). При выдержке атомы A проникают в металл B , а атомы B — в металл A . Через время t возникает диффузионная зона переменного состава (на рис. 93, б она заштрихована). Распределение концентраций в ней характеризуется пунктирной линией рис. 93, а.

В общем случае количества вещества, продиффундировавшего из A в B и из B в A , не равны. Объясняется это разной подвижностью атомов A и B . В металлических растворах замещения, характеризующихся большой плотностью упаковки атомов, диффузия происходит в основном при помощи вакансий. Поскольку энергия активации обмена местами с вакансиями у разных атомов не одинакова, различается и частота переходов атомов A и B . В результате скорость диффузии одного компонента окажется выше, чем другого, и часть биметаллического образца, из которой

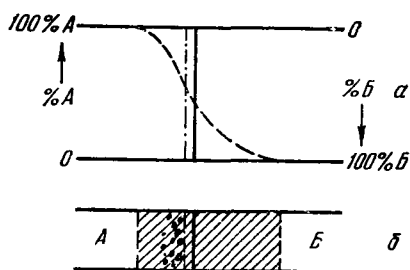


Рис. 93. Схема формирования диффузионной зоны при взаимной диффузии двух металлов

атомов уходит меньше, чем поступает, увеличится. Граница раздела, показанная на рис. 93 сплошной линией, передвинется в сторону металла, скорость диффузии которого выше. В рассматриваемой системе более подвижны атомы A , и граница раздела переместится в положение, показанное штрих-пунктирной линией. Величину перемещения характеризуют изменением расстояния между реперами, установленными перед химико-термической обработкой.

Если коэффициенты диффузии компонентов A (D_A) и B (D_B) сильно отличаются, пользуются приближенным значением общего коэффициента диффузии

$$D = D_B(1 - C) + D_A \cdot C, \quad (100)$$

где C — концентрация компонента B в растворе.

При небольших концентрациях растворенного компонента ($C \ll 1$) кинетику диффузионного насыщения определяет подвижность атомов B . Поскольку $(1 - C) \approx 1$, уравнение (100) приобретает вид

$$D \approx D_B.$$

Нескомпенсированность потоков A и B сказывается на структуре диффузионной зоны. Если перемещения атомов в решетке твердого раствора происходят через вакансии, то поток быстро диффундирующих атомов A должен уравниваться потоками атомов медленно диффундирующего компонента B и вакансий. В результате в той части диффузионной зоны, из которой атомы уходят в большем количестве (со стороны металла A), возникают избыточные (сверхравновесные) вакансии. Частично они собираются в поры, частично — создают плоские скопления, стенки которых смыкаются и образуют призматические петли дислокаций. Поры диффузионной зоны легкоподвижного металла показаны темными кружками на рис. 93, б.

Большое влияние на структуру металлического тела оказывают объемные изменения, обусловленные уменьшением (в металле *А*) или увеличением (в металле *Б*) числа атомов. При этих изменениях возникают напряжения и происходит пластическая деформация. Вблизи контактной поверхности происходит усадка со стороны металла *А* и рост со стороны *Б*. Поскольку температура диффузионной обработки высока, возможны перераспределение дислокаций (с образованием границ полигонов) и рекристаллизация, изменяющие структуру биметаллического образца.

Изменение температуры и внешнего давления сказывается на кинетике диффузионной обработки металлов. Это влияние может проявиться в связи с изменением химических потенциалов компонентов в изделии и окружающей среде. С повышением температуры коэффициент диффузии увеличивается:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (101)$$

и длительность химико-термической обработки сокращается.

Диффузионная обработка поликристаллических металлов происходит быстрее, чем монокристаллических, поскольку коэффициент межзеренной диффузии выше, чем объемной. Ускоряется диффузия и после предварительной деформации. Границы зерен и дислокации играют роль «ирригационных» каналов, снабжающих прилегающие участки кристаллов диффундирующим компонентом. Проникая в глубь металла по путям облегченной диффузии, атомы компонента *Б* диффундируют затем в тело кристаллов.

В рассмотренных случаях химико-термической обработки структурные изменения не были связаны с фазовыми превращениями. В других случаях, однако, в диффузионной зоне происходит и перекристаллизация.

2. ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ ДИФфуЗИОННОМ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА

Перекристаллизация при химико-термической обработке возможна в системах с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, при их полиморфизме и образовании промежуточных фаз.

Рассмотрим структурные изменения в системе с ограниченной растворимостью в твердом состоянии, обусловленные диффузией компонента *Б* в металле *А* (рис. 94, *в*). Пусть компонент *Б* поступает на поверхность металла *А* при температуре T_1 . Вначале в приповерхностных участках изделия создается слой ненасыщенного α -раствора, толщина которого возрастает со временем. Концентрация и химический потенциал компонента *Б* плавно уменьшаются от поверхности в глубь изделия. К некоторому

моменту химико-термической обработки t_1 на поверхности достигается концентрация насыщения C_a . Распределение концентраций в диффузионном слое в этот момент характеризуется кривой 1 на рис. 94, з.

Дальнейшее поступление атомов компонента B в изделие приводит к пересыщению раствора α . Это возможно потому, что

химический потенциал компонента B в окружающей среде выше, чем в пересыщенном α -растворе. При некотором пересыщении ($\Delta C = C_b - C_a$) на поверхности изделия начинается перекристаллизация

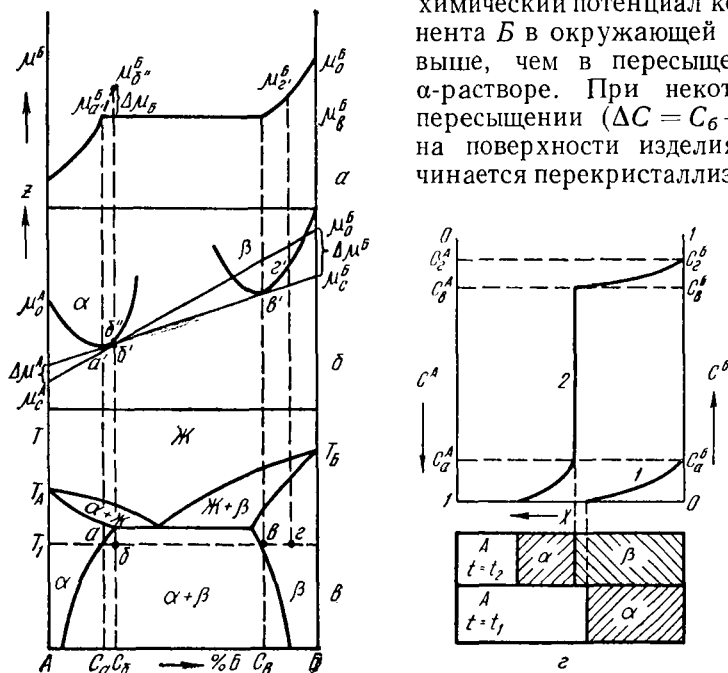


Рис. 94. Термодинамические потенциалы фаз (а, б), диаграмма состояния (в) и изменение состава диффузионной зоны (з)

$\alpha \rightarrow \beta$, поскольку термодинамический потенциал пересыщенного α -раствора выше термодинамического потенциала смеси $\alpha + \beta$ (рис. 94, б). При достижении на поверхности, например, состава C_b , термодинамический потенциал пересыщенного α -раствора $Z_{b''}$ больше, чем смеси твердых растворов α и β , на величину $\Delta Z = Z_{b''} - Z_{b'}$. Таким образом, на поверхности изделия появляется термодинамический стимул к выделению β -раствора.

Если β -фаза зарождается в α -фазе состава C_b , критическую величину зародышей можно определить с помощью уравнения (91) (значения $\Delta\mu^A$ и $\Delta\mu^B$ показаны на рис. 94, б). Флуктуации энергии, необходимые для образования зародышей критического размера, легче создаются на границах зерен. Здесь не только меньше работа образования зародышей, но и раньше возникает необходимое пересыщение компонентом B . Обычно первые кристаллы β -

твердого раствора и обнаруживаются в местах выхода границ зерен α -раствора на поверхность изделия.

Кристаллы β -раствора могут расти только в пересыщенном α -растворе. Поскольку пересыщение имеется лишь на поверхности, β -раствор выделяется в виде тонкого слоя. В дальнейшем он утолщается. При выделении β -фазы пересыщение α -раствора уменьшается, состав его приближается к C_a , а химический потенциал B в этих участках снижается до величины μ_a^B (рис. 94, а).

Кристаллы β -твердого раствора сначала имеют состав, близкий к C_a . В дальнейшем, однако, концентрация в них компонента B и его химический потенциал повышаются. На поверхности изделия он может достигнуть того же значения, что и в окружающей среде. Таким образом, в слое β -раствора существует градиент химических потенциалов и происходит диффузия B от поверхности изделия к поверхности раздела фаз. В результате химический потенциал компонента B в β -растворе, соприкасающемся с кристаллами α , окажется выше и атомы B переходят через межфазную поверхность β/α . Этот переход будет поддерживать соприкасающийся с β -кристаллами раствор в пересыщенном состоянии, что обеспечивает дальнейшее превращение $\alpha \rightarrow \beta$. По мере диффузии слой β -раствора утолщается и фронт перекристаллизации $\alpha \rightarrow \beta$ перемещается в глубь изделия.

К моменту времени t_2 концентрация компонента B на поверхности повысится до C_a . В этом случае диффузионная зона будет состоять из двух фаз — β и α . Распределение концентраций в ней описывается кривой 2 на рис. 94, г. Как в наружном слое β -раствора, так и в слое α -раствора концентрация компонента B плавно снижается по мере удаления от поверхности изделия. В месте же перехода от слоя β к слою α имеется скачок концентраций, величина которого приблизительно равна $C_a C_a$.

Растущие в диффузионной зоне кристаллы β -раствора приобретают столбчатую форму. Объясняется это тем, что необходимое для их роста пересыщение достигается лишь в месте соприкосновения α -раствора с β -кристаллами. Для зарождения новых кристаллов β требуются большие пересыщения, которые из-за роста имеющихся кристаллов β -раствора не создаются. Поэтому β кристаллы, зародившись на поверхности изделия, прорастают в глубь изделия по мере того, как близлежащий к ним α -раствор незначительно пересыщается компонентом B . Если при химико-термической обработке наблюдается выклинивание неблагоприятно ориентированных столбчатых кристаллов, диффузионный слой может стать текстурированным.

Выше отмечалось, что повышение концентрации компонента B на поверхности изделия прекратится, когда химические потенциалы B в окружающей среде и β -растворе сравняются. Однако атомы B будут продолжать поступать в изделие по мере того, как они диффундируют вглубь. В результате диффузионный слой

утолщается. В конце концов химико-термическая обработка может привести к полной перекристаллизации α -раствора в β -раствор с конечным составом C_2 .

Подобным образом происходят структурные изменения и в том случае, если компоненты A и B образуют испытывающий полиморфное превращение твердый раствор или промежуточную фазу. Если в поверхностном слое промежуточной фазы или твердого раствора содержание компонента B превысит концентрацию насыщения, становится возможным образование новых фаз, обогащенных компонентом B .

В результате диффузионная зона станет многослойной. Воспользовавшись диаграммой состояния, можно указать число слоев и предсказать их состав. При этом необходимо учитывать, что структурные изменения в диффузионной зоне могут происходить и при охлаждении. Таким образом, строение изделия после химико-термической обработки может оказаться сложным. Подобное усложнение происходит и в том случае, если химикотермическая обработка производится при изменяющейся температуре.

Промежуточные фазы образуются и при окислении металлов. В результате взаимодействия с кислородом в приповерхностных участках металла возникают слои твердого раствора и окислов (рис. 95, a). На этом же рисунке показано распределение концентраций (b) и химического потенциала

(b) кислорода в среде и диффузионной зоне. Многие металлы образуют с кислородом несколько окислов, и диффузионная зона приобретает многофазное строение.

Окисляемость металла определяется скоростью поступления кислорода в металл. Образование на поверхности металла слоя окислов с малым градиентом химического потенциала тормозит окисление. Однако пленка окислов может быть неплотной, пронизанной трещинами. В этом случае кислород продолжает поступать в металл. Разрушение пленки окислов может происходить в результате объемных изменений, с которыми связан переход в окисел твердого раствора кислорода в металле. Окисление некоторых металлов, например железа, может быть вызвано диффузией металлических атомов сквозь слой окислов к наружной поверхности. Проблема повышения стойкости металлов против окисления обычно сводится к созданию на поверхности изделий защитной пленки окислов (метод пассивации).

При диффузионном насыщении двухкомпонентных металлических твердых растворов третьим компонентом кроме однофаз-

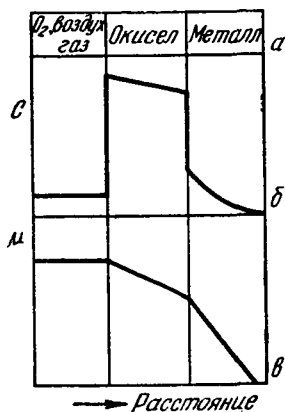


Рис. 95. Изменение концентрации и химического потенциала кислорода при окислении металла

ных слоев в диффузионной зоне могут возникать и двухфазные. Объясняется это тем, что один из компонентов твердого раствора может взаимодействовать с диффундирующим компонентом сильнее, чем второй. В результате этого в диффузионной зоне твердого раствора возникнут кристаллы промежуточной фазы. Их рост в трехкомпонентном растворе происходит благодаря одновременной диффузии к ним атомов, входящих в состав промежуточной фазы. Подобное образование двухфазной зоны наблюдается при окислении некоторых металлических растворов. Если поверхностная пленка окислов слабо защищает изделие, под ней наблюдаются диспергированные включения окислов преимущественно одного из компонентов твердого раствора (внутреннее окисление).

Структурные превращения, обусловленные изменением состава, происходят не только при диффузии элементов в изделие, но и при удалении из него компонентов. В этом случае химический потенциал удаляемого компонента в окружающей среде ниже, чем в сплаве. Характер структурных изменений при этом в принципе не меняется. В результате взаимодействия со средой поверхность сплава обедняется одним из компонентов и возникает слой с градиентом химического потенциала. При наличии градиента атомы удаляемого компонента диффундируют из глубины изделия к поверхности. При этом возможна и перекристаллизация, приводящая к образованию на поверхности изделия столбчатых кристаллов. Это наблюдается, например, в железоуглеродистых сплавах. Нагрев их в воздухе вызывает удаление углерода (обезуглероживание), что сопровождается изменением структуры.

Химико-термическую обработку широко используют в технике для изменения состава поверхностного слоя металла. Железо и его сплавы, например, насыщают углеродом (науглероживание), азотом (азотирование), серой (сульфидирование), кремнием (силицирование), хромом (хромирование) и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

- Б у н и н К. П., М а л и н о ч к а Я. Н. Введение в металлографию. Металлургиздат, 1954.
- З а й т В. Диффузия в металлах, ИЛ, 1958.
- К о т т р е л л А. Х. Строение металлов и сплавов. Металлургиздат, 1961.
- К р и ш т а л М. А. Диффузионные процессы в железных сплавах. Металлургиздат, 1963.
- Л и в ш и ц Б. Г. Металлография, Металлургиздат, 1963.
- «Успехи физики металлов». Сб., т. 1. Металлургиздат, 1956.
- Ч а л м е р с Б. Физическое металловедение. Металлургиздат, 1963.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ ПОРЯДОК $\rightleftharpoons$ БЕСПОРЯДОК

Многие изменения структуры и свойств сплавов связаны с установлением порядка в относительном размещении атомов, составляющих твердые растворы и промежуточные фазы. Могут упорядочиваться в металлах и сплавах и магнитные моменты атомов. С изменением температуры и состава атомная и магнитная упорядоченность могут устраняться (разупорядочение и магнитные превращения). Изменяется упорядоченность и в результате пластической деформации и облучения.

1. РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ И УПОРЯДОЧЕНИЕ

Выше указывалось, что твердые растворы могут находиться в упорядоченном и разупорядоченном состояниях. С изменением состава и температуры растворы переходят из одного состояния

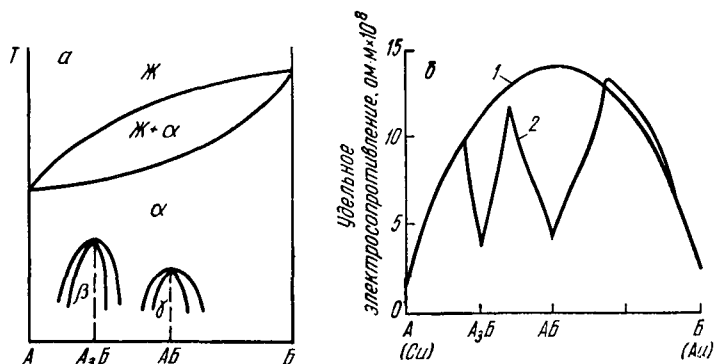


Рис. 96. Диаграмма состояния системы двух компонентов, образующих упорядоченные твердые растворы (а) и влияние состава на электросопротивление (б)

в другое. В этом случае на диаграммах равновесия появляются линии, ограничивающие области существования растворов в упорядоченном и разупорядоченном состояниях. На рис. 96, а приведена диаграмма равновесия системы двух металлов, неограниченно растворяющихся в твердом состоянии и образующих при определенных условиях упорядоченные растворы β и γ .

Известно несколько условий, способствующих упорядоченному размещению разноименных атомов в кристаллической решетке раствора. При сплавлении, например, одно- и двухвалентного металлов коллективизированные электроны способны окружать преимущественно ионы двухвалентного металла, и электронная плотность возрастает. В результате между разноименными атомами ($A-B$) возникает дополнительная связь ионного типа, они связываются сильнее, чем одноименные, и чаще оказываются соседями.

Образованию упорядоченного твердого раствора способствует и различие размеров атомов (ионов) металлов. Величина искаже-

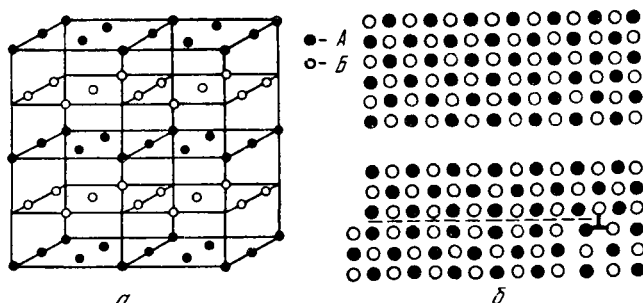


Рис. 97. Упаковка атомов в упорядоченном твердом растворе и антифазная граница

ний, возникающих при беспорядочном размещении атомов, может быть уменьшена перераспределением атомов. Однако различие размеров не должно быть большим, чтобы не устранить взаимную растворимость металлов.

Упорядоченное размещение атомов можно характеризовать различными параметрами. Его оценивают степенью ближнего порядка, показывающей как в среднем в кристалле каждый атом A окружен атомами B . Например, в растворе, состоящем из одинакового числа атомов A и B , каждый атом A может быть окружен одними атомами B и, наоборот, ближайшими соседями атомов B являются лишь атомы A . В этом случае степень ближнего порядка максимальна. Если соседями являются и одинаковые атомы, степень ближнего порядка уменьшается.

Упорядочение атомов в твердом растворе характеризуют и дальним порядком. В случае дальнего порядка кристаллическую решетку упорядоченного раствора можно рассматривать как состоящую из двух вставленных одна в другую субрешеток растворителя и растворенного металла. На рис. 97, a приведена схема размещения атомов в упорядоченном растворе, в котором атомы металла A и атомы металла B образуют свои субрешетки. Степень

дальнего порядка показывает, насколько полно узлы субрешеток заняты соответствующими атомами.

Для приведенного выше случая раствора с одинаковым числом атомов A и B степень дальнего порядка

$$S = \frac{W - V}{W + V}. \quad (102)$$

Здесь W и V — вероятности размещения атомов компонента в собственной (W) и «чужой» (V) субрешетках ($W + V = 1$).

Степень дальнего порядка (S) изменяется от 1 (при $V = 0$) до 0 (при $W = V$). Следует иметь в виду, что при наличии полного ближнего порядка степень дальнего порядка (S) может быть равна нулю.

Перераспределение атомов, с которым связан переход из разупорядоченного состояния в упорядоченное, приводит к изменению параметров решетки, к ее искажению. Искажения иногда могут быть так велики, что упорядоченный раствор классифицируют как промежуточную фазу, характеризующуюся новой решеткой. На рентгенограммах при наличии дальнего порядка, помимо линий неупорядоченного раствора, появляются новые, «сверхструктурные» линии, по интенсивности которых можно судить о дальнем порядке. Степень же ближнего порядка может быть определена измерением диффузного фона на рентгенограммах.

Образование сверхструктур обычно встречается при концентрациях, являющихся равноатомными или кратными 1 : 3, изредка 1 : 2 и 1 : 4. При малых отклонениях от этих соотношений происходит частичное, а при больших — полное разупорядочение, поскольку избыточные атомы одного из металлов, даже при большой склонности раствора к упорядочению, неизбежно занимают чужие узлы. Такой тип разупорядочения называют концентрационным. Упорядочиваться могут и тройные твердые растворы. Возможно, что упорядочение разноименных атомов в растворе нормальное явление при пониженных температурах и в большинстве случаев существует некоторая степень упорядочения, ведущего к снижению термодинамического потенциала.

Дальний порядок в размещении атомов растворенного компонента в твердых растворах наблюдается при низких температурах. Усиление теплового движения атомов ослабляет упорядоченность. Чем выше температура, тем чаще совершаются диффузионные перемещения атомов, приводящие к разупорядочению. Особенно интенсивно оно при температурах вблизи точки Курнакова¹ (T_K). Выше температуры T_K различие межатомных связей одноименных и разноименных атомов еще сохраняется, благодаря чему в твердом растворе создается ближний порядок, который, как

¹ Н. С. Курнаков в 1914 г. совместно с С. Ф. Жемчужниковым и М. Заседателевым впервые обнаружил явление упорядочения в твердом растворе золота и меди.

и в жидкости, появляется вследствие возникновения небольших группировок атомов с упорядоченным строением. Переход раствора из одного состояния в другое может осуществляться скачкообразно, если состав твердого раствора близок к A_3B (кривая 1 на рис. 96, б), и постепенно, если состав приближается к AB (кривая 2 на рис. 96, б).

Переход разупорядоченного раствора в упорядоченный происходит при понижении температуры (или изменении состава). Он возможен при охлаждении сплава ниже точки Курнакова и может происходить в результате зарождения и последующего роста областей с упорядоченным размещением разноименных атомов. Упорядоченные области растут вследствие перемещения атомов через границу, разделяющую упорядоченный и неупорядоченный растворы. Если состав сплава отличается от стехиометрического, например от A_3B , составы упорядоченного и неупорядоченного растворов в процессе перехода могут отличаться один от другого. В этом случае упорядочение сопровождается диффузионным перераспределением компонентов. Скорость упорядочения обычно невелика и требуется медленное охлаждение или длительные выдержки при температурах ниже точки Курнакова, чтобы перевести раствор из разупорядоченного в упорядоченное состояние.

Ускоренным охлаждением (закалкой) во многих случаях удается зафиксировать характерное для высоких температур разупорядоченное размещение разноименных атомов и при комнатной температуре получить неупорядоченный раствор. Существуют, однако, системы, в которых упорядочение происходит с большой скоростью. В системе $Cu-Zn$, например, предотвратить упорядочение β -фазы не удается даже закалкой.

Во многих твердых растворах упорядочение происходит без образования зародышей критического размера. Атомы постепенно занимают определенные узлы в кристаллической решетке твердого раствора и упорядочение происходит в широком интервале температур. При превращении упорядоченного раствора в разупорядоченный нет необходимости в зародышах критического размера. При нагревании тепловое движение нарушает правильное размещение атомов в определенных узлах решетки и степень дальнего порядка постепенно уменьшается. Особенно интенсивно эти процессы происходят вблизи точки Курнакова. Выше T_K раствор разупорядочивается.

Разупорядочение может происходить и при механическом воздействии. В сверхструктурах полные дислокации (сверхдислокации) имеют большой вектор сдвига, равный параметру решетки. При прохождении таких дислокаций упорядоченное размещение атомов в плоскости скольжения сохраняется. Однако в сверхструктуре дислокации могут быть растянутыми, так что их ведущая и ведомая части, которые имеют суммарный вектор сдвига,

как и полная дислокация, соединяются дефектом упаковки. В упорядоченном растворе, как и в промежуточных фазах, дефекты упаковки имеют вид антифазных границ. На рис. 97, б антифазная граница показана пунктирной линией, соединяющей оставшуюся в кристалле ведомую дислокацию ($\perp$) со ступенькой на поверхности, возникшей из-за удаления ведущей дислокации за пределы кристалла.

Поскольку перемещающиеся при скольжении ведущие дислокации оставляют за собой антифазную границу с повышенной энергией, пластическая деформация упорядоченного раствора начинается при более высоких напряжениях, чем разупорядочен-

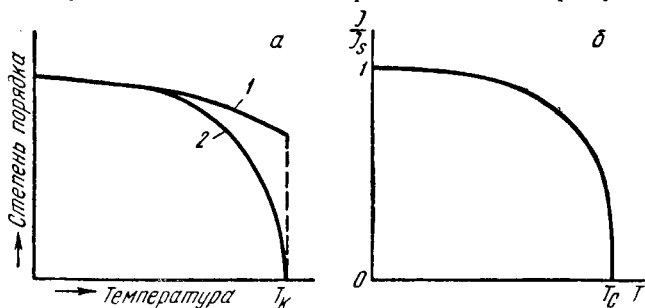


Рис. 98. Влияние температуры на степень дальнего порядка (а) и магнитное насыщение (б)

ного. При наличии сверхструктуры растворы обычно обладают повышенным пределом текучести. Вместе с тем антифазные границы, разделяющие кристаллы раствора на субзерна (домены), оказывают сопротивление перемещению других дислокаций. При некоторой критической величине доменов упорядоченный раствор обладает максимальной прочностью. Накопление антифазных границ в процессе скольжения может оказаться настолько большим, что пластическая деформация переведет раствор из упорядоченного в разупорядоченное состояние.

Появление сверхструктуры сказывается и на других свойствах раствора. Если раствор закалить от температуры выше T_K , он окажется разупорядоченным и его физические свойства постепенно изменяются при изменении состава (см. рис. 96, б, кривая 1). Во время медленного охлаждения растворы могут упорядочиваться, что приведет к аномальным изменениям свойств. Как видно из рис. 96, б кривая 2, в сверхструктурном состоянии растворы обладают экстремальными значениями свойств.

2. МАГНИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

С изменением условий в металлах и сплавах могут происходить магнитные превращения, обусловленные возникновением или устранением порядка в расположении атомных магнитных моментов.

Упорядоченное или разупорядоченное расположение магнитных моментов атомов может создаваться при сплавлении металлов одного с другим или с неметаллами. При этом необязательно, чтобы в состав сплава с магнитным порядком входил ферромагнитный металл. Существуют ферромагнитные твердые растворы и промежуточные фазы, состоящие из неферромагнитных элементов. Возникающее в металлах и сплавах упорядочение магнитных моментов может быть различным (см. рис. 4, *в—д*).

В случае ферромагнетика (см. рис. 4, *в*) магнитные моменты атомов, находящихся в узлах кристаллической решетки, располагаются параллельно, благодаря чему создается результирующая намагниченность. В антиферромагнетиках (см. рис. 4, *з*) магнитные моменты соседних атомов ориентируются в противоположных направлениях (антипараллельны) и результирующая намагниченность приближается к нулю.

Ферримагнитными являются некоторые твердые растворы и промежуточные фазы, имеющие сложную кристаллическую решетку, составленную из субрешеток входящих в них элементов. В этом случае наблюдается ферромагнитный и антиферромагнитный порядок (см. рис. 4, *д*). В субрешетках такой сверхструктуры магнитные моменты атомов ориентированы параллельно (ферромагнитный порядок), а суммарные магнитные моменты субрешеток являются антипараллельными (антиферромагнитный порядок). Из-за нескомпенсированности суммарных магнитных моментов субрешеток ферримагнитные материалы обладают результирующей намагниченностью.

Тепловое движение атомов нарушает упорядоченное расположение магнитных моментов и изменяет магнитное насыщение. В ферромагнетиках, например, намагниченность максимальна, если все магнитные моменты атомов расположены параллельно один к другому. Такой дальний магнитный порядок может создаваться в монокристалле лишь при температуре абсолютного нуля. С повышением температуры степень дальнего порядка падает и намагниченность насыщения уменьшается. Наиболее интенсивно падает магнитное насыщение ферромагнетика вблизи температуры, называемой точкой Кюри (см. рис. 98, *б*). Выше точки Кюри дальний порядок в расположении магнитных моментов атомов устраняется и тела, ферромагнитные при температурах ниже точки Кюри, становятся парамагнитными.

Подобные изменения ориентировок магнитных моментов происходят и при нагреве антиферромагнетика. Тепловые колебания атомов нарушают антипараллельность магнитных моментов, и по достижении критической температуры, называемой точкой Нееля, упорядоченная ориентация магнитных моментов устраняется и антиферромагнетики переходят в парамагнитное состояние. С понижением температуры изменение взаимной ориентации магнитных моментов происходит в обратной последовательности. Таким

образом, изменение магнитных свойств совершается не при постоянной температуре, а в интервале температур, в котором плавно создается или устраняется магнитный порядок. Магнитные превращения, не связанные с диффузией вещества, совершаются быстро и являются обратимыми. Положения точек Кюри и Нееля почти не зависят от скорости нагрева или охлаждения. Эти точки характеризуют температуру магнитного превращения и при нагреве и при охлаждении. Этим объясняется, почему быстрое охлаждение не фиксирует характерное для высоких температур парамагнитное состояние металлов и сплавов.

В некоторых случаях (например, в сплаве Fe—Al) магнитное превращение переводит сплав из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное, что связано с изменением упорядоченности твердого раствора.

Намагничивание ферромагнитных кристаллов происходит анизотропно, так как зависит от кристаллографической ориентации относительно направления внешнего поля. Существуют направления легкого и трудного намагничивания. Железо, например, легко намагничивается вдоль ребра куба [100], с трудом — вдоль пространственной диагонали [111]. В никеле, наоборот, направлением легкого намагничивания является [111] и трудного [100]. Кобальт с гексагональной упаковкой атомов намагничивается легко вдоль ребра призмы [0001]. Самопроизвольная намагниченность ферромагнетика обычно совпадает с направлением легкого намагничивания.

3. ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА

Несмотря на то, что ферромагнитные материалы характеризуются упорядоченным расположением атомных магнитных моментов, они могут оставаться ненамагниченными, т. е. не быть постоянными магнитами. Объясняется это тем, что магнитные моменты атомов ориентированы параллельно не во всем материале, а лишь в небольших объемах, называемых доменами. Каждый домен (область самопроизвольного намагничивания) намагничен до насыщения, ибо магнитные моменты составляющих его атомов расположены параллельно. В соседнем же домене все атомные магнитные моменты также параллельны, но их направление может отличаться от направления намагниченности первого домена (рис. 99, а). Таким образом, намагниченность ферромагнитного тела в целом, представляющая собой векторную сумму намагниченностей отдельных доменов, может оказаться равной нулю. Подобная магнитная структура в отсутствие внешнего магнитного поля обеспечивает ферромагнетику минимальное значение термодинамического потенциала.

Границы между доменами обладают избыточной энергией; ориентация магнитных моментов атомов, составляющих границу, постепенно меняется от одного домена к другому. Появление этих

границ приводит к некоторому увеличению избыточной энергии, однако оно перекрывается выигрышем термодинамического потенциала из-за разделения кристаллов на домены и получения нулевой результирующей намагниченности. Существует несколько методов выявления доменной структуры. Распространение получила методика, в которой используются магнитные порошки. Граница доменов притягивает мелкие магнитные частицы порошка и благодаря этому выявляется.

Намагничивание ферромагнетиков в магнитном поле может происходить двояко — перемещением границы доменов и согласованным поворотом векторов магнитных моментов всех атомов

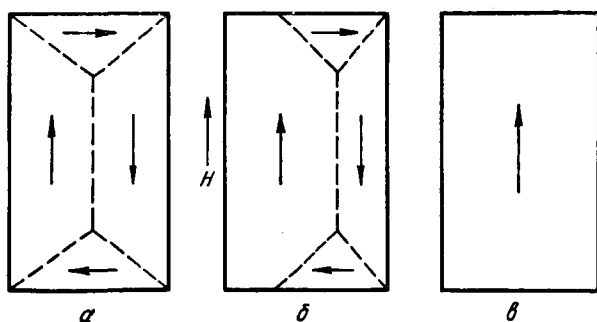


Рис. 99. Схема перемещения доменных границ при намагничивании ферромагнетика

домена. В последнем случае вектор намагничивания домена переходит под действием внешнего поля от направления легкого намагничивания к направлению поля. Происходит это в сильных полях. При наложении же слабых полей намагничивание происходит главным образом в результате перемещения границ доменов. Подобное движение границы домена иллюстрируется рис. 99, б. Движение доменных границ задерживается искажениями кристаллической решетки, дислокациями, границами зерен и субграницами, порами и включениями примесей. У этих дефектов границы доменов могут остановиться, и, если устранить внешнее поле, они возвращаются в исходное положение. Таким образом, намагничивание в слабых полях обратимо: с удалением внешнего поля оно исчезает.

При увеличении напряженности внешнего магнитного поля границы доменов могут преодолеть препятствия. При этом зарождаются и растут новые домены, особенно вблизи границ зерен, пор и включений примеси. В этих участках образуются домены сложной конфигурации и векторы намагниченности их не создают результирующего магнитного поля («замыкающие» области). Поэтому средний размер домена меньше поперечника зерна. Лишь в хорошо текстурированном материале домены крупнее зерна. По

мере того, как увеличивается число благоприятно ориентированных магнитных моментов атомов, растет и намагниченность, которая на этой стадии становится уже необратимой.

В сильных магнитных полях вектор намагниченности домена из положения легкого намагничивания поворачивается вдоль направления поля. Когда все домены будут иметь одинаковое направление вектора намагничивания (рис. 99, в), ферромагнетик достигает насыщения.

С удалением внешнего поля ферромагнетики остаются намагниченными. Для того чтобы размагнитить их, необходимо приложить противоположно направленное внешнее магнитное поле. Напряженность размагничивающего поля (коэрцитивная сила) в разных материалах различна: размагничивание магнитомягких металлов происходит в слабых, магнитотвердых — в сильных полях.

Изменение магнитных свойств широко используют при изучении фазовых и структурных изменений металлов и сплавов. В последнее время в технике применяют термическую обработку ферромагнетиков в магнитном поле (термомагнитная обработка).

Холодная пластическая деформация ферромагнитных металлов увеличивает искаженность кристаллической решетки и затрудняет перемещение границ доменов при намагничивании и размагничивании. В упорядоченных растворах деформация может вызвать и магнитные превращения. Накопление точечных дефектов и антифазных границ нарушит правильное чередование разноименных атомов. В результате изменяется намагниченность насыщения, смещается точка Кюри областей кристалла, в которых изменилась степень порядка. В упорядоченном состоянии, например, соединение Pt_3Co при комнатной температуре парамагнитно, а в разупорядоченном ферромагнитно.

Нарушение атомного и магнитного порядков может происходить и под влиянием облучения.

4. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Упаковка атомов в металлах и сплавах нарушается при облучении γ -лучами, электронами и тяжелыми частицами (протонами, нейтронами, α -частицами). Быстрые электроны и γ -кванты способны сместить из узлов решетки лишь единичные атомы. Тяжелые частицы могут вызвать и большие нарушения упаковки атомов. Рассмотрим влияние их сначала на примере чистого металла.

При столкновении часть энергии тяжелой частицы передается атому металла. Если эта энергия велика, атом смещается из узла решетки в междоузлие. Атом в междоузлии может в свою очередь выбить из положения равновесия соседние атомы. Подобные нарушения частица совершает на своем пути многократно,

пока она обладает высокой энергией. Таким образом, тяжелая частица с большой энергией, попадая на поверхность металла, способна выбить из узлов решетки много атомов.

Соударения атомов ведут к локальному разогреву металла. Энергии частицы облучения может оказаться достаточно для того, чтобы нагреть участки в тысячи атомов до температуры плавления. Некоторые атомы при соударениях покидают поверхность (испаряются).

Состояние с разупорядоченным расположением атомов неустойчиво, и с прекращением облучения атомы занимают узлы решетки. Устранение вызванных облучением повреждений сопровождается образованием скоплений вакансий, которые, объединяясь, образуют поры или призматические петли дислокаций.

В упорядоченных растворах смещения атомов и локальное повышение температуры ведут к разупорядочению. При облучении разупорядочение происходит и при низких температурах. Таким путем можно разупорядочить раствор в тех случаях, когда другими методами, например закалкой, это не удастся.

Облучение способно вызвать фазовые превращения и перевести сплав в метастабильное состояние. Стабильное в обычных условиях двухфазное состояние сплава под влиянием облучения может, например, перейти в метастабильное однофазное в результате растворения избыточной фазы. Такой переход оказывается возможным не только благодаря ослаблению межатомных связей в избыточной фазе и увеличению химического потенциала компонентов ее, но и вследствие возникновения дефектной структуры твердого раствора. Уменьшение энергии дефектов под влиянием скопления в них растворенных атомов может оказаться настолько сильным, что компенсирует увеличение термодинамического потенциала, с которым связано растворение избыточной фазы.

Во многих случаях облучение способствует получению стабильного состояния, поскольку искажения решетки и избыточные вакансии интенсифицируют диффузионные процессы. Облучение может ускорять упорядочение и полиморфное превращение твердого раствора. Локальное повышение температуры и образование крупных дефектов облегчает образование зародышей в пересыщенном твердом растворе и способствует выделению избыточной фазы.

Большие изменения структуры металлов и сплавов происходят и вследствие накопления в них инертных газов, образующихся в результате реакции атомов с нейтронами и α -частицами. Если облучение производят при повышенных температурах, инертные газы образуют пузырьки вдоль границ зерен. Благодаря этому плотность материала уменьшается (он «распухает»).

Особенно подвержен газовому распуханию уран, являющийся горючим для ядерных реакторов. При распаде ядер урана образуются газообразные продукты — ксенон и криптон. Раствори-

мость их в уране ничтожна, и образуется пересыщенный раствор. По мере диффузии инертный газ скапливается в микропустотах и в них возникают большие давления. В результате в уране происходит пластическая деформация и начинается разрушение вследствие развития трещин и роста пор. Под влиянием газового распухания размеры и форма урановых изделий изменяются. Подобные изменения могут вызвать и попеременные нагревы и охлаждения (термоциклирование).

ЛИТЕРАТУРА

- Коттрелл А. Х. Строение металлов и сплавов. Metallurgizdat, 1961.
«Магнитные свойства металлов и сплавов». Сб. ИЛ, 1961.
Уманский Я. С. и др. Физическое металловедение. Metallurgizdat, 1955.
Чалмерс Б. Физическое металловедение. Metallurgizdat, 1963.
Юм-Розери Б., Рейнор Г. В. Структура металлов и сплавов. Metallurgizdat, 1959.

Часть III

СТРУКТУРА ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

Глава 12

КОМПОНЕНТЫ, ФАЗЫ И ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

Железо и его сплавы являются материальной основой современной цивилизации. Человечество производит железа в десятки раз больше, чем всех остальных металлов.

Варьируя состав и структуру железных сплавов, можно получать самые разнообразные свойства, что позволяет удовлетворять широкие запросы потребителей. В этом отношении железо является одним из самых универсальных материалов.

1. ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

Промышленные железные сплавы — химически сложные многокомпонентные системы. Однако для большинства из них основными компонентами, определяющими структуру и свойства, являются железо и углерод.

Согласно таблице Д. И. Менделеева (см. табл. 1) железо принадлежит к числу переходных материалов. Его порядковый номер 26 и распределение электронов в атоме имеет вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. При наличии двух электронов в $4s$ -состоянии в атомах железа недостает четырех $3d$ -электронов. Появляющаяся в связи с этим возможность перераспределения электронов при изменении внешних условий приводит к переменной валентности.

Железо может существовать в четырех модификациях α , γ , δ и ϵ (рис. 100, а) с металлической межатомной связью 380—400 кДж/г-атом (90—95 ккал/г-атом).

Упаковка атомов α -Fe и δ -Fe характеризуется решеткой о. ц. к. (см. рис. 6, б); γ -Fe — г. ц. к. (см. рис. 6, а) и ϵ -Fe — г. п. (см. рис. 6, в). При атмосферном давлении существуют лишь α - γ - и δ -модификации. При низких температурах вплоть до 910° С (точка A_3) устойчива модификация α . До точки Кюри (точка A_2

768° С) железо ферромагнитно. Вблизи точки A_2 ферромагнетизм теряется и в интервале $A_2 - A_3$ железо парамагнитно. Это состояние раньше принимали за самостоятельную полиморфную модификацию β . Сейчас этим обозначением не пользуются, так как магнитное превращение в точке Кюри не связано с изменением типа решетки.

Точка A_3 соответствует температуре равновесия α - и γ -модификаций. Точка A_4 (1400° С) характеризует температуру равновесия γ - и δ -модификаций. Таким образом, в интервале $A_3 - A_4$ устойчива г. ц. к. модификация γ , а в интервале от точки A_4

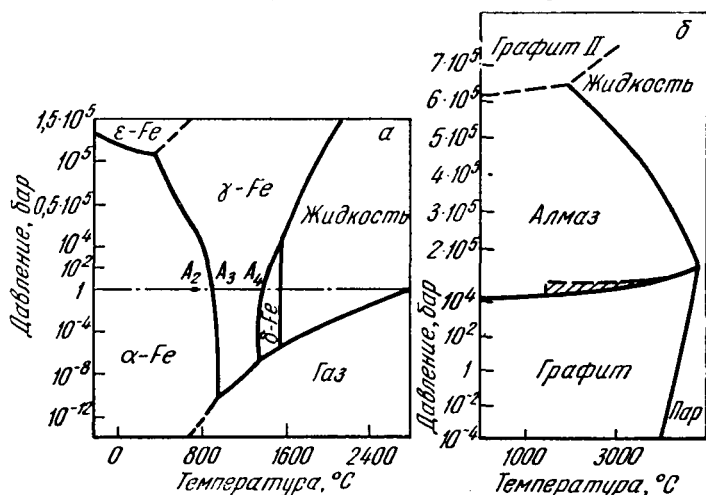


Рис. 100. Диаграмма состояния железа (а) и углерода (б)

до точки плавления железа (1539° С) — о. ц. к. модификация δ . Области устойчивости γ - и ϵ -модификаций, характеризующиеся плотнейшей упаковкой атомов (к. ч. = 12), расширяются с повышением давления, а α - и δ -модификаций, с менее плотной упаковкой атомов (к. ч. = 8), суживаются (рис. 100, а).

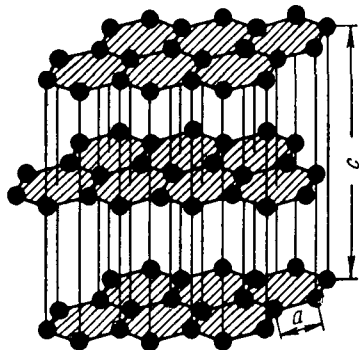
Точных данных об упаковке атомов в жидком железе нет. По косвенным данным вблизи точки плавления ближний порядок характеризуется координационным числом ~ 8 . Между атомами преобладает металлическая связь. Энергия связи на 7—8% меньше, чем в кристаллах.

Газообразное железо характеризуется поляризационной связью.

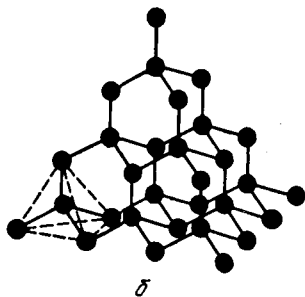
Второй основной компонент железоуглеродистых сплавов — углерод — также полиморфен (рис. 100, б). В периодической системе элементов он занимает шестое место, и в его атоме электроны распределяются так: $1s^2 2s^2 2p^2$. В обычных условиях он находится в виде графитной модификации с гексагональной слоистой решеткой (рис. 101, а). Между атомами углерода каждого

слоя действуют сильные ковалентные связи ~ 700 кдж/г-атом (~ 170 ккал/г-атом). Межатомные расстояния здесь очень малы $0,1415$ нм ($1,415$ Å). Каждый атом связывается с тремя соседями спариванием валентных p - и s -электронов. Четвертые валентные элементы коллективизируются, что сообщает графиту большую электропроводность, непрозрачность и металлический блеск. Слои находятся на больших расстояниях один от другого — $0,3354$ нм ($3,3544$ Å) и связаны слабыми поляризационными силами $\sim 4-9$ кдж/г-атом ($1-2$ ккал/г-атом).

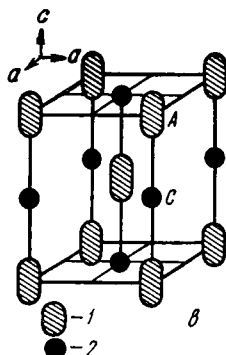
Углерод может существовать и в виде алмазной модификации, характеризующейся тетраэдрической решеткой (рис. 101, б). В этом состоянии каждый атом углерода ковалентно связан с четырьмя соседями, находящимися от него на расстояниях $0,1545$ нм ($1,5445$ Å), энергия связи



а



б



в

Рис. 101. Упаковки атомов в графите (а), алмазе (б) и мартенсите (в) (1 — области, занимаемые атомами Fe; 2 — возможные положения атомов C)

~ 700 кдж/г-атом (~ 170 ккал/г-атом). Алмазная модификация углерода в обычных условиях метастабильна. Однако переход ее в графит возможен лишь при температурах выше 1200°C . Давления, превышающие 10 кбар, стабилизируют алмазную модификацию. При давлениях выше 600 кбар стабилен графит II, имеющий объемноцентрированную тетрагональную упаковку атомов, которую можно представить как сильно искаженную тетраэдрическую.

Промышленные железные сплавы содержат и другие примеси. Их делят на обычные (P, S, Mn, Si, H, N, O) и легирующие (Cr,

Ni, Al, Cu, Ti, Mo, W, V и др.). При большом количестве обычных примесей их относят к разряду легирующих. Сплавы, содержащие легирующие примеси, называют легированными.

2. ОСНОВНЫЕ ФАЗЫ

Основными фазами железных сплавов являются жидкие и твердые растворы примесей в железе, графит и карбиды.

Жидкие растворы представляют собой фазы с относительно плотной упаковкой атомов железа, связанных металлической связью. При содержании до 2% С жидкие растворы микроскопически однородны. При более высоких концентрациях углерода не сильно перегретые расплавы, по-видимому, микроскопически неоднородны. Принимают, что они содержат микрогруппировки величиной 10^{-7} — 10^{-6} см атомов углерода. Такое отступление от полной молекулярной смешиваемости железа и углерода в жидком состоянии обусловлено более сильным взаимодействием одноименных атомов (C—C и Fe—Fe), чем разноименных (Fe—C), что особенно сильно проявляется в твердом состоянии. При комнатной температуре, например, углерод практически не растворяется в железе.

С повышением температуры растворимость углерода в кристаллическом железе увеличивается и образуются твердые растворы. В зависимости от состояния железа, являющегося растворителем, различают α , γ и δ -растворы. Твердый раствор углерода и других примесей в α -Fe (δ -Fe), называемый ферритом (F), характеризуется о. ц. к. решеткой. Различают высокотемпературный δ -феррит (с максимальной концентрацией углерода $\sim 0,1\%$) и низкотемпературный α -феррит (максимальная растворимость углерода $\sim 0,020$ — $0,025\%$). Раствор углерода и других примесей в γ -Fe (максимальная растворимость углерода $\sim 2\%$), называемый аустенитом (A), характеризуется г. ц. к. решеткой.

В высокоуглеродистых железных сплавах ($\sim 4\%$ С) можно получить и твердый раствор примесей в ϵ -Fe. Он образуется, в частности, при безызбирательной кристаллизации тонких пленок высокоуглеродистых железных сплавов. В этих условиях жидкость, содержащая $\sim 4\%$ С, переходит в твердый раствор того же состава, имеющий г. п. решетку с параметрами: $a = 0,2622$ нм ($2,622$ Å) и $c = 0,4312$ нм ($4,312$ Å). При атмосферном давлении ϵ -раствор метастабилен: при температурах, слегка превышающих 100°C , он распадается через десятки минут; при комнатной температуре он сохраняется несколько недель.

Атомы растворенных элементов могут занимать в кристаллах железа узлы, междоузлия и дефектные области. Атомы углерода теряют 2 валентных электрона и ионизируются положительно. Ионы углерода благодаря малым размерам способны размещаться в междоузлиях. Они оккупируют и дефектные участки кристаллов

железа, размещаясь в вакантных узлах, вдоль дислокаций, на субграницах.

Большая растворимость углерода в г. ц. к., чем в о. ц. к. железе, обусловлена большей величиной межатомных промежутков в γ -Fe. В α - и δ -Fe число промежутков втрое больше, но они почти в полтора раза меньше по величине и неудобны для размещения ионов углерода. Различие растворимостей углерода в γ - и α -модификациях железа используется при упрочнении железных сплавов. Если полиморфное превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ происходит при низких температурах бездиффузионным путем, образуется мартенсит — сильно пересыщенный твердый раствор углерода в α -Fe. Он имеет объемноцентрированную тетрагональную решетку (см. рис. 101, в). Степень тетрагональности зависит от содержания углерода в мартенсите: она увеличивается от 1 до 1,08 при повышении концентрации углерода от 0 до 1,7%. Тетрагональное искажение решетки α -Fe объясняется следующим. В г. ц. к. решетке γ -Fe атомы углерода занимают пространственные центры и середины ребер. Каждый атом углерода окружен шестью равно удаленными от него атомами железа. Благодаря этому при хаотическом распределении атомов углерода искажения решетки твердого раствора не изменяют ее кубического характера.

В о. ц. к. решетке пересыщенного α -раствора, полученного при мартенситном $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении, атомы углерода располагаются в центрах граней и ребер. Каждый атом углерода окружен также шестью ближайшими атомами железа, но они располагаются не на одинаковом расстоянии. Два атома железа ближе к атому углерода, чем остальные четыре. В силу этого искажения α -решетки имеют тетрагональный характер и ось тетрагональности проходит через два ближайших атома железа. Если бы атомы углерода распределялись хаотически между возможными для них позициями в кристалле α -Fe (число участков с одинаковым направлением тетрагональных осей в этом случае одинаково вдоль трех координатных осей), то решетка в целом осталась бы кубической, изменился бы только параметр. Однако при мартенситной $\gamma \rightarrow \alpha$ -перестройке решетки распределение атомов углерода в α -Fe получается не хаотическим. Число позиций внедрения в решетке γ -Fe в три раза меньше на каждый атом железа, чем в α -Fe. Поэтому после $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения позиции внедрения одного и того же вида оказываются предпочтительно занятыми, что и приводит к тетрагональному искажению решетки α -Fe.

Подобно углероду позиции внедрения в твердых растворах железа могут занимать и атомы других элементов, характеризующиеся небольшими размерами (азот, бор, водород). Металлы и большинство металлоидов с большими размерами атомов образуют с железом твердые растворы замещения.

Твердые растворы углерода в железе характеризуются такими свойствами. Феррит имеет твердость 80 HB, прочность при разрыве

250 Мн/м² (25 кг/мм²), предел текучести 120 Мн/м² (12 кг/мм²), удлинение до 50% и сужение до 80%. Аустенит имеет твердость 170—200 НВ и прочность при разрыве 500—800 Мн/м² (50—80 кг/мм²). Для него характерна большая пластичность и малая склонность к хрупкому разрушению. Мартенсит обладает высокой твердостью (550—650 НВ), большой прочностью при разрыве $\delta_s = 1400\text{—}1800$ Мн/м² (140—180 кг/мм²) и склонностью к хрупкому разрушению.

Графит (Г), образующийся в железных сплавах, представляет собой почти чистый углерод. При химическом анализе выделенных из сплавов графитных включений часто обнаруживается железо, иногда в значительном количестве. Из рентгенографических же данных следует, что растворимость железа в графите ничтожна. Это противоречие объясняется сохранением металлической матрицы в графитных включениях при их извлечении для анализа. Решетка графита, как указывалось выше, характеризуется слоистой упаковкой атомов (см. рис. 101, а). Из-за легкой подвижности слабо связанных одного с другим слоев графит является наименее прочной фазой железных сплавов. Если же устранить возможность соскальзывания слоев, графит проявляет себя как очень прочная фаза.

Карбид железа, образующийся в обычных промышленных железных сплавах, имеет ~6,67% С, его формула Fe₃C и называется цементитом (Ц). При наличии в сплавах примесей образуется легированный цементит, содержащий, кроме железа и углерода, другие элементы: (Fe, Mn)₃C; (Fe, Cr)₃C; (Fe, W)₃C; (Fe, Mn, Cr)₃C и др. В легированных железных сплавах образуются и сложные карбиды, отличные от цементита, например (Cr, Fe)₇C₃; (Fe, W)₆C; (Fe, Mo)₆C, и карбиды, не содержащие железа (TiC, VC и др.). Цементит характеризуется орторомбической решеткой. В элементарную ячейку входят 12 атомов железа и 4 атома углерода. Параметры решетки: $a = 0,4514$ нм (4,514 Å), $b = 0,5079$ нм (5,079 Å) и $c = 0,6729$ нм (6,729 Å). Упаковка атомов железа в цементите изучена хорошо, она имеет ромбическую симметрию (рис. 102). Данные о размещении атомов углерода противоречивы. Возможно размещение атомов углерода в октаэдрических и призматических порах субрешетки железа. Рентгенографический анализ не дает надежной информации о размещении атомов легких элементов. Более надежен нейтроноструктурный анализ: он говорит в пользу призматического варианта структуры цементита.

Связь атомов в цементите имеет комплексный характер, по видимому, ковалентно-металлический. Ковалентные связи образуются четырьмя валентными электронами углерода и 3d-электронами четырех ближайших атомов железа. Это согласуется с геометрией призматического структурного элемента решетки цементита. Согласно рис. 102, на ближайших расстояниях от атома

углерода расположены лишь четыре атома железа. Остальные два принадлежат соседней призме, где они находятся на меньших расстояниях от следующего атома углерода и ковалентно связываются с ним. Таким образом, структурный элемент решетки цементита можно описать как искаженный тетраэдр, в вершинах которого находятся атомы железа, ковалентно связанные с эксцентрично расположенным атомом углерода. Образование такого рода алмазоподобной структуры обнаружено во многих соединениях.

Модель призматического варианта структуры цементита (2 слоя по 9 ячеек в каждом) показана на рис. 102, а в виде ортогональной проекции на плоскость (010). Из модели следует, что цементит должен обладать слоистой структурой. Ковалентные связи локализуются внутри каждого слоя призм, а между слоями действует металлическая связь. Свойства цементита подтверждают данную модель. Высокая твердость ($>70HRC$) и хрупкость цементита характерны для промежуточных фаз с большой долей ковалентной связи. Комплексный характер связи и слоистость структуры обуславливают анизотропию свойств цементита. Значения, например, коэффициентов термического расширения вдоль главных осей α_a и α_b на порядок меньше, чем α_c . Таким образом, слоистые структуры графита и цементита сходны. Обе фазы характеризуются ковалентной связью атомов внутри слоев и металлической проводимостью, обусловленной коллективизацией электронов в межслойных промежутках. В обеих фазах обнаруживается большая неоднородность свойств в направлениях вдоль и поперек слоев, что проявляется при термическом расширении и деформации.

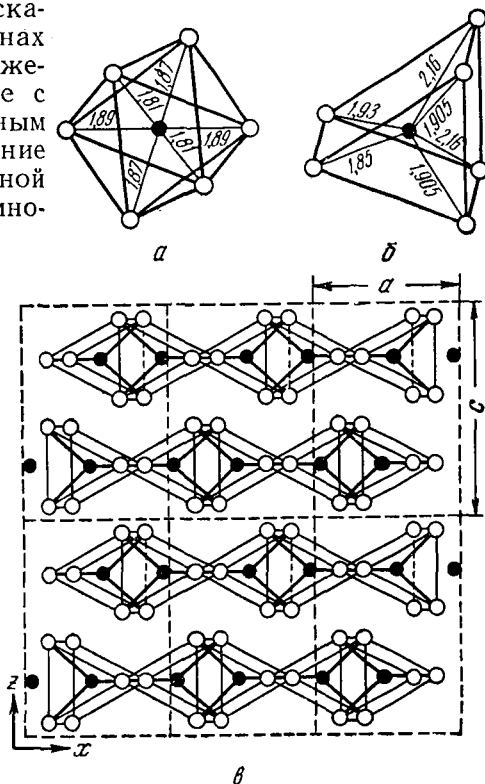


Рис. 102. Упаковки атомов в цементите с октаэдрическим (а) и призматическим (б) размещением углерода и ортогональная проекция на плоскость (010) пространственной решетки цементита с призматическим размещением атомов углерода (в)

(Цифры — расстояние между атомами, Å)

Высокая твердость и анизотропия присущи и легированному цементиту и другим карбидным фазам, что также обусловлено большой ролью ковалентной связи.

Помимо рассмотренных выше основных фаз (жидкие и твердые растворы, графит и карбиды), промышленные железные сплавы содержат и другие фазы, появление которых обусловлено наличием примесей. Часто встречаются сульфиды (FeS , MnS), фосфиды, (Fe_3P), окислы железа и примесей (FeO , MnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2), нитриды (FeN , AlN) химические соединения железа с легирующими элементами (вольфрамыды, молибдениды, силициды железа и др.).

3. ДИАГРАММЫ РАВНОВЕСИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ СПЛАВОВ

Первый набросок диаграммы состояния Fe—C сплавов сделал Д. К. Чернов, обнаруживший сто лет назад (в 1868 г.) в железных сплавах критические точки. В дальнейшем большой вклад в разработку диаграммы Fe—C системы внесли Аустен, Роозебум, Осмонд, Хоу, Витторф, Геренс и другие.

Диаграммы фазового равновесия Fe—C системы в их современном виде показаны на рис. 103. Поскольку высокоуглеродистая фаза может существовать в виде графита (при стабильном равновесии) и цементита (при метастабильном равновесии) пользуются двумя диаграммами состояния. Одна из них характеризует стабильные, а другая — метастабильные фазовые состояния железных сплавов. Для удобства эти диаграммы вычерчиваются и в одной координатной системе (рис. 103, в).

Области существования Fe—C сплавов в однофазном и двухфазном состояниях отмечены на диаграммах стабильного и метастабильного равновесия. Помимо этих состояний, в Fe—C сплавах

ТАБЛИЦА 4

КООРДИНАТЫ ОСНОВНЫХ ТОЧЕК ДИАГРАММ Fe—C

Стабильное равновесие			Метастабильное равновесие		
точка	температура, °C	C, %	точка	температура, °C	C, %
A	1539	0,00	A	1539	0,00
B	1494	0,53	B	1494	0,53
C'	1152	4,26	C	1145	4,30
N	1400	0,00	N	1400	0,00
H	1494	0,08	H	1494	0,08
J	1494	0,16	J	1494	0,16
E'	1152	2,01	E	1145	2,03
G	910	0,00	G	910	0,00
S'	738	0,68	S	723	0,80
P'	738	0,023	P	723	0,025
Q'	20	0,000	Q	20	0,000

возможны и трехфазные: $\Phi_H + A_I + Ж_B$ при перитектическом равновесии (1494°C), $A_{E'} + Ж_{C'} + \Gamma$ при стабильном эвтектическом равновесии (1152°C), $A_E + Ж_C + \Pi$ при эвтектическом метастабильном равновесии (1145°C), $\Phi_{P'} + A_{S'} + \Gamma$ при стабильном (738°C) и $\Phi_P + A_S + \Pi$ при метастабильном (723°C) эвтектоидных равновесиях.

Координаты основных точек диаграмм состояния указаны в табл. 4.

Точки Кюри феррита ($A_2 = 768^\circ\text{C}$) и цементита ($A_0 = 210^\circ\text{C}$) на диаграммах не указаны.

Приведенные диаграммы являются неполными (до 6—7% C). Они характеризуют фазовые равновесия в химически чистых Fe—C сплавах. Содержащиеся же в промышленных сплавах примеси, взаимодействуя с атомами основных компонентов Fe и Si растворяясь в жидких и твердых растворах, в цементите и графите, меняют условия равновесия. Наиболее полно эти изменения описываются тройными и более сложными диаграммами состояния. При небольших концентрациях влияние примеси характеризуется смещением точек и линий диаграмм Fe—C сплавов. В качестве примера на рис. 104 показано влияние 1,5% Si на положение линий и точек диаграммы стабильного равновесия. Важно, что в присутствии примесей перитектическое, эвтектическое и эвтектоидное равновесия возможны в интервале температур, а не при одной температуре, как в чистых Fe—C сплавах.

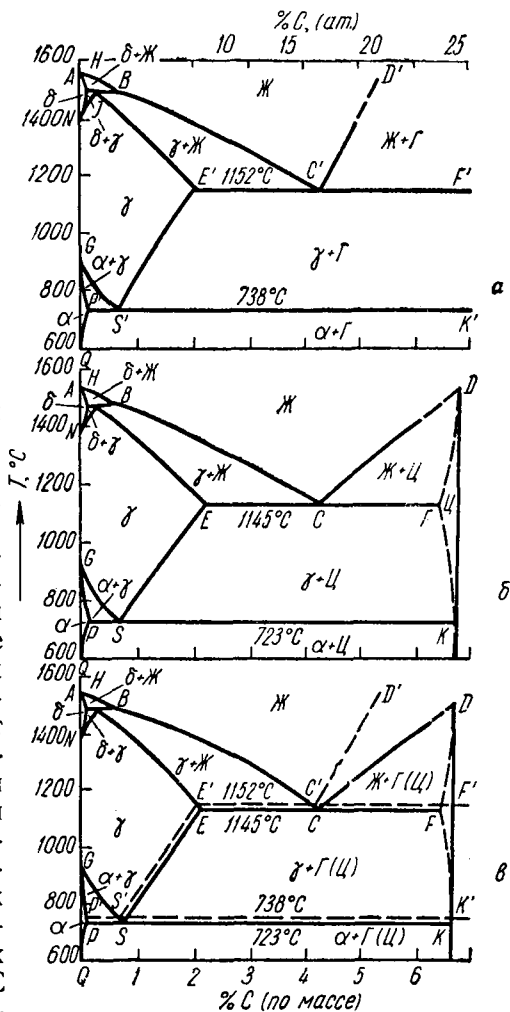


Рис. 103. Диаграммы стабильного (а) и метастабильного (б) состояний Fe—C сплавов; в — диаграмма состояния с двойными линиями

В табл. 5 показано изменение положения основных точек диаграммы стабильного равновесия Fe—C сплавов при добавке 1% некоторых элементов.

В зависимости от содержания углерода железные сплавы делят на стали и чугуны. Сплавы, содержащие углерода меньше, чем

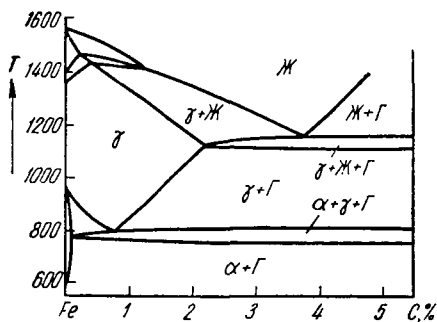


Рис. 104. Сечение тройной диаграммы стабильного равновесия Fe—C сплавов

C_E ($C_{E'}$), называют сталями, а с более высоким содержанием углерода — чугунами.

Стали делят на доэвтектоидные, эвтектоидные и заэвтектоидные. Доэвтектоидные содержат углерода меньше, чем C_S ($C_{S'}$). Концентрация углерода в эвтектоидных сталях равна C_S ($C_{S'}$). Более высокоуглеродистые стали называют заэвтектоидными. Обычно стали находятся в метастабильном состоянии — они содержат высокоуглеродистую фазу в виде цементита. Если она частично или полностью представлена в виде графита, их называют графитизированными.

Чугуны делят на доэвтектические, эвтектические и заэвтектические. В доэвтектических содержание углерода находится в интервале концентрации $C_E — C_C$ ($C_{E'} — C_{C'}$), в заэвтектических больше, чем C_C ($C_{C'}$).

ТАБЛИЦА 5

СМЕЩЕНИЕ ТОЧЕК ДИАГРАММЫ СТАБИЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ Fe—C ПРИ ДОБАВКЕ 1% ЭЛЕМЕНТА

Элементы	E'		C'		S'	
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta C, \%$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta C, \%$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta C, \%$
Si	+2,5	—0,11	+4	—0,3	+30	—0,04
P	—180	—0,7	—30	—0,33	+6	+0,1
Mn	—2	+0,03	—2	+0,03	—35	+0,04
Ni	+	—0,09	+4	—0,05	—30	—0,04
Al	+	+0,08	+	—0,22	+10	—0,02
Cu	+	+0,014	+	—0,07		
Cr	—	—0,07	—	0,0	+8	—0,05
S		—0,08		—0,4		

В зависимости от фазового состояния, создающегося при затвердевании, чугуны делят на белые ($Ж \rightarrow A + Ц$), серые ($Ж \rightarrow A + Г$) и половинчатые ($Ж \rightarrow A + Ц + Г$). Иногда в одной отливке встречаются все эти структурные типы чугуна. Такие чугунные отливки называют отбеленными.

Кроме белых, серых и половинчатых чугунов различают ковкие чугуны. Они получаютс я из белых после термической обработки, называемой графитизацией, в результате которой вместо цементита образуется графит.

ЛИТЕРАТУРА

- Б у н и н К. П. Железоуглеродистые сплавы. Машгиз, 1949.
Б у н и н К. П. и др. Основы металлографии чугуна. Изд-во «Металлургия», 1969.
Г и р ш о в и ч Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. Изд-во «Машиностроение», 1966.
Г у д р е м о н Э. Специальные стали, т. I. Изд-во «Металлургия», 1966.
Л и в ш и ц Б. Г. Металлография, Металлургиздат, 1963.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

Микроскопическая картина кристаллизации железных сплавов зависит от содержания углерода в расплаве. При затвердевании сталей происходят однофазная кристаллизация твердых растворов и перитектическая реакция. При затвердевании чугунов всегда встречается эвтектическое превращение. Рассмотрим кристаллизацию сталей и чугунов с разным содержанием углерода.

1. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТАЛИ

Расплавы, содержащие углерода меньше, чем C_B , начинают затвердевать при температурах ниже линии AB (рис. 105), выделяя кристаллы δ -феррита. Если концентрация углерода не превышает

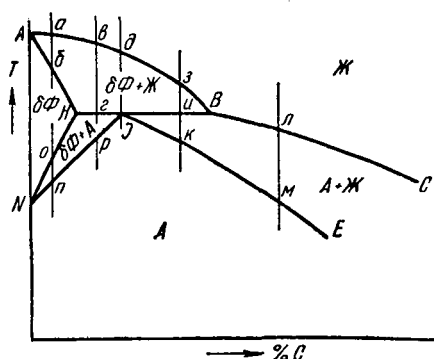


Рис. 105. Участок диаграммы Fe—C

C_H , кристаллизация в интервале $T_a—T_b$ проходит в один этап $Ж \rightarrow \delta\Phi$ и сталь приобретает однофазную структуру кристаллов δ -феррита. В сталях с более высоким содержанием углерода при охлаждении до линии HJB кристаллизация не завершается и при температурах ниже этой линии происходит перитектическое превращение $Ж + \delta\Phi \rightarrow A$.

В сталях с концентрацией углерода в интервале $C_H—C_J$ перитектическая кристаллизация при температурах чуть ниже T_a может привести к полному затвердеванию и созданию двухфазного $\delta\Phi + A$ -состояния. Стали же с составом в интервале $C_J—C_B$ с окончанием перитектической кристаллизации остаются полужидкими; кристаллизация аустенита продолжается и при охлаждении в интервале $T_u—T_k$. Затвердевание завершается лишь при температуре T_k или ниже.

Сталь с составом C_J по окончании перитектической кристаллизации состоит из одних кристаллов аустенита.

Развитие перитектической кристаллизации зависит от скорости диффузии углерода в аустените, образующемся на поверхности кристаллов δ -феррита, и переупаковки атомов железа. При ускоренном охлаждении времени для завершения перитектической кристаллизации может оказаться недостаточно и в стали сохранится некоторое количество δ -феррита. При охлаждении оставшаяся жидкость переходит в аустенит и в полностью закристаллизовавшейся стали указанного состава может наблюдаться δ -феррит. Особенно легко δ -феррит сохраняется в легированной стали, в которой кинетика перитектической кристаллизации связана с диффузионным перераспределением не только углерода, но и легирующих элементов, по-разному растворяющихся в феррите и аустените.

Если концентрация углерода в стали превышает C_B , кристаллизация начинается с образования зародышей аустенита. Возникают они при переохлаждении жидкой стали ниже линии BC . Для указанного на диаграмме сплава превращение $J \rightarrow A$ происходит в интервале температур $T_A - T_K$. При температурах линии JE сталь приобретает однофазную структуру аустенита.

Кристаллы δ -феррита и аустенита растут в виде дендритов (см. рис. 54, *з*). Содержание углерода в них в ходе затвердевания увеличивается. В зависимости от скорости охлаждения может возникнуть однородный или неоднородный твердый раствор. Устранение микронеоднородности для чистых железоуглеродистых сплавов не связано с большими трудностями, поскольку атомы углерода диффундируют между узлами кристаллической решетки железа с большой скоростью. Если же сплавы содержат другие примеси, гомогенизация твердых растворов затрудняется. В сложном сплаве неоднородность твердого раствора, вызванная неравномерным распределением легирующих (и обычных) примесей, влечет за собой и неравномерное распределение углерода. Полная гомогенизация таких неоднородных растворов возможна лишь с устранением ликвации малоподвижных атомов легирующих элементов, что происходит медленно и требует длительных высокотемпературных выдержек.

По склонности к дендритной ликвации примеси можно расположить в следующий убывающий ряд: S, P, B, C, W, As, V, Ti, Mo, Al, Cr, Mn, Co, Ni (табл. 6).

Из табл. 6 видно, что особенно сильно ликвируют сера и фосфор, что сильно снижает температуру кристаллизации расплава. Накапливаются они в основном в междуветвиях и на границах дендритов. В легированной стали степень дендритной ликвации обычно возрастает от поверхности к оси, где в результате зональной сегрегации концентрируются примеси, понижающие температуру кристаллизации жидкого раствора (см. рис. 107, *з*, где приведена макроструктура поперечного сечения стального слитка с резко выраженной зональной ликвацией серы).

**СТЕПЕНЬ ДЕНДРИТНОЙ ЛИКВАЦИИ (K_d , %)
РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПОЛУРАССТОЯНИИ ОТ ПОВЕРХНОСТИ
К ОСИ СРЕДНЕЙ ЧАСТИ СЛИТКА ВЕСОМ 2—3 т**

Элемент	K_d , %	Элемент	K_d , %	Элемент	K_d , %
S	>200	As	>50	Cr	>20
P	>150	V	>40	Mn	>15
C	>60	Mo	>40	Ni	>5
W	>55	Si	>20		

По мере удаления от поверхности слитка неметаллические включения становятся более многочисленными и крупными.

На макроструктуру отливок большое влияние оказывают содержание углерода в стали и скорость охлаждения. В металлических формах скорость охлаждения расплава велика и двухфазная зона, содержащая кристаллы и жидкость, неширока. На рис. 106

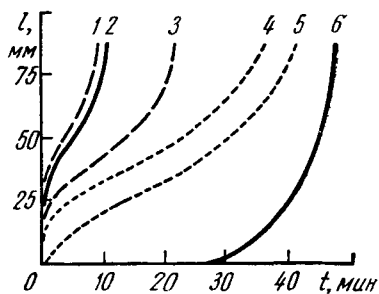


Рис. 106. Диаграммы затвердевания малоуглеродистой (1, 2 и 4, 5) и среднеуглеродистой (3, 6) стали

показаны волны начала (кривая 1) и конца (кривая 2) затвердевания стали с 0,05—0,1% С. При кристаллизации тонких отливок почти гладкий фронт затвердевания постепенно продвигается в глубь жидкой сердцевины и структура отливки получается транскристаллической. В песчаных формах скорость охлаждения меньше. Но и в этом случае при кристаллизации малоуглеродистой стали ширина зоны частичного затвердевания невелика (см. рис. 106, кривые 4 и 5).

Кристаллизуется эта сталь в узком интервале температур (20—25° С), и, несмотря на медленное охлаждение, в отливке создается широкая зона столбчатых кристаллов.

В стали с 0,55—0,65% С интервал кристаллизации составляет ~70° С, однако отливка, полученная в металлической форме, содержит широкую зону столбчатых кристаллов. В песчаной же форме кристаллизуется отливка, состоящая в основном из равноосных кристаллов. Рис. 106 характеризует распространение волн начала (кривая 3) и конца (кривая 6) затвердевания в песчаной форме. Видно, что вся отливка находилась в состоянии частичного затвердевания в течение одной пятой части общей продолжительности кристаллизации. Таким образом, увеличение содержания углерода в стали способствует расширению зоны равноосных кристаллов.

Макроструктура стальной отливки зависит от степени раскисления. Если в качестве раскислителя, кроме марганца, используют кремний и алюминий и из расплава достаточно полно уда-

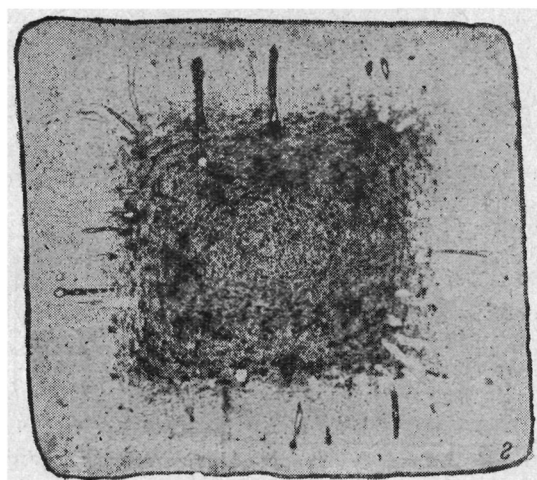
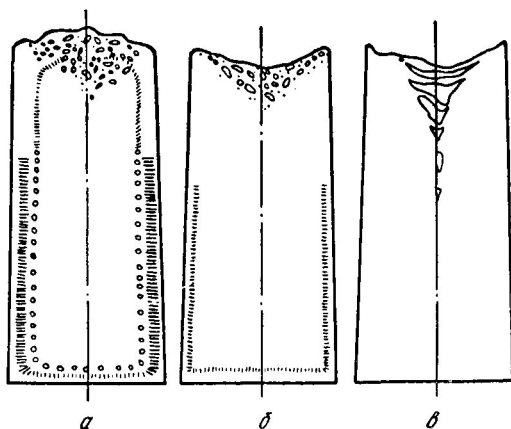


Рис. 107. Продольные сечения слитков кипящей (а), полуспокойной (б) и спокойной (в) стали и макроструктура поперечного сечения слитка кипящей стали (г), $\times 0,2$

ляется кислород, сталь при кристаллизации ведет себя «спокойно» и формируется плотный слиток с сосредоточенной усадочной раковиной. Повышение содержания углерода увеличивает объем усадки стали. Для уменьшения пораженности слитка усадочной раковиной ее выводят в прибыльную часть, удаляемую при даль-

нейшей обработке. На рис. 107, в приведена схема макроструктуры слитка спокойной стали.

Если раскисление производят только марганцем, в жидкой стали сохраняется много закисы железа, которая в процессе разливки и кристаллизации восстанавливается углеродом. Образующиеся при этом газообразные продукты выделяются из расплава и создается впечатление, что сталь «кипит». В слитках кипящей стали сосредоточенная усадочная раковина отсутствует, а имеется рыхлость, обусловленная скоплением пор и пузырей в верхней части слитка. Много газовых пузырей (подкорковых, «сотовых») и в других частях слитка (рис. 107, а). В слитке неполностью раскисленной (полуспокойной) стали газовых пузырей меньше, а усадка проявляется в виде раковин и пор (рис. 107, б).

Нарушения сплошности (раковины, поры, пузыри, трещины), ливкация и неметаллические включения ухудшают свойства стального литья. Влияние дефектов зависит от их природы, формы, величины, распределения и т. д. Металлографический контроль качества стали производят сравнительным методом: структуру наиболее загрязненных (дефектных) участков литья сопоставляют с эталонами.

2. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СЕРЫХ ЧУГУНОВ

Промышленные серые чугуны всегда содержат кремний. При рассмотрении микроскопической картины их кристаллизации воспользуемся вертикальным разрезом диаграммы состояния

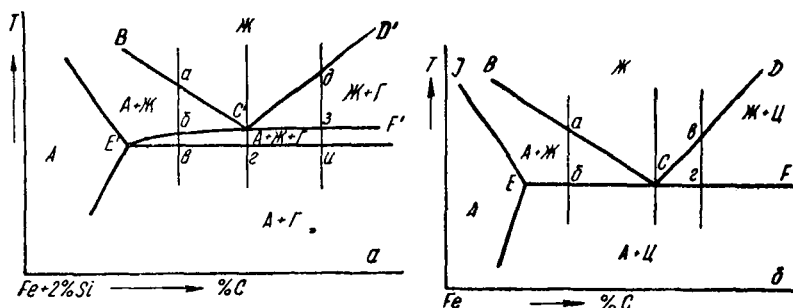


Рис. 108. Участок диаграммы стабильного состояния Fe—Si—C сплавов (а) и метастабильного состояния Fe—C (б)

Fe—Si—C сплавов. Согласно рис. 108, а, затвердевание доэвтектических и заэвтектических чугунов происходит в два этапа. При температурах выше эвтектических образуются кристаллы избыточных фаз первичного аустенита в интервале $T_a T_б$ и первичного графита в интервале $T_б T_э$. Вторым этапом затвердевания доэвтектических и заэвтектических чугунов является эвтектический распад жидкости $Ж \rightarrow A + Г$ при охлаждении в температурных интервалах $T_б T_э$ и $T_э T_ц$. Затвердевание эвтектических чугунов

происходит в один этап: в интервале температур T_c, T_s жидкость распадается на аустенит и графит.

Первичный аустенит кристаллизуется, как и в сталях, в виде дендритов, разветвленность которых увеличивается с ускорением охлаждения в интервале $T_a T_b$. Обычно кристаллы избыточного аустенита химически неоднородны. В малоуглеродистых чугунах в середине дендритных ветвей кремния меньше, чем на периферии, в высокоуглеродистых, наоборот, в середине ветвей кремния больше. При средних концентрациях углерода микроликвация имеет смешанный характер.

Если кремний распределен в аустените неравномерно, то неоднородно и содержание углерода. Кремний повышает химический потенциал углерода в аустените, и поэтому в областях с повышенным содержанием кремния концентрация углерода понижена.

Вид первичного графита, выделяющегося в заэвтектических чугунах в температурном интервале $T_d T_s$, зависит от состояния расплава. В обычных немодифицированных чугунах первичный графит имеет вид слаборазветвленных розеток с пластиновидными лепестками (рис. 109, а). Если эти розетки пересекаются плоскостью шлифа не по центру, то при микроанализе видны лишь сечения отдельных ветвей розетки и их нередко принимают за независимо выросшие изолированные графитные пластины.

В чугунах, модифицированных магнием, церием и некоторыми другими элементами (из лантанидов, щелочных и щелочно-земельных металлов), первичный графит имеет вид сферокристаллов (рис. 109, б). Такой графит называют шаровидным. Расположение базисных плоскостей решетки графита в пластиночных и шаровидных включениях графита показано на рис. 109, в.

После того как чугуны переохлаждаются ниже линии $E'C'F'$ (см. рис. 108, а), становится возможным одновременное выделение аустенита и графита, т. е. эвтектический распад $J_c' \rightarrow A + \Gamma$. Сначала рассмотрим микроскопическую картину этой двухфазной кристаллизации в чугунах эвтектического состава. В переохлажденном расплаве первым начинает выделяться обычно графит. При медленном охлаждении он, как и первичный, растет, разветвляясь слабо, а при ускоренном — сильно. Затем на отдельных участках поверхности графита зарождается и растет на ней аустенит. Выступающие же кромки графитных ветвей продолжают соприкасаться с жидкостью. Несколько этапов начальной стадии эвтектического распада $J \rightarrow A + \Gamma$ показаны на рис. 109, г. Справа виден уже сформировавшийся начальный $A + \Gamma$ агрегат, имеющий двухфазный фронт кристаллизации. При последующем его росте, происходящем в результате выделения аустенита и графита, и дальнейшем разветвлении графитного скелета формируется эвтектическая $A + \Gamma$ колония (рис. 110, а). Она тем ближе к сферической, чем быстрее охлаждается расплав. При медленном охлаждении фронт двухфазной кристаллизации неровный. В конце

эвтектического превращения $A + \Gamma$ колонии срастаются и жидкая фаза в промежутках между ними исчезает (рис. 110, б).

Нередко графит эвтектических колоний под микроскопом имеет вид изолированных пластин. Если, однако, колонии пере-

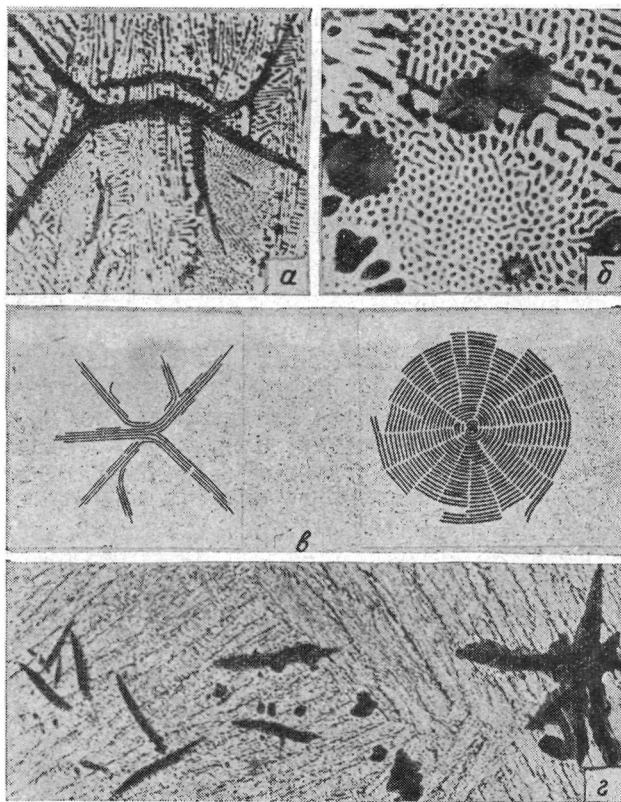


Рис. 109. Первичный графит в заэвтектическом чугунае (а, б), расположение базисных плоскостей решетки графита в пластинчатых и шаровидных включениях (в) и структура эвтектического чугуна (з): а, в, з — $\times 100$; б — $\times 500$

секаются плоскостью шлифа по центру, то видно, что графитный скелет их является обычно одним либо слабо разветвленным образованием (при малых переохлаждениях, рис. 110, в), либо сильно разветвленным (при большом переохлаждении, рис. 110, з).

В модифицированных магнием чугунах эвтектическая кристаллизация $\text{Ж} \rightarrow A + \Gamma$ происходит абnormally. Образующиеся первоначально вследствие выделения из жидкости сферокристаллы графита затем обволакиваются аустенитом (рис. 111, а—в). В даль-

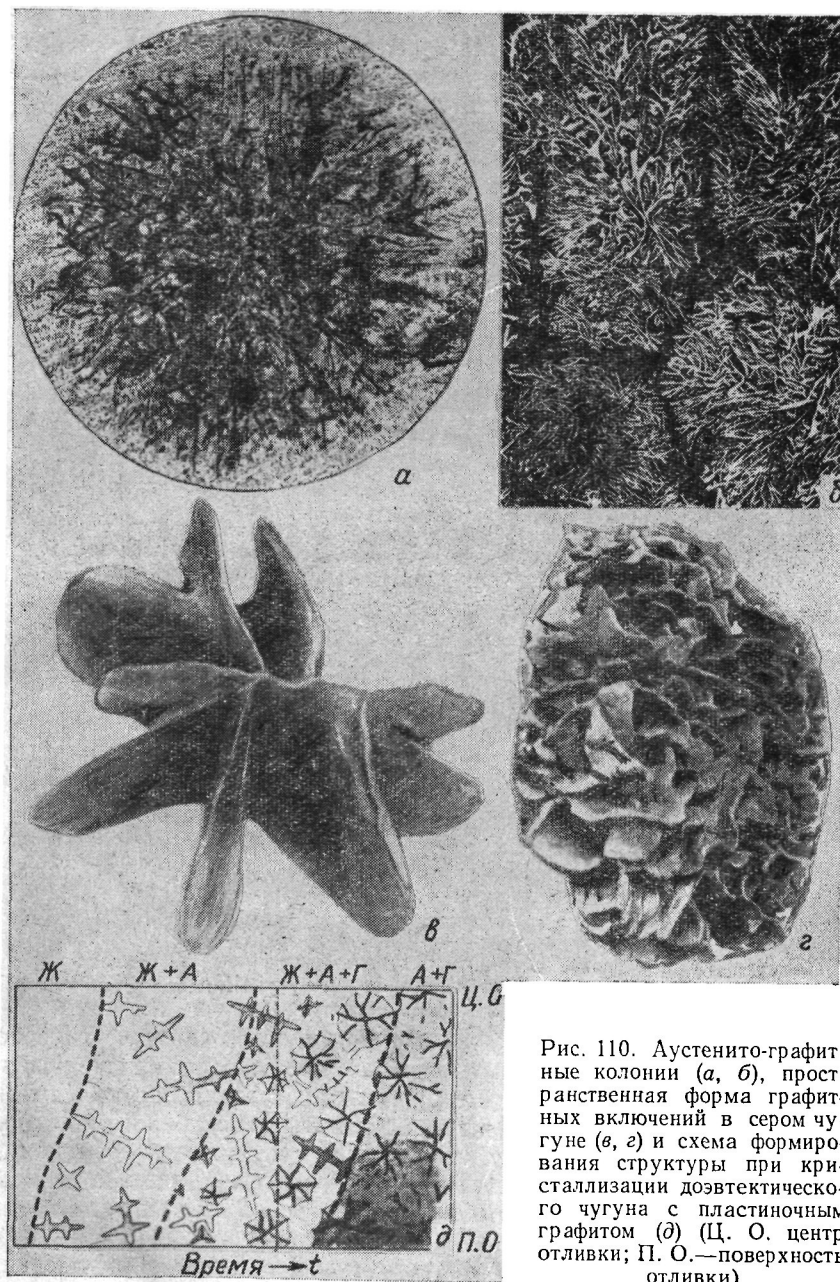


Рис. 110. Аустенито-графитные колонии (а, б), пространственная форма графитных включений в сером чугуна (в, г) и схема формирования структуры при кристаллизации доэвтектического чугуна с пластинчатым графитом (д) (Ц. О. центр отливки; П. О.—поверхность отливки)

нейшем графитное включение растёт лишь в результате притока атомов углерода из жидкости через аустенитную оболочку. Оболочка же утолщается в результате прямого выделения аустенита из жидкого раствора. В конце затвердевания аустенитные оболочки срастаются и жидкость исчезает.

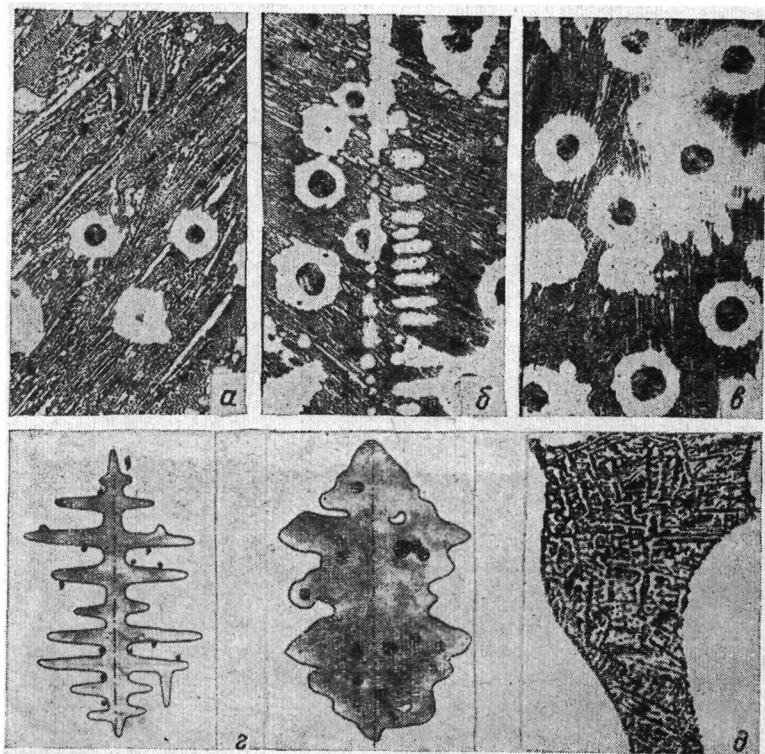


Рис. 111. Структура модифицированного чугуна (*a* — *в*, $\times 200$), схема кристаллизации доэвтектического чугуна с шаровидным графитом (*г*) и фосфидная эвтектика в сером чугуне (*д*)

В доэвтектических чугунах с низким содержанием углерода эвтектический распад испытывают тонкие прослойки жидкости в междуветвиях дендритов первичного аустенита. В этом случае размещение графита в междуветвиях видно особенно хорошо. В высокоуглеродистых доэвтектических чугунах с малым количеством первичного аустенита дендритность выявляется с трудом из-за срастания избыточного и эвтектического аустенита. Структура же самих $A + \Gamma$ колоний и ее связь со скоростью охлаждения доэвтектических и эвтектических чугунов сходны. В доэвтектических магниевых чугунах размещение графитных включений

также связано с дендритами первичного аустенита. Выделяясь в междуветвях, сферокристаллы графита затем обволакиваются аустенитом в результате разрастания дендритных ветвей. Часто образуются цепочки включений графита вдоль ствола и ветвей (см. рис. 111, *з*). Близко расположенные включения, разрастаясь, соприкасаются и создаются двойные, тройные и более сложные сростки сферокристаллов.

В заэвтектических чугунах картина эвтектического распада связана с условиями охлаждения. При малых переохлаждениях ниже температуры T_e (см. рис. 104) эвтектические графит и аустенит выделяются в основном на поверхности первичного графита и отличить по структуре такой чугуна от эвтектического трудно. При увеличении переохлаждения на поверхности первичного графита выделяется все меньшая доля эвтектического. Основной же его объем кристаллизуется совместно с аустенитом в виде колоний между ветвями первичного графита. При этом формирование колоний может начинаться и на розетках первичного графита (разветвлением их кромок) и в результате самостоятельного зарождения $A + \Gamma$ агрегатов. В этом случае заэвтектический чугун по структуре легко отличить от эвтектического.

Эвтектический графит модифицированного магнием чугуна также часто выделяется на поверхности первичных сферокристаллов. Он может расти и на зародышах эвтектического происхождения.

Микроликвация кремния в аустените наблюдается и при эвтектической кристаллизации. Аустенит, находящийся в середине $A + \Gamma$ колоний и около графита, содержит больше кремния, чем вдали от графита и на периферии колоний. Содержание углерода напротив в высококремнистых областях меньше, чем в низкокремнистых. В аустените модифицированного чугуна концентрация кремния вблизи сферокристаллов графита больше, чем вдали от них.

Очень неравномерно распределен в серых чугунах фосфор. Он сильно ликвирует при кристаллизации. В аустените растворимость его невелика, и при затвердевании отливок он концентрируется в последних прослойках жидкости, образуя здесь фосфид Fe_3P , составляющий основу легкоплавкой эвтектики, затвердевающей при $950^\circ C$ (см. рис. 111, *д*). В чугунах, близких к эвтектическому, фосфидная эвтектика располагается в основном на границах $A + \Gamma$ колоний. В доэвтектических она встречается и между ветвями первичного аустенита.

Легирующие элементы (Ni, Cr, Mo, Cu и др.) добавляют к серым чугунам главным образом для регулирования структурных изменений в твердом состоянии. Структуру же серых чугунов, формирующуюся при затвердевании, они (при небольших добавках) изменяют мало. Ликвируют они по-разному. Такие элементы, как марганец, хром, молибден, обогащают периферийные зоны ден-

дритных ветвей и эвтектических колоний. Никель, медь и алюминий сосредоточиваются в середине ветвей и колоний.

Кристаллизация отливок из серого чугуна нагляднее всего может быть описана при помощи диаграмм затвердевания. В качестве примера на рис. 110, *д* показана диаграмма для доэвтектического чугуна. Левая (пунктирная) кривая характеризует распространение по сечению отливки волны начала выделения первичного аустенита; средняя кривая — волны начала эвтектического распада $J \rightarrow A + \Gamma$ и правая кривая — волны окончания эвтектической кристаллизации. Пользуясь диаграммой, можно для любого момента времени t представить состояние отливки по всему ее сечению.

3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ

Промышленные белые чугуны содержат немного кремния, и при описании микроскопической картины их кристаллизации можно пользоваться диаграммой метастабильных состояний Fe—C сплавов (см. рис. 108, *б*). Как видно из диаграммы, затвердевание доэвтектических белых чугунов происходит в два этапа: в интервале температур $T_a—T_b$ выделяется первичный аустенит, а при переохлаждении остатка жидкости ниже T_b происходит эвтектическая кристаллизация $J \rightarrow A + \text{Ц}$. Эвтектический чугун затвердевает в один этап: после переохлаждения до температур ниже T_c жидкость распадается на аустенит и цементит. Заэвтектические чугуны кристаллизуются в два этапа. Сначала выделяется первичный цементит (в интервале $T_b—T_d$), а при температурах ниже T_d остаток жидкости переходит в аустенито-цементитную эвтектику.

Кристаллы первичного аустенита белых чугунов, как и серых, имеют дендритную форму. Первичный цементит выделяется в виде тонких пластин. При микроанализе обычно обнаруживаются поперечные сечения пластин и редко продольные. На рис. 112, *а* видны два кристалла цементита; один (внизу) разрезан плоскостью шлифа поперек, а другой, имеющий зубчатые очертания, — параллельно базису.

Пластины первичного цементита утолщаются в результате послойного нарастания плоских дендритов. При больших переохлаждениях цементитные пластины веерообразно расщепляются (см. рис. 112, *б*).

Пластинчатая форма кристаллов цементита и расщепляемость обусловлены неоднородностью межатомной связи и легкостью разрыва более слабых металлических связей в плоскости (001). Как указывалось выше, легкость расщепления характерна и для графита, также обладающего слоистой структурой и слабой связью между слоями.

При кристаллизации заэвтектического чугуна в интервале температур $T_b—T_d$ термодинамически возможно и выделение

графита; оно приводит к большему выигрышу свободной энергии. Однако при ускоренном охлаждении выделение цементита кинетически выгоднее. Оно не требует значительных передвижений атомов железа; необходимая же диффузия углерода успевает пройти и в условиях больших переохлаждений.

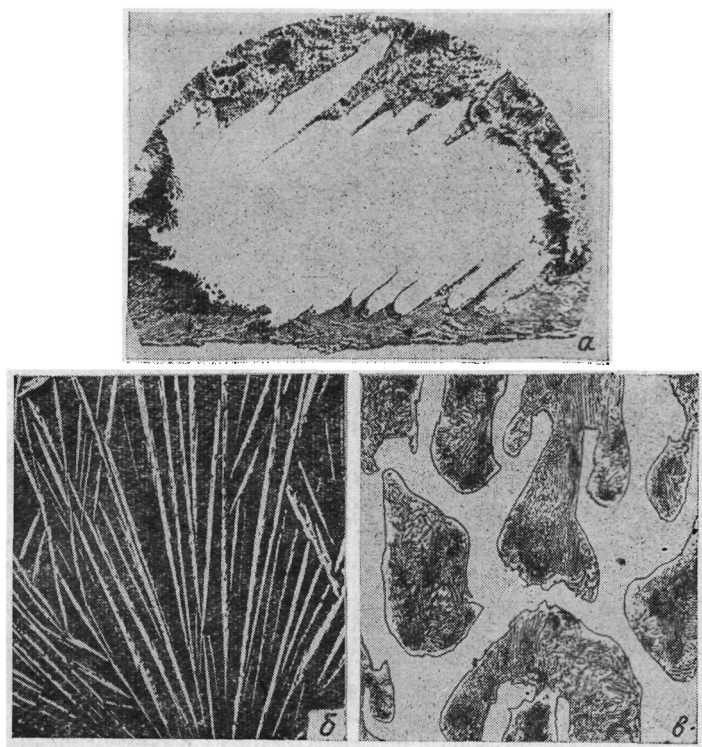


Рис. 112. Первичный цементит в заэвтекктическом чугуне (а, $\times 200$), расщепление пластин первичного цементита (б, $\times 200$) и структура грубого конгломерата фаз в доэвтекктическом белом чугуне (в, $\times 300$)

При охлаждении до температур ниже эвтекктической в белых чугунах происходит двухфазная кристаллизация $Ж \rightarrow A + Ц$. При малых переохлаждениях кристаллы аустенита и цементита формируются без взаимного прорастания. Образуется структура грубого конгломерата. На рис. 112, в она иллюстрируется на примере доэвтекктического чугуна: эвтекктический аустенит наслаивался на ветвях первичного, а пластины эвтекктического цементита росли в междуветвиях. Этот цементит при обычном травлении

HNO_3 кажется монолитным (рис. 113, а). Но различными методами травления выявляется его поликристалличность (б, в, г).

При увеличении переохлаждения двухфазная кристаллизация $\text{Ж} \rightarrow \text{А} + \text{Ц}$ приводит к прорастанию цементита аустенитом и формируются колонии эвтектики, называемой ледебуритом. В зависимости от условий кристаллизации колонии имеют либо сотовое (сотовый ледебурит, рис. 114, а), либо пластинчатое строение (пластинчатый ледебурит, рис. 114, в).

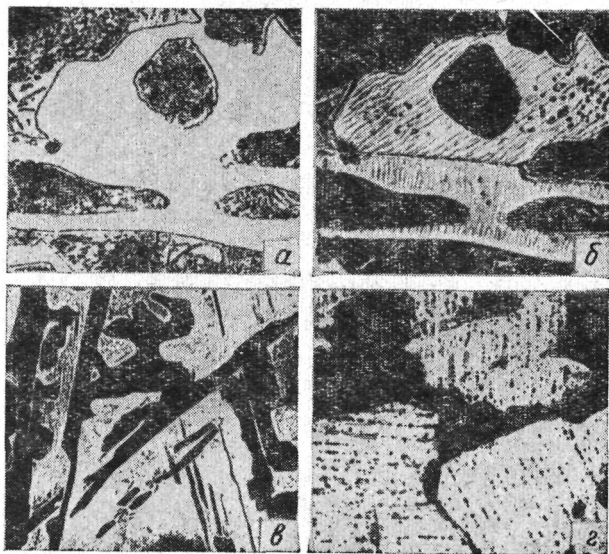


Рис. 113. Структура белого чугуна после травления азотной кислотой (а), вакуум—термического (б), электролитического (в) и в пикрате натрия (г), $\times 200$

Сотовое и пластинчатое строение может сочетаться в пределах одной колонии (рис. 114, б).

Колонии сотового ледебурита представляют собой пластины цементита, проросшие разветвленными кристаллами аустенита. Разрезы колонии вдоль ветвей аустенита и поперек показаны на рис. 114, г—д. Если плоскость базиса цементита параллельна поверхности шлифа, сечения ветвей приблизительно круглые. Если шлиф проходит под углом к этой плоскости, сечения эллиптические.

В заэвтектических чугунах колонии ледебурита формируются на базе пластин первичного цементита (рис. 115). Рост колонии начинается с появления на поверхности цементитной пластины плоского дендрита аустенита (рис. 115, а). Жидкость в междуветвиях обогащается углеродом и здесь прорастает цементит,

являющийся продолжением исходной пластины. Таким образом, создается двухфазный фронт кристаллизации, продвижение которого в жидкость и ведет к формированию сотового ледебурита (рис. 115, а).

В доэвтектических и эвтектических чугунах сотовый ледебурит растет на базе пакета тонких цементитных пластинок, разделенных аустенитом (см. рис. 115, б). Сошлифовка пакета показывает,

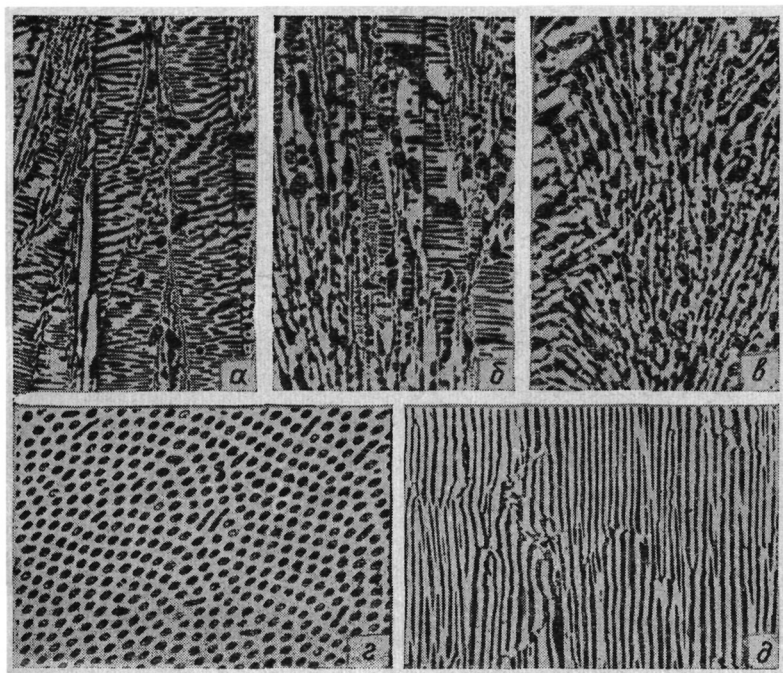


Рис. 114. Колонии ледебурита в белом чугуне (а — в, $\times 100$) и различные сечения сотового ледебурита (г, д, $\times 300$)

что он образован двумя переплетенными кристаллами цементита и аустенита. Обычно толщина этого центрального пластинчатого пакета невелика, но он может составлять и большую долю колонии. Доля объема с пластинчатым строением увеличивается с ростом переохлаждения (рис. 115, в). При больших скоростях охлаждения сотового строения вообще не получается и весь ледебурит становится пластинчатым. В этом случае разветвленный цементит колонии имеет веерообразный вид, а при еще больших переохлаждениях — сферолитный. Подобное расщепление эвтектического цементита, напоминающее расщепление графита, обусловлено спецификой атомного строения — слоистостью и неоднородностью межатомных связей.

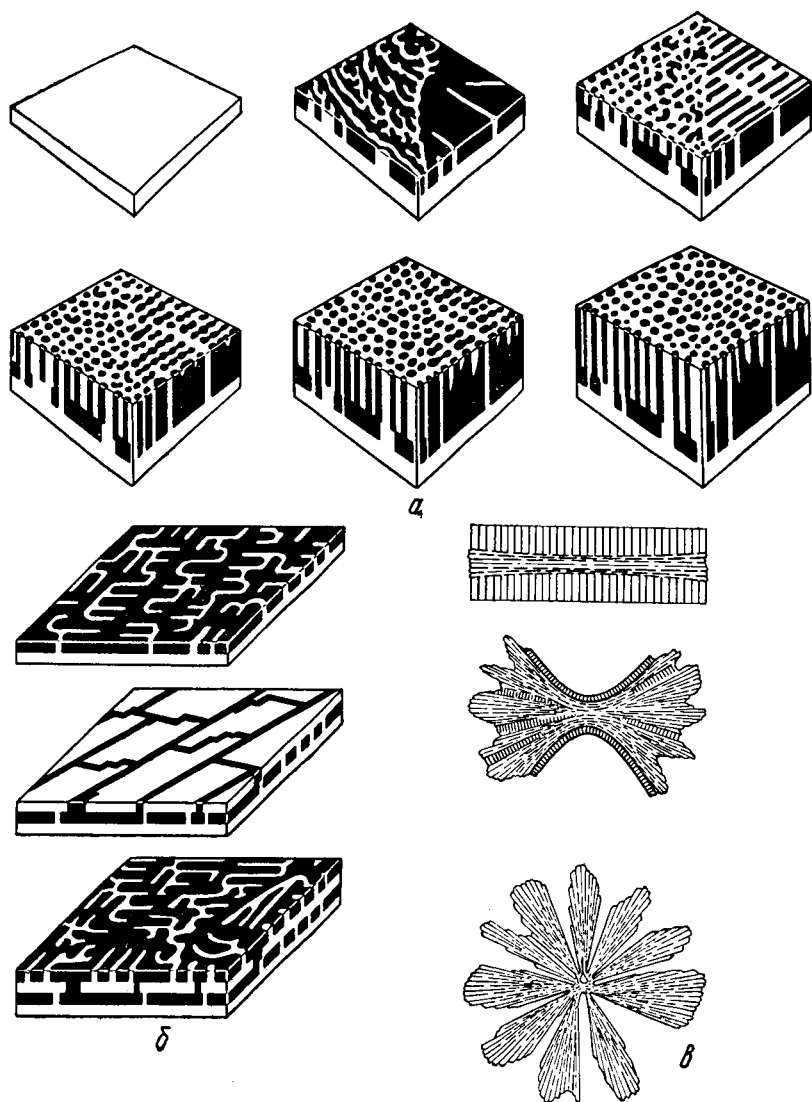


Рис. 115. Схема роста сотового (а), пластинчатого (б) ледобурита и веерообразные и сферолитные колонии (в)

Большое влияние на эвтектическое превращение в белых чугунах оказывает фосфор. Он усиливает тенденцию к раздельной кристаллизации аустенита и цементита без взаимного прорастания, так что формирование ледебурита затрудняется. Это можно объяснить малой растворимостью фосфора в твердых эвтектических фазах. При выделении цементита окружающая его жидкость сильно обогащается фосфором, что препятствует образованию здесь аустенита. Он зарождается вдали от цементита, и эти эвтектические фазы растут затем раздельно, не прорастая одна в другую.

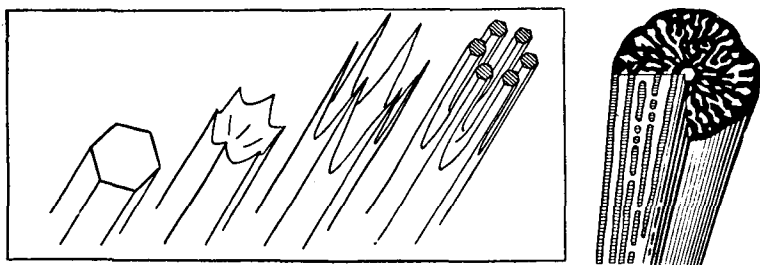


Рис. 116. Схема формирования эвтектической колонии в высокохромистом чугуне

Марганец при небольших добавках не оказывает заметного влияния на структуру белого чугуна. При наличии марганца цементит становится легированным $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$. На строении ледебурита это не отражается.

Такие примеси, как хром, вольфрам и молибден, также могут растворяться в цементите и при небольшом содержании мало влияют на структуру белых чугунов. Если добавки этих элементов велики и образуются карбиды, отличные от цементита, структура белого чугуна сильно меняется. В качестве примера приведем структуры хромистого и вольфрамового чугунов. При концентрации хрома, превышающих 10%, в чугунах образуется карбид $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, характеризующийся тригональной структурой. Первичные кристаллы этого карбида имеют карандашную форму. Наибольший вектор скорости роста их совпадает с тригональной осью, и они растут в виде длинных (дитригональных) призм (рис. 116). Колонии эвтектики в хромистом чугуне формируются на базе кристаллов карбида и, подобно ледебуриту, представляют собой взаимно проросшие кристаллы карбида и аустенита. В этом случае, однако, колонии имеют вид не пластин, а конусов. В процессе роста базовый карбидный стержень и его ветви расчленяются, а аустенит кристаллизуется между ветвями карбидного скелета.

Добавки вольфрама сначала способствуют формированию структур грубого конгломерата. При больших добавках вольф-

рама, когда становится возможным образование карбида $(\text{Fe}, \text{W})_6\text{C}$, имеющего сложную кубическую решетку, вид первичных кристаллов и эвтектики сильно меняется. Первичный карбид в этом случае

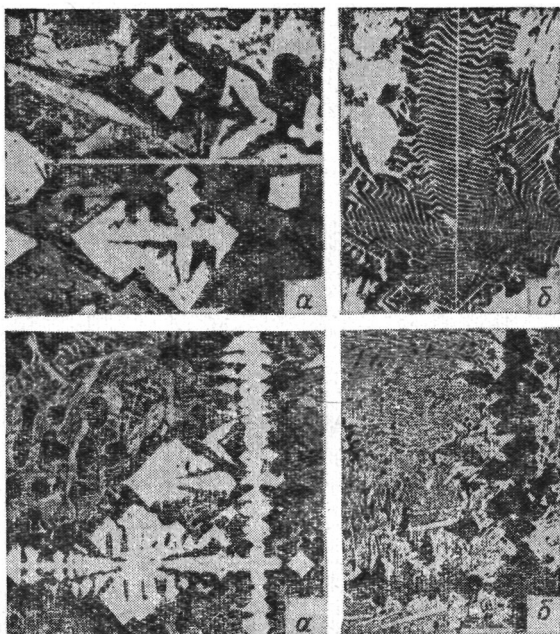


Рис. 117. Структура чугуна с высоким содержанием вольфрама

растет в виде правильных октаэдров с характерными для них ответвлениями (рис. 117, а). Такую же форму приобретают и колонии $A + (\text{Fe}, \text{W})_6\text{C}$, имеющие в своей основе проросший аустенитом кристалл карбида (рис. 117, б).

4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛОВИНЧАТЫХ ЧУГУНОВ И СТРУКТУРА ОТБЕЛЕННЫХ ОТЛИВОК

До сих пор рассматривалось затвердевание чугуна в таких условиях, когда высокоуглеродистая фаза кристаллизовалась либо в виде графита (замедленное охлаждение), либо в виде цементита (ускоренное охлаждение). Если чугуны затвердевают при средних скоростях охлаждения, возможно образование обеих высокоуглеродистых фаз ($\text{Ж} \rightarrow A + \Gamma + \text{Ц}$).

При анализе микроскопической картины формирования таких половинчатых структур воспользуемся диаграммой состояния с двойными линиями (рис. 118). Рассмотрим кристаллизацию поло-

винчатого чугуна на примере заэвтектического модифицированного расплава. В интервале температур $T_a—T_6$ термодинамически возможно лишь выделение первичного графита. При температурах $T_6—T_8$ может выделяться и первичный цементит. Если скорость охлаждения расплава обеспечивает кристаллизацию обеих этих фаз, структура половинчатого чугуна приобретает вид, показанный на рис. 119, а. В этом случае первичная высокоуглеродистая фаза выделилась частично в виде графита и частично в виде цементита. Эвтектическая же кристаллизация происходила с образованием ледебурита. Если замедлить охлаждение и избежать выделения первичного цементита, то половинчатые структуры могут приобрести вид, иллюстрируемый рис. 119, б. Здесь сферокристаллы первичного графита залегают в ледебурите. Если охлаждение заэвтектического расплава еще больше замедлить, то выделение графита происходит частично и во время эвтектической кристаллизации. В этом случае часть жидкости распадается на аустенит и графит, а часть переходит в ледебурит (рис. 119, в).

В доэвтектических чугунах половинчатые структуры формируются лишь при эвтектической кристаллизации. В интервале $T_8—T_9$ выделяется первичный аустенит. При температурах интервала $T_9—T_u$ термодинамически возможен лишь распад $J \rightarrow A + \Gamma$. При этом формируются колонии $A + \Gamma$ эвтектики. При температурах ниже T_u термодинамически возможен и распад $J \rightarrow A + \text{Ц}$, в результате которого начинают расти колонии ледебурита. На рис. 119, г показан один из этапов такого двойного распада, зафиксированный закалкой чугуна: при охлаждении в воде остаток жидкости перешел в тончайшую цементитную эвтектику.

В эвтектических чугунах половинчатая структура также формируется в результате роста колоний $A + \Gamma$ и $A + \text{Ц}$ эвтектики (рис. 119, д).

Отбеленные отливки имеют макроскопически неоднородную структуру. В нормально отбеленной отливке ускоренно охлаждавшаяся наружная зона имеет структуру белого чугуна (рис. 119, е, слева); медленно охлажденная внутренняя часть — структуру серого чугуна (справа); зона, кристаллизовавшаяся при средних скоростях охлаждения, — половинчатую структуру. Скорость охлаждения, соответствующую границе между белой и половинчатой зонами, называют верхней критической скоростью отбеливания. Это — минимальная скорость охлаждения, необходимая для полного подавления выделения графита. Скорость охлаждения, соответствующая границе между половинчатой и серой частью отливки, называют нижней критической скоростью отбеливания. Это — минимальная скорость охлаждения, при которой появляются первые признаки отбеливания чугуна. На критические скорости отбеливания влияет состояние расплава (температура, модифицирование, химический состав). Такие элементы, как мар-

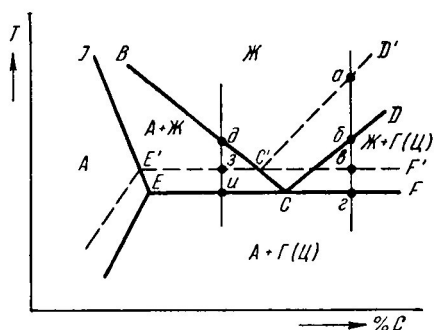


Рис. 118. Участок диаграммы состояния Fe—C сплавов с двойными линиями

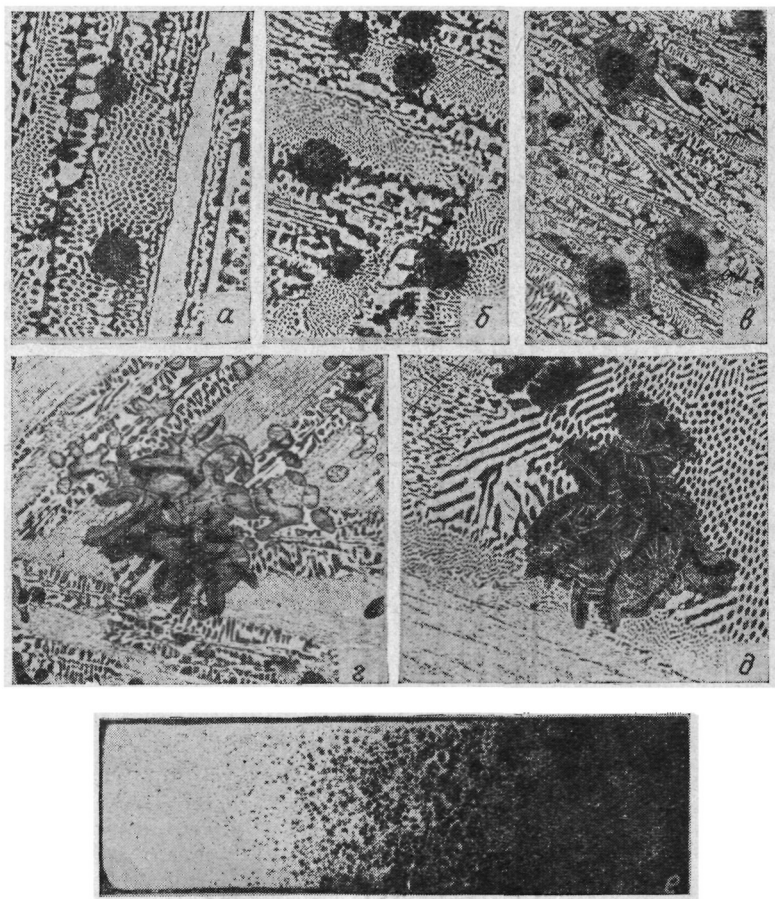


Рис. 119. Структура половинчатого чугуна, модифицированного магнием (а—в, $\times 300$), немодифицированного (г, б, $\times 300$) и макроструктура отбеленной отливки (е, $\times 0,5$)

ганец, молибден, олово, хром, ванадий и сера уменьшают критические скорости отбеливания. Медь, кобальт, никель, алюминий, кремний и углерод — увеличивают эти скорости.

В некоторых случаях отбеливаются внутренние области чугунных отливок. Такой отбел называют обратным, и он получается в результате либо ликвации примесей, либо ускорения охлаждения небольших остатков эвтектической жидкости, что оказывается возможным на последних этапах затвердевания центральных областей отливки.

ЛИТЕРАТУРА

- Б о г а ч е в И. Н. Металлография чугуна. Металлургиздат, 1962.
Б у н и н К. П. и др. Основы металлографии чугуна. Изд-во «Металлургия», 1969.
Г и р ш о в и ч Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. Изд-во «Машиностроение», 1966.
Г о л и к о в И. Н. Дендритная ликвация в стали. Металлургиздат, 1958.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СТАЛЯХ И ЧУГУНАХ ПОСЛЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ

Изменение структуры сталей и чугунов после затвердевания обусловлены полиморфизмом железа, изменением растворимости углерода, графитизацией цементита. Изменяя температуры и скорости нагрева и охлаждения, можно влиять на структуру и свойства железных сплавов, что широко используют при термической обработке.

1. ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЖЕЛЕЗНЫХ СПЛАВАХ

Выше указывалось, что при нормальном давлении железо может находиться в трех модификациях: α , γ и δ . Зависимость термодинамического потенциала этих модификаций от температуры

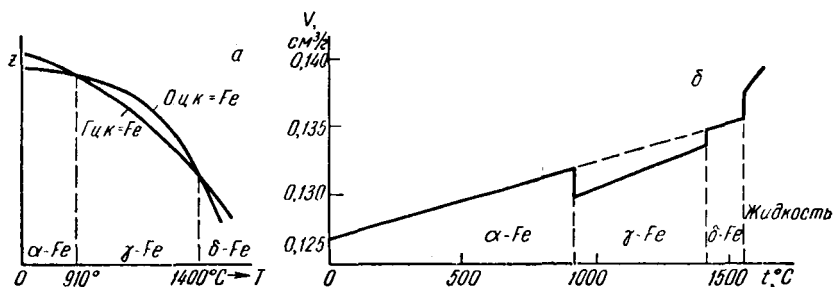


Рис. 120. Влияние температуры на термодинамический потенциал (а) и удельный объем (б) железа

показана на рис. 120, а. С изменением температуры железо и его сплавы испытывают полиморфные превращения.

Превращения $\delta \rightleftharpoons \gamma$ происходят при высоких температурах. При нормальном давлении обе модификации имеют одинаковый термодинамический потенциал при 1400° С. Охлаждение до температур ниже 1400° С вызывает нормальное полиморфное превращение, происходящее вследствие индивидуальных переходов атомов от δ (о. ц. к.) к γ (г. ц. к.) модификации.

С увеличением переохлаждения образуется больше зародышей и структура железа становится мелкозернистой. В результате

рекристаллизации зерна γ -модификации могут и укрупняться. При содержаниях углерода $<0,1\%$ превращение $\delta \rightarrow \gamma$ начинается при охлаждении до температур ниже линии HN . Например, в сплаве I (см. рис. 105) оно проходит в интервале $T_o - T_n$ и сопровождается перераспределением углерода между ферритом и аустенитом: состав их по мере превращения изменяется в соответствии с наклоном линий HN и JN .

В сталях интервала $C_H - C_B$ переход $\delta \rightarrow \gamma$ начинается при перитектическом превращении ($\delta + \delta\Phi_H \rightarrow A_J$). Он приводит

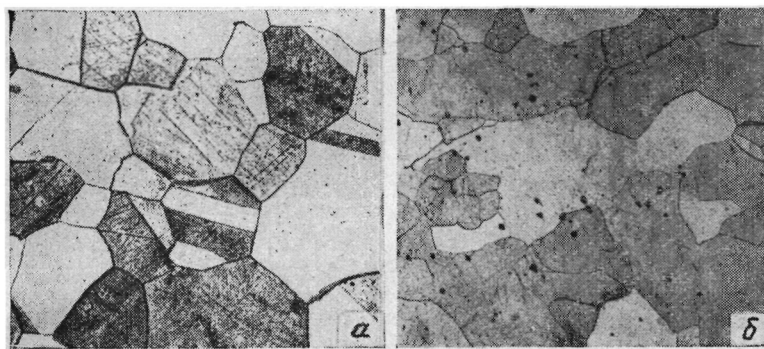


Рис. 121. Структура аустенита (а) и феррита (б), $\times 200$

к образованию обогащенного углеродом γ -раствора. Поскольку содержание углерода в феррите при перитектической кристаллизации почти не изменяется, необходимый для образования аустенита углерод поставляется кристаллизующей жидкостью. В сталях состава $C_H - C_J$ полиморфное превращение происходит и по окончании кристаллизации, при охлаждении в интервале температур $T_e - T_p$ (см. рис. 105). Продолжается оно и в сталях интервала $C_J - C_B$, если вследствие ускоренного охлаждения перитектическая кристаллизация не завершилась и сохранился δ -феррит. Микроструктура стали, состоящей из кристаллов аустенита, показана на рис. 121, а.

При температурах ниже 910°C устойчивой вновь становится о. ц. к. упаковка атомов железа (рис. 120, а). Как и при $\delta \rightarrow \gamma$ -превращении, переход $\gamma \rightarrow \alpha$ сопровождается изменением свойств железа, в частности удельного объема (рис. 120, б). В зависимости от степени переохлаждения $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение происходит нормальным или сдвиговым путем.

При нормальном $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходе зародыши α возникают на границах зерен или в других дефектных участках. Если переохлаждения малы, число зародышей невелико и по окончании превращения железо состоит из крупных кристаллов феррита (рис. 121, б). С увеличением переохлаждения число зародышей

растет и получается мелкозернистая структура. При больших переохлаждениях возможен и сдвиговый $\gamma \rightarrow \alpha$ -переход, в результате которого образуются пластинчатые и игольчатые кристаллы феррита. Изменение термодинамического потенциала при этом переходе составляет $\Delta Z_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} = 5040 - 11,1 \cdot 10^{-3} T^2 + 6,45 \cdot 10^{-6} T^3$ дж/г-атом. В сталях полиморфное превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ происходит в интервале температур. Нормальная переупаковка атомов начинается при переохлаждении ниже температур линии GS и сопровождается перераспределением углерода между фазами. Как и при переходе $\delta \rightarrow \gamma$, превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ ведет

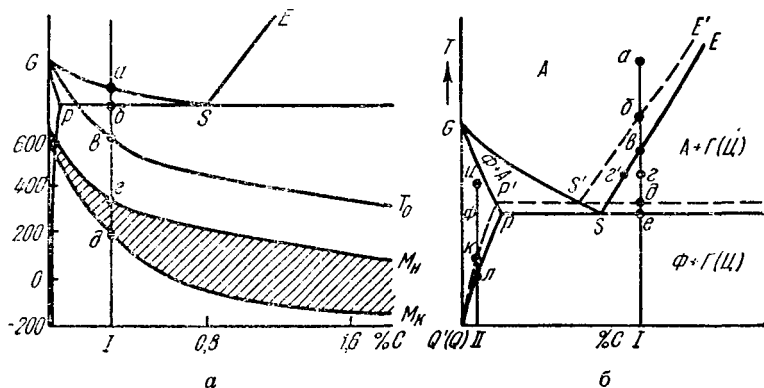


Рис. 122. Участок диаграммы Fe—C сплавов

к обогащению аустенита углеродом. В сталях, содержащей углерода меньше C_P , полиморфное превращение заканчивается при охлаждении до температуры ниже линии GP, в результате чего создается однофазная ферритная структура. При охлаждении сталей интервала C_P — C_S превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ при температурах ниже A_1 дополняется эвтектидным распадом аустенита, рассматриваемым ниже.

Форма, число и распределение ферритных кристаллов зависят от многих факторов. Медленное охлаждение мелкозернистой стали ниже температуры T_a (рис. 122, а) приводит к образованию изомерных кристаллов феррита (рис. 123, а). Если содержание углерода в стали повышенное, феррит образуется в основном на границах зерен аустенита (рис. 123, б). При ускоренном охлаждении стали ферритные кристаллы растут и в объеме аустенитных зерен. Поскольку переупаковка атомов при этом связана с диффузионным перераспределением углерода между фазами, укрупнение зерен аустенита способствует образованию видманштеттовой структуры (рис. 123, в). Такая структура часто встречается в литых и перегретых сталях.

Переход $\gamma \rightarrow \alpha$ без перераспределения углерода (бездиффузионное полиморфное превращение) становится возможным при

охлаждении стали состава *I* ниже температуры T_s (рис. 122, *a*), характеризующей условия равенства термодинамических потенциалов γ - и α -растворов одинакового состава (кривая T_0). Образование пересыщенного углеродом α -раствора в обычных условиях происходит лишь при охлаждении до температур линии M_n . Для указанного состава стали оно начинается при температуре T_s . В этом случае полиморфное превращение осуществляется сдвигом

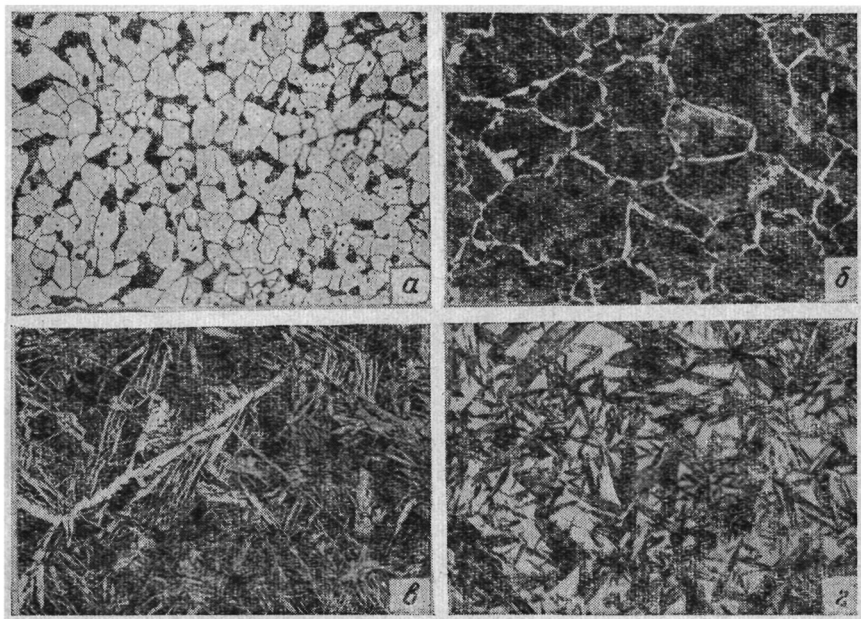


Рис. 123. Различные формы кристаллов феррита, образовавшихся в доэвтектоидной стали (*a—b*), $\times 150$ и мартенсита (*c*), $\times 500$

и не сопровождается изменением состава твердого раствора (мартенситное превращение). Образующиеся пластины и иглы мартенсита (см. рис. 123, *c*) ориентированы в исходном растворе закономерно: $(011)_M \parallel (111)_A$ и $[111]_M \parallel [110]_A$. Небольшие пластические деформации и нейтронное облучение могут вызвать мартенситное превращение и при температурах в интервале $T_0—M_n$ (см. рис. 122, *a*).

Мартенситное превращение аустенита обычно происходит не в изотермических условиях, а в интервале температур. При любой температуре этого интервала в мартенсит превращается только часть аустенита. При этом скорости зарождения и роста кристаллов мартенсита настолько велики, что при всех известных скоростях охлаждения, вплоть до 10^4 град/сек, задержать превраще-

шение не удастся. Если охлаждение остановить, то задерживается и мартенситное превращение. По мере охлаждения в интервале $T_c—T_d$ образуются новые мартенситные кристаллы в непревращенных участках аустенита. В результате вновь возникшие кристаллы будут короче образовавшихся ранее, размеры которых соизмеримы с поперечником исходного зерна аустенита. Кривая M_k (рис. 122, а) характеризует температуры, при которых заканчивается превращение аустенита в мартенсит при непрерывном охлаждении, несмотря на то, что в стали остается небольшое количество аустенита (5—10%). В сталях, содержащих более 0,6% С, мартенситное превращение заканчивается при отрицательных температурах ($M_n < 0^\circ \text{C}$). Количество непревращенного (остаточного) аустенита, наблюдающегося при комнатной температуре, увеличивается с повышением содержания углерода.

При нормальных $\delta \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходах, как и при мартенситном превращении, проявляется стабилизирующее влияние углерода на г. ц. к. упаковку атомов. Влияние углерода на изменение термодинамического потенциала при мартенситном превращении аустенита можно характеризовать зависимостью

$$\Delta Z_A^{\gamma \rightarrow \alpha} = (1 - C) \Delta Z_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} - 34,1 \cdot 10^3 C \text{ дж/г-атом},$$

где С — атомная доля углерода.

Полиморфные превращения в заэвтектоидных сталях и чугунах при нормальной кинетике происходят лишь во время эвтектоидного превращения. Оно рассматривается ниже. Мартенситное $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение в заэвтектоидных сталях и чугунах происходит так же, как и в доэвтектоидных сталях.

Помимо углерода, на полиморфные превращения железных сплавов оказывают влияние и другие примеси (легирующие и обычные). Растворяясь в железе, они изменяют температурный интервал устойчивости модификаций железа. В зависимости от характера влияния примесей их можно разделить на две группы. Первая из них (Ni, Co, Mn, Cu, N, Pt) действует подобно углероду и расширяет температурный интервал устойчивости г. ц. к. модификации (рис. 124, а). Другая группа (Al, Be, Si, V, W, As, Nb, Sn, Sb, Ti, P, Cr, Zr) этот интервал сужает (рис. 124, б). При высоком содержании некоторых из них (V, W, Si, Cr, P, Ti) область γ полностью выклинивается. В этом случае твердые растворы не испытывают полиморфных превращений при изменении температуры от солидуса до комнатной. Легированием железа элементами первой группы можно получить аустенитную структуру и при комнатной температуре.

Для характеристики влияния примесей на полиморфизм железа двойной диаграммы состояния часто недостаточно. Во многих случаях имеющиеся в твердом растворе примеси так изменяют скорости образования зародышей и роста кристаллов новой модификации, что равновесие не достигается.

Большое влияние примеси оказывают на мартенситное превращение аустенита. Почти все легирующие элементы, кроме кобальта и алюминия, понижают температуру мартенситного превращения, и количество остаточного аустенита в закаленной стали по мере легирования увеличивается. При высоком содержании легирующих элементов (например, 5% Mn в эвтектоидной стали) температура начала мартенситного превращения лежит ниже комнатной. В таких сталях при закалке сохраняется аустенитная структура.

Для того чтобы предотвратить диффузионный распад и переохладить аустенит до температуры M_n , требуется ускоренное

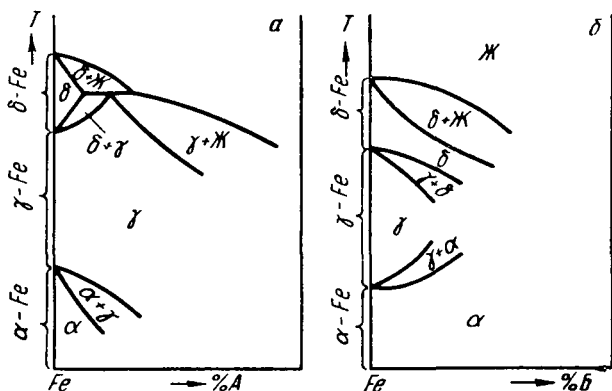


Рис. 124. Типы диаграмм состояния железо-легирующий элемент

охлаждение. Необходимую для этого минимальную скорость охлаждения называют критической скоростью закалки. Для углеродистой эвтектоидной стали она ~ 200 град/сек. Легирующие элементы (за исключением Co) снижают критическую скорость закалки. В некоторых легированных сталях и чугунах критическая скорость закалки настолько мала, что торможение распада и мартенситное превращение аустенита происходят и во время охлаждения на воздухе (самозакаливающиеся стали).

Образование мартенсита в стали и чугунах повышает их твердость и прочность. Этому способствует и мелкозернистость мартенсита. Для еще большего упрочнения железных сплавов применяют и предварительную пластическую деформацию. Происходящее при этом накопление дефектов в решетке аустенита упрочняет сталь. При закалке такой стали образуются мелкие и искаженные кристаллы мартенсита, благодаря чему прочность дополнительно повышается. В технике используют указанное влияние пластической деформации при так называемом термомеханическом упрочнении.

2. ВЫДЕЛЕНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ФАЗ

Структурные изменения в железных сплавах могут быть связаны с изменением растворимости примесей в железе. Как видно на рис. 103, с понижением температуры уменьшается растворимость углерода и в г. ц. к. (линии ES и $E'S'$) и в о. ц. к. железе (PQ и $P'Q'$). Поэтому охлаждение (нагрев) стали и чугуна вызывает выделение (растворение) высокоуглеродистых фаз (цементита и графита). Изменение температуры может привести к пересыщению твердого раствора другими примесями (в частности, азотом, фосфором) и выделению соответствующих избыточных фаз.

Графит выделяется из пересыщенного углеродом аустенита при охлаждении заэвтектоидной стали до температур ниже линии $E'S'$. В стали состава I (см. рис. 122, б), например, в температурном интервале $T_6 - T_*$ выделяется лишь графит. Образование зародышей графита связано с деформацией графита и матрицы. Имеющиеся в стали поры и трещинки облегчают зарождение графита. При больших пересыщениях аустенита углеродом выделение графита возможно и в таких дефектных участках, как межзеренные границы, субграницы, скопления дислокаций.

Рост графита происходит по мере притока атомов углерода и эвакуации атомов железа, осуществляющейся диффузией вакансий к графитным включениям и перемещением дислокаций. Выделение графита происходит при охлаждении заэвтектоидной стали до температуры T_d и содержание углерода в аустените уменьшается. При температуре T_d аустенит приобретает эвтектоидный состав $C_{S'}$ и при дальнейшем медленном охлаждении происходит эвтектоидный распад аустенита.

Графит в заэвтектоидной стали может выделяться в виде изолированных изомерных включений (рис. 125, а) и оболочек на границах аустенитных зерен (рис. 125, б). Если предварительной обработкой (например, деформацией) удастся увеличить число трещинок и пор, число графитных включений возрастает. Интенсивно выделяется графит в заэвтектоидных кремнистых сталях. Присадки кремния в количестве $\sim 1\%$ используют для получения графитизированных сталей с высокой износостойкостью. В других сталях (инструментальных, пружинных) выделение графита недопустимо, поскольку с ним связано снижение твердости и прочности.

Ускоренным охлаждением заэвтектоидной стали при температурах ниже T_6 можно задержать выделение графита. Если охладить аустенит до температур ниже T_* , становится возможным выделение двух высокоуглеродистых фаз — графита и цементита. Зарождение цементита происходит с большей скоростью, чем графита. Объясняется это тем, что для зарождения и роста цементита не требуется удаления атомов железа и достаточно притока ато-

мов углерода. В результате в переохлажденной ниже T_e стали образуется метастабильная высокоуглеродистая фаза—цементит. Количество цементита увеличивается по мере охлаждения стали до температуры T_e . При температуре T_e концентрация углерода в аустените понижается до эвтектоидной (C_S) и ниже T_e происходит эвтектоидное превращение.

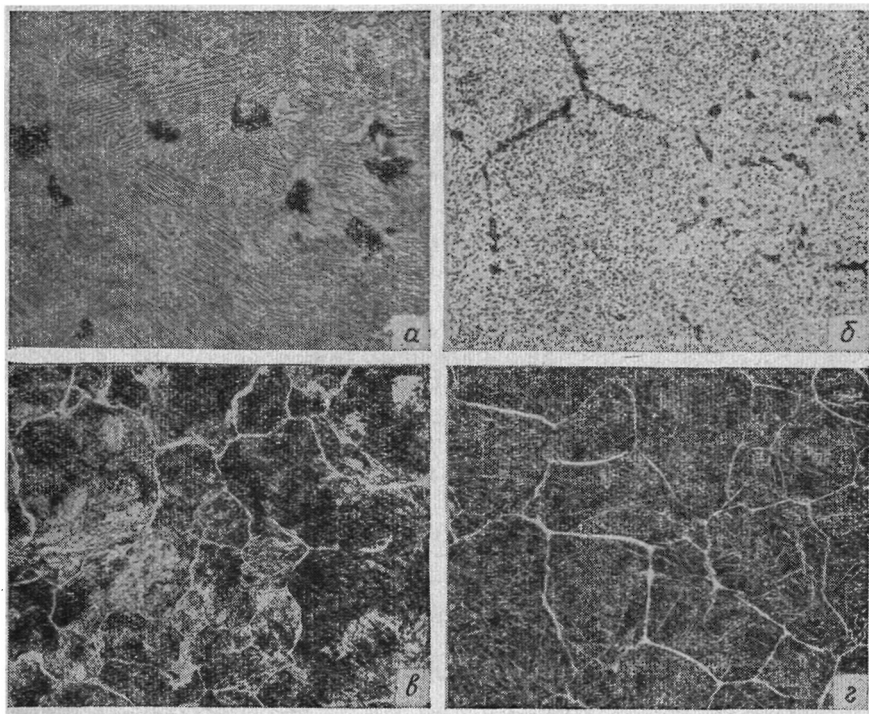


Рис. 125. Выделение избыточного графита (а, б, $\times 500$) и цементита (в, г, $\times 100$) в заэвтектоидной стали

Величина, форма и размещение кристаллов цементита зависят от состава стали, ее структуры и скорости охлаждения. При медленном охлаждении цементит выделяется в виде изомерных кристаллов. С увеличением скорости охлаждения в интервале T_e — T_e цементит образует на границах зерен аустенита непрерывную оболочку (рис. 125, в). При ускоренном охлаждении в крупнозернистом аустените, помимо пограничной оболочки, образуются пластины и иглы внутри зерен (рис. 125, г). Примеси (В, О, Р, W, Мо, V, Ti, Al, Cu и Si), уменьшающие межзеренную энергию на стыке кристаллов аустенита или увеличивающие межфазную энергию на границе аустенита с цементитом, способствуют

образованию изомерных кристаллов цементита. Образованию пограничной оболочки цементита способствуют Mn , Ni и Cr .

Графит и цементит могут выделяться и из пересыщенного углеродом феррита. Рассмотрим выделение высокоуглеродистой фазы на примере сплава *II* (см. рис. 122, б). При охлаждении его в интервале $T_u - T_k$ сохраняется однофазное состояние — феррит. Ниже температуры T_k феррит пересыщается углеродом и возможно выделение графита. При охлаждении до температур ниже T_k может образоваться и цементит. По мере охлаждения происходит выделение избыточной высокоуглеродистой фазы и содержание углерода в феррите уменьшается в соответствии с наклоном линии $P'Q'$, если из феррита выделяется графит, или линии PQ , если выделяется цементит. Подобное выделение возможно и в сплавах, лежащих правее точки P (P'). Образование в низкоуглеродистых железных сплавах хрупкого цементита на границах зерен феррита сильно снижает пластичность.

Ускоряя охлаждение железных сплавов, можно задержать выделение высокоуглеродистых фаз. Образующиеся при этом пересыщенные растворы склонны к старению. При естественном и искусственном старении закаленного от температуры T_u феррита возникают многочисленные мелкие кристаллы карбидов железа, упрочняющие сплав.

Мартенсит также является пересыщенным раствором и может испытывать старение. Распад (отпуск) мартенсита происходит и при комнатной температуре. Во время десятилетней выдержки мартенсита с 1,4% С при комнатной температуре половина его объема претерпевает распад. Такая же степень распада достигается за один час, если нагреть мартенсит до 100° С. После часовой выдержки при 125° С в мартенсите не остается участков с исходным содержанием углерода.

Уменьшение содержания углерода в мартенсите происходит в результате выделения карбида железа. Этот карбид по строению и содержанию углерода может отличаться от цементита. Образующиеся карбиды кристаллографически связаны с решеткой твердого раствора и очень дисперсны. Находящийся в равновесии с ними мартенсит высокоуглеродистый и остается тетрагональным. Если после закалки аустенита с 1,4% С степень тетрагональности мартенсита составляет 1,06, то после часового отпуска при 100° С она уменьшается до 1,012—1,013.

После отпуска при 150° С в твердом растворе остается еще 0,3—0,5% С. Поскольку в этих условиях скорость диффузии углерода мала, имеющиеся кристаллики карбида не растут, а зарождаются новые. Образующуюся при низкотемпературном отпуске структуру обычно называют отпущенным мартенситом.

С повышением температуры отпуска диффузия углерода ускоряется и кристаллы карбида укрупняются. Происходит это в результате коалесценции и дополнительного выделения углерода

из раствора, что приводит к уменьшению тетрагональности мартенсита. После отпуска при 300°C в α -растворе остается менее 0,1% С и решетка становится почти кубической. Наряду с распадом мартенсита в закаленных сплавах происходит и превращение остаточного аустенита. В интервале $200\text{—}300^{\circ}\text{C}$ происходит $\gamma \rightarrow \alpha$ -переупаковка, сопровождающаяся выделением карбидов.

Дальнейшее повышение температуры ведет не только к уменьшению содержания углерода в α -растворе и укрупнению карбидных кристаллов, но и к изменению строения самих карбидов. Уже при $300\text{—}350^{\circ}\text{C}$ карбид железа становится орторомбиче-

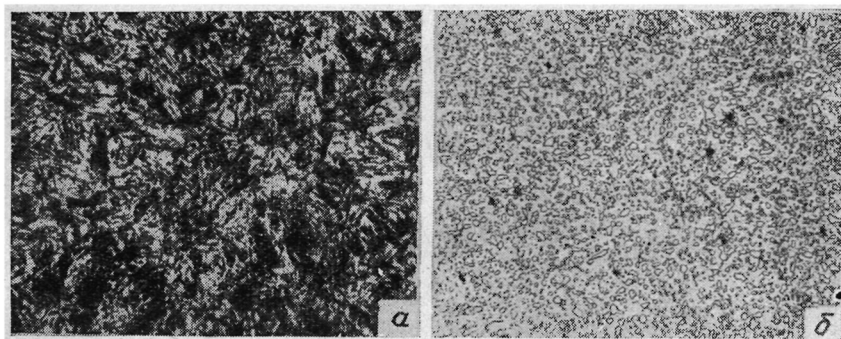


Рис. 126. Структура закаленной стали после отпуска, $\times 1000$

ским и по составу приближается к цементиту. Наряду с карбидным превращением происходит полигонизация α -раствора и релаксируют напряжения, возникающие при мартенситном превращении. Образующуюся при температурах $300\text{—}400^{\circ}\text{C}$ структуру называют трооститом отпуска (рис. 126, а).

Повышение температуры отпуска выше 400°C не ведет к изменению фазового состояния, оно сохраняется феррито-цементитным. Однако структура меняется. Помимо удаления углерода из раствора (при 500°C содержание углерода в α -железе снижается до 0,01%, т. е. становится близким к насыщению), происходят коалесценция цементита и рекристаллизация феррита. Получающаяся феррито-карбидную смесь называют сорбитом отпуска (рис. 126, б). При температурах, близких к точке A_1 , эта смесь еще более грубеет, и ее называют сферодитом или зернистым цементитом. Продукты отпуска — троостит, сорбит и сферодит — имеют одну природу. Они состоят из кристаллов феррита и цементита, отличаются один от другого дисперсностью цементита и степенью рекристаллизации феррита, что в большой мере сказывается на механических свойствах железных сплавов. По мере повышения температуры отпуска прочность и твердость снижаются, а пластичность повышается (рис. 127).

На процессы, происходящие при отпуске, оказывают влияние примеси. Они задерживают выделение углерода из пересыщенного твердого раствора (Cr, V, Ti, W, Mo, Si), тормозят превращение остаточного аустенита в отпущенный мартенсит (Cr, Mn, Si, в меньшей степени Ni, Mo, V, Cu), препятствуют коалесценции цементитных частиц (Mo, Cr, W, Mn). При повышенных температурах отпуска, когда становится заметной диффузия легирующих элементов, происходит перераспределение их между ферритом и цементитом. Карбидообразующие элементы (Cr, Mn, W, Mo и др.) диффундируют из феррита в цементит, некарбидообразующие (Co, Ni, Si, Cu) из цементита в феррит. Обогащение легирующими элементами цементита может привести к превращению его в специальный карбид.

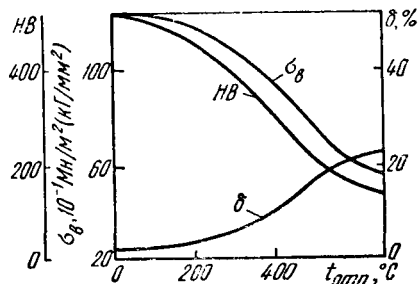


Рис. 127. Влияние температуры отпуска на механические свойства закаленной стали

При нагреве пересыщенных твердых растворов элементов в железе могут выделяться и интерметаллиды. Они образуются, например, в безуглеродистых железоникелевых сплавах с титаном и алюминием. В этих перспективных «мартенситностареющих» сплавах повышение прочности достигается не только вследствие мартенситного пре-

вращения, происходящего при закалке, но и благодаря выделению интерметаллидов, возникающих при старении.

При нагреве железных сплавов растворимость углерода в твердых растворах увеличивается и происходит растворение высокоуглеродистых фаз. Так, при температурах выше T_e сталь состава I (см. рис. 122, б) с исходной структурой, состоящей из цементита и аустенита эвтектидного состава, будет содержать ненасыщенный углеродом аустенит. При температуре T_e , например, равновесный с цементитом аустенит имеет состав C_e' . Поскольку в исходном аустените углерода меньше, при T_e происходит растворение цементита и насыщение аустенита углеродом до состава C_e' . Последующее повышение температуры вызывает дальнейшее растворение цементита. При температуре T_e (или выше) сталь находится в однофазном аустенитном состоянии.

Подобные изменения происходят и при нагреве графитизированной стали. Однако для полного растворения графита необходим нагрев до более высокой температуры (T_6 или выше). Содержание углерода в аустените изменяется при этом в соответствии с наклоном линии $S'E'$ (см. рис. 122, б).

Растворение высокоуглеродистых фаз связано с диффузией углерода в аустените. Наряду с потоками атомов углерода в аусте-

ните существуют и противоположно направленные потоки атомов железа. Углерод перемещается по междоузлиям решетки аустенита, и скорость диффузии его значительно больше, чем самодиффузии железа. В результате удаление атомов углерода от растворяющейся частицы высокоуглеродистой фазы происходит быстрее, чем доставка малоподвижных атомов железа, и это, как отмечалось выше, может привести к образованию диффузионных пор. Увеличение поверхностной энергии, с которым связано образование пор, компенсируется снижением термодинамического потенциала, обусловленным насыщением твердого раствора углеродом. Образование пор при растворении графита установлено экспериментально. В результате нагрева графитизированной стали до температуры T_6 (или выше) графит полностью растворяется и аустенит становится пористым. Длительное пребывание его при повышенных температурах приводит к залечиванию пор.

В сталях и чугунах процессы растворения и выделения могут привести к сфероидизации и коалесценции кристаллов высокоуглеродистых фаз. Неравноосные кристаллы цементита превращаются в изомерные, крупные кристаллы растут, а мелкие растворяются. Эти процессы происходят в результате диффузионного переноса углерода в твердом растворе от участков поверхности цементита с большой кривизной к участкам с меньшей кривизной, после чего начинается сфероидизация и коалесценция цементита.

Сфероидизация и коалесценция графита проходит медленнее. Растворение графита при этом не может сопровождаться образованием пор, поскольку это приводило бы не к уменьшению, а к увеличению общей поверхностной энергии. Экспериментально коалесценцию графита наблюдали лишь на сильно диспергированных включениях.

В белых чугунах при высокотемпературной выдержке возможны сфероидизация и коалесценция кристаллов твердого раствора, входящих в ледебурит. На рис. 128 приведена структура белого чугуна до и после нагрева при 1100°C . В исходном чугуне колонии ледебурита представляли собой сильно разветвленные дендриты аустенита, проросшие в цементите. При нагреве происходит сфероидизация и коалесценция аустенита. Это свидетельствует о существовании диффузионного переноса углерода и в це-

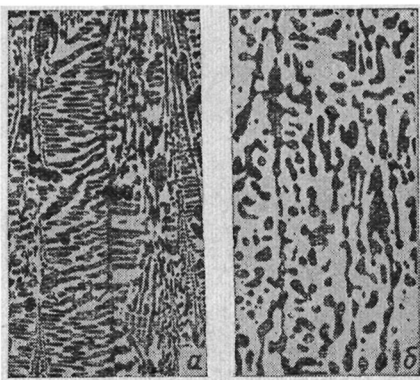


Рис. 128. Структура белого чугуна до (а) и после (б) выдержки при 1100°C

ментите. Цементит может иметь переменный состав, и градиент концентрации углерода в нем обусловлен зависимостью состава от кривизны межфазной поверхности.

3. ГРАФИТИЗАЦИЯ ЦЕМЕНТИТА

Выделение графита в сталях и чугунах возможно не только при выдержке и охлаждении пересыщенных углеродом жидких и твердых растворов, но и в результате распада цементита. При температурах выше A_1 графитизация цементита приводит к образованию аустенита и графита ($\text{Ц} \rightarrow \text{А} + \text{Г}$), а ниже A_1 — феррита и графита ($\text{Ц} \rightarrow \text{Ф} + \text{Г}$). Как указывалось выше, цементит яв-

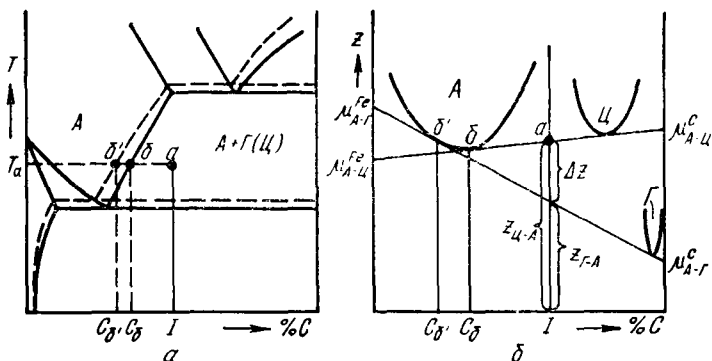


Рис. 129. Участок диаграммы состояния с двойными линиями (а) и термодинамические потенциалы фаз (б) при температуре T_a

ляется метастабильной фазой железоуглеродистых сплавов и превращение его в графит и твердый раствор ведет к снижению термодинамического потенциала. С заметной скоростью процесс графитизации происходит лишь при повышенных температурах, поскольку для него нужна большая термическая подвижность атомов железа и углерода, способная обеспечить разделение этих компонентов.

Рассмотрим графитизацию белого чугуна I , нагретого до температуры T_a (рис. 129). Термодинамические потенциалы аустенита (A), цементита (Ц) и графита (Г) показаны на рис. 129, б. В условиях метастабильного равновесия сплав I имеет термодинамический потенциал $z_{\text{Ц-A}}$, химические потенциалы углерода и железа в аустените и цементите характеризуются соответственно значениями $\mu_{\text{Ц-A}}^{\text{Fe}}$ и $\mu_{\text{Ц-A}}^{\text{C}}$.

В условиях стабильного равновесия термодинамический потенциал равен $z_{\text{Г-A}}$. Разность $\Delta z = z_{\text{Ц-A}} - z_{\text{Г-A}}$ и является стимулом процесса графитизации. Из рис. 129 видно также, что концентрация $C_{\delta'}$ и химический потенциал $\mu_{\text{Г-A}}^{\text{C}}$ углерода в аусте-

ните при стабильном равновесии ниже, чем при метастабильном. Таким образом, углерод в аустените белого чугуна обладает большим химическим потенциалом, чем в графите.

Как и другие фазовые превращения, графитизация цементита происходит в результате образования зародышей и их роста. Количество графита увеличивается в основном вследствие растворения цементита. С исчезновением цементита графитизация заканчивается и аустенито-цементитное состояние переходит в аустенито-графитное. Структура чугуна до и после графитизации показана на рис. 130.

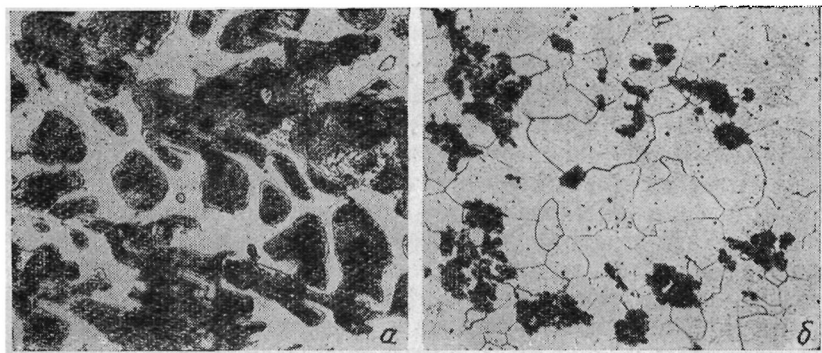


Рис. 130. Структура чугуна до (а) и после (б) графитизации, $\times 200$

Как и при охлаждении твердого раствора (аустенита или феррита), при распаде цементита зародыши графита образуются гетерогенно. Местами легкого зарождения графита являются мелкие поры и трещины. Покрытие их поверхности графитом уменьшает общую поверхностную энергию. Способствуют зарождению и неметаллические включения, если упаковка атомов на их поверхности сходна с графитной. Во многих случаях образование графита у неметаллических включений связано с наличием пор и трещинок. Работа образования графитного зародыша критического размера зависит от энергии дефекта и его формы. Особенно удобны для этого края тонких трещинок. Предварительная обработка, приводящая к созданию большого числа трещинок и пор, в десятки и сотни раз увеличивает число зародышей. В этом отношении очень эффективны закалка, холодная деформация, облучение. Предварительная низкотемпературная выдержка чугуна, содержащего пересыщенные водородом фазы, также увеличивает число зародышей графита вследствие образования многочисленных флокенов.

Обычно графитные включения при графитизации чугуна и стали возникают в твердом растворе (аустените или феррите)

и на границах раздела их с цементитом. В кристаллах цементита графит встречается редко.

С появлением зародышей графита аустенит становится неоднородным. В участках, где он соприкасается с цементитом, аустенит имеет состав S_6 и химический потенциал углерода в нем μ_{C-A}^C , с графитом — соответственно S_6' и μ_{C-A}^C . Благодаря градиенту химических потенциалов происходит диффузионный перенос углерода от цементита к графиту. При этом аустенит, соприкасающийся с цементитом, не насыщается углеродом, и здесь происходит растворение цементита. Вблизи графита аустенит пересыщается углеродом, и здесь сохраняется возможность дальнейшего выделения графита. При росте графита необходимо и освобождение пространства от атомов железа. Химический потенциал железа в аустените у графита (μ_{Fe-A}^{Fe}) выше, чем у цементита μ_{Fe-A}^{Fe} (см. рис. 129, б), что создает диффузионные потоки атомов железа. Подвижность атомов железа меньше, чем углерода.

Если на межфазной поверхности графита и аустенита возникает давление, достаточное для перемещения дислокаций, освобождение пространства для растущего графитного включения может происходить и дислокационным механизмом (восхождением и скольжением дислокаций). Поскольку давление увеличивает химический потенциал углерода в графите, градиент химических потенциалов углерода в аустените уменьшается и потоки атомов углерода к графиту ослабевают. Процесс отвода атомов железа, осуществляющийся диффузионным и дислокационным механизмами, играет важную роль в кинетике графитизации.

Аналогично происходит графитизация цементита и при температурах ниже A_1 . В этом случае с появлением графита химически неоднородным становится феррит. Происходящее в результате диффузии выравнивание состава феррита обеспечивает рост графита и растворение цементита. С ликвидацией цементита графитизация прекращается и сплав приобретает стабильную феррито-графитную структуру.

С повышением температуры подвижность атомов возрастает, увеличивается и скорость роста графита. Изменяется при этом число и форма графитных включений — они становятся более разветвленными.

Большое влияние на графитизацию оказывают примеси. Элементы, увеличивающие межатомные связи в цементите и снижающие тем самым его термодинамический потенциал, замедляют графитизацию. Очень эффективны хром и марганец. Растворенный в цементите хром может уменьшить химический потенциал углерода до более низкого уровня, чем в графите. Естественно, что такой высоколегированный цементит графитизироваться не будет. Растворенные в цементите кремний, никель, кобальт и алюминий повышают его термодинамический потенциал и при

обычных концентрациях в железных сплавах не образуют собственных устойчивых карбидов. Эти элементы растворяются преимущественно в аустените (феррите) и облегчают графитизацию.

Тормозят графитизацию и такие примеси, как кислород и сера. Адсорбируясь на поверхности пор и трещинок, они препятствуют выделению здесь графита. В многокомпонентных железных сплавах, какими являются технические стали и чугуны, повышение содержания одного компонента может привести к ослаблению эффекта других примесей. Марганец, например, при небольших концентрациях в белых чугунах способствует графитизации, связывая серу и кислород в стойкие химические соединения (сульфиды и окислы). Подобным образом действуют и небольшие присадки кремния и алюминия.

Влияние элементов на графитизацию может проявиться и вследствие изменения подвижности атомов углерода и железа в твердом растворе.

Графитизацию цементита широко используют в практике при изготовлении отливок из графитизированной стали и ковкого чугуна.

4. ЭВТЕКТОИДНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ АУСТЕНИТА

При охлаждении железоуглеродистых сплавов ниже температур эвтектоидного равновесия наряду с полиморфным превращением $\gamma \rightarrow \alpha$ происходит выделение высокоуглеродистых фаз —

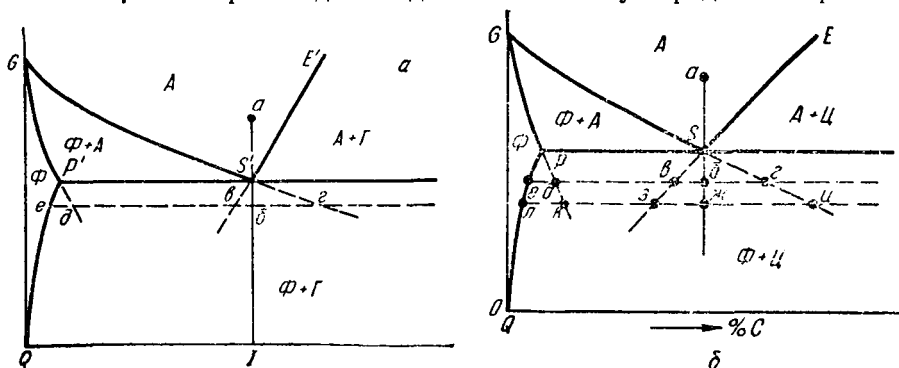


Рис. 131. Участок диаграммы стабильного (а) и метастабильного (б) равновесия Fe—C сплавов

графита и цементита. Возможны три пути эвтектоидного превращения аустенита: $A \rightarrow \Phi + \Gamma$, $A \rightarrow \Phi + \text{Ц}$ и $A \rightarrow \Phi + \Gamma + \text{Ц}$.

Рассмотрим эвтектоидный распад аустенита в стали состава I (рис. 131, а). Допустим, что переохлаждение невелико и выделяются стабильные фазы — феррит и графит. Ниже температуры $T_{S'}$ (например, при T_{δ}) аустенит нестабилен и возможны полиморфное превращение и выделение графита. Какое превраще-

ние — выделение графита или перестройка решетки $\gamma \rightarrow \alpha$ начнется первым, зависит от исходного состояния стали.

Эвтектоидное превращение состоит в разделении аустенита на две фазы — феррит и графит, в результате чего сталь при-

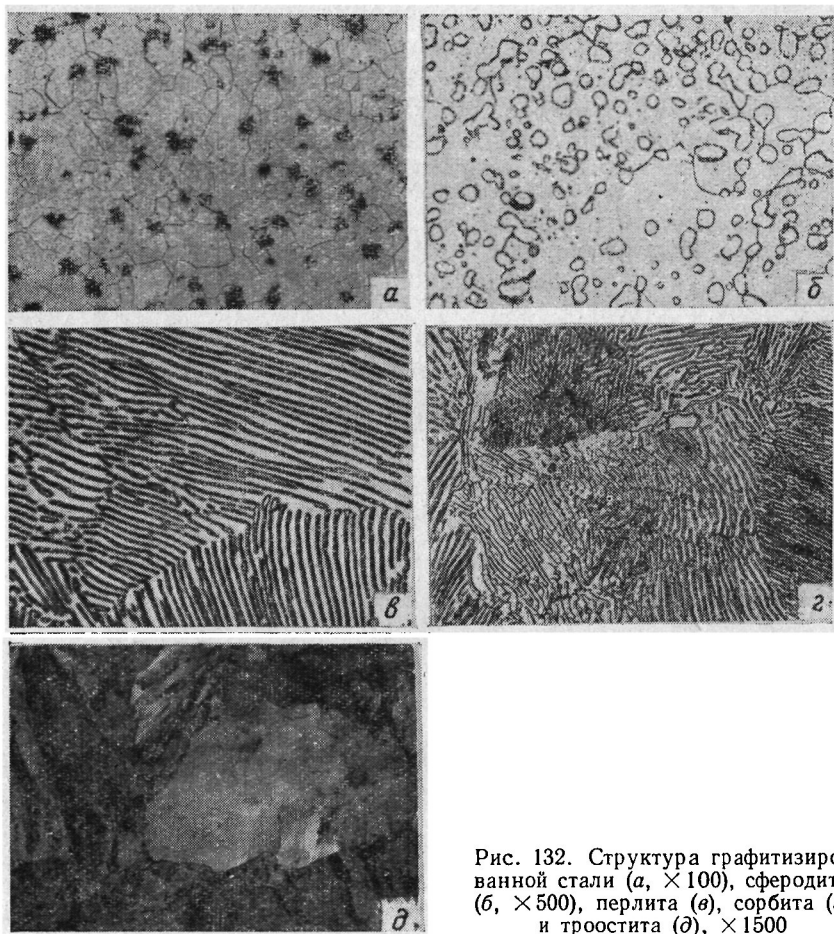


Рис. 132. Структура графитизированной стали (а, $\times 100$), сферодита (б, $\times 500$), перлита (в), сорбита (г) и троостита (д), $\times 1500$

обретет двухфазную феррито-графитную структуру (рис. 132, а). Графит и феррит могут расти отдельно и совместно, соприкасаясь один с другим.

Если графит и феррит растут раздельно, большую роль играет диффузия углерода в аустените. С появлением обеих эвтектоидных фаз аустенит становится химически неоднородным — у графита его состав близок к C_s , а у феррита — к C_e . Вследствие неоднородности углерод переносится в аустените от феррита к графиту.

В результате аустенит у графита пересыщается углеродом, а у феррита обедняется. Таким образом, поддерживаются условия для выделения графита и превращения $A \rightarrow \Phi$. Нередко, однако, графит изолируется от аустенита ферритной оболочкой. В этом случае эвтектоидный распад аустенита связан с диффузионным переносом углерода через ферритный слой. Этот перенос обусловлен существованием перепада концентраций $C_\alpha C_\epsilon$ в феррите (см. рис. 131, а). Вблизи графита феррит обеднен углеродом (состав C_α), а у аустенита — обогащен (состав C_δ). По мере диффузии углерода в феррите происходит рост графита и переупаковка $\gamma \rightarrow \alpha$.

Эвтектоидное превращение аустенита в этих условиях приводит к образованию структуры грубого конгломерата феррита и графита. Получить тонкодифференцированные продукты эвтектоидного распада $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ не удастся. Уже при небольшом переохлаждении ниже линии PSK происходит не распад аустенита на феррит и графит, а образуется феррито-цементитная структура. В графитизированных чугунах и заэвтектоидных сталях выделение графита во время эвтектоидного превращения встречается часто. Сплавы же без графита легко переохлаждаются ниже линии PSK и эвтектоидный распад аустенита на феррит и графит затрудняется. В этом случае образуются феррит и цементит.

При малом переохлаждении эвтектоидной стали состава C_s , например при температуре T_6 (см. рис. 131, б), кристаллы феррита и цементита могут расти раздельно и образуется структура грубого конгломерата. Из-за неоднородности аустенита $C_\alpha C_\epsilon$ углерод переносится от поверхности A/Φ к поверхности A/C , что обеспечивает выделение цементита и $\gamma \rightarrow \alpha$ -перестройку. В результате аустенит превращается в грубозернистый агрегат, состоящий из кристаллов феррита и вкрапленных в них изомерных кристаллов цементита (см. рис. 132, б). Такую структуру зернистого цементита (сферодит) можно получать и сфероидизацией.

При больших переохлаждениях получают пластиночные феррито-цементитные агрегаты — эвтектоидные колонии перлита¹. Перлит образуется при переохлаждениях аустенита вплоть до 550° С. Строение перлитных колоний, состоящих из чередующихся пластинок феррита и цементита, зависит от степени переохлаждения. При небольшом переохлаждении возникает небольшое число колоний, в которых ферритные и цементитные пластинки параллельны (см. рис. 132, в). При этом пластинки феррита в 7—8 раз толще цементитных. В пределах колонии пластинки имеют однообразную ориентацию, определенным образом связанную с ориентацией исходного аустенита. С увеличением переохлаждения число колоний растет, пластинки феррита и цементита становятся более

¹ Травленный в HNO_3 шлиф стали с перлитной структурой имеет перламутровый оттенок.

тонкими и искривленными (см. рис. 132, *д, з*). При этом колонии могут приобретать вид сферолитов с веерообразным расположением пластин.

Дифференцировку перлитной колонии обычно характеризуют межпластиночным расстоянием (l_0), под которым понимают усредненную сумму толщин пластинок феррита и цементита. На рис. 133, *а* показана зависимость межпластиночного расстояния от степени переохлаждения аустенита. Дифференцировка колоний определяет механические свойства перлита и является важной структурной характеристикой. Раньше продукты эвтектоидного распада аустенита, образующиеся при температурах ~ 700 —

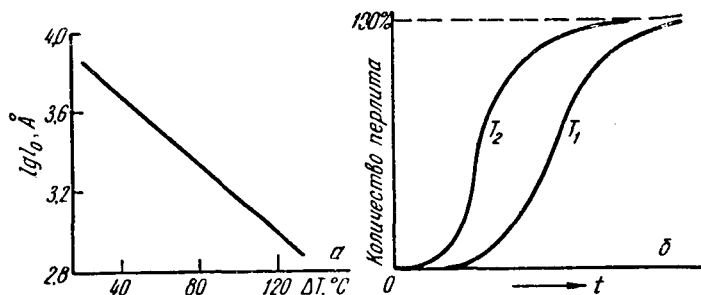


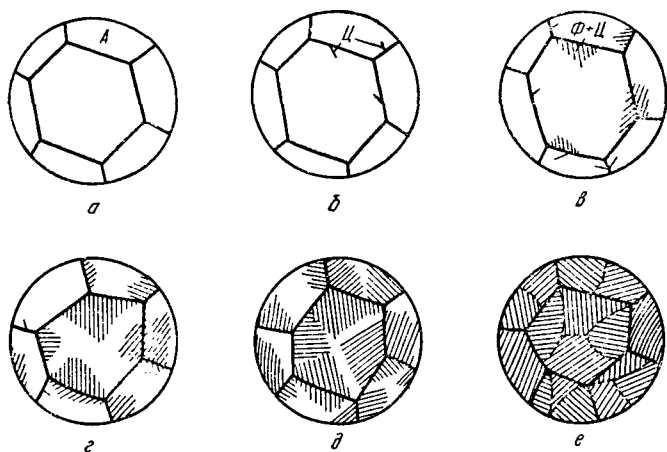
Рис. 133. Влияние переохлаждения на межпластиночное расстояние в перлите (*а*) и кинетические кривые эвтектоидного превращения аустенита (*б*)

650°C , называли перлитом ($l_0 \approx 0,5$ — 1 мкм, рис. 132, *в*), при ~ 650 — 600°C — сорбитом ($l_0 \approx 0,25$ мкм, рис. 132, *з*), при 600 — 500°C — трооститом ($l_0 \approx 0,1$ мкм, рис. 132, *д*). Все они имеют сходное строение, характеризующееся пластинчатой формой кристаллов феррита и цементита, но различаются толщиной пластин. Теперь все эти продукты эвтектоидного распада разделяют по тонкости строения на грубодифференцированный, среднедифференцированный и тонкодифференцированный перлит.

Образование перлита в аустените эвтектоидного состава начинается не сразу. Охлажденный, например, до температуры T_0 (см. рис. 131, *б*) аустенит некоторое время не испытывает превращений. Этот период называют инкубационным. Длительность инкубационного периода зависит от степени переохлаждения (см. рис. 133, *б*). Измеряемый часами и минутами при малых переохлаждениях (вблизи A_1) инкубационный период минимален (секунды) при температуре $\sim 550^\circ\text{C}$. Объясняется это тем, что с увеличением переохлаждения работа образования зародышей критического размера уменьшается и вероятность образования их растет.

Полиморфное превращение обычно начинается после появления высокоуглеродистой фазы. Образуется цементит прежде всего

на границах зерен аустенита или на неметаллических включениях и кристаллографически связан с аустенитом (рис. 134, б). Отдавая углерод цементиту, близлежащий аустенит обедняется углеродом и испытывает полиморфное превращение $\gamma \rightarrow \alpha$. При



этом первые кристаллы феррита зарождаются в непосредственной близости к цементиту, который может играть и роль подложки. Дальнейшее утолщение ферритных пластин ведет к обогащению окружающего аустенита углеродом (по-видимому, до состава C_2) и лишает его способности к $\gamma \rightarrow \alpha$ -перестройке. В обогащенном углеродом аустените растут имеющиеся или зарождаются новые пластинки цементита. Так происходит кооперативный рост феррита и цементита, образующих одну перлитную колонию. Перлитные колонии могут зарождаться во многих участках аустенитных зерен и увеличение переохлаждения облегчает это. Большинство легирующих элементов тормозит зарождение перлита. Состояние аустенита перед эвтектоидным превращением (наличие остатков цементита, ликвация, величина зерна, загрязненность неметаллическими включениями) влияет на кинетику перлитного превращения.

Рост перлитных колоний иллюстрируется рис. 134, в—д. Одновременно с распространением вдоль границы аустенита перлит растет в глубь зерна в результате удлинения пластин

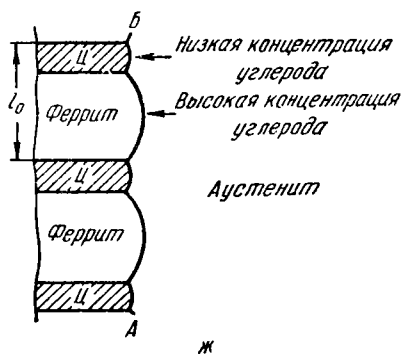


Рис. 134. Схема образования перлита (а—е) и перераспределение углерода при эвтектоидном превращении (ж)

феррита или цементита. В процессе роста имеющихся колоний могут возникать новые на границах зерен и отпочкованием, приводящим к формированию колонии с иной ориентацией пластин. В конце концов колонии перлита соприкасаются, как показано на рис. 134, *е*.

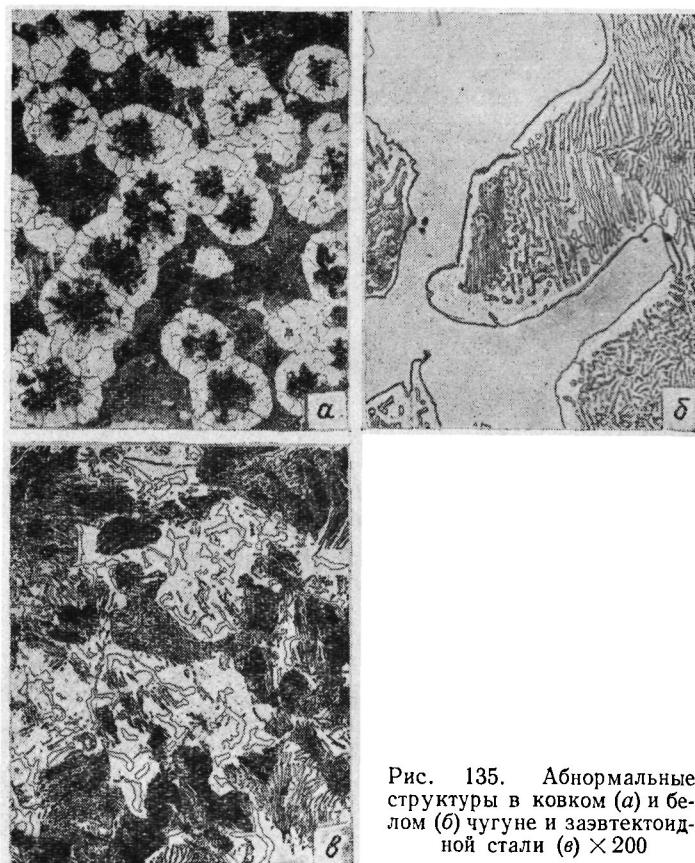


Рис. 135. Абнормальные структуры в ковком (*а*) и белом (*б*) чугунах и заэвтектоидной стали (*в*) $\times 200$

Механизм роста перлитных колоний в продольном направлении, сводящийся к диффузионному распаду аустенита на феррит и цементит, аналогичен рассмотренному выше механизму эвтектического распада.

Положение на фронте перлитного превращения можно иллюстрировать схемой рис. 134, *ж*, на которой линия *АБ* разделяет аустенит от продуктов его распада. Вдали от фронта *АБ* аустенит однороден и имеет исходный состав (C_S). Вблизи же аустенит неоднороден: у торца цементитной пластинки он имеет пониженное

содержание углерода, близкое к C_s (см. рис. 131, б), а в месте контакта с ферритной пластинкой обогащен углеродом до состава C_s . Создающийся в аустените перепад концентраций обеспечивает диффузионный перенос углерода вдоль фронта распада. Благодаря диффузии аустенит вблизи цементита пересыщается углеродом и выделяет здесь цементит. Удаление углерода от границы с ферритом понижает устойчивость аустенита и происходит $\gamma \rightarrow \alpha$ -перестройка. Пока существует диффузионный перенос углерода перед фронтом кристаллизации, до тех пор обеспечивается возможность одновременного роста обеих фаз — феррита и цементита. Скорость роста перлитной колонии связана в основном с подвижностью атомов углерода и градиентом концентраций. С увеличением переохлаждения влияние градиента концентраций оказывается преобладающим и, несмотря на замедление диффузии углерода, скорость роста увеличивается. Легирующие элементы, за исключением кобальта, снижают скорость роста перлита.

Кривые, характеризующие кинетику перлитного превращения, имеют вид, обычный для диффузионных превращений (см. рис. 133, б). Количество перлита после инкубационного периода сначала растет с возрастающей скоростью. Скорость образования перлита максимальна в момент полураспада аустенита. В конце превращения она уменьшается вследствие того, что колонии начинают стыковаться одна с другой. С увеличением переохлаждения ($T_2 < T_1$) скорости зарождения и роста перлитных колоний увеличиваются и распад аустенита завершается за более короткое время (см. рис. 133, б).

В чугунах и сталях могут формироваться и аномальные структуры, содержащие крупные выделения цементита (графита) в феррите (рис. 135). Подобные структуры чаще образуются при таких скоростях охлаждения, при которых одна часть аустенита превращается в аномальный грубый конгломерат, а другая — в перлит. Часто аномальные структуры создаются при медленном охлаждении заэвтектоидных сталей и чугунов. В этих условиях цементит или графит нередко оказываются в ферритной оболочке. Помимо условий охлаждения и исходной структуры железных сплавов, на образование аномальных структур большое влияние оказывают примеси. Они изменяют поверхностное натяжение на границах аустенита с ферритом и цементитом и могут способствовать (O, P, B, Mo, W, Cu, Si) или препятствовать (Mn, Cr, H, Ni) формированию аномальных структур.

При медленном охлаждении доэвтектоидной стали перлитное превращение начинается после выделения избыточного феррита. В стали состава I (рис. 136, а) перестройка $\gamma \rightarrow \alpha$ происходит сначала в интервале температур $T_6 - T_s$, в результате которой оставшийся непревращенным аустенит при температуре T_s приобретает эвтектоидный состав C_s . Охлаждение стали ниже T_s вызовет эвтектоидное превращение, по окончании которого струк-

тура окажется феррито-перлитной (см. рис. 123). Если благодаря ускоренному охлаждению до температуры T_e удастся предотвратить образование избыточного феррита, аустенит может превратиться в тонкодифференцированную феррито-цементитную смесь. Такая структура доэвтектоидной стали, содержащая только колонии перлита, называется квазиэвтектоидной. Подобную структуру можно получить и в заэвтектоидной стали, если ускоренным охлаждением сохранить аустенит до температуры T_s . Образование квазиэвтектоидных структур из аустенита неэвтектоидного состава происходит тем легче, чем ближе его состав к эвтектоидному (C_s).

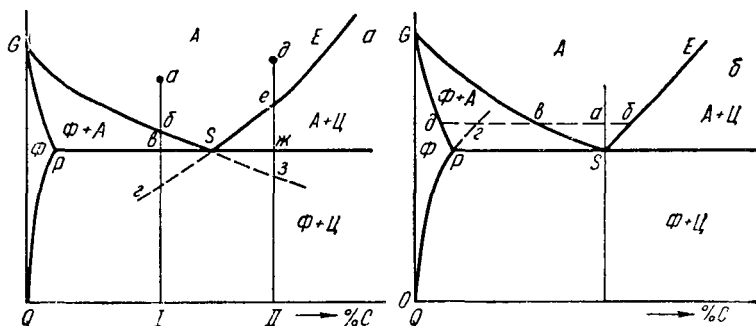


Рис. 136. Участок диаграммы метастабильного равновесия Fe—C сплавов

Таким образом, превращение аустенита при температурах интервала A_1 — 550°C проходит вследствие выделения высокоуглеродистой фазы (графита или цементита) и перестройки решетки $\gamma \rightarrow \alpha$, осуществляющейся в результате индивидуальных переходов атомов от аустенита к ферриту. Если же аустенит переохладить до температуры M_n и затем охлаждение продолжать, происходит мартенситное превращение. Сдвиговая перестройка решетки $\gamma \rightarrow \alpha$ не сопровождается диффузионным перераспределением углерода. В промежуточной области температур (550°C — M_n) происходит так называемое промежуточное (бейнитное¹) превращение аустенита, которое сочетает в себе элементы перлитного и мартенситного превращений: диффузионное перераспределение углерода между продуктами распада аустенита связано со сдвиговым переходом $\gamma \rightarrow \alpha$.

Двойственный характер промежуточного превращения сказывается на его кинетике. Как и при перлитном превращении, скорость промежуточного превращения определяется скоростью диффузии углерода в твердом растворе. Как и при мартенситном превращении, в большинстве случаев промежуточное превращение

¹ По имени американского металловеда Э. Бейна.

не проходит до конца и в сплавах сохраняется некоторое количество остаточного аустенита.

Промежуточное превращение начинается при охлаждении аустенита до температуры ниже T_0 (см. рис. 122, а). При T_0 термодинамические потенциалы растворов α и γ одного состава одинаковы. Однако из-за малой подвижности атомов железа нормальный переход $\gamma \rightarrow \alpha$ оказывается невозможным. Образующийся же сдвиговым механизмом кристалл пересыщенного углеродом α -Fe сильно разрастаться не может, так как это приводит к большой упругой и пластической деформациям окружающего аустенита, приводящим к потере сопряженности γ/α упаковок. При малом переохлаждении ниже T_0 энергия деформации может быть выше выигрыша термодинамического потенциала при бездиффузионном $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении, и тогда рост мартенситного кристалла прекратится. Если же мартенсит будет содержать мало углерода, образование его окажется энергетически оправданным.

Содержание углерода в мартенсите может уменьшаться двумя путями: в результате выделения карбидов и диффузии в окружающий аустенит. Обнаружено, что при промежуточном превращении содержание углерода в остающемся непревращенном аустените повышается от 0,6 до 1,6%. Благодаря этому устойчивость аустенита увеличивается и он теряет способность к $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращению. Эта способность восстанавливается по мере понижения содержания углерода в аустените вследствие диффузии его от границы раздела с мартенситом или в результате образования цементита.

При больших переохлаждениях ниже температуры T_0 атомы углерода не успевают удалиться от фронта γ/α перестройки и цементит выделяется на межфазной поверхности мартенсита и аустенита. Дальнейшее снижение температуры аустенита еще больше замедляет диффузию углерода и цементит (или низкотемпературный карбид железа) образуется и в объеме мартенситных кристаллов. Поскольку в α -растворе углерода много, его решетка тетрагональная. Следовательно, при промежуточном превращении аустенита образуются двухфазные смеси кристаллов пересыщенного углеродом α -раствора и карбида, называемые игольчатым трооститом или бейнитом. В зависимости от температуры распада различают верхний игольчатый троостит, образующийся при $\sim 400^\circ \text{C}$ и имеющий вид резаной соломы или пера (рис. 137, а), и нижний игольчатый троостит, возникающий при $300\text{--}250^\circ \text{C}$ и напоминающий отпущенный мартенсит (рис. 137, б).

Кривые, характеризующие кинетику промежуточного превращения, сходны с приведенными на рис. 133, б. После инкубационного периода скорость распада аустенита увеличивается. Величина инкубационного периода зависит от состава стали и степени переохлаждения. В углеродистой стали значение минимума инкубационного периода промежуточного превращения наблю-

дается при тех же переохлаждениях, что и в случае перлитного распада. В этих сталях перлитное и промежуточное превращения накладываются одно на другое. В легированных сталях переохлаж-

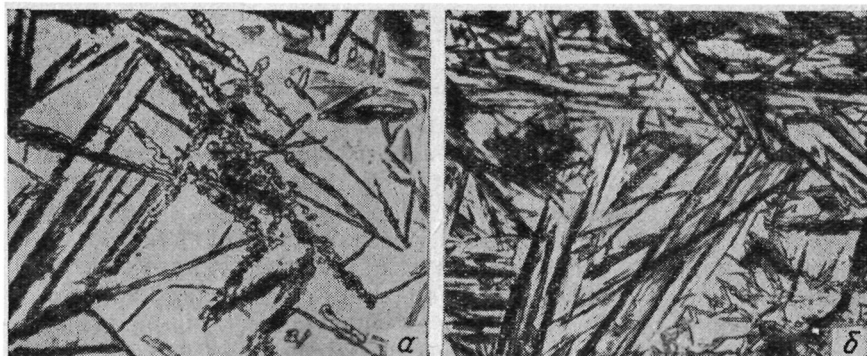


Рис. 137. Игольчатый троостит, $\times 500$

дения, при которых минимальны инкубационные периоды перлитного и промежуточного превращения, могут сильно различаться.

Для характеристики кинетики превращения аустенита в изотермических условиях обычно строят диаграммы время—темпе-

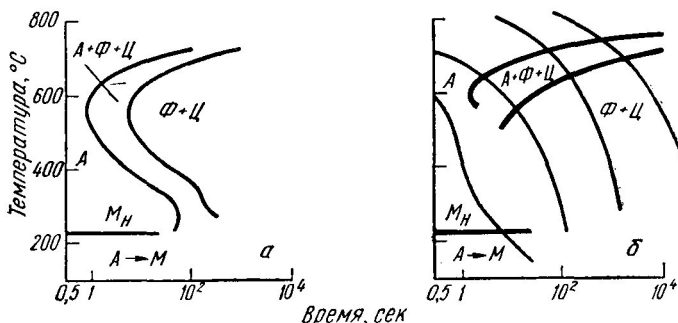


Рис. 138. Изотермическая (а) и термокинетическая (б) диаграммы распада аустенита эвтектоидной стали

ратура—степень распада. На этих диаграммах нанесены линии, указывающие для разных температур время начала выделения высокоуглеродистых фаз (графита, цементита), начала перестройки $\gamma \rightarrow \alpha$, исчезновения аустенита, начала мартенситного превращения. Такие С-образные диаграммы могут содержать и дополнительные линии, показывающие количество распавшегося аустенита (25, 50 и 75%). Подобные кинетические диаграммы

построены для многих сталей и чугунов. В практике термической обработки превращение аустенита происходит чаще в условиях непрерывного охлаждения, и для этих случаев строятся термокинетические диаграммы, на которых приводятся и кривые охлаждения.

В качестве примера на рис. 138 показаны диаграмма изотермического распада аустенита и термокинетическая диаграмма, полученные для эвтектоидной стали.

5. АУСТЕНИТИЗАЦИЯ

В железных сплавах, состоящих при комнатной температуре из феррита и цементита (графита), при нагреве выше точки A_1 образуется аустенит. Этот процесс аустенитизации является важной стадией термической обработки чугуна и стали.

Рассмотрим механизм аустенитизации эвтектоидной стали. При повышении температуры до T_S растворимость углерода в феррите увеличивается и немного цементит растворяется. При нагреве выше T_S содержание углерода в феррите продолжает расти и при температуре T_a (см. рис. 136, б) становится близким к C_2 (точка g лежит на пересечении изотермы T_a с экстраполированной кривой QP , характеризующей насыщение α -Fe углеродом цементита). Однако при таком повышенном содержании углерода α -фаза обладает повышенным термодинамическим потенциалом и является метастабильной. В результате полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \gamma$ образуется аустенит. Последовательные стадии аустенитизации показаны на рис. 139.

Зародыши аустенита часто возникают на межфазной поверхности феррита и цементита (рис. 139, а). Здесь раньше создается необходимое для полиморфного превращения обогащение феррита углеродом, и из-за наличия дефектов понижается работа образования зародыша критического размера. Возникающий аустенит химически неоднороден. Вблизи цементита он обогащен углеродом и имеет состав C_δ (см. рис. 136, б), у феррита же он содержит меньше углерода — C_α . Под влиянием градиента концентраций углерод диффундирует в аустените от цементита к ферриту и равновесие на межфазных поверхностях Φ/A и A/Ψ нарушается.

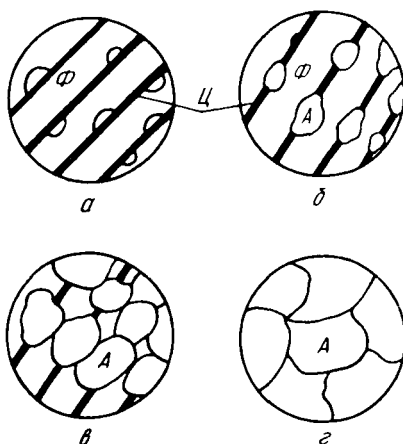


Рис. 139. Схема аустенитизации эвтектоидной стали

Для восстановления равновесия цементит растворяется и отдает углерод близлежащему аустениту, обогащая его до состава C_6 . На границе же с ферритом аустенит содержит углерода больше, чем C_6 , и углерод переходит к ферриту. Это создает условия для дальнейшей перестройки решетки $\alpha \rightarrow \gamma$. Таким образом, аустенит образуется из феррита и цементита (см. рис. 139, б, в). Если существуют эти исходные фазы, происходит диффузия углерода и рост аустенита, пока в конце концов аустенитизация не завершится (см. рис. 139, г).

Большую роль в кинетике аустенитизации играет и диффузия углерода в феррите, которая проходит быстрее, чем в аустените.

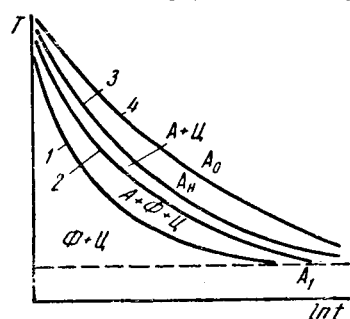


Рис. 140. Диаграмма изотермического образования аустенита в эвтектоидной стали

Особенно это важно в случае, когда аустенит и цементит разделены прослойкой феррита, что наблюдается, например, во время аустенитизации доэвтектоидной стали. В этой стали аустенит зарождается и на границах ферритных зерен. Создающаяся в феррите неоднородность, обусловленная существованием перепада концентраций C_2C_6 (см. рис. 136, б), обеспечивает диффузию углерода от цементита к аустениту. Наличие этого потока атомов углерода приводит к растворению цементита в феррите и перестройке $\alpha \rightarrow \gamma$.

Таким образом, аустенитизация стали является диффузионным процессом и ускоряется с повышением температуры не только из-за увеличения коэффициента диффузии углерода в твердом растворе, но и увеличения перепадов концентрации C_6C_6 и C_2C_6 . Если при небольшом перегреве выше T_S для полной аустенитизации эвтектоидной стали необходимы выдержки порядка нескольких часов, то при 800°C для этого достаточно секунды (рис. 140).

Скорость аустенитизации зависит от исходной структуры стали. Поскольку зародыши аустенита возникают преимущественно на межфазной границе, число их тем больше, чем тоньше дифференцирован перлит. При этом уменьшаются и диффузионные пути углерода, что также способствует ускорению аустенитизации. Чем сильнее развита межфазная поверхность, тем быстрее завершается аустенитизация. Поэтому предварительная сфероидизация и коалесценция цементита замедляют аустенитизацию.

При аустенитизации эвтектоидной стали феррит и цементит устраняются не одновременно. Перестройка $\alpha \rightarrow \gamma$ заканчивается раньше, чем растворение цементита (рис. 140). При дальнейшей выдержке растворяются и остатки цементита. Зависимость длительности полной аустенитизации от температуры описывается кривой 3 на рис. 140.

Образующийся аустенит на первых этапах химически неоднороден. Особенно много углерода содержит аустенит, образовавшийся из цементита, растворившегося в последнюю очередь. Если длительность выдержки невелика, аустенит остается неоднородным и это сказывается на фазовых превращениях, происходящих при охлаждении стали, например при закалке. Для гомогенизации аустенита необходимы дополнительные выдержки (кривая 4, рис. 140). В легированной стали гомогенизация связана и с диффузией легирующих элементов и поэтому происходит медленнее, чем в углеродистой.

Во многих случаях аустенитизация железных сплавов осуществляется не одновременно во всем перлите, а только в отдельных участках. Это может быть связано с дендритной ликвацией. Обогащение междуветвий компонентом, повышающим температуру A_1 , приводит к преимущественной аустенитизации ветвей дендритов, и лишь дальнейший нагрев может привести к полной аустенитизации. Доэвтектоидная или заэвтектоидная сталь полностью аустенитизируется лишь при нагреве выше A_3 (или A_{cm}), во время которого избыточный феррит переходит в аустенит (или растворяется цементит).

При аустенитизации тонкодифференцированных ферритоцементитных структур образуется мелкозернистый аустенит, и затем происходит собирательная рекристаллизация. Особенно легко укрупняются зерна, образовавшиеся при аустенитизации пластинчатых смесей феррита и цементита. Кристаллы аустенита, возникшие в пределах одной колонии перлита, ориентированы одинаково и легко укрупняются рекристаллизацией и рассыпанием малоугловых границ. Труднее рекристаллизуется аустенит, образовавшийся из зернистого цементита и феррита. Из-за сильной разориентации укрупнение зерен может происходить лишь в результате движения границ.

Зерна аустенита растут при всех температурах аустенитизации, но скорость роста в разных сталях различна. В одних — рекристаллизация идет с большой скоростью сразу же после аустенитизации. Чем выше температура нагрева этих сталей, тем крупнее зерна аустенита. В других сталях повышение температуры до $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$ не влечет за собой большого укрупнения аустенитных зерен, оно происходит лишь при более высоком нагреве. Объясняется это влиянием дисперсных включений. В сталях, раскисленных алюминием, образуются дисперсные включения нитрида алюминия, препятствующие собирательной рекристаллизации. С растворением их, происходящим при нагреве выше 1000°C , устраняются препятствия для перемещения границ и аустенит легко рекристаллизуется. На рост зерен большое влияние оказывают и легирующие примеси, которые, как правило, препятствуют собирательной рекристаллизации. Эффективность легирующих примесей увеличивается, если они образуют трудно-

растворимые включения карбидов, окислов нитридов, боридов или сульфидов. Такие элементы, как Ti, V, Ta, Zr, Nb, W, Mo, задерживают укрупнение аустенитных зерен, Cr — оказывает слабое влияние, а Mn и P — увеличивают склонность зерна к росту.

Белые чугуны аустенитизируются аналогично заэвтектоидным сталям. При медленном нагреве аустенитизация перлита завершается при температурах немного выше A_1 , затем при нагреве до эвтектической температуры происходит растворение заэвтектоидного цементита и обогащение аустенита углеродом вплоть до 2%.

В серых чугунах, содержащих кремний, аустенитизация происходит в эвтектоидном интервале температур. Последовательность перехода отдельных участков матрицы в аустенит зависит от распределения в ней кремния. Если кремний распределен неравномерно, то в первую очередь аустенитизируются области, обедненные кремнием. Области, обогащенные им, аустенитизируются в последнюю очередь. При дальнейшем нагреве происходит растворение графита в аустените и при температурах вблизи эвтектической содержание углерода приближается к предельному.

ЛИТЕРАТУРА

- Б у н и н К. П. Железоуглеродистые сплавы. Машгиз, 1949.
Б л а н т е р М. Е. Фазовые превращения при термической обработке стали. Металлургиздат, 1962.
Г у л я е в А. П. Термическая обработка стали. Машгиз, 1960.
К у р д ю м о в Г. В. Явления закалки и отпуска стали. Metallurgizdat, 1960.
П о п о в А. А. Фазовые превращения в металлических сплавах, Metallurgizdat, 1963.
Э н т и н Р. И. Превращения аустенита в стали. Metallurgizdat, 1960.

БУНИН Константин Петрович,
БАРАНОВ Александр Александрович

МЕТАЛЛОГРАФИЯ

Редактор издательства А. Л. Озерецкая
Технический редактор Е. Б. Вайнштейн
Переплет художника В. Н. Тикунова

Сдано в производство 22/V 1969 г.
Подписано в печать 22/XII 1969 г.
Бумага типографская № 2 60×90¹/₁₆=8,0 бум. л. =
= 16,0 печ. л. Уч.-изд. л. 15,25 Заказ 216. Изд. № 5215
Т-17618 Тираж 16 000 экз. Цена 72 коп.

Издательство «Металлургия»
Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., 14
Ленинградская типография № 6 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
Ленинград, С-144, ул. Монсеенко, 10

рекристаллизации более высокое, чем в случае получения такого же размера зерна при нагреве до высокой температуры.

Роль легирующих элементов конструкционной стали весьма разнообразна. Следует различать прямое и косвенное влияние легирующих элементов. Под прямым влиянием следует считать их влияние непосредственно на механические свойства, т. е. повышение прочности без ущерба пластичности и вязкости. Влияние же элементов на прокаливаемость, отпускную хрупкость, связывание вредных примесей и т. п. процессы, также приводящие к изменению механических характеристик, является косвенным.

В сложнолегированной стали суммарный эффект влияния каждого из легирующих элементов заметно отличается от аддитивного в соответствии с изменением энергии взаимодействия элементов с железом и между собой как в самом зерне, так и в граничном слое. Особо важную роль с точки зрения повышения прочности стали оказывает влияние легирующих элементов на свойства в закаленном и отпущенном состояниях. Экспериментально установлено, что никель, хром, марганец и особенно сочетание хрома и никеля, хрома и марганца вызывает значительное повышение сопротивления отрыву. Легирующие элементы способствуют также повышению температуры начала разупрочнения при отпуске. Влияние элементов, растворенных в феррите, на прочность сложнолегированных сталей может быть весьма велико даже после отжига или нормализации. В улучшенном состоянии значение предела текучести при определенном сочетании легирующих элементов может даже в два-три раза быть выше, чем в отожженной стали. При этом сохраняются также высокая пластичность и вязкость. Взаимосвязь характеристик прочности с пластичностью и вязкостью указывает, что значительное повышение прочности неизбежно связано с потерей пластичности и вязкости. Поэтому повышение прочности конструкционной стали является одной из основных проблем, над решением которой работает большое количество металлоспециалистов.

Одним из способов получения высокопрочной стали является закалка с низким отпуском. После такой термической обработки удается, как правило, сочетать высокую прочность с удовлетворительной ударной вязкостью и пластичностью. Предел текучести у большинства марок сталей после закалки и отпуска при 200°С может достигать 170 *дан/мм²* (при пределе прочности 200 *дан/мм²*), а у отдельных сталей даже выше. У глубокопрокаливающихся сталей эта прочность достигается на больших сечениях.

К сожалению, низкоотпущенная сталь обладает рядом недостатков, одним из которых является повышенная чувствительность к охрупчиванию под действием концентраторов на-

пращений. Уменьшение чувствительности к действию надразов достигается соответствующим легированием. Низкоотпущенная сталь плохо обрабатывается резанием, вследствие чего технология изготовления деталей усложняется. Несмотря на это, низкий отпуск пока еще является верным способом получения высокой прочности.

Низкоотпущенная сталь широко применяется в случае поверхностной химико-термической обработки. Зачастую легирующие элементы, применяемые для упрочнения низкоотпущенной стали, присутствуют и в цементуемых сталях. Однако большинство легирующих элементов способствует увеличению количества остаточного аустенита в цементированном слое. Уменьшение количества остаточного аустенита и ослабление его отрицательного влияния на прочность и контактную усталость возможно за счет рационального соотношения между легирующими элементами и углеродом в цементуемом слое, а также соответствующей термической обработкой.

Для тяжело нагруженных цементуемых изделий, от которых требуется очень высокая прочность цементуемого слоя и сочетание высоких значений характеристик прочности, пластичности и вязкости сердцевины, были широко распространены хромоникелевые и хромоникелемолибденовые стали. Однако у этих сталей наблюдалось повышенное содержание аустенита в цементированном слое, плохая обрабатываемость резанием, затруднения при отжиге на зернистый перлит. Кроме того, недостатком этих сталей является высокое содержание никеля, иногда молибдена (вольфрама). Вследствие этого во всех странах проводятся изыскания малоникелевых, безникелевых и безмолибденовых высокопрочных цементуемых сталей. В основном при исследованиях используются стали, легированные хромом и марганцем. Исключение молибдена из состава цементуемой стали оправдано, так как основное влияние молибдена — уменьшение отпускной хрупкости в низкоотпущенных сталях не используется. Увеличение же прокаливаемости компенсируется при замене молибдена бором. Применение бора преследует также цель замены никеля.

Сталь 15ХР рекомендуется взамен сталей 15НМ и 20ХН для сечений не более 15 мм. Гарантируемые механические свойства после двойной закалки (860 и 800° С) с последующим отпуском при 180° С невысоки: $\sigma_B = 75 \text{ дан/мм}^2$; $\sigma_T = 55 \text{ дан/мм}^2$; $\delta = 12\%$; $\psi = 45\%$; $a_n = 7 \text{ дадж/см}^2$. Сталь склонна к пересыщению углеродом при цементации на глубину слоя свыше 1,2 мм. Свойства стали 20ХР несколько выше, однако ее прокаливаемость мала.

Сталь 20ХГР разработана для замены цементуемых сталей 20НМ и 20ХНМ в автостроении. Механические свойства этой стали более высокие, чем предыдущих: $\sigma_T = 80 \text{ дан/мм}^2$; $\psi =$

$=50\%$; $a_n=8$ *дадж/см²* (после закалки от 870 и отпуска при 200° С). Прокаливаемость этой стали позволяет применять ее для изделий сечением до 35 мм. Сталь 20ХГР также склонна к пересыщению поверхностных зон цементируемых слоев карбидами при относительно большой глубине цементации.

Этот недостаток в значительной мере устранен в стали 20ХГНР, которая рекомендуется для замены сталей 12ХН3А и 20ХН3А. Гарантируемые свойства ($\sigma_T=120$ *дан/мм²*; $\psi=50\%$; $a_n=9$ *дадж/см²*) позволяют рекомендовать ее для изготовления некоторых наружных деталей типа шестерен. Следует, однако, заметить, что для тяжело нагруженных деталей ее применять нельзя, так как она обладает невысокой контактной прочностью.

Существует еще несколько борсодержащих сталей (например, 15ХГНР, 20ХНР, 14ХГ2СР, 14ХГ2НР и другие), которые можно применять в качестве высокопрочного материала, содержащего минимально допустимое количество никеля, либо вовсе без никеля.

В СССР разработано несколько марок высокопрочных сталей, содержащих недорогие и недефицитные элементы. Эти стали могут быть применены как для изготовления цементуемых деталей, так и для деталей, применяемых в закаленном и низкоотпущенном состоянии. Так, сталь 28ХН2, рекомендуемая взамен сталей 20Х2Н4А и 18ХНВА, обеспечивает получение предела текучести 120 *дан/мм²*; сталь 15ХГНВ(М)А, рекомендуемая взамен стали 12ХН3А, — 90 *дан/мм²*, стали 15ХГ2НВА и 15Х2Г2СВА (взамен стали 18ХНВА) — до 125 *дан/мм²*.

Нельзя не отметить хорошо зарекомендовавшую в производстве автомобильных и тракторных деталей низколегированную сталь 18ХГТ. Наличие в стали титана повышает ударную вязкость и уменьшает чувствительность к перегреву. Повышение прочности и прокаливаемости такой стали достигается увеличением содержания углерода до 0,3%. Сталь 30ХГТ также широко применяется в автотракторостроении.

Следует отметить, что тенденция повышения прочности за счет более высокого содержания углерода оправдывается даже в том случае, если это приводит к некоторому понижению пластичности и вязкости. Во-первых, приближение содержания углерода в цементуемых сталях к содержанию углерода в улучшаемых сталях, не изменяя прочности цементированного слоя, облегчает замену более легированных сталей менее легированными. Во-вторых, облегчается выплавка сталей с повышенным содержанием углерода в мартеновских печах, т. е. уменьшается стоимость стали. В-третьих, можно уменьшать глубину цементации, т. е. сократить длительность химико-тер-

мической обработки. В-четвертых, получение более твердой сердцевины значительно уменьшает склонность к питтингу.

Повышение прочности сердцевины возможно не только путем увеличения содержания углерода, но также путем комплексного легирования. Под этим понимается легирование стали карбидообразующими элементами с различной степенью активности к углероду. При этом возможно образование карбидов сложного состава, обладающих пониженной стойкостью, которые относительно легко растворяются в аустените при нагреве под закалку до относительно низких температур. Образующийся твердый раствор обладает высокими механическими свойствами, сопротивлением износу, питтингу, хрупкому разрушению.

Экспериментально установлено, что комплекснолегированные стали на хромомарганцевой основе по своим свойствам не уступают хромоникелевым. Комплексное легирование вольфрамом и титаном значительно повышает указанные выше характеристики. Сталь 20ХГВТ рекомендуется взамен стали 20ХН3А для тяжелонагруженных шестерен. Ее химический состав: 0,2% С; 1,1% Мн; 1,2% Сг, 0,8% W; 0,05% Ti. Хотя верхняя критическая точка такой стали равна 840° С, оптимальная температура закалки определяется температурой растворения сложного карбида и равна 900—920° С. Так как сталь не склонна к перегреву, закалку после цементации можно производить без подстуживания непосредственно от температуры цементации. После закалки и отпуска при 200° С предел прочности составляет 165 *дан/мм²* и предел текучести 150 *дан/мм²*. Оптимальное содержание легирующих элементов в твердом растворе позволяет получить также высокие значения пластичности — $\psi=45$ и $\delta=11\%$, ударная вязкость при этом достигает 8 *дадж/см²*. Уровень прочностных характеристик у широко применяемой хромоникелевой стали 20ХН3А после такой же термической обработки ниже: $\sigma_{\text{в}}=150$ *дан/мм²*; $\sigma_{\text{т}}=130$ *дан/мм²*; отношение предела текучести к пределу прочности хуже — 0,87 по сравнению с 0,97 у стали 20ХГВТ. Механические свойства сталей 20ХГВТ и 20ХН3А после цементации по различным режимам приведены в табл. 72. После цементации в твердом карбюризаторе и закалки от 870° С прочность стали 20ХГВТ несколько повышается при увеличении глубины цементации. Закалка от более высоких температур (900° С) способствует получению более прочного ядра, что вызывает повышение прочности. В случае применения повторного нагрева под закалку после газовой цементации прочность, твердость и вязкость стали 20ХГВТ не отличаются от этих характеристик, полученных после цементации в твердом карбюризаторе. Из табл. 73 видно, что сталь 20ХГВТ не уступает стали 20ХН3А

Свойства сталей 20ХГВТ и 20ХНЗА в зависимости от режима цементации (отпуск после закалки при 180°С)

Сталь	Цементация	Температура цементации, °С	Длительность цементации, ч	Наличие повторной закалки	Температура закалки, °С	σ_B , даН/мм ²	a_n , даДж/см ²	HRC
20ХГВТ	В твердом карбюризаторе	950	5	Есть	870	143	1,7	60
		950	7	»	870	143	2,0	61
		950	10	»	870	140	1,4	62
		950	5	»	900	170	2,6	58
		950	7	»	900	177	1,7	59
		950	10	»	900	172	0,6	59
	В газовой среде	930	10	Нет	930	139	2,5	60
		930	10	»	900	144	2,6	59
		930	10	»	870	148	2,2	60
		930	10	Есть	900	131	2,0	60
		930	10	»	870	150	2,3	62
20ХНЗА	В твердом карбюризаторе	950	7	»	830	156	3,1	58
	В газовой среде	930	10	Нет	870	120	1,9	54
		930	10	Есть	830	129	2,2	59

в склонности к насыщению углеродом вследствие разных режимов цементации.

Экономнолегированная сталь 20ХГВТ может с успехом заменить высокопрочную сталь с высоким содержанием никеля 20ХНЗА, что позволит экономить значительное количество никеля.

В литературе можно встретить указания о том, что нецелесообразно и даже вредно легирование цементуемых сталей кремнием, так как он якобы способствует обеднению поверхностного слоя углеродом. В то же время легирование стали кремнием позволяет значительно упрочнить сталь, повысить пластические характеристики, ударную вязкость, усталостную прочность. Многочисленные исследования, проведенные еще в 40-х годах М. П. Брауном и 50-х годах Я. Е. Гольдштейном, показали, что легировать кремнием можно и цементуемые стали.

Легирование стали кремнием в пределах до 1—1,5%, хотя и несколько уменьшает количество углерода в цементированных слоях, расположенных вблизи поверхности, однако твердость этих слоев оказывается даже более высокой, чем у сталей без кремния. У кремнийсодержащих сталей не наблюда-

Изменение глубины цементированного слоя в зависимости от режимов цементации сталей 20ХГВТ и 20ХНЗА

Марка стали	Цементация в твердом карбюризаторе в течение, ч	Общая глубина цементированного слоя, мм	Глубина эвтектоидного слоя, мм	Глубина заэвтектоидного слоя, мм
20ХГВТ	5	0,9	0,6	—
20ХНЗА		0,8	0,4	—
20ХГВТ	7	1,4	0,9	—
20ХНЗА		1,3	0,7	—
20ХГВТ	10	1,5	0,9	—
20ХНЗА		1,6	0,6	0,4

ется скопления карбидов в поверхностных цементуемых слоях, т. е. не образуется заэвтектоидная зона. Кроме того, количество остаточного аустенита в цементуемом слое у этих сталей во много раз меньше, чем у таких же сталей, но без кремния.

Сравнение механических характеристик сталей 20ХГВТ и 20ХСВТ указывает на преимущество последней. После закалки и отпуска при 200°С предел прочности стали 20ХГСВТ также равен 165 дан/мм^2 , однако предел текучести повышается до 160 дан/мм^2 при одинаковом уровне пластичности и вязкости у обеих сталей.

Сталь 20ХГСВТ в малой степени склонна к перегреву, на что указывает стабильность значений ударной вязкости при закалке от различных температур и при разных температурах испытаний, а также практически неизменный размер зерна при нагреве до 950°С.

Цементация стали 20ХГСВТ приводит к получению довольно высокой прочности; при этом наблюдается упрочнение стали, которое возрастает с увеличением длительности цементации (табл. 74). Повышение температуры закалки способствует получению более высокой прочности центральной зоны, что в свою очередь вызывает повышение общей прочности. Сталь 20ХГСВТ отличается довольно высоким уровнем ударной вязкости в цементированном состоянии.

Из табл. 75 видно, что сталь 20ХГСВТ обладает несколько меньшей склонностью к цементации по сравнению со сталями 20ХНЗА и 20ХГВТ. Это обстоятельство приводит к тому, что у стали 20ХГСВТ не образуется заэвтектоидная зона, в то время как у «классической» стали 20ХНЗА такая зона появляется.

**Свойства стали 20ХГСВТ в зависимости от режима цементации
(после закалки отпуск при 180° С)**

Цементация	Температура цементации, °С	Длительность цементации, ч	Наличие повторной закалки	Температура закалки, °С	σ_B , $\frac{\text{даН}}{\text{мм}^2}$	$\sigma_{0.2}$, $\frac{\text{даН}}{\text{мм}^2}$	HRC
В твердом карбюризаторе	950	5	Есть	870	136	3,2	60
	950	7	»	870	150	2,6	60
	950	10	»	870	151	2,5	61
	950	5	»	900	174	3,5	59
	950	7	»	900	167	3,0	59
	950	10	»	900	174	2,7	59
В газовой среде	930	10	Нет	930	150	2,3	59
	930	10	»	900	149	2,6	59
	930	10	»	870	157	2,4	58
	930	10	Есть	900	146	1,5	59
	930	10	»	870	149	2,3	61

Очень высокие прочность и прокаливаемость наблюдаются у хромомарганцевокремнистой стали, дополнительно легированной небольшим количеством (до 1%) никеля и микродобавкой титана (не более 0,08%). Среднее содержание углерода в такой стали более высокое и равно 0,25%. Это позволяет увеличить прочность сердцевины и контактную прочность, а также сопротивление износу. Прокаливаемость стали 25ХГСНТ, определенная торцовой закалкой, очень высока — полумартенситная зона (HRC 35) находится на расстоянии 25 мм от холодного торца (у стали 20ХН3А эта зона с твердостью HRC 30 находится почти вдвое ближе — 14 мм). Критический диаметр для получения полной мартенситной структуры по сечению для стали 25ХГСНТ равен 17 мм, т. е. на 4—5 мм больше, чем для стали 20ХН3А. Получение в центре полумартенситной структуры достигается на сечении 90 мм у первой стали и на сечении 45 мм у второй.

Закаливаемость стали 20ХГСНТ оказывается более высокой, чем у хромоникелевой стали с 3% никеля, — разница составляет более 5 ед. по Роквеллу. Сталь 25ХГСНТ обладает повышенной склонностью к воздушной закалке (твердость после нормализации HB 363 по сравнению с HB 229 у стали 20ХН3А), что может вызвать некоторые дополнительные трудности для механической обработки. Снижение твердости достигается высоким отпуском после нормализации.

После закалки и отпуска при 200°С прочностные характеристики стали 25ХГСН более высокие, чем стали 20ХН3А, — предел прочности равен 165 $\frac{\text{даН}}{\text{мм}^2}$ и предел текучести

140 дан/мм^2 . Пластические свойства обеих сталей находятся на одном уровне. Ударная вязкость первой стали очень высока и почти вдвое превышает вязкость второй — 10,5 и 6,1 дадж/см^2 .

Представляют интерес результаты изучения свойств стали 25ХГСНТ после различных видов термической обработки. Так, после нормализации, закалки и отпуска при 680°C $\sigma_{\text{T}} = 84 \text{ дан/мм}^2$; $\psi = 64\%$; $a_{\text{H}} = 9,5 \text{ дадж/см}^2$. Нормализация, ложная цементация при 940°C в течение 6 ч с последующим медленным охлаждением дают ту же прочность и вязкость при несколько меньшей пластичности. Применение той же обработки и дополнительного нагрева под закалку, закалки и отпуска при 200°C дает такие же свойства, как и без дополнительного нагрева под закалку (т. е. закалки от температуры ложной цементации): $\sigma_{\text{B}} = 155 \text{ дан/мм}^2$; $\delta = 50\%$; $a_{\text{H}} = 8,5 \text{ дадж/см}^2$. Эти данные, а также микроструктурный анализ свидетельствуют о малой чувствительности стали к росту зерна при длительных или повторных нагревах. Следует отметить, что после такой же обработки прочность стали 20ХНЗА ниже на 25 дан/мм^2 .

Сталь 25ХГСНТ обладает более высокой усталостной прочностью по сравнению с хромоникелевой сталью — 58 по сравнению с 46 дан/мм^2 при знакопеременном чистом изгибе. Такое же заключение можно сделать и относительно контактной усталости цементированных образцов: появление питтинга у первой стали после 10^7 циклов наблюдается при контактной нагрузке 300 дан/мм^2 , а у второй — на 50 дан/мм^2 меньше. Износостойкость стали 25ХГСНТ в цементуемом состоянии в зависимости от удельной нагрузки и скорости скольжения в 2—5 раз меньше, чем у стали 20ХНЗА.

Цементация в твердом карбюризаторе при 930°C в течение 9 ч позволяет получить цементированный слой глубиной 1,75 мм (эвтектоидная зона 1,3 мм, доэвтектоидная — 0,45 мм). У стали 20ХНЗА цементированный слой, полученный при тех же условиях, несколько меньший (1,6 мм), эвтектоидная зона на 0,1 мм меньше. У хромомарганцевоникелекремнистой стали цементированный слой глубиной 2,0 мм образуется в течение 14 ч, причем заэвтектоид не образуется. Поверхностная твердость равна HRC 64.

Таблица 75

Изменение глубины цементированного слоя в зависимости от режима цементации стали 20ХГСВТ

Цементация в твердом карбюризаторе в течение, ч	Общая глубина цементированного слоя, мм	Глубина эвтектоидного слоя, мм	Глубина заэвтектоидного слоя, мм
5	0,7	0,4	—
7	1,2	0,4	—
10	1,5	0,6	—

Изделия из стали 25ХГСНТ можно закаливать без подстуживания непосредственно от температуры цементации. Наличие титана гарантирует получение мелкого зерна. Столь высокая температура закалки обуславливается также довольно высокой температурой верхней критической точки.

Большое количество изделий в силу самых различных технологических факторов может изготавливаться только после закалки и высокого отпуска. Широко известны высокопрочные глубокопрокаливающиеся хромоникелевые и хромоникелемолибденовые стали. В СССР разработаны и успешно применяются, кроме того, стали других композиций: бористые марганцовистые, хромомарганцевые и др. Большинство созданных марок сталей являются многокомпонентными, комплекснолегированными. В зависимости от степени легирования стали могут быть рекомендованы для различных сечений.

Целая группа сталей с различным содержанием углерода, легированных бором, рекомендуется в качестве материала повышенной прочности для замены хромоникелевых, хромомолибденовых и хромоникелемолибденовых сталей. Однако преимущества бористых сталей относятся к тому случаю, когда размер изделий позволяет получить сквозную прокаливаемость.

После закалки в воде сталь 35ХР имеет сквозную прокаливаемость на сечении до 50 мм; на заготовке диаметром 25 мм после закалки и отпуска при 550°C $\sigma_{\text{в}}=100 \text{ даН/мм}^2$; $\sigma_{\text{т}}=90 \text{ даН/мм}^2$; $\delta=16\%$; $\psi=62\%$; $a_{\text{н}}=10,5 \text{ дДж/см}^2$, а после отпуска при 600°C пределы прочности и текучести понижаются на 3—4 даН/мм² при практически неизменных пластических характеристиках и повышенной ударной вязкости $a_{\text{н}}=17,1 \text{ дДж/см}^2$. Эта сталь по механическим свойствам оказывается близкой к стали 34ХМ таких же сечений. Примерно такими же свойствами обладает сталь 40ХР за исключением ударной вязкости, которая не превышает 10 дДж/см².

Совместное присутствие в стали марганца, хрома и бора увеличивает прокаливаемость и несколько повышает прочность. В этом же направлении действует и дополнительное легирование никелем. Стали типа ХГР и ХГНР уже нашли применение на ряде предприятий страны.

Значения свойств, полученных на малых сечениях, не наблюдаются при переходе к сечениям, превышающим критические. При неполной прокаливаемости отличие в свойствах бористых сталей и сталей, имевших одинаковые свойства на малых сечениях, очень велико, что не позволило применить бористые стали в качестве заменителей для крупного машиностроения.

В качестве высокопрочного материала применяется сталь 38ХГН. После закалки и отпуска при 600°C на небольших сечениях возможно получение предела текучести выше

80 дан/мм^2 и ударной вязкости более 7 дадж/см^2 . Прокаливаемость этой стали очень велика, что позволяет применять ее для крупных поковок. Так, на сечении 350 мм после заковки в масле и отпуска при 560°C с охлаждением в масле (для подавления отпускной хрупкости) на расстоянии $1/3$ радиуса от поверхности $\sigma_T = 68 \text{ дан/мм}^2$; $\psi = 50\%$ и $a_n = 5,5 \text{ дадж/см}^2$. Примерно такие же свойства наблюдаются и при увеличении сечения до 550 мм. К сожалению, такая сталь в значительной мере склонна к обратимой отпускной хрупкости.

Решение проблемы отпускной хрупкости очень важно при производстве ответственных изделий, не допускающих наличия значительных термических напряжений. Подавление отпускной хрупкости стали такой композиции возможно при дополнительном легировании молибденом, вольфрамом, ниобием. При этом наблюдается повышение прочности и увеличение прокаливаемости. Такое легирование позволяет получать на крупных сечениях свойства не ниже, чем у сталей, легированных никелем в большом количестве. Так, стали 35ХНВ, 35ХГНМ, 35ХГНБ оказываются равноценными как по механическим свойствам, так и по подавлению склонности к отпускной хрупкости сталям типа 34ХН2М, 34ХН3М, 35ХН3В.

Вообще говоря, повышенное содержание никеля не является целесообразным с точки зрения улучшения свойств стали (табл. 76). Эффективность влияния любого легирующего элемента нельзя оценивать в отрыве от состава стали, от исходной степени легирования. Чем выше исходная степень легирования стали, тем меньше проявляется влияние дополнительного легирования на прочность. Еще менее отчетливо выявляется влияние на пластические характеристики. Имеющиеся данные позволяют утверждать, что избыточное легирование нике-

Таблица 76

Механические свойства сталей, содержащих 1 и 3% никеля, в различных сечениях (на расстоянии $1/3$ радиуса от поверхности)

Сталь	Сечение	σ_B , дан/мм ²	σ_T , дан/мм ²	δ , %	ψ , %	a_n , дадж/см ²
35ХГНВ	250	84	66	19	63	11,0
35ХГН3В	250	84	65	20	63	8,4
35ХГНВ	350	81	63	21	65	11,7
35ХГН3В	250	81	62	19	55	8,4
35ХГНВ	450	80	61	19	59	7,2
35ХГН3В	450	81	62	19	61	7,0
35ХГНВ	550	80	60	16	57	8,4
25ХГН3В	550	80	61	18	59	7,5

лем может не только не увеличивать запас вязкости, но даже снижать его. С повышением содержания углерода, а также других легирующих элементов благоприятное влияние никеля быстро уменьшается и даже сменяется отрицательным. Это означает что никель, как и другие элементы, имеет свои пределы оптимального содержания в стали, причем разные для различных композиций. Поэтому снижение содержания никеля в некоторых конструкционных сталях является не только желательной мерой экономического характера, но и представляет собой один из путей дальнейшего повышения механических свойств.

Таким образом, становится понятным некоторое ухудшение пластичности, вязкости, повышение склонности к отпускной хрупкости и нейтральное влияние на прочность в случае повышения содержания никеля в сталях хромомарганцевоникелевой композиции (табл. 77).

Высокую прочность при хорошей вязкости можно получить также на сталях безникелевой композиции, в частности, на хромомарганцевых сталях. Вообще говоря, необходимо пересмотреть явно устаревшие представления о марганце как легирующем элементе в конструкционных сталях. Устаревшие представления являются тормозом при создании комплекснолегированных сталей. Именно благодаря комплексному легированию оказалось возможным создать ряд хромомарганцевых сталей, нашедших широкое применение в промышленности.

Таблица 77

Влияние содержания никеля на ударную вязкость и склонность к отпускной хрупкости сталей

Сталь	Отпуск при 550° С		Отпуск при 600° С		Отпуск при 650° С	
	a_n , дадж/см ²	Потеря вязкости от отпуск- ной хруп- кости, %	a_n , дадж/см ²	Потеря вязкости от отпускной хрупкости, %	a_n , дадж/см ²	Потеря вязкости от отпуск- ной хруп- кости, %
35ХГН	2,3	43	3,7	56	5,9	48
35ХГН2	3,2	3	3,7	52	3,9	70
35ХГНВ	5,2	22	4,8	36	6,8	35
35ХГН2В	3,6	55	6,0	47	6,9	43
35ХГНФ	1,9	47	3,7	46	4,1	60
35ХГН2Ф	3,4	2	3,0	45	5,3	60
35ХГНТ	3,7	39	4,2	55	6,7	52
35ХГН2Т	3,8	0	4,4	0	—	—
35ХГНВФ	3,4	20	3,9	48	8,1	30
35ХГН2ВФ	2,9	23	4,1	23	5,3	58
35ХГНВТ	2,4	37	3,3	48	9,5	8
35ХГН2ВТ	3,5	26	4,1	19	5,8	36
35ХГНВФТ	7,2	0	9,6	10	11,3	14
35ХГН2ФТ	3,3	44	6,3	35	7,3	31

Дополнительное легирование такой стали титаном позволяет получить сталь высокой прочности и вязкости при очень глубокой прокаливаемости. Сталь 30ХГТ применяется в авто-тракторостроении для изготовления тяжело нагруженных деталей. Такую же сталь (с несколько большим содержанием углерода) можно применять и для крупных поковок. Так, на сечении 250 мм на расстоянии $\frac{1}{3}$ радиуса от поверхности сталь 35ХГТ обеспечивает получение предела текучести 71 *дан/мм²* и ударную вязкость 7,2 *дадж/см²*. На сечении 350 мм предел текучести снижается лишь до 66 *дан/мм²*, на сечении 450 мм — до 58 *м*, на сечении 550 мм — до 53 *дан/мм²*. При этом ударная вязкость соответственно составляет 6,9; 7,1 и 6,2 *дадж/см²*. Это означает, что сталь 35ХГТ можно рекомендовать для поковок сечением 500 мм с категорией прочности КП50, на сечениях до 400 мм — КП55, а на сечениях до 300 мм — КП65.

Еще более высокие свойства при практически полном подавлении отпускной хрупкости наблюдаются при комплексном легировании (табл. 78). Большая степень легирования твердого раствора вследствие относительно легкого растворения сложных карбидов при закалке позволяет в наилучшей мере использовать влияние легирующих элементов на свойства стали. Выделение высокодисперсных карбидов при 575—625°С вызывает явление вторичной твердости. Спецификой этого явления у комплекснолегированных сталей является то, что оно не сопровождается катастрофическим падением пластичности и вязкости;

Т а б л и ц а 78

Механические свойства сталей 30ХГВТ и 30Х2ГМТ в зависимости от температуры отпуска

Сталь	Температура отпуска, °С	σ_B , дан/мм ²	σ_T , дан/мм ²	δ , %	φ , %	a_K , дадж/см ²	НВ
30ХГВТ	400	153	123	7	36	3,3	387
	450	145	126	10	45	3,1	444
	500	126	116	15	53	5,6	387
	550	103	89	15	53	10,6	302
	575	97	89	16	56	11,1	286
	600	91	89	17	57	11,3	255
	625	91	80	18	60	14,1	255
	650	88	77	19	62	13,6	228
	650	88	77	19	62	13,6	228
30Х2ГМТ	400	159	147	7	32	3,7	477
	450	138	130	12	42	3,6	415
	500	136	131	14	55	4,4	402
	550	118	112	15	60	9,8	364
	575	104	93	17	62	15,5	311
	600	95	80	19	63	16,8	286
	625	95	80	18	64	16,3	286
	650	84	71	20	65	18,9	262
	650	84	71	20	65	18,9	262

эти характеристики либо не понижаются вовсе, либо даже несколько увеличиваются при повышении температуры отпуска.

Практически полное растворение молибдена (вольфрама) подавляет развитие отпускной хрупкости. В карбидообразовании участвует не все количество молибдена (вольфрама), так как легирование титаном создает некоторый дефицит по углероду и часть более слабых карбидообразующих элементов остается в феррите. Это же позволяет несколько упрочнить твердый раствор. Образующийся сложный карбид цементитного типа обладает более высокой температурой растворения в аустените, чем обычный карбид железа. Для получения наилучших механических свойств температура закалки такой стали должна обеспечивать полное растворение карбидов. Температура закалки такой стали превышает на 70—80 град верхнюю критическую точку. Температура закалки не зависит от содержания углерода, а является функцией степени и характера легирования. Так, температура сталей 20ХГВТ, 30ХГВТ и 40ХГВТ равна 920° С, стали 30Х2ГМТ — 900° С, стали 30Х2Г2МТ — 890° С, стали 30ХГВМ — 880° С.

Комплекснолегированные стали не склонны к перегреву. Присутствие хрома, вольфрама (молибдена) и титана совершенно устраняет этот порок марганцевой стали. Микроструктурным методом и изучением механических свойств установлено, что нагрев выше верхней критической точки на 200 град не вызывает охрупчивания и укрупнения структурных составляющих.

Легирование хромомарганцевой стали комплексами карбидообразующих элементов приводит к получению очень глубокой прокаливаемости. Ее нельзя уже определить обычными методами, например, методом торцевой закалки. Ориентировочный подсчет по методу коэффициентов-множителей показывает, что идеальный критический диаметр для бейнитной прокаливаемости стали 30ХГВТ равен 226 мм, стали 30Х2ГМТ — 410 мм. Для перлитной прокаливаемости эта характеристика увеличивается соответственно до 591 и 985 мм. Следует отметить, что бейнитная прокаливаемость сталей 35ХНМ и 40ХН равна 203 и 207 мм, а перлитная прокаливаемость — 495 и 246 мм.

Глубокая прокаливаемость хромомарганцевых сталей позволяет применять эти стали для изготовления крупногабаритных изделий. В качестве примера можно привести значения механических свойств поковок из сталей 30ХГВТ и 30Х2ГМТ на расстоянии $\frac{1}{3}$ радиуса от поверхности (табл. 79). В зависимости от содержания углерода и легирующих элементов и температуры отпуска сталь 30ХГВТ на сечениях 20 мм может обеспечить категорию прочности КП80, на сечениях 300 мм — КП70, 450 мм — КП60 и 700 мм — КП55. Сталь 30Х2ГМТ об-

Механические свойства поковок из сталей 30ХГВТ и 30Х2ГМТ
(на расстоянии $\frac{1}{8}$ радиуса от поверхности)

Изделие	Сталь	σ_B , дан/мм ²	σ_T , дан/мм ²	δ , %	ψ , %	a_n , дадж/см ²	НВ
Центральная цапфа	30ХГВТ	81	65	18	59	7,1	241
То же		87	70	16	50	5,3	269
Главный вал		78	62	17	54	7,7	235
Вал-шестерня		82	69	18	60	7,4	248
Муфта		77	56	15	55	5,0	223
Вал		88	71	18	61	8,9	262
»		98	81	18	63	14,3	286
Цапфа		104	91	17	60	6,9	321
»		80	60	20	69	21,3	235
Вал-шестерня		90	75	18	64	18,6	262
»	30Х2ГМТ	116	108	13	58	6,0	241

ладает более высокой прочностью, что дает возможность изготавливать изделия сечением 300 мм с категорией прочности КП90, 700 мм — КП70 и 1000 мм — КП65. Стали на хромомарганцевой основе обладают более высокими свойствами, чем хромоникельмолибденовые стали с содержанием никеля 1,5—2, а в некоторых случаях даже 3%.

Для изделий небольших размеров можно применять хромомарганцевокремнистые стали. Хотя прокаливаемость хромансила относительно невелика, упрочнение, вызываемое легированием кремнием, таково, что эта сталь заслуженно получила название высокопрочной и широко применяется в различных отраслях машиностроения. На сечениях до 60 мм сталь 20ХГСА позволяет получить $\sigma_T = 60$ дан/мм²; $\psi = 40\%$ и $a_n = 6$ дадж/см².

Увеличение содержания углерода до 0,3% не только повышает прочность, но и увеличивает прокаливаемость. Предел текучести стали 30ХГСА на поковке сечением 100 мм достигает 110 дан/мм² при ударной вязкости 5 дадж/см², а на изделии 200 мм — соответственно 60 дан/мм² и 4,5 дадж/см². Применение этой стали для более крупных изделий нецелесообразно, так как предел текучести не превышает 50 дан/мм².

Для небольших изделий (сечением до 60 мм) сталь 30ХГСА можно рекомендовать в состоянии изотермической заковки. В этом случае предел текучести повышается до 130 дан/мм² при ударной вязкости 6 дадж/см².

Хромомарганцевокремнистая сталь с содержанием углерода 0,4% применяется для поковок сечением 300—400 мм, при этом значение предела текучести достигает 80 дан/мм² и ударной вязкости 5,5 дадж/см².

Прокаливаемость хромансила, а также пластичность и вязкость увеличиваются путем дополнительного легирования. Рассмотренная выше сталь 20ХГСВТ обладает достаточно высокой прочностью, малым перепадом между пределами прочности и текучести после высокого отпуска, причем по уровню вязкости она может рекомендоваться для деталей, работающих при значительных динамических нагрузках. На небольших сечениях сталь 20ХГСВТ превосходит по механическим свойствам хромоникелевые стали с 3 % никеля (табл. 80).

Таблица 80

Механические свойства сталей 20ХГСВТ, 25ХГСНТ и 20ХНЗА в зависимости от температуры отпуска

Сталь	Температура отпуска, °С	σ_B , даН/мм ²	σ_T , даН/мм ²	δ , %	ψ , %	α_H , дадж/см ²
20ХГСВТ	200	165	160	12	45	8,0
	300	160	155	8	45	4,5
	400	150	140	11	50	5,1
	500	130	120	14	55	10,0
	600	115	105	17	60	12,2
25ХГСНТ	200	160	140	12	50	10,5
	300	155	135	12	50	8,8
	400	145	115	11	50	7,3
	500	120	110	13	55	11,6
	600	100	85	19	60	14,0
20ХНЗА	200	150	130	11	55	6,1
	300	135	120	10	55	6,0
	400	120	110	12	60	7,9
	500	110	100	14	65	10,2
	600	90	80	18	70	15,3

Дополнительное легирование стали 25ХГС никелем и микродобавкой титана, несмотря на несколько более высокое содержание углерода по сравнению с предыдущей сталью, не вызывает столь значительного упрочнения, как этого следовало бы ожидать. У стали 25ХГСНТ наблюдается более низкий уровень прочности (предела текучести), а отношение предела текучести к пределу прочности хуже, чем у стали 20ХГСВТ. В отношении вязкости легирование никелем оказывает несколько облагораживающее действие по сравнению с вольфрамом. Даже при отрицательных температурах сталь 25ХГСНТ имеет очень высокую вязкость — при -60°C она равна $7,5 \text{ дадж/см}^2$ и при -120°C — $4,5 \text{ дадж/см}^2$. Верхняя критическая температура хладноломкости находится при -20°C , т. е. на 40 град

выше, чем у стали 20ХНЗА, а падение вязкости на 50% происходит только при температуре -140°C .

Загрязнение металла серными включениями до настоящего времени производится по шкале серных отпечатков по методу Баумана. Для оценки качества изделия применяется шкала, разработанная еще в тридцатые годы на НКМЗ и восстановленная во время Великой Отечественной войны на УЗТМ. Для составления этой шкалы были использованы серные отпечатки, полученные на поковках из слитков с максимальным развесом до 25 т. За истекшие десятилетия вес слитков значительно увеличился и достигает 150—200 т. Естественно, что размер и распределение серных включений существенно изменяются в зависимости от веса слитков, тем не менее оценка изделий до сих пор производится по старой шкале. Это означает, что большое количество металла совершенно необоснованно бракуется по серным включениям, хотя многие изделия могли бы успешно эксплуатироваться. Об этом свидетельствует многолетняя безаварийная работа ответственных изделий, для которых контроль серных отпечатков не предусмотрен вообще, либо предусматривается факультативно. Кроме того, зачастую приходится сдавать изделия, не соответствующие требованиям технических условий по серному отпечатку (по особому разрешению), тем не менее успешно эксплуатируемые без нарушения работы агрегатов.

Таким образом, возникло противоречие между новыми условиями производства крупных изделий и старыми требованиями оценки качества металла. Это вызвало необходимость в разработке новой шкалы серных отпечатков, дифференцировав ее по весам слитков. На основании систематического изучения серных отпечатков из слитков различных развесов и ряда марок сталей за период 1950—1962 гг. в условиях Ново-Краматорского машиностроительного завода, а также на основании консультаций и заключений Министерства тяжелого машиностроения СССР, Уральского завода тяжелого машиностроения, ЦНИИТМАШ и других организаций и предприятий страны оказалось целесообразным создать новую шкалу, состоящую из четырех шкал:

- шкала № 1 для поковок из слитков весом до 25 т;
- шкала № 2 для поковок из слитков весом 25—50 т;
- шкала № 3 для поковок из слитков весом 50—130 т;
- шкала № 4 для поковок из слитков весом 130—200 т.

Каждая шкала состоит из четырех баллов по степени увеличения количества и размеров серных включений. Пятый балл исключен, так как включения, соответствующие ему, практически не встречаются. Металл с серными включениями свыше четвертого балла подлежит бракованию. При изготовлении ответственных поковок сдаточный балл может определяться тех-

ническими условиями между заводами поставщиками и заказчиками.

В настоящее время шкалы полностью укомплектованы. Уже первые шаги по опробованию этих шкал показали, что можно значительно увеличить выпуск изделий из крупных поковок.

В применении новых шкал серных отпечатков заинтересованы многие заводы страны, например, Харьковский турбинный им. Кирова, Харьковский электро-механический, Харьковский «Электротяжмаш», Новосибирский турбогенераторный, Уральский тяжелого машиностроения, Ленинградский «Электросила», Ленинградский металлический им. XXII съезда КПСС, Николаевский судостроительный им. Носенко, Волгоградский и другие.

Большой интерес к новым шкалам объясняется тем, что благодаря им открывается возможность правильного подхода к оценке качества металла крупных поковок. Широкое применение новых шкал открывает возможности значительного увеличения выпуска продукции и успешного выполнения плана развития народного хозяйства страны.

С сентября 1963 г. новые дифференцированные шкалы серных отпечатков применяются на Ново-Краматорском машиностроительном заводе для определения качества металла по серным включениям, что позволило исключить необоснованное бракование продукции.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЧУГУНА РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ЛЕГИРОВАНИЯ

При применении чугуна в качестве конструкционного материала следует в первую очередь обращать внимание на его свойства, которые зависят от степени легирования, термической обработки, формы и размеров графитных включений, а также характера их распределения. В серых, магниевых, ковких ферритных и перлитных чугунах структура металлической матрицы формируется в районе температур 600—850° С, причем подавляющее большинство отливок имеет феррито-перлитную структуру матрицы.

Механические свойства чугунов при изменении структуры металлической матрицы от ферритной к перлитной при одинаковом химическом составе и одной и той же форме включений графита изменяются в широких пределах. Для чугунов с шаровидной формой графита и ферритной структурой металлической матрицы $\sigma_b = 41 \div 48$ дан/мм², $\sigma_{0,2} = 27 \div 39$ дан/мм², $\delta = 20 \div 30\%$; $HB = 130 \div 180$; а для таких же чугунов, но с перлитной структурой $\sigma_b = 75 \div 97$ дан/мм², $\sigma_{0,2} = 44 \div 74$ дан/мм², $\delta = 3 \div 10\%$, $HB = 224 \div 321$ [266]. Для чугунов с феррито-перлитной структурой показатели механических свойств средние

между ферритными и перлитными чугунами и зависят от количественного соотношения перлита и феррита.

При легировании чугунов никелем, марганцем, молибденом и другими элементами в нормализованном состоянии (с перлитной структурой) чугун может иметь показатели механических свойств выше приведенных.

В серых чугунах с пластинчатой формой графита пластические свойства неудовлетворительны из-за пластин графита, оказывающих надрезающее действие. Поэтому получение в них металлической матрицы из пластического металла (феррит, зернистый перлит) не обеспечивает повышения пластических свойств чугуна, а только снижает предел прочности. Металлическая матрица чугунов, структура которых формируется в районе температур эвтектоидного превращения, определяется характером протекания следующих процессов:

а) превращение аустенита (А) в перлит (П): $A \rightarrow P$;

б) превращение аустенита в феррит (Ф) и графит (Г): $A \rightarrow F + G$;

в) превращение аустенита в феррит, перлит и графит: $A \rightarrow F + P + G$;

г) частичное или полное превращение перлита в феррит и графит: $P \rightarrow F + G$;

д) сфероидизация эвтектоидного цементита с его частичной графитизацией, в результате чего пластинчатый перлит (ПП) превращается в зернистый перлит (ЗП).

Превращения б—г называются обычно второй стадией графитизации, а превращение д — сфероидизирующим отжигом.

Превращения а—г могут протекать как при остывании отливки в форме, так и при термической обработке. Для сфероидизации эвтектоидного цементита недостаточно времени прохождения интервала образования пластинчатого перлита при остывании отливки в районе субкритических температур и поэтому структура зернистого перлита получается в результате проведения термической обработки. Знание факторов, ускоряющих или замедляющих то или иное превращение, т. е. способствующих получению необходимых структур металлической матрицы чугунов, представляет большой практический интерес. Изучению процесса графитизации посвящено много работ и обзоров [19, 61, 71, 79, 80, 88, 105, 159]. Процессы второй стадии графитизации имеют ряд существенных особенностей по сравнению с первой стадией и исследование их исключает ряд дискуссионных вопросов. К ним нужно отнести в первую очередь вопросы зарождения центров графитизации и роль скорости растворения первичного и эвтектического цементита в общем процессе графитизации. При второй стадии графитизации выделение графита происходит на имеющихся включениях, образующихся в процессе первой стадии графитизации, за

исключением случая заковки чугунов перед проведением второй стадии. Часть графита, выделившаяся на графитных включениях в процессе второй стадии графитизации, металлографически обычно отличима от графита первой стадии графитизации.

Однако в магниевом чугуне с содержанием 3,5÷5,0% кремния обнаружен эвтектоидный пластинчатый графит [191], образующийся внутри аустенитных зерен в процессе эвтектоидного

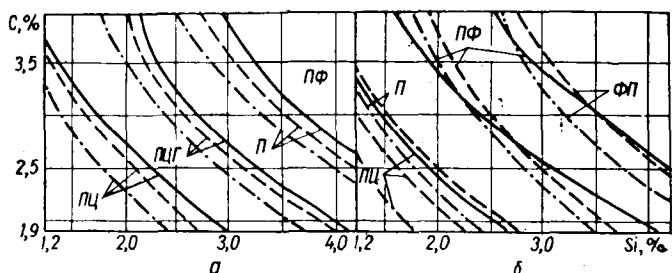
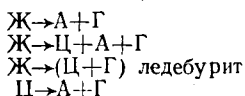


Рис. 98. Структурные диаграммы для отливок из высокопрочного магниевого чугуна сечением 10×10 мм (сплошная линия); 25×25 мм (штриховая линия); 40×40 мм (штрихпунктирная линия).

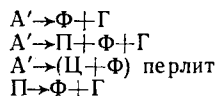
превращения. Этот графит неустойчив и при 700—730°С при длительных выдержках растворяется. Магний не приводит к округлению эвтектоидного графита.

Процессы второй стадии графитизации являются аналогом кристаллизации чугуна и процессов графитизации в районе температур ликвидус — солидус:

Кристаллизация чугунов



II стадия графитизации



Здесь Ж — жидкая фаза эвтектического состава; А' — аустенит эвтектоидного состава. В данном примере существует аналогия между Ж и А', между А и Ф, между ледебуртом и перлитом.

Формальность данной аналогии может быть с успехом использована при исследовании процессов графитизации и их практическом применении. Построены структурные диаграммы, увязывающие характер кристаллизации чугуна, его химический состав и толщину отливки (рис. 98) [110].

Так как вторая стадия графитизации может проходить частично или полностью во время охлаждения отливки в фор-

ме, то эти структурные диаграммы с такой же точностью увязывают и структуру металлической матрицы чугуна, формирующуюся в температурном интервале 850—600° С. В ковких, магниевых и цериевых чугунах, кристаллизующихся с отбелом и подвергающихся в дальнейшем термической обработке, структура металлической матрицы определяется режимом термической обработки.

При термической обработке оказывает воздействие скорость прохождения интервала критических температур, где формируется структура металлической матрицы, или длительность изотермической выдержки в этом же районе температур. В процессах второй стадии графитизации участвуют следующие фазы: аустенит, феррит, эвтектоидный цементит и графит. Легирующие элементы по-разному влияют на термодинамическую устойчивость той или другой фазы, находясь в растворе, а также по-разному воздействуют на процесс графитизации. Время полного завершения диффузионного процесса зависит от температурных условий процесса, величины диффузионного пути, массы диффундирующего вещества, коэффициента диффузии и градиента концентрации.

При объяснении скорости процессов графитизации было сказано предположение [56], что скорость и время завершения их определяются не скоростью диффузии углерода, а скоростью создания полости в металлической матрице для растущих включений графита. Механизм создания полости имеет диффузионный характер, а влияние легирующих элементов на скорость графитизации объясняется именно исходя из их влияния на коэффициент самодиффузии железа. В настоящее время много исследовательских работ посвящено изучению роли механизма создания полости растущего графита. В этих работах не отрицается тот факт, что процессы создания полости в металлической матрице тормозят процесс графитизации. Однако большинство исследователей считают, что влияние отдельных элементов на скорость процессов графитизации сводится к их влиянию на активные стороны процесса (термодинамическую устойчивость фаз) прямым и косвенным путем, что отражается на равновесных диаграммах железо—углерод — легирующий элемент. Изменения в этих диаграммах, вносимые легирующим элементом, соответствуют направленности влияния легирующего элемента на скорость процессов графитизации. Если бы легирующий элемент влиял на скорость процессов графитизации посредством воздействия на пассивную сторону, т. е. влиял только на кинетику процесса, легирующий элемент не вносил бы изменений в диаграмму железоуглеродистых сплавов, отражающую термодинамическую устойчивость фаз сплава. По-видимому, легирующий элемент влияет на процессы графитизации посредством изме-

нения как активных, так и пассивных процессов графитизации.

В работе [134] приведена следующая зависимость скорости графитизации от элементарных процессов:

$$v = \frac{c_{ES} - c_{E'S'}}{1/K_{др} + 1/K_d + 1/K_k}, \quad (70)$$

где v — скорость процесса графитизации; $K_{др}$, K_d , K_k — коэффициенты скоростей соответствующих звеньев: диссоциации и растворения, диффузии и кристаллизации; c_{ES} и $c_{E'S'}$ — кон-

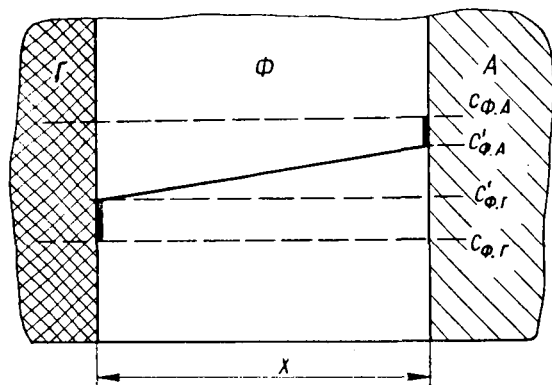


Рис. 99. Схема изменения концентрации углерода в феррите между аустенитом и графитом в процессе графитизации: $c_{Ф.А}$, $c'_{Ф.А}$ — соответственно равновесная и фактическая концентрации углерода в феррите на границе с аустенитом; $c_{Ф.Г}$, $c'_{Ф.Г}$ — соответственно равновесная и фактическая концентрации углерода в феррите на границе с графитом; x — толщина ферритовой оторочки.

центрации углерода в аустените в цементной и графитной системах. Аналогичная зависимость приведена и в работе [99].

Для вывода формулы общей скорости процесса графитизации воспользуемся схемой (рис. 99). Перепад концентрации углерода в феррите между аустенитом и графитом определяется величиной $c_{Ф.А} - c'_{Ф.Г}$, а градиент концентрации $\frac{c'_{Ф.А} - c'_{Ф.Г}}{x}$. Перепады концентраций $c_{Ф.А} - c'_{Ф.А}$ и $c'_{Ф.Г} - c_{Ф.Г}$ не являются постоянными, а изменяются по величине вместе со скоростью процесса. Если принять, что перепад концентрации $c'_{Ф.А} - c_{Ф.Г}$ является движущей силой процесса графитизации, то скорость процесса графитизации можно выразить как

$$dm/d\tau = \frac{c_{Ф.А} - c_{Ф.Г}}{R_{общ}}, \quad (71)$$

где $R_{\text{общ}}$ — сопротивление процессу со стороны трех элементарных процессов. Так как поток углерода на всех участках постоянный, можно записать

$$dm/d\tau = \frac{c_{\text{A.}\Phi} - c'_{\Phi\text{.A}}}{R_{\text{A.}\Phi}} = \frac{c'_{\Phi\text{.A}} - c'_{\Phi\text{.Г}}}{R_{\Phi}} = \frac{c'_{\Phi\text{.Г}} - c_{\Phi\text{.Г}}}{R_{\Phi\text{.Г}}}, \quad (72)$$

где $R_{\text{A.}\Phi}$ — сопротивление процессу со стороны диссоциации растворения, превращения; R_{Φ} — сопротивление процессу со стороны диффузии углерода через феррит, равное x/D ; $R_{\Phi\text{.Г}}$ — сопротивление процессу, обусловленное необходимостью пе-

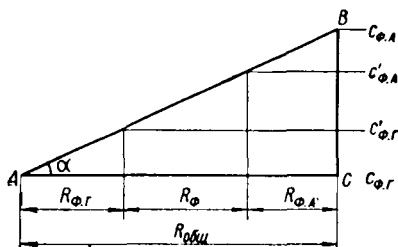


Рис. 100. Схема к выводу величины перепада концентрации углерода в феррите в зависимости от сопротивления диффузии на отдельных участках:

$R_{\text{A.}\Phi}$ — сопротивление на границе раздела феррит—аустенит; R_{Φ} — сопротивление диффузии в феррите; $R_{\Phi\text{.Г}}$ — сопротивление диффузии на границе раздела феррит—графит; $R_{\text{общ}}$ — общее сопротивление диффузии углерода.

ремещения металлической матрицы растущим графитом и т. п. Из уравнения (72) следует, что падение концентрации $c_{\Phi\text{.A}} - c_{\Phi\text{.Г}}$ распределится на трех участках пропорционально сопротивлениям. Геометрическая интерпретация отношений между скоростью процесса, перепадом концентраций и сопротивлением приведена на рис. 100, где

$$dm/d\tau = \frac{c_{\Phi\text{.A}} - c_{\Phi\text{.Г}}}{R_{\text{общ}}} = \frac{BC}{AC} = \operatorname{tg} \alpha,$$

$$dm/d\tau = \frac{c_{\Phi\text{.A}} - c_{\Phi\text{.Г}}}{R_{\Phi\text{.Г}} + R_{\Phi} + R_{\text{A.}\Phi}} = \frac{c_{\Phi\text{.A}} - c_{\Phi\text{.Г}}}{R_{\Phi\text{.Г}} + x/D + R_{\text{A.}\Phi}}. \quad (73)$$

По схеме рис. 100 геометрически легко определить изменение падения концентрации на отдельных звеньях процесса при изменении сопротивлений, учитывая, что $c_{\Phi\text{.A}} - c_{\Phi\text{.Г}}$ для данного сплава и температуры процесса — величины постоянные. Если пользоваться коэффициентами проводимости, то выражение (73) примет вид

$$dm/d\tau = \frac{c_{\Phi\text{.A}} - c_{\Phi\text{.Г}}}{1/k_1 + 1/k_2 + 1/k_3}. \quad (74)$$

Уравнение (74) тождественно уравнению (70). Учитывая природу причин, порождающих перепад концентрации $c'_{\Phi\text{.Г}} - c_{\Phi\text{.Г}}$, можно предположить, что это падение прямо

пропорционально градиенту концентрации углерода в феррите на границе с графитом:

$$c'_{\Phi, \Gamma} - c_{\Phi, \Gamma} = k_1 \frac{dc}{dx}. \quad (75)$$

Уравнение (75) с постоянными значениями k_1 справедливо, по крайней мере, на небольших участках процесса графитизации. Зависимость (75) не противоречит причинам, порождающим падение концентрации, однако является упрощенным вариантом. Расчет более точной зависимости падения концентрации $c'_{\Phi, \Gamma} - c_{\Phi, \Gamma}$ от dc/dx возможен, но сложен и требует много допущений, а форма выражения этой зависимости такова, что дальнейшее использование ее затрудняет проведение расчетов.

Так можно определить и перепад концентраций

$$c_{\Phi, A} - c'_{\Phi, A} = k_2 dc/dx. \quad (76)$$

Можно записать

$$dm/d\tau = \frac{c_{\Phi, A} - c_{\Phi, \Gamma}}{f(k_1) + x/D + \varphi(k_2)}. \quad (77)$$

Если $f(k_1)$ и $\varphi(k_2)$ равны 0, то

$$dm/d\tau = \frac{c_{\Phi, A} - c_{\Phi, \Gamma}}{x/D}.$$

Заменив $dm/d\tau$ пропорциональной ей величиной — скоростью роста ферритной оторочки, получим

$$x = k'' \tau^{1/2}. \quad (78)$$

Если $f(k_1)$ и $\varphi(k_2)$ не равны 0, закономерность (78) не наблюдается. В экспериментально полученной кривой зависимости x от τ отражено влияние этих величин. Задача же заключается в том, чтобы по экспериментально полученной зависимости толщины ферритной оторочки (x) от времени процесса графитизации (τ) определить значение коэффициентов k_1 и k_2 , что позволит дать оценку величины падения концентрации на границах раздела. По полученной величине можно судить о том, в какой степени каждый из элементарных процессов сказывается на общей скорости процесса графитизации.

Ниже приведены расчеты скорости процесса второй стадии графитизации для случаев выделения структурно свободного графита при пластинчатой и шаровидной формах графита и на поверхности.

Графитизация на поверхности по сравнению с графитизацией внутренних слоев чугуна имеет ту особенность, что про-

цесс создания полости для растущего графита на поверхности облегчен, а перепад концентрации углерода в феррите на границе с графитом минимальный и при расчетах его можно считать равным 0, а в формуле (77) $f(k_1)=0$, и она принимает вид

$$dm/d\tau = \frac{c_{\Phi.A} - c_{\Phi.Г}}{x/D + \varphi(k_2)}. \quad (79)$$

При графитизации на плоской поверхности и в чугуне с пластинчатым графитом градиенты концентрации углерода в феррите как на границе с аустенитом, так и на границе с графитом равны между собой. При аналогичности выражений (75) и (76) влияние функций $f(k_1)$ и $\varphi(k_2)$ на скорость графитизации не различимо, и для ограниченных участков процесса графитизации в формуле (77) они выступают как одна величина в знаменателе; формула (77) при этом принимает вид (79). Поэтому расчет с использованием экспериментальных данных графитизации на поверхности позволит определить значение коэффициента k_2 , исключив влияние k_1 . После определения суммарного значения k из расчета с использованием экспериментальных данных графитизации внутренних слоев чугуна с пластинчатым графитом с применением этих же формул можно определить и значение $k_1 = k - k_2$. Если допущение $k_1=0$ оказывается неверным (механизм предоставления полости растущему графиту диффузионного характера), и в действительности $k_1 > 0$, то при графитизации на поверхности и графитизации сплава с пластинчатым графитом значения k_1 и k_2 не определяются ввиду того, что различить эти величины невозможно. При графитизации сплава с шаровидной формой графита, когда k_1 и k_2 — различимые величины, имеется возможность определить значение k_2 при графитизации внутри сплава (k_2^B), затем сопоставить со значением k_2 при графитизации на поверхности (k_2^n).

Определив градиент концентрации углерода в феррите в зависимости от x (толщины ферритной оторочки) и k , можем составить уравнение диффузии углерода

$$dm = D \frac{c_{\Phi.A} - c_{\Phi.Г}}{x + k} d\tau. \quad (80)$$

Определим из рис. 101, чему равняется dm в выражении через x . За время $d\tau$ через ферритную оторочку толщиной x углерод диффундирует в количестве, равном прямоугольнику с высотой $c_{A.Ф} - c_{Ф.А}$ и шириной dx (в результате превращения аустенита в феррит). Углерод в количестве, равном площади треугольника, в результате понижения его концентрации в феррите также диффундирует к графиту, однако его путь

в среднем составляет $2/3$ толщины ферритной оторочки:

$$dm = (c_{A.\Phi} - c'_{\Phi.A}) dx + \frac{1}{2} (c'_{\Phi.A} - c_{\Phi.\Gamma}) dx \frac{2}{3}. \quad (81)$$

Подставляя значение $c'_{\Phi.A}$ в уравнение (81) и производя соответствующие действия, получаем

$$dm = c_{A.\Phi} dx - \frac{1}{3} c_{\Phi.\Gamma} dx - \frac{2}{3} \frac{c_{\Phi.A} x dx}{x+k} - \frac{2}{3} \frac{c_{\Phi.\Gamma} k dx}{x+k}. \quad (82)$$

Подставляя значение dm из уравнения (82) в (80) и интегрируя, получаем

$$ax^2 + b k x = c \tau D, \quad (83)$$

$$\frac{1}{2} c_{A.\Phi} - \frac{1}{6} c_{\Phi.\Gamma} - \frac{1}{3} c_{\Phi.A} = a,$$

$$c_{A.\Phi} - c_{\Phi.\Gamma} = b,$$

$$c_{\Phi.A} - c_{\Phi.\Gamma} = c.$$

Учитывая, что k условно принимается постоянным, на небольших участках процесса интегрирование проводят не от 0 к x и от 0 к τ , а в пределах участков от x_1 к x_2 и от τ_1 к τ_2 и уравнение (83) принимает вид

$$a(x_2^2 - x_1^2) + b k (x_2 - x_1) = c D (\tau_2 - \tau_1). \quad (84)$$

Из уравнений (83) и (84) следует, что если $k=0$,

$$a x^2 = c \tau D; \quad x^2 = \frac{c D}{a} \tau;$$

$$x = k' \tau^{1/2}.$$

В уравнении (84) величины k и D — неизвестные, величины a , b и c вычисляются после экспериментального определения концентраций углерода $c_{A.\Phi}$, $c_{\Phi.\Gamma}$, $c_{\Phi.A}$, а x и τ определяются непосредственно из эксперимента.

Обозначим

$$k = X; \quad D = Y; \quad b(x_2 - x_1) = A; \quad c(\tau_2 - \tau_1) = B;$$

$$a(x_2^2 - x_1^2) = C; \quad \text{тогда} \quad AX - BY + C = 0.$$

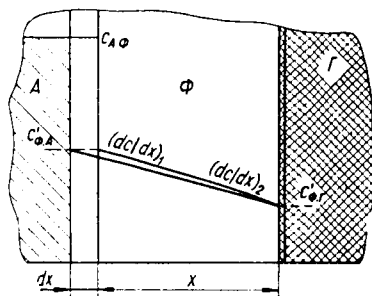


Рис. 101. Схема изменения концентрации в феррите между аустенитом и графитом в процессе графитизации:

$c_{A.\Phi}$ — равновесная концентрация углерода в аустените на границе с ферритом; $c'_{\Phi.A}$ — концентрация углерода в феррите на границе с аустенитом; $c'_{\Phi.\Gamma}$ — концентрация углерода в феррите на границе с графитом; $(dc/dx)_1$ — градиент концентрации углерода в феррите на границе с аустенитом; $(dc/dx)_2$ — градиент концентрации углерода в феррите на границе с графитом; x — толщина ферритной оторочки в результате распада аустенита за время $d\tau$.

Построив экспериментальную кривую зависимости толщины ферритной оторочки от длительности процесса графитизации и пользуясь различными парными значениями x и τ на интересующем нас участке процесса, можно составить систему уравнений с двумя неизвестными и затем определить значение x , т. е. величину коэффициента k и значение Y , т. е. коэффициент диффузии углерода в феррите D .

Так как определять толщины оторочек с большой точностью трудно, необходимо построить по нескольким замерам x и τ участок кривой, и лишь затем из усредненных значений x и τ брать данные для определения значений k и D .

Как было указано выше, после определения значений k_2 для случая графитизации на поверхности можно определить k для случая графитизации внутренних слоев чугуна с пластинчатым графитом и, вычитая k_2 , получить значение $k_1 = k^a_r - k^n_r$. Определение этой величины в чугунах с пластинчатой формой графита представляет трудности из-за неудобств определения толщин ферритных оторочек. Поэтому удобнее исключить процесс измерения толщин ферритовой оторочки, заменив его химическим методом определения скорости графитизации. При использовании этого метода скорость второй стадии графитизации определяется не в линейных величинах, а в объемных или в процентном отношении полноты процесса завершения.

Учитывая, что поверхность пластинчатого графита в процессе второй стадии графитизации практически изменяется незначительно, и пренебрегая влиянием графитизации на торцах и в углах пластин графитных включений, находим зависимость между x и V до начала сближения ферритных оторочек $dV = Sdx$, где S — поверхность графитных включений; dV — приращение феррита в единицах объема. Для того чтобы в уравнениях вместо x подставить его значение через V/S , необходимо V выразить в тех же единицах, в которых определяется удельная поверхность графитных включений. Число, определяющее V , удобнее выражать через долю завершения процесса в единице объема. Поверхность графитных включений в единице объема можно определить после измерения длины графитных включений l на единице площади $S = 2l^{-1}$. Подставив значение S в уравнение (83), получим

$$a \frac{V^2}{4l^2} + bk \frac{V}{2l} = c\tau D, \quad (85)$$

$$a \frac{V_2^2 - V_1^2}{4l^2} + bk \frac{V_2 - V_1}{2l} = cD(\tau_2 - \tau_1). \quad (86)$$

Принимаем следующие обозначения определяемых величин:

$$b \frac{V_2 - V_1}{2l} = A; \quad c(\tau_2 - \tau_1) = B; \quad a \frac{V_2^2 - V_1^2}{4l^2} = C$$

и неизвестных $k=x$; $D=y$; тогда уравнение (86) запишется как

$$Ax - By + C = 0.$$

Составляется система уравнений и после подстановки значений A , B и C определяются значения k и D .

Учитывая, что шаровидная форма по сравнению с переходными позволяет более просто проводить математическую обработку, приведем расчет по определению коэффициентов k_1 и k_2 . Как было указано, определение k_2 для чугунов с шаровидной формой графита позволит уточнить правильность допущения, что при графитизации на поверхности $k_1=0$.

Выделим из графитизирующегося сплава элементарный объем. Он представляет собой конус с вершиной в центре включения шаровидного графита. Образующие конусной поверхности пересекают ферритную оторочку вокруг графита, ограничивая две поверхности раздела: феррит — графит и феррит — аустенит. Площади этих поверхностей относятся между собой как квадраты их расстояний от центра шаровидного графита (от вершины конуса). Для случая установившегося потока

$$(dm/d\tau)_{s_1} S_1 = (dm/d\tau)_{s_2} S_2 = \text{const.} \quad (87)$$

Но так как $S_2/S_1 = r_2^2/r_1^2$, то плотности потоков $(dm/d\tau)_{s_1}$ и $(dm/d\tau)_{s_2}$ различны и могут быть определены. Так как $dm/d\tau = D \frac{dc}{dx}$ из уравнения (87) следует, что

$$(dc/dr)_{r_1} = (dc/dr)_{r_2} \frac{r_2^2}{r_1^2}. \quad (88)$$

Это уравнение показывает связь между градиентом концентрации в феррите на расстояниях r_1 и r_2 от центра шаровидного графита для случая установившегося процесса. На рис. 102 приведена схема приращения графитного включения на величину dr_1 и ферритной оторочки на величину dr_2 . Допускаем, что $c'_{\text{ф.г}} = c''_{\text{ф.г}}$, а $c'_{\text{ф.а}} = c''_{\text{ф.а}}$. Перепад концентрации углерода $c_{\text{ф.а}} - c_{\text{ф.г}}$ распределится следующим образом: $c'_{\text{ф.г}} - c_{\text{ф.г}} = k_1 (dc/dr_1)_{r_1}$; $c_{\text{ф.а}} - c'_{\text{ф.а}} = k_2 (dc/dr_2)_{r_2}$; а $c'_{\text{ф.а}} - c'_{\text{ф.г}}$ — падение концентрации непосредственно в феррите. Соотношения между dr_1 и dr_2 могут быть выведены из следующего равенства:

$$4\pi r_1^2 dr_1 (c_{\text{г.ф}} - c'_{\text{ф.г}}) = 4\pi r_2^2 dr_2 (c_{\text{а.ф}} - c'_{\text{а.ф}}) + d(S_0), \quad (89)$$

где через $d(S_0)$ обозначена та часть углерода, которая диффундирует к графиту вследствие снижения концентрации углерода в феррите. Из-за незначительной роли углерода феррита в процессе роста графитного включения и трудности учета

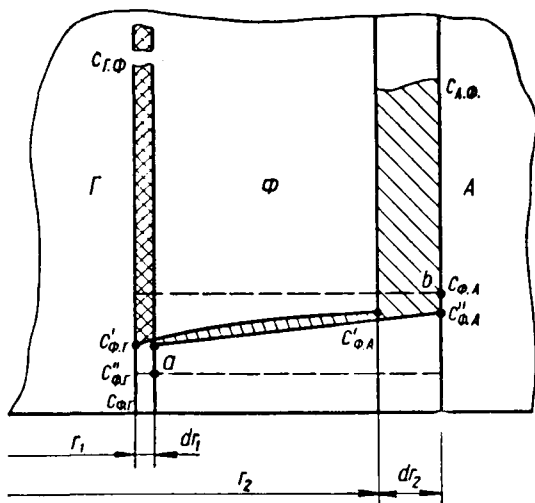


Рис. 102. Схема к составлению дифференциального уравнения диффузии углерода при графитизации чугуна с шаровидным графитом:

r_1 — радиус графитного включения; r_2 — радиус ферритной оторочки, dr_1 и dr_2 — приращения графита и феррита; a и b — концентрация углерода в графите.

этой роли дифференциалом $d(S_0)$ в уравнении (89) можно пренебречь. При этом из уравнения (89) следует

$$(c_{Г.Ф} - c'_{Ф.Г}) dr_1 = \frac{r_2^2}{r_1^2} (c_{А.Ф} - c'_{Ф.А}) dr_2. \quad (90)$$

В уравнение диффузии $dm = Ddc/dx d\tau$ необходимо подставить значения dm и dc/dx . Уравнение диффузии можно записать как для сечения феррита на границе раздела с аустенитом, так и для сечения феррита на границе раздела с графитом. В первом случае необходимо dm выразить через значение dr_2 , а dc/dx через $(dc/dr)_{r_2}$, а во втором — соответственно через dr_1 и $(dc/dr)_{r_1}$.

Определим значение $(dc/dr)_{r_2}$. Для этого необходимо предварительно определить перепад концентраций $c'_{Ф.А} - c'_{Ф.Г}$. Из уравнения (90) следует, что $dc = (dc/dr)_{r_2} r_2^2 dr/r_1^2$. Интегрируем от r_2 до r_1 , принимая, что в данном случае $(dc/dr)_{r_2}$ и r_2 высту-

пают как постоянные величины, а r_1 — переменная. Величина падения концентрации $c'_{\Phi, A} - c'_{\Phi, \Gamma} = (dc/dr)_{r_2} \cdot \frac{r_2}{r_1} (r_2 - r_1)$.

Следовательно,

$$(dc/dr)_{r_2} = - \frac{c_{\Phi, A} - c_{\Phi, \Gamma}}{k_2 + \frac{r_2}{r_1} (r_2 - r_1) + \frac{r_2^2}{r_1^2} k_1}. \quad (91)$$

Уравнение диффузии

$$(c_{A, \Phi} - c'_{\Phi, A}) dr_2 = D (dc/dr)_{r_2} d\tau$$

после разделения переменных принимает вид

$$(c_{A, \Phi} - c_{\Phi, A}) \left[k_2 + \left(\frac{r_2}{r_1} \right) (r_2 - r_1) + \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^2 k_1 \right] dr_2 + k_2 (c_{\Phi, A} - c_{\Phi, \Gamma}) dr_2 = D (c_{\Phi, A} - c_{\Phi, \Gamma}) d\tau. \quad (92)$$

Имеется возможность в уравнении (92) r_1 выразить через r_0 (начальное) и r_2 , т. е. вместо двух зависимых переменных r_2 и r_1 в уравнении оставить одну переменную r_2 . В результате такой замены выражение дифференциала усложнится, а его решение делается очень громоздким. В сплаве, у которого содержание углерода около 3,5% и вторая стадия графитизации проведена наполовину, r_1 увеличивается в сравнении с r_0 примерно на 3%, причем в обычных чугунах с шаровидным графитом выросший слой графита при второй стадии графитизации отличим от первичного. Если считать r_1 величиной постоянной и интегрирование проводить по участкам, где r_1 фактически изменяется в пределах 2%, то внесенная в расчет относительная ошибка от замены переменной величины r_1 на постоянную, равную $\frac{r_0 + r_1}{r}$

или r_1 , заниженную на 1—2%, по-видимому, останется в пределах 1—5%, что может быть уточнено при получении окончательного выражения уравнения диффузии. Интегрируя уравнение (92) и считая r_1 постоянной величиной, обозначаем ее через r_Γ , r_2 — через r без индекса, а пределы интегрирования — через r_1 и r_2 .

Вводя обозначения:

$$k_1 = X; \quad k_2 = Y; \quad D = Z; \quad (c_{A, \Phi} - c_{\Phi, A}) \frac{r_2^3 - r_1^3}{3r_\Gamma^2} = A;$$

$$(c_{A, \Phi} - c_{\Phi, \Gamma}) (r_2 - r_1) = B; \quad (c_{\Phi, A} - c_{\Phi, \Gamma}) (\tau_2 - \tau_1) = C;$$

$$(c_{A, \Phi} - c_{\Phi, A}) \left[\frac{1}{3} \frac{r_2^3 - r_1^3}{r_\Gamma} - \frac{1}{2} (r_2^2 - r_1^2) \right] = E,$$

получаем

$$AX + BY - CZ + E = 0. \quad (93)$$

Величины A , B , C и E определяются из экспериментов, X , Y и Z — неизвестные, определяемые расчетным путем. Для решения уравнения (93) необходимо составить их систему из трех уравнений. Различные значения A , B , C , E получаются подстановкой различных значений r и τ в пределах исследуемого участка процесса графитизации. Определение радиусом (r , r_1 , r_2 и т. д.) следует проводить по формуле, приведенной в работе [158]

$$r = \frac{D}{2} = \frac{2}{\pi} \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n}. \quad (94)$$

При химическом методе исследования скорость процесса графитизации определяется в единицах объема или в процентном отношении. Уравнения по определению коэффициентов A , B и E (93) включают два радиуса: r_r — радиус включений графита и $r_{(1,2,3)}$ — радиус ферритной оторочки.

$$r_r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \left(\frac{C\% \gamma_{ж}}{N \gamma_r 100} \right)}, \quad (95)$$

$$r_{(1,2,3)} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \left(\frac{V\%}{N 100} \right)}, \quad (96)$$

где $C\%$ — % углерода сплава в графитной фазе; $\gamma_{ж}$ и γ_r — удельный вес металлической части сплава и графита; N — число включений графита в единице объема; $V\%$ — % завершения второй стадии графитизации. Использование формул (95) и (96) исключает операцию измерения величин включений шаровидного графита и ферритных оторочек. Подсчет числа включений N не представляет трудностей. Контакт ферритных оторочек в процессе графитизации исключает возможность использования этих данных для определения r_r и r по процентному завершению второй стадии графитизации. Поэтому исследуемый участок процесса графитизации необходимо выбирать в начальной стадии процесса в пределах 20—60 % его завершения.

Экспериментальное определение таких величин, как $c_{A, \Phi}$ и $c_{\Phi, r}$ не представляет трудностей, тогда как определение концентрации $c_{\Phi, A}$ связано с проведением специальных экспериментов по уточнению на диаграмме железо—углерод—легирующие элементы линии GP_1P с учетом продления ее в область более низких температур. Концентрация $c_{\Phi, A}$ может быть определена по данным диаграммной линии GP_1P и температуре проведения опыта. Если имеется возможность определить для

исследуемого сплава коэффициент диффузии углерода в феррите для температур второй стадии графитизации специально проведенными для этого экспериментами, то, пользуясь уравнением (93), можно определить как неизвестную величину разность концентраций $c'_{\text{Ф. А}} - c_{\text{Ф. Г}}$, обозначив ее не известной Z , а постоянной $D(\tau_2 - \tau_1) = C$, т. е. приведенным расчетом можно определять и концентрации в тех случаях, когда обычными методами определение их представляет большие трудности.

Данные расчеты приведены для случая графитизации по реакции аустенит $\rightarrow$ феррит + графит, но, по-видимому, во многих случаях могут быть приемлемыми и для графитизации по реакции перлит $\rightarrow$ феррит + графит, когда граница феррит — перлит выявлена четко. Ликвация и химическая неоднородность белых чугунов является одной из существенных причин, не позволяющей проводить подобные расчеты для случая первой стадии графитизации. Исключением по этой причине может быть только чистый железоуглеродистый сплав.

Следует еще раз подчеркнуть, что для определения k_1 , k_2 и D сплав перед проведением второй стадии графитизации должен быть подвергнут длительному гомогенизирующему отжигу.

Как было отмечено, при проведении расчетов предполагалось, что эвакуация металлической основы перед растущим графитом протекает из-за возникающего давления графита на металл. Расчет не дает ответа на вопрос, каков механизм отступления металлической матрицы. Однако сопоставление численных значений коэффициентов k_1 и k_2 в некоторых случаях может раскрыть механизм предоставления полости в металлической матрице для растущего графита. В случае, если $k_1 = k_2 = 0$, можно утверждать, что узким звеном процесса графитизации является диффузия углерода. Если k_1 и $k_2 \neq 0$, можно судить по величине этих коэффициентов, насколько процесс растворения или процесс «удаления» металла перед растущим графитом уменьшает общую скорость процесса графитизации. Величина коэффициента k_1 не раскрывает механизма процесса, однако сравнение данных по графитизации на поверхности и внутри сплава дает возможность раскрыть причины перепеда концентрации углерода на границе раздела феррит — графит.

Если при графитизации на поверхности $k_1^n = 0$, а при графитизации внутри сплава $k_1^b > 0$, то причины вызывающие падение концентрации на границе раздела феррит — графит внутри сплава, не действуют для случая графитизации на поверхности. Это может быть только в том случае, если металлическая матрица отступает перед растущим графитом под давлением со

стороны графита, так как условия для самодиффузионного механизма и для случая графитизации на поверхности и внутри сплава одинаковы.

Если же $k_1^n = k_1^b > 0$, механизм предоставления полости растущему графиту диффузионного характера. При $k_1^n < k_1^b$ и $k_1^n > 0$ механизм предоставления полости растущему графиту двойственный — диффузионный и под давлением растущего графита.

Ниже приведены предполагаемые соотношения между коэффициентами k_1 и k и объяснены случаи, в которых они могут наблюдаться:

$$k_1 = 0; k_2 = 0$$

Узким звеном процесса графитизации является диффузия углерода

$$k_1^b > 0; k_1^n = 0; k_2 \geq 0$$

Под давлением растущего графита

$$k_1^n = k_1^b > 0; k_2 \geq 0$$

Механизм предоставления полости растущему графиту диффузионного характера

$$k_1^b > k_1^n > 0; k_2 \geq 0$$

Механизм двойственный, диффузионный и под давлением растущего графита

$$k_1 = 0; k_2 > 0$$

Узким звеном процесса может быть растворение и диффузия углерода

$$k_1 > 0; k_2 = 0$$

Узким звеном процесса может быть предоставление полости растущему графиту и диффузия углерода

Учитывая приближенность приведенных расчетов и ту точность, с которой определяются экспериментальные данные, при небольших различиях значений k следует к подобному определению относиться весьма осторожно. Некоторые из соотношений этих величин, как показано выше, не указывают однозначно на механизм процесса предоставления полости растущему графиту. Для выяснения природы этого механизма требуется проведение специальных опытов по исследованию процесса графитизации в условиях растяжения и искусственного препятствия росту графита и ряда других, что даст дополнительные данные для выяснения природы механизма. В данной работе рассматривается механизм влияния отдельных факторов только на активные стороны процессов второй стадии графитизации как наиболее изученной. Экспериментальные данные по влиянию отдельных легирующих элементов на кинетику процессов графитизации включают совместное их действие как на активные, так и на пассивные процессы графитизации.

Чтобы выяснить влияние химического состава чугуна на процессы второй стадии графитизации, рассмотрим влияние отдельных элементов, входящих в состав чугуна.

Состав химически однородного аустенита в районе темпера-

тур эвтектоидного превращения, по-видимому, не зависит от общего содержания углерода в чугунах. Углерод, находящийся в чугунах сверх его равновесного количества в аустените, находится в виде графита, т. е. в отдельной фазе.

Изменение содержания углерода в чугунах приводит к изменению графитной фазы, не изменяя химического состава аустенита. В литературе нет данных, из которых можно было бы сделать вывод, что в результате перераспределения растворенных в чугунах элементов между металлической матрицей и графитной фазой содержание их в аустените изменяется в зависимости от содержания углерода (и количества графитной фазы) в чугунах при неизменном составе по другим элементам.

Склонность аустенита к графитизации не зависит от содержания углерода в чугунах, а определяется химическим составом аустенита по таким элементам, как кремний, марганец, сера, хром и др. Количество углерода в чугунах и, следовательно, графитной фазы сказывается на времени завершения второй стадии графитизации. При прочих равных условиях с увеличением углерода в чугунах увеличивается и поверхность раздела аустенит — графит, являющаяся очагом выделения углерода из аустенита (или из эвтектоидного цементита). А увеличение поверхности раздела аустенит — графит способствует тому, что процесс графитизации закончится за более короткий промежуток времени.

Однако повышение содержания углерода в чугунах не всегда сопровождается увеличением протяженности границ раздела аустенит — графит, так как величина поверхности графита зависит от числа включений графита и его формы (при одном и том же количестве графитной фазы) [201]. Поэтому изучение влияния общего содержания углерода в чугунах на процессы второй стадии графитизации требует более конкретного анализа.

От содержания углерода в чугунах зависит характер ликвации кремния: в низкоуглеродистых чугунах наблюдается прямая ликвация кремния, в средне- и высокоуглеродистых — обратная [97, 140]. В неоднородном аустените, с которым обычно встречаемся в практике, характер распределения кремния и других элементов сказывается на скорости процессов графитизации. С увеличением содержания углерода в чугунах и кристаллизации его с образованием цементита содержание кремния в аустените увеличивается, так как количество аустенитной фазы в таком чугунах уменьшается (на величину изменения количества цементита) и при неизменном общем количестве кремния в чугунах его концентрация в аустените будет повышаться, так как в состав цементита кремний почти не входит [138, 140].

Неоднородности аустенита по другим элементам также способствуют получению неоднородных структур.

Кремний является одним из основных элементов, входящих в состав чугунов. Поэтому исследование механизма влияния кремния на процесс графитизации, в том числе и второй стадии, представляет большой интерес. Изучением этого вопроса занимались многие исследователи, занимающиеся графитизацией.

В железоуглеродистых сплавах (чугунах) кремний сужает температурную область существования аустенита и соответственно расширяет область существования феррита. Кремний при концентрации его в чугуне 0—4% не входит в состав карбидов [140, 192, 217]. Кремний способствует тому, что графитизация аустенита или образовавшегося из него перлита происходит при более высоких температурах и, следовательно, с большими скоростями.

Однако нельзя объяснить влияние кремния на графитизацию аустенита (превращение аустенита в феррит и графит) только влиянием его на температуру процесса. Понижая устойчивость аустенита кремний одновременно понижает в нем и растворимость углерода. Это приводит к тому, что в процессе графитизации аустенита количество углерода, переходящее из аустенита в графитную фазу, при превращении аустенита с повышением в нем содержания кремния уменьшается, а длительность завершения процесса сокращается.

Согласно правилу фаз в сплавах железо — углерод — кремний превращение аустенита на феррит и графит должно протекать в температурном интервале. Это положение легко доказывается экспериментально и учтено на диаграммах сплавов железо—углерод—кремний. Однако этот интервал в стабильных диаграммах равновесия и в данных отдельных экспериментальных работ явно завышен. Это связано с тем, что до последнего времени не учитывалась ликвация кремния в аустените и его химическая неоднородность по другим элементам, которая не устраняется в процессе обычных выдержек при термической обработке. Практически всегда при определении интервала температур превращения аустенита с определенным содержанием кремния в чугуне получались данные интервала температур непрерывной гаммы химических составов аустенита с различным содержанием по кремнию — от более высокого, чем общий состав в чугуне, к более низкому.

Учитывая различную диффузионную подвижность углерода и кремния в аустените, можно предположить, что в случае однородного аустенита по кремнию интервал температур совместного существования аустенита и феррита при очень медленном охлаждении может быть получен меньшим, чем равновесный. Это связано с тем, что флуктуации с завышенным содержа-

нием кремния для появления первых зародышей феррита при охлаждении аустенита в интервале температур A_{12} стабильной диаграммы равновесия маловероятны и выделение феррита начинается при охлаждении до температур, при которых равновесным при данном составе аустенита по кремнию является не аустенит, а феррит. Начавшийся процесс превращения не может быть остановлен перераспределением кремния между аустенитом и ферритом и созданием обедненного аустенита по кремнию, устойчивого при этих температурах, так как из-за более высокой подвижности углерода превращение может завершиться полностью.

Была изучена степень ликвации отдельных элементов в отливках диаметром 15 и 40 мм из чугуна с содержанием 3,05% С, 2,05% Si; 0,99% Mn; 0,99% Ni; 1,02% Cu; 0,55% Cr; 0,29% P; 0,07% S и степень гомогенизации при термической обработке [233].

В табл. 81 приведены данные [233] по степени неоднородности аустенита: как результат ликвации при кристаллизации чугуна, так и степень гомогенизации аустенита в процессе изотермической выдержки.

В работе [141] отмечается, что перераспределение кремния, способствующее получению неоднородной металлической матрицы по кремнию, способствует выдержке чугуна при температурах одновременного существования аустенита и феррита, т. е. в температурном интервале A_{12} — A_{11} .

Согласно данным работы [168], гомогенизация эффективно проходит при циклическом переходе через критические точки. Вывод этой работы находится в противоречии с данными работы [141] и является, по-видимому, менее точным.

Характер изотермического превращения аустенита в перлит зависит от содержания кремния в аустените. Повышенное содержание кремния снижает в аустените содержание углерода, а образовавшийся в процессе превращения эвтектоид оказывается более бедным по содержанию цементита. Более высокие температуры графитизации перлита (кремний повышает критические точки), более низкое содержание углерода в перлите и понижение термодинамической устойчивости цементита эвтектоида в кремнистом феррите способствуют тому, что графитизация перлита с повышением содержания в нем кремния увеличивается. Неоднородность по кремнию приводит к тому, что графитизация перлита (как и аустенита) в различных участках происходит с разной интенсивностью, а количественные закономерности этих процессов в чугунах с необходимой точностью не определяются.

Иногда при анализе влияния химического состава на структуру чугуна приводится сумма %-ного содержания углерода и кремния без анализа влияния этих элементов в отдельности.

Таблица 81

Неоднородность химического состава аустенита в чугунах в зависимости от термической обработки

Термическая обработка	Зона определения	Элементы, %					
		Si	Mn	P	Ni	Cu	Cr
Сырое состояние	Ось дендритов	1,192	0,631	0,00	0,203	0,190	0,289
	Стыки эвтектических зерен	0,813	1,016	0,091	0,138	0,090	0,867
	Разность	-0,379	+0,385	+0,091	-0,065	-0,100	+0,578
Отжиг 24 ч при 720° С	Ось дендритов	1,200	0,493	0,114	0,176	0,170	0,201
	Стыки эвтектических зерен	0,960	0,764	0,168	0,107	0,090	0,552
	Разность	-0,240	+0,271	+0,054	-0,69	-0,080	+0,351
Отжиг 24 ч при 950° С	Ось дендритов	1,700	0,700	0,078	0,199	0,170	0,331
	Стыки эвтектических зерен	1,520	0,836	0,078	0,158	0,120	0,466
	Разность	-0,180	+0,136	0,000	-0,041	-0,050	+0,135

Принципиальная разница между эвтектикой и эвтектоидом чугунов заключается в том, что в чугунах углерода всегда достаточно, чтобы аустенит был насыщенный им, а для эвтектического состава его может оказаться недостаточно. Структура металлической матрицы чугуна, формирующаяся в процессе эвтектоидного распада аустенита, не может быть доэвтектоидной, тогда как первичная структура может быть доэвтектоидной. Если для определения характера структур, образующихся в процессе кристаллизации чугунов, и оценки такой технологической характеристики чугуна, как жидкотекучесть, приведенное содержание углерода имеет первостепенное значение, то для оценки характера процессов эвтектоидного превращения (второй стадии графитизации) требуется отдельный анализ влияния на эти процессы углерода и кремния.

Марганец повышает устойчивость γ -железа и по своему влиянию на аустенит противоположен кремнию. Температуру A_{11} марганец снижает медленнее, чем A_{12} . В отличие от никеля и меди, также повышающих устойчивость аустенита, марганец способствует карбидообразованию и тормозит вторую стадию графитизации не только понижением температуры процесса и повышением содержания углерода в аустените эвтектоидного состава, а и тем, что понижает активность углерода в растворе. Это приводит к тому, что при небольших переохлаждениях гомогенного аустенита термодинамически оказывается более выгодным превращение $A \rightarrow \Pi$ ($\Sigma + \Phi$), а не $A \rightarrow \Phi + \Gamma$. На стабильной и метастабильной диаграммах повышение содержания марганца сужает концентрационный интервал между кривой максимальной равновесной растворимости углерода в феррите в контактах с цементитом и графитом. В литом чугуне, не прошедшем длительного отжига, для марганца так же, как и для кремния, характерна микронеоднородность его концентрации в аустените. При кристаллизации чугуна в результате перераспределения элементов концентрация марганца в цементите становится выше его средней концентрации в сплаве [136]. После первой стадии графитизации аустенит на участках бывших цементитных включений оказывается более богатым по содержанию марганца, чем участки первичного и эвтектического цементита. Эта неоднородность в распределении марганца в металлической матрице впоследствии сказывается на расширении интервала эвтектоидного превращения и на самом характере этого процесса. Марганец в меньшей степени тормозит первую стадию графитизации по сравнению со второй стадией. При прочих равных условиях растворимость марганца в феррите всегда ниже, чем в аустените [280].

При определенном содержании марганец препятствует выделению феррита, и превращение аустенита идет по схеме $A \rightarrow \Pi$. Это превращение требует меньших диффузионных пе-

пераспределений элементов, растворенных в аустените, и кинетически оказывается более выгодным.

Марганец является основным легирующим элементом, вводимым в чугун с целью подавления второй стадии графитизации и получения перлитных структур. Подавляя вторую стадию графитизации по схеме $A \rightarrow F + G$, марганец препятствует и графитизации эвтектоидного цементита. Имеется много литературных данных по влиянию марганца на вторую стадию графитизации ковкого [159] и магниевого [61, 71] чугунов. Влияние марганца в чугунах, не подвергнутых гомогенизирующему отжигу, сказывается не в химически однородном аустените $Fe-C-Mn$ -сплава, а в аустените, неоднородном по кремнию, фосфору и другим элементам.

Содержание марганца в чугунах обычно не превышает 1,5% и чаще всего находится в пределах 0,4—0,8%. В специальных чугунах (аустенитных и коррозионноустойчивых) содержание марганца может превышать несколько процентов.

Механизм влияния серы на процессы второй стадии графитизации мало изучен. Растворимость серы в γ -железе не более 0,025%, а в α -железе сера практически не растворяется [297]. Сера растворяется в графите и цементите. При превращении аустенита в перлит сера, по-видимому, частично переходит из ферритных прослоек перлита в эвтектоидный цементит. Сера способствует превращению аустенита в перлит.

Литературных данных по изучению механизма влияния серы на процессы превращения аустенита нет, а данные по влиянию серы на длительность процессов графитизации ковких чугунов, приведенные в работах (159 и др.), не могут раскрыть сущности механизма влияния серы.

Сера повышает устойчивость эвтектоидного цементита и замедляет процесс его графитизации. Она активно соединяется с марганцем и образует в чугунах отдельную фазу в виде включений из MnS . С целью нейтрализации серы в ковкие чугуны присаживается марганец; соотношению марганца к сере уделяется большое внимание.

Хром, растворяясь в железе, повышает устойчивость γ -фазы до 8% Cr (850°С) и затем понижает устойчивость γ -фазы, замыкая область α -фазы. В железоуглеродистых сплавах хром, имея большое сродство к углероду, способствует образованию легированного цементита $(Fe, Cr)_3C$, а при более высоком содержании хрома в сплавах способствует образованию специальных карбидов.

В системе аустенит—графит и феррит—графит хром способствует повышению содержания углерода в металлической матрице, а в системе аустенит—цементит и феррит—цементит понижает содержание углерода в феррите и аустените за счет перераспределения его между аустенитом или ферритом и

цементитом. На диаграмме это соответствует сближению линий QP с $Q'P'$ и SE с $S'E'$. При определенных концентрациях эти линии совмещаются, т. е. железоуглеродистый сплав, легированный хромом, не может быть подвергнут графитизации [98]. Хром уже в небольших количествах препятствует выделению феррита в чугунах, а при содержании 0,75% полностью подавляет выделение феррита [243].

Необходимо учитывать, что чугуны имеют в своем составе как графитизирующие элементы (кремний), так и карбидообразующие, способствующие фазовым превращениям с образованием цементита. Действие одной группы элементов ослабляется другой, и количество хрома, при котором прекращается выделение феррита при эвтектоидном превращении, определяется химическим составом чугуна по другим легирующим элементам.

В ковких чугунах хром обычно является нежелательным элементом, так как сильно замедляет процесс графитизации [159]. В ковких чугунах действие хрома нейтрализуется повышением содержания кремния. В магниевых чугунах с более высоким содержанием кремния, чем в ковких, хром используется в небольших количествах для подавления второй стадии графитизации при получении структур зернистого перлита [102].

Фосфор препятствует второй стадии графитизации особенно в участках его ликвации, где концентрация значительно выше средней в чугуне. На рис. 103 приведены данные о количественном влиянии фосфора на длительность второй стадии графитизации [61]. Фосфор обычно является нежелательным элементом с точки зрения металловедения и желательным для литейщиков при производстве фасонного литья.

Медь и никель — некарбидообразующие элементы, повышают устойчивость аустенита, понижают температуру критических точек и тем способствуют превращению аустенита в перлит. Нейтрализуя действие карбидообразующих элементов, медь и никель способствуют прохождению второй стадии графитизации. В цементите содержание никеля составляет сотые доли процента [62], и почти весь никель сосредотачивается в аустените. Эта неоднородность по никелю после прохождения первой стадии графитизации сказывается на характере эвтектоид-

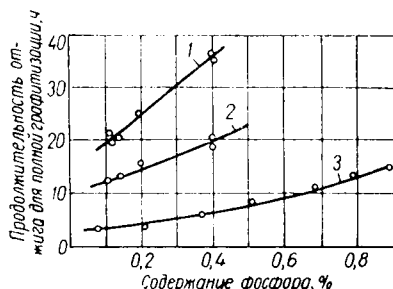


Рис. 103. Влияние фосфора на распад эвтектоидного цементита ковкого и магниевого чугунов:

1 — ковкий чугун, отожженный при температуре перлитного превращения; 2 — ковкий чугун, отожженный в аустенитной области; 3 — магниевый чугун, отожженный при температуре 740°С.

ного превращения. При изотермической выдержке аустенита немного ниже критической температуры превращения аустенита никель способствует выделению феррита [275].

Ванадий замедляет вторую стадию графитизации при содержании 0,02—0,30%, 1% меди нейтрализует 0,1% ванадия [277]. Установлено, что ванадий растворяется в цементите, и процесс замедления второй стадии графитизации осуществляется прямым путем, а не косвенно, за счет уменьшения центров графитизации.

Влияние титана в небольших количествах сводится к тому, что он нейтрализует азот в чугунах и тем ускоряет вторую стадию графитизации.

Свинец, олово, мышьяк и сурьма [184, 269, 283, 284] в небольших количествах (0,02—0,10%) способствуют стабилизации эвтектоидного цементита. Был изучен механизм влияния отдельных элементов на вторую стадию графитизации [278]. При низком отношении марганца к сере сурьма и висмут тормозят графитизацию прямо, а при высоком отношении марганца к сере висмут, сурьма, олово, свинец и кадмий тормозят графитизацию за счет уменьшения центров графитизации. Интересно отметить, что элементы, препятствующие образованию шаровидного графита в магниевом чугунах (олово, свинец, сурьма, висмут, мышьяк) [244], способствуют получению перлитных структур металлической матрицы.

Магний не оказывает влияния на скорость прохождения второй стадии графитизации [238]. При одной и той же температуре и длительности выдержки в чугунах с 0,048% магния осталось 3,9% перлита, а в чугунах с 0,145% магния — 9,5% перлита.

Церий препятствует распаду эвтектоидного цементита [21].

Содержание газов в чугунах сказывается на процессах второй стадии графитизации. Водород способствует образованию перлита в чугунах при превращении аустенита в процессе охлаждения [130, 245]. В таком же направлении влияет обработка чугуна воздухом, аммиаком и кислородом [130]. Вакуумирование чугуна обычно переводит перлитные чугуны в ферритные [147] или способствует образованию больших ферритных оторочек вокруг графитных включений. Имеются данные [148], что в чугунах с содержанием 1,5% кремния и 3,1% углерода вакуумирование не изменяет структуры металлической матрицы и она остается перлитной. Ускорение процессов графитизации после дегазации чугунов объясняется увеличением коэффициента диффузии углерода в металлической матрице [149] и измельчением графитных включений, т. е. косвенным путем [130].

Данные по влиянию отдельных элементов на вторую стадию графитизации позволяют научно обоснованно подбирать химические составы чугунов. Модифицирование магниевых и се-

рых чугунов проводится графитизирующими присадками (обычно ферросилицием), чтобы не допустить при кристаллизации образования цементита, требующего для его устранения проведения термической обработки. Модифицированный чугун в отливке при прохождении температур эвтектоидного превращения претерпевает превращение $A \rightarrow P$, $A \rightarrow \Phi + G + P$ или $A \rightarrow \Phi + G$. Определить, по какой из этих схем проходит превращение, можно в зависимости от числа графитовых включений, вызванных модифицированием, химического состава аустенита (чугуна) и скорости прохождения интервала критических температур, что определяется толщиной отливки и теплоизоляционными свойствами формовочного материала.

При производстве ковкого чугуна модифицирование алюмином, бором, висмутом и титаном проводится с целью увеличения числа центров зарождения графитных включений при отжиге, что позволяет ускорить завершение диффузионных процессов и сократить длительность термической обработки [186]. Модифицирование ковкого чугуна иногда предусматривает торможение первичной графитизации, недопустимой при производстве ковкого чугуна, и ускорение вторичной [78]. В чугуне, модифицированном висмутом, допустимо более высокое содержание кремния без опасения первичной кристаллизации графита, а в процессе отжига кремний будет способствовать ускорению процессов графитизации. Присадки бора нейтрализуют действие хрома.

В последнее время широкое распространение получают чугуны со структурой зернистого перлита, получаемой в результате сфероидизации эвтектоидного цементита в процессе термической обработки. Чугуны со структурой зернистого перлита обладают хорошим сочетанием прочностных и пластических свойств, являются хорошим антифрикционным и износостойким материалом. Однако получение таких структур в чугуне затруднено вследствие протекания процессов графитизации заэвтектоидного цементита. Структуры зернистого перлита в заэвтектоидных сталях обычно получают для их смягчения и облегчения механической обработки. Сфероидизация эвтектоидного цементита осуществляется нагревом стали и циклическими переходами через точку A_1 , не превышая ее на 20—30 град. Как показано в работе [90], для получения структуры зернистого перлита в заэвтектоидной стали достаточно одного нагрева до температуры $A_1 + 30$ град и последующего медленного охлаждения.

Получение структур зернистого перлита в заэвтектоидных сталях облегчается, по-видимому, следующими особенностями. Если заэвтектоидную сталь нагреть выше температуры A_3 и в результате нормализации вызвать перлитное превращение, то перлит по содержанию углерода окажется выше эвтектоидно-

го, равновесного. Последующий нагрев такого перлита немного выше точки A_1 может оказаться недостаточным для полного растворения эвтектоидного цементита в аустените, так как аустенит не может растворить в себе при этой температуре весь углерод эвтектоидного цементита, образовавшегося из более богатого по углероду аустенита. На рис. 104 [115] показано,

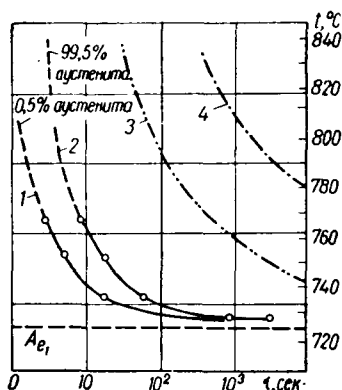


Рис. 104. Кривые превращения перлита в аустенит в эвтектоидной стали (начальная структура — тонкопластинчатый перлит):

1 — начало превращения перлита; 2 — конец превращения перлита; 3 — конец растворения цементита; 4 — образование однородного аустенита.

что в стали эвтектоидного состава при температурах выше A_1 цементит не сразу растворяется в аустените, а требует длительных выдержек. В заэвтектоидных сталях при температурах немного выше A_1 , где в равновесном состоянии находятся аустенит и цементит, псевдоэвтектоид с содержанием углерода выше эвтектоидного не может превратиться в аустенит. Эвтектоидный цементит будет растворяться в аустените до насыщения аустенита углеродом при этой температуре. При дальнейшей выдержке остатки эвтектоидного цементита не будут растворяться, и металл примет структуру цементито-аустенитного эвтектоида. Количество углерода в цементите цементито-аустенитного эвтектоида может быть определено как $\Delta C = C_{\text{псевдоэвт}} - C_A$, где $C_{\text{псевдоэвт}}$ — концентрация углерода в псевдоэвтектоиде; C_A — равновесная концентрация углерода в

аустените при температуре существования цементито-аустенитного эвтектоида.

Выдержка стали в районе температур существования цементито-аустенитного эвтектоида способствует сфероидизации цементитных включений в большей степени, чем выдержка в районе подкритических температур.

При перлитном превращении включения цементита цементито-аустенитного эвтектоида служат центрами кристаллизации эвтектоидного цементита и структура перлита копирует структуру цементито-аустенитного эвтектоида. Получение структур зернистого перлита в чугунах затруднено процессами графитизации эвтектоидного цемента при температурах ниже критических и прохождением процесса $\text{ПП} \rightarrow \text{Ф} + \text{Г}$ вместо $\text{ПП} \rightarrow \text{ЗП}$, невозможностью использования нагрева чугуна выше A_1 , как это допустимо в заэвтектоидных сталях, и неоднородностью металлической матрицы в чугунах по графитизирующим и карбидообразующим элементам.

Получение структур зернистого перлита в чугунах необходимо для хорошего сочетания прочностных и пластических свойств в различных сечениях отливок при их массовом производстве. Перлитно-ферритная структура чугуна при определенном сочетании структурных составляющих иногда могла бы по свойствам не уступать чугуну со структурой зернистого перлита, но практически очень трудно получить определенное соотношение в структуре перлита и феррита.

Процесс графитизации аустенита или перлита не может проходить равномерно в разных сечениях отливок при массовом производстве (при больших садках отливок в термические печи). Поэтому торможение второй стадии графитизации подбором соответствующего химического состава чугуна и последующей термической обработкой с целью сфероидизации эвтектоидного цементита дает возможность получать однородные структуры отливок с требуемым сочетанием прочностных и пластических свойств.

В процессе выдержки пластинчатого перлита в районе субкритических температур происходит дробление пластин цементита и последующая их сфероидизация. Одновременно накладывается и процесс графитизации — растворение эвтектоидного цементита и выделение углерода на имеющихся включениях графита. Скорость этого процесса определяется химическим составом чугуна и, по данным работы [203], содержание связанного углерода может снижаться с 0,9 до 0,4% при сохранении однородности структуры (рис. 105) [186]. При низком содержании кремния удается получить однородный зернистый перлит без заметных разрежений вокруг включений графита [53].

Свойства чугуна со структурой зернистого перлита, полученной путем нормализации с последующим отжигом в районе субкритических температур, не ниже чугуна, прошедшего закалку с последующим отпускком [203], дающего также структуру зернистого перлита. Свойства чугуна со структурой зернистого перлита:

для ковкого чугуна

$$\sigma_b = 58 \div 60 \text{ дан/мм}^2; \quad \delta = 6 \div 7\% [53];$$

$$\sigma_b = 50 \text{ дан/мм}^2; \quad \delta = 10\% [203];$$

$$\sigma_b = 51 \text{ дан/мм}^2; \quad \delta = 5,5\% [202];$$

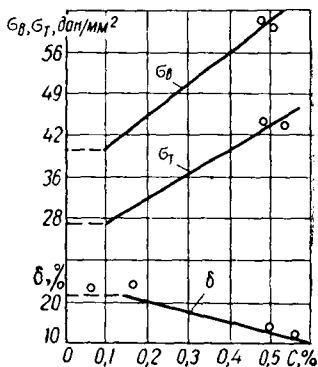


Рис. 105. Зависимость механических свойств ковкого чугуна с зернистым перлитом от содержания связанного углерода.

для чугуна с шаровидным графитом

$$\sigma_b = 55 \div 70 \text{ дан/мм}^2; \quad \delta = 5 \div 8\%;$$

$$a_n = 2 \div 4 \text{ дадж/см}^2; \quad \text{HB207} — 250[102].$$

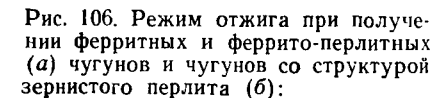
Механические свойства чугунов со структурой зернистого перлита определяются как структурой металлической матрицы, так и формой включений графита, а также содержанием связанного углерода и химическим составом чугуна по легирующим элементам.

Режим термической обработки чугунов с целью получения необходимых структур, являющихся результатом превращений в районе температур эвтектоидного превращения, определяется как исходной, так и конечной (необходимой) структурой и химическим составом чугуна. Для серых чугунов характерным режимом из этих видов термической обработки является нормализация с целью повышения твердости и прочности чугуна. В процессе нормализации при быстром прохождении критических температур аустенит распадается в основном по схеме $A \rightarrow P$ и только незначительная его часть успевает пройти графитизацию с выделением феррита. Содержание феррита в структуре после нормализации должно быть ниже, чем в литой структуре.

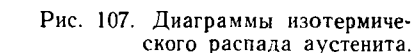
Режимы термической обработки ковких чугунов и чугунов с шаровидным графитом для получения необходимых структур более разнообразны. При получении ферритных чугунов (ковких или магниевых) возможны два принципиально различных режима термической обработки. Первый режим заключается в том, что феррит образуется в результате превращения аустенита по схеме $A \rightarrow F + G$ при охлаждении чугуна от температур выше критических и медленном прохождении интервала критических температур с такой скоростью, что превращение аустенита по данной схеме завершается полностью. Этот режим (рис. 106,а, участок В) может быть приемлем для ковкого и магниевого чугунов. Скорость охлаждения в районе критических температур определяется толщиной отливок, химическим составом чугуна и допустимым количеством перлита в структуре. Второй режим заключается в том, что при охлаждении чугуна от температур его аустенизации в результате прохождения критических температур происходит превращение $A \rightarrow P$, а графитизация эвтектоидного цементита ($P \rightarrow F + G$) проходит при выдержке в районе субкритических температур (рис. 110,б, участок В). Второй режим менее приемлем для получения ферритных чугунов, так как длительность графитизации эвтектоидного цементита при температуре $A_1 + 5 \text{ град}$ в шесть раз больше графитизации аустенита по первому режиму [205].

Пользуясь количественными данными термокинетических кривых и изотермического распада аустенита следует иметь в виду, что эти данные могут быть практически использованы только для чугунов такого же химического состава и таких же толщин отливок, из которых вырезались образцы при проведении исследований.

Получение же ферритных



A — первая стадия графитизации; *Б* — промежуточная стадия графитизации; *В* — вторая стадия графитизации, отжиг на зернистый перлит.



структур чугунов не представляет трудностей. Проведение исследований с целью уточ-

обработки по получению ферритных структур предусматривает прежде всего сокращение длительности отжига. Более длительная выдержка чугуна в районе субкритических температур после завершения процесса графитизации не сказывается на механических свойствах чугуна. Для повышения пластических свойств ферритных структур рекомендуется гомогенизирующий отжиг. Так, по данным работы [63], выдержка магниевого чугуна при 1050°С и длительности 10 ч, что в несколько раз пре-

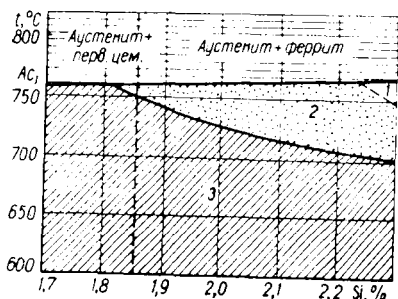
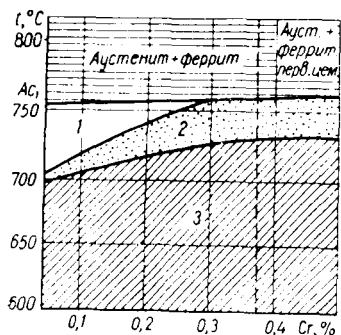
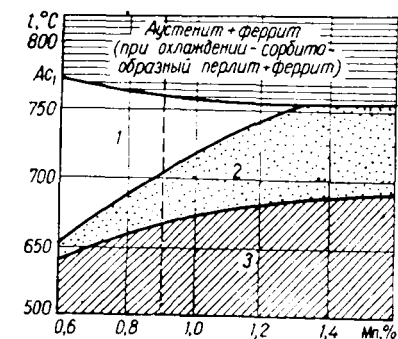


Рис. 108. Структурные диаграммы магниевого чугуна:

1 — область графитизации эвтектоидного цемента; 2 — область образования зернистого перлита; 3 — область недостаточной сфероидизации эвтектоидного цемента.

вышает длительность первой стадии графитизации, приводит к более однородному по кремнию аустениту, а после второй стадии графитизации в феррите — к повышению пластических свойств: δ и a_n возрастают в 2,0—2,5 раза, а σ_b и HB снижаются. По-видимому, на изменении механических свойств после гомогенизирующего отжига сказывается и перераспределение фосфора.

Получение перлитно-ферритных и чисто перлитных структур с пластинчатым или зернистым цементитом иногда встречается в производственных условиях ряд затруднений, связанных с тем, что процессы графитизации эвтектоидного цемента проходят с большей скоростью, чем их сфероидизация, а неоднородность по кремнию приводит к тому, что в одних участках перлитной колонки может пройти полная графитизация эвтектоидного цемента и образование структуры чистого феррита, в других — структура пластинчатого цемента останется без изменений. Чистый зернистый перлит возможно получить в ковких чугунах с низким содержанием кремния [53], в низкомарганцовистых ковких чугунах с низким отношением марганца к сере [120] (сера препятствует графитизации эвтектоидного цемента) и в ковких и магниевых чугунах,

легированных марганцем и хромом. В ковком низкомарганцовистом чугуне с шаровидным графитом с 0,93% Si и 0,1% Mn и отношением Si : Mn = 1,47 зернистый перлит можно получить при охлаждении чугуна в интервале температур 760—720°С со скоростью 5 град/час [182]. Продолжительность второй стадии тер-

мической обработки, по данным этой же работы, в два раза длиннее первой стадии. Такие сравнения довольно условные, так как длительность первой стадии определяется температурой процесса и может изменяться в значительных пределах.

По данным работы [102], в магниевом чугуна с 1,0—1,5% Mn, 0,1—0,3% Cr и 2,0—2,25% Si можно получить зернистый перлит в отожженном и нормализованном чугуна (со структурой ПП+Г) в результате изотермической выдержки при температуре 720—730°С в течение 10 ч. Механические свойства этого чугуна следующие: $\sigma_b = 55 \div 70 \text{ дан/мм}^2$; $\delta = 5 \div 8\%$; $a_K = 2 \div 4 \text{ дадж/см}^2$; HB 207—250. Скорость процесса сфероидизации эвтектоидного цемента зависит от содержания связанного углерода. Чем ниже температура нормализации, тем меньше связанного углерода в перлите и тем быстрее проходят процессы сфероидизации эвтектоидного цемента [202].

Влияние химического состава чугуна по марганцу, хрому и кремнию на графитизацию и сфероидизацию эвтектоидного цемента иллюстрируют диаграммы, приведенные на рис. 108 [182], где длительность изотермической выдержки при указанных температурах составляла 8 ч. Диаграммы строились по данным изотермических выдержек через интервалы в 25 град. При изменении химического состава по одному из элементов содержание других элементов составляло около 2,2% Cr; 1,2% Mn и 2,2% Si. По этим диаграммам легко подобрать химический состав и необходимый режим термической обработки для получения структур зернистого перлита.

Несмотря на обширные литературные данные как по влиянию отдельных элементов на процессы, проходящие в чугунах в интервале температур 850—600°С, так и по температурным режимам этих процессов, необходимы дополнительные исследования по выяснению механизма и кинетики этих процессов и разработке рациональных режимов термической обработки чугунов.

Литература

1. Авторское свидетельство № 127280, Бюллетень изобретений № 7, 1960.
2. Авторское свидетельство № 144513, Бюллетень изобретений № 3, 1962.
3. Агеев Б. А., Красотская С. И., Яковлев Б. А.—Изв. вузов Черная металлургия, 1959, 4, 89.
4. Александров Л. Н., Любков Б. Я.—Физика металлов и металловедение, 1959, 8, 2, 216.
5. Аллен Н. П.—В кн.: Атомный механизм разрушения. Металлургиздат, М., 1963, 144.
6. Алферова Н. С., Ризоль А. И., Коновалов В. П.—В кн.: Исследования по жаропрочным сплавам. Изд-во АН СССР, М., 1960, 300.
7. Алферова Н. С., Ризоль А. И., Коновалов В. П.—В кн.: Исследования по жаропрочным сплавам. Изд-во АН СССР, М., 1962, 172.
8. Архаров В. И.—В кн.: Межкристаллитная коррозия металлов в напряженном состоянии. Машгиз, Москва—Свердловск, 1960, 3.
9. Архаров В. И. Труды Института физики металлов, Изд-во АН СССР, М., 1955, 17.
10. Архаров В. И.—Физика металлов и металловедение, 12, 2, 223, 1961.
11. Баранов С. М.—В кн.: Проблемы конструкционной стали. Машгиз, М.—Л., 1949.
12. Беляев С. Е.—Заводская лаборатория, 1946, 11—12, 955.
13. Беляев Н. М. Сопротивление материалов, Гостехиздат, М., 1953.
14. Бернштейн М. Л., Паисов А. И.—Заводская лаборатория, 1959, 2, 186.
15. Биверс К. Д., Хоникомб Р. В. К. Атомный механизм разрушения. Металлургиздат, М., 1963, 479.
16. Блантер М. Е. Методика исследования металлов и обработка опытных данных. Металлургиздат, М., 1952.
17. Блантер М. Е., Горшкова В. Ф.—Металловедение и термическая обработка металлов, 1959, 7, 2.
18. Блантер М. Е. Фазовые превращения при термической обработке стали. Металлургиздат, М., 1962.
19. Богачев И. Н. Металлография чугуна. Металлургиздат, М., 1962.
20. Бокштейн С. З. Структура и механические свойства легированной стали. Металлургиздат, М., 1954.
21. Болотский В. Д., Худокомов Д. Н.—Литейное производство, 1961, 11, 22.
22. Бондарев Ю. Е.—Изв. СО АН СССР, 1958, 8, 32.
23. Бор, кальций, ниобий и цирконий в чугуне и стали. Пер. с англ. под ред. М. Л. Бернштейна. Металлургиздат, М., 1961.
24. Борздыка А. М. Методы горячих механических испытаний металлов. Металлургиздат, М., 1962.
25. Боровский И. Б., Гуров К. П., Миллер Ю. Т.—ДАН СССР, 1958, 118, 2, 280.
26. Браун М. П. Излом и хрупкость конструкционной легированной стали. Машгиз, М.—К., 1960.
27. Браун М. П., Веселянский Ю. С.—Изв. АН СССР, ОТН, 1964, 4.
28. Браун М. П. Основные свойства хромомарганцевой конструкционной стали. Изд-во АН УССР, 1953.

29. Браун М. П., Майстренко Е. Е.—В кн.: Вопросы физики металлов и металловедения. Изд-во АН УССР, К., 1956.
30. Браун М. П., Винокур Б. Б. Малолеговані і високоміцні сталі їх застосування в машинобудуванні. Вид-во АН УССР, К., 1960.
31. Браун М. П. и др. Свойства комплекснолегированных сталей для изделий крупных сечений. Машгиз, М.—К., 1963.
32. Браун М. П. Свойства конструкционных сталей в крупных сечениях. Машгиз, М.—К., 1954.
33. Браун М. П. и др. Механические свойства, теплоустойчивость и термическая обработка легированной стали. Изд-во АН УССР, К., 1959.
34. Браун М. П. и др.—Металловедение и термическая обработка металлов, 1962, 5.
35. Браун М. П. Влияние малых добавок легирующих элементов на излом стали. Изд-во АН УССР, К., 1954.
36. Браун М. П.—В кн.: Вопросы физики металлов и металловедения. Изд-во АН УССР, К., 1955.
37. Браун М. П., Винокур Б. Б., Геллер А. Л.—В кн.: Структура и свойства литых сплавов. Изд-во АН УССР, 1962.
38. Браун М. П.—Изв. вузов. Черная металлургия, 1959, 10.
39. Браун М. П.—Изв. вузов. Черная металлургия, 1960, 2.
40. Браун М. П., Майстренко Е. Е.—Изв. АН СССР, ОТН, 1955, 6.
41. Браун М. П.—Изв. АН СССР, ОТН, 1961, 1, 64.
42. Браун М. П.—В кн.: Структура и свойства литых сплавов. Изд-во АН УССР, К., 1962.
43. Браун М. П. Природа излома перегретой стали. Изд-во АН УССР, К., 1954.
44. Браун М. П., Костырко О. С.—Машиностроение, 1963, 3, 51.
45. Браун М. П., Костырко О. С.—В кн.: Структура и свойства литых сплавов. Изд-во АН УССР, К., 1962.
46. Браун М. П., Костырко О. С.—В кн.: Легированные сплавы. Изд-во АН УССР, К., 1963.
47. Браун М. П., Костырко О. С.—Машиностроение, 1963, 2, 48.
48. Браун М. П.—Изв. АН СССР. ОТН, 1957, 4.
49. Браун М. П.—В кн.: Вопросы физики металлов и металловедения. Изд-во АН УССР, К., 1955.
50. Браун М. П., Винокур Б. Б., Кондрашев А. И.—Изв. вузов. Черная металлургия, 1958, 8.
51. Браун М. П., Винокур Б. Б., Кондрашев А. И.—В кн.: Термическая обработка стали. Машгиз, М., 1958.
52. Браун М. П., Винокур Б. Б., Кондрашев А. И.—В кн.: Термическая обработка. Машгиз, М., 1958, 33—8.
53. Бударин И. Т., Фуклев В. А.—Литейное производство, 1963, 11, 42.
54. Бунин К. П., Данильченко Н. М.—ДАН СССР, 1950, 5, 72.
55. Бунин К. П. и др.—В кн.: Получение и свойства чугуна с шаровидным графитом. Машгиз, М.—К., 1962.
56. Бунин К. П., Данильченко Н. М. ДАН СССР, 1952, 86, 6.
57. Бунин К. П., Иванцов Г. И., Малиночка Я. Н. Структура чугуна. Машгиз, М., 1952.
58. Бунин К. П., Данильченко Н. М., Хейфец И. Г.—Литейное производство, 1952, 1.
59. Быков В. А.—В кн.: Пластичность и прочность конструкционной стали. Судпромгиз, Л., 1959.
60. Бэйн Э. Влияние легирующих элементов на свойства легированной стали, Металлургиздат, М., 1945.
61. Ващенко К. И., Софрони Л. Магниевый чугун. Машгиз, М.—К., 1957.
62. Ващенко К. И., Тодоров Р. П., Кошовник Г. И.—Литейное производство, 1961, 2, 25.

63. Ващенко К. И., Тодоров Р. П., Кошовник Г. И.—Литейное производство, 1960, 5.
64. Вейнгартен М. И.—Сталь, 1949, 10, 920.
65. Веселянский Ю. С., Голик В. Р.—В кн.: Технология производства и свойства черных металлов. Металлургиздат, Харьков, 1960, 260.
66. Веселянский Ю. С., Голик В. Р., Коваленко В. С.—В кн.: Технология производства и свойства черных металлов. Металлургиздат, Харьков, 1962, 261.
67. Винаров С. М. Свойства конструкционной стали с бором. Оборонгиз, М., 1955.
68. Виноград М. И.—Заводская лаборатория, 1946, 13, 989.
69. Винокур Б. Б., Браун М. П., Кондрашев А. И.—Машиностроение, 1965, 2.
70. Владимирский Т. А. Хрупкость сталей. Машгиз, М., 1959.
71. Волощенко М. В. Термічна обробка високоміцного чавуну. Гостехиздат УССР, К., 1961.
72. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. Изд-во АН СССР, М., 1959.
73. Витман Ф. Ф.—ЖТФ, 1946, 24, 9, 961.
74. Вишняков Д. Я., Ольховой Л. С.—В кн.: Обработка стали и сплавов, 36. Изд. Московского института стали, 1967.
75. Вишняков Д. Я., Пигузов Ю. В., Лэй Тин-цунянь.—Изв. вузов. Черная металлургия, 1961, 1, 143.
76. Вишняков Д. Я., Ольховой Л. С.—Металловедение и обработка металлов, 1957, 9.
77. Гарбер Р. И., Гиндин И. А.—Усп. физ. наук, 1960, 70, 1, 57.
78. Гиршович Н. Г.—В кн.: Развитие производства ковкого чугуна. Машгиз, М.—Л., 1963, 85 и 119.
79. Гиршович Н. Г. Современное состояние теории графитизации. Изд. Дома научно-технической пропаганды, Л., 1959.
80. Гиршович Н. Г. Чугунное литье. Металлургиздат, М., 1949.
81. Гиршович Н. Г.—Литейное производство, 1953, 4, 15.
82. Гиршович Н. Г.—Литейное производство, 1956, 11, 14.
83. Гольдштейн Л. Я., Завьялов А. С., Стоянов П. А.—В кн.: Металловедение. Судпромгиз, Л., 1958.
84. Гольштейн Я. Е. Низколегированная конструкционная сталь в машиностроении. Машгиз, Москва — Свердловск, 1963.
85. Гриднев В. Н.—В кн.: Вопросы металловедения и физики металлов. Изд-во АН УССР, 1957, 16.
86. Грузин П. Л.—ДАН СССР, 1955, 100, 65.
87. Гудремон Э. Специальные стали. Металлургиздат, М., 1960.
88. Гуляев А. П.—В кн.: Легирование сталей. Изд. ИТИ, К., 1963.
89. Гуляев А. П., Емелина В. П.—Сталь, 1947, 2.
90. Гуляев А. П. Термическая обработка стали. Машгиз, М., 1953.
91. Гуляев А. П.—Металловедение и термическая обработка металлов, 1961, 7.
92. Давиденков Н. Н. Проблема удара в металловедении. Изд-во АН СССР, М., 1938.
93. Давиденков Н. Н., Чучман Т. Н.—В кн.: Исследования по жаропрочным сплавам. Изд-во АН СССР, М., 1957, 9.
94. Давиденков Н. Н. Динамические испытания металлов. ОНТИ, М.—Л., 1936.
95. Давиденков Н. Н.—Заводская лаборатория, 1960, 3, 319.
96. Дроздовский Б. А., Фридман Я. Б. Влияние трещин на механические свойства конструкционных сталей. Металлургиздат, М., 1960.
97. Жуков А. А.—Литейное производство, 1961, 12, 39.
98. Жуков А. А.—В кн.: Вопросы теории литейных процессов. Машгиз, М., 1960, 163.

99. Жуков А. А.—В кн.: Развитие производства ковкого чугуна. Машгиз, М., 1963, 159.
100. Завьялов А. С., Гольдштейн Л. Я., Сенченко М. И.—В кн.: Металловедение. Судпромгиз, Л., 1957, 127.
101. Завьялов А. С., Сенченко М. И.—Металловедение и термическая обработка металлов, 1959, 12, 2.
102. Захаров В. А.—В кн.: Высокопрочный чугун. Машгиз, М., 1961.
103. Зейтц. Современная теория твердого тела. Гостехиздат, М.—Л., 1949.
104. Зелинский М. И. и др.—Физика металлов и металловедение, 1959, 8, 5, 725.
105. Зубарев В. Ф.—В кн.: Теоретические проблемы графитизации. Машгиз, М.—К., 1957.
106. Зубарев В. Ф. Основы графитизации белого чугуна. Машгиз, М., 1957.
107. Иванов В. С.—В кн.: Труды Сибирского физико-технического института при Томском университете, 34. Изд. ТГУ, 1955.
108. Ильина В. А., Крицкая В. К.—В кн.: Проблемы металловедения и физики металлов. Metallurgizdat, M., 1955.
109. Иоффе А. Ф., Кирпичева М. В., Левитская М. А.—Журнал русского физико-химического общества, 1924.
110. Иоффе А. Ф.—В кн.: Получение и свойства чугуна с шаровидным графитом. Машгиз, М.—К., 1962.
111. Касаткин Б. С., Даровский Г. Ф.—Физика металлов и металловедение, 1959, 8, 6, 881.
112. Касаткин Б. С. Структура и микромеханизм хрупкого разрушения стали. Гостехиздат, К., 1964.
113. Коваленко В. С.—Заводская лаборатория, 1962, 3, 344.
114. Коган Л. И., Энтин Р. И.—ДАН СССР, 1954, 94, 4.
115. Коган Л. И., Энтин Р. И.—В кн.: Проблемы металловедения и физики металлов. Metallurgizdat, M., 1955.
116. Конторович И. Е. Термическая обработка стали и чугуна. Metallurgizdat, M., 1950.
117. Конторович И. Е., Вошедченко Б. М.—Металловедение и обработка металлов, 1956, 5, 24.
118. Корнилов И. И.—Изв. АН СССР. ОТН, 1956, 1, 119.
119. Корнилов И. И., Пряхина Л. И., Рябуев Л. А.—Изв. АН СССР. ОТН. Серия металлургия и топливо, 1960, 2, 110.
120. Коснарев А. С., Сидоренко Р. А., Филиппов А. С.—Литейное производство, 1963, 12, 3.
121. Коттрелл А. Х.—В кн.: Атомный механизм разрушения. Metallurgizdat, M., 1963, 30.
122. Коттрелл А. Х. Строение металлов и сплавов. Metallurgizdat, M., 1961.
123. Коттрелл А. Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. Metallurgizdat, M., 1958.
124. Красильщиков З. Н.—В кн.: Труды НИИ Министерства судостроительной промышленности. Судпромгиз, Л., 1948, 5.
125. Криштал М. А.—В кн.: Развитие производства ковкого чугуна. Машгиз, М.—К., 1963, 172.
126. Криштал М. А.—ЖТФ, 1953, 23, 7, 1175.
127. Криштал М. А.—Литейное производство, 1958, 5.
128. Кузнецов В. Д.—В кн.: Физика твердого тела (материалы по физике пластичности и хрупкости). Полиграфиздат, Томск, 1949, 5.
129. Кузнецов В. Д.—Заводская лаборатория, 1951, 17, 2, 210.
130. Кузьмин И. В., Чернобровкин В. П.—Литейное производство, 1962, 5, 34.
131. Курманов М. И. и др.—В кн.: Труды Украинского института металлов. Metallurgizdat, Харьков, 1959.
132. Курманов М. И., Добрускина Ш. Р., Рабинович А. Г.—

- В кн.: Труды Украинского института металлов. Металлургиздат, Харьков, 1959.
133. Крюссар Ш. и др.—В кн.: Атомный механизм разрушения. Металлургиздат, М., 1963, 533.
 134. Ланда А. Ф. Литейное производство, 1956, 6, 21.
 135. Ланда А. Ф. Основы получения чугуна повышенного качества. Машгиз, М., 1960.
 136. Лев Е. И.—Металловедение и термическая обработка металлов, 1959, 12.
 137. Лоу Д. Р.—В кн.: Структура и свойства металлов. Металлургиздат, М., 1957, 170.
 138. Лоу Д. Р.—В кн.: Атомный механизм разрушения. Металлургиздат, М., 1963, 84.
 139. Мак-Лин Д. Границы зерен в металлах. Металлургиздат, М., 1960.
 140. Малиночка Я. Н., Масленков С. Б., Егоршина Т. В.—Литейное производство, 1963, 1, 22.
 141. Малиночка Я. Н.—Металловедение и термическая обработка металлов. 1963, 11.
 142. Марковец М. П.—Заводская лаборатория, 1951, 17, 2, 223.
 143. Марочник сталей. Машгиз, М., 1956.
 144. Масленников Н. Д. и др.—В кн.: Технология производства и свойства черных металлов. Металлургиздат, Харьков, 1964.
 145. Медведев С. Ф.—В кн.: Циклическая прочность металлов. Машгиз, М., 1961.
 146. Меськин В. С. Основы легирования стали. Металлургиздат, М., 1964.
 147. Мигай В. П.—Литейное производство, 1963, 1, 25.
 148. Мигай В. П.—Металловедение и термическая обработка металлов, 1963, 11, 16.
 149. Мигай В. П.—Литейное производство, 1963, 2, 20.
 150. Миусков В. Ф.—В кн.: Итоги науки. Физико-математические науки. Изд-во АН СССР, М., 1960.
 151. Михайлев М. С., Гольдштейн М. И.—Сталь, 1958, 10, 942.
 152. Михайлов-Михеев П. Б. Тепловая хрупкость стали. Машгиз, М.—Л., 1956.
 153. Михайлов-Михеев П. Б. Справочник по металлическим материалам турбино- и моторостроения. Машгиз, М.—Л., 1961.
 154. Мороз Л. С. Тонкая структура и прочность стали. Металлургиздат, М., 1947.
 155. Навроцкий И. В., Томенко Ю. С.—В кн.: Технология производства и свойства черных металлов. Металлургиздат, Харьков, 1961, 245.
 156. Нагорнов Н. П.—В кн.: Металловедение и термообработка. Машгиз, Москва—Свердловск, 1947.
 157. Надаи А. Пластичность и разрушение твердых тел. ИЛ, 1954.
 158. Неижко И. Г.—Литейное производство, 1961, 5, 30.
 159. Некрытый С. С.—В кн.: Производство ковкого чугуна. Машгиз, М., 1945.
 160. Новиков В. Н.—Металловедение и обработка металлов, 1956, 6, 53.
 161. Одинг И. А. Теория дислокаций в металлах и ее применение. Изд-во АН СССР, М., 1959.
 162. Орлов Л. Г., Утевский Л. М.—В кн.: Проблемы металловедения и физики металлов. Металлургиздат, М., 1958, 277.
 163. Орлов Л. Г., Утевский Л. М.—В кн.: Проблемы металловедения и физики металлов. Металлургиздат, М., 1962, 156.
 164. Пашков П. О., Братухина В. А.—В кн.: Металловедение. Судпромгиз, Л., 1959, 214.
 165. Пашков П. О. Разрыв металлов. Судпромгиз, Л., 1960.
 166. Певзнер Л. М., Якимова Л. М.—Заводская лаборатория, 1953, 5, 595.

167. Пинес Б. Я.—ЖТФ, 1955, 25, 8, 1399.
168. Пищик Ю. Н., Чижев В. А., Яценко А. И.—Литейное производство, 1961, 10, 37.
169. Погодин-Алексеев Г. И. Методы определения динамических свойств металлов. Изд. НТО, Машпром, М., 1957.
170. Погодин-Алексеев Г. И. Свойства металлов при ударном нагружении. Металлургиздат, М., 1953.
171. Попов А. А.—В кн.: Фазовые превращения в конструкционных сталях. Металлургиздат, Москва—Свердловск, 1956.
172. Потак Я. П.—Заводская лаборатория, 1951, 2, 226.
173. Регель В. Р.—ЖТФ, 1951, 21, 3, 287.
174. Рид В. Д. Дислокации в кристаллах. Металлургиздат, М., 1957.
175. Ризоль А. И., Сакварелидзе Л. Г., Утевский Л. М.—ДАН СССР, 1955, 105, 2, 268.
176. Ровинский Б. М.—Изв. АН СССР. ОТН, 1956, 9, 55.
177. Ройтман И. М., Фридман Л. Б.—Заводская лаборатория, 1953, 5, 585.
178. Садовский В. Д.—Металловедение и обработка металлов, 1957, 6, 24.
179. Саллен И. В.—Физика металлов и металловедение, 1959, 8, 5, 721.
180. Саррак В. И.—Усп. физ. наук, 1959, 92, 2, 339.
181. Сахин С. И.—Сталь, 1955, 9.
182. Свешников Д. А.—Металловедение и термическая обработка металлов, 1960, 11.
183. Склюев П. В., Каменских В. Н.—Вестник машиностроения, 1951, 11, 49.
184. Смирнов А. И., Челпанов Б. В. Литейное производство, 1961, 5, 18.
185. Снежной Р. Л.—В кн.: Высокопрочный чугун. Машгиз, М.—К., 1964, 27.
186. Соболев Б. Ф. Модифицирование и искусственное старение ковкого чугуна. Машгиз, М., 1956.
187. Соболев Н. Д.—ЖТФ, 1952, 22, 10, 1630.
188. Справочник по конструкционным материалам, т. 1, Машгиз, М., 1960.
189. Стали с пониженным содержанием никеля. Металлургиздат, М., 1962.
190. Степанов А. В.—ЖТФ, 1935, 5, 2, 349.
191. Тодоров Р. П., Кошовник Г. И.—Металловедение и термическая обработка металлов, 1959, 9.
192. Тодоров Р. П., Кошовник Г. И.—Металловедение и термическая обработка металлов, 1961, 5.
193. Трефилов В. И.—В кн.: Вопросы физики металлов и металловедения. Изд-во АН УССР, К., 1962, 3.
194. Трефилов В. И.—В кн.: Физические основы прочности и пластичности металлов, Металлургиздат, М., 1963, 190.
195. Ужик Г. В. Прочность и пластичность металлов при низких температурах. Изд-во АН СССР, М., 1957.
196. Утевский Л. М. Отпускная хрупкость стали. Металлургиздат, М., 1961.
197. Френкель Я. И.—ЖТФ, 1955, 22, 11, 1957.
198. Фишер Д.—В кн.: Проблемы современной физики. Металлургиздат, М., 1957.
199. Фридман Я. Б. Механические свойства металлов. Оборонгиз, М., 1952.
200. Хоньякомб Р.—В кн.: Атомный механизм разрушения. Металлургиздат, М., 1963, 18.
201. Хорошев И. И.—В кн.: Развитие производства ковкого чугуна. Машгиз, М., 1963.
202. Хорошев И. И.—Литейное производство, 1953, 7, 18.
203. Хорошев И. И.—Литейное производство, 1953, 10, 22.

204. Цуканов В. А. Легирование конструкционной стали марганцем. Машгиз, М.—Л., 1959.
205. Шапиро А. А.—Литейное производство, 1962, 12, 28.
206. Шапошников Н. А. Механические испытания металлов. Машгиз, М., 1954.
207. Шевандин Е. М., Дудашева В. М., Решетникова Р. Е.—Физика металлов и металловедение, 1959, 7, 6, 922.
208. Шевандин Е. М.—Заводская лаборатория, 1957, 8, 949.
209. Шевандин Е. М. Склонность к хрупкости низколегированных сталей. Металлургиздат, М., 1953.
210. Шифри Г. Е.—Литейное производство, 1963, 9, 3.
211. Штейнберг М. М.—Сталь, 1952, 3, 144.
212. Штейнберг М. М.—В кн.: Проблемы металловедения и термической обработки, Москва—Свердловск, 1956.
213. Штейнберг М. М.—В кн.: Металловедение и термическая обработка, Машгиз, М., 1954, 35.
214. Щапов Н. П.—Заводская лаборатория, 1951, 17, 2, 216.
215. Щапов Н. П.—ЖТФ, 1954, 24, 3, 537.
216. Энтин Р. И.—В кн.: Проблемы металловедения и физики металлов. Металлургиздат, М., 1952.
217. Achter M. R., Smoluchowsky R.—J. Appl. Phys., 1951, 22, 1260.
218. Allen N. R., Hopkins B. E., Mc Lennan J. C.—Proc. Roy. Soc., 1956, 234A, 221.
219. Allen N. R., Rees W. P.—J. Iron a. Steel Inst., 1953, 174, 108.
220. Andrew J. H., Dickie H. A.—J. Iron a. Steel Inst., 1926, 114, 2359.
221. Bailei G. L., Watkins H. C.—Proc. Phis. Soc., 1950, 3.
222. Barret C. S.—Akta metallurgica, 1958, 6, 11, 694.
223. Beaulieu C.—Rev. metallurgie, 1958, 55, 5, 495.
224. Beavers C. J., Honeycombe R. W. K.—Phil. Magazine, 1962, 7, 77, 763.
225. Biggs W. D., Pratt P. L.—Akta metallurgica, 1958, 6, 11, 694.
226. Birchenall C. E., Mead H. W.—J. Metals, 1956, 8, 1004.
227. Bramms J. S., Honeycombe R. W. K.—Akta metallurgica, 1958, 6, 2, 134.
228. Bungardt K., Kind K., Oeslon W.—Archiv Eisenhuttenwesen, 1956, 27, 1.
229. Bungardt K., Kiesler H., Kunze E.—Stahl u. Eisen, 1954, 74, 2.
230. Bungardt K., Suchrowsky H.—Stahl. u. Eisen, 1955, 1, 75.
231. Burgers J. M.—Proc. Phis. Soc., 1940, 52, 23.
232. Burke J.—Akta metallurgica, 1959, 4, 268.
233. Charbonier J., Magerie J.—C.—Fonderie, 1963, 213, 412.
234. Cohen J. B., Hurlicha A., Jacobson M.—Trans. ASM, 1947, 39, 109.
235. Colbek E. W., Rait J. R., Ward O. J.—Engineering, 1953, 176, 4577, 4578.
236. Collete G. et al.—Rev. metallurgie, 1957, 54, 6, 433.
237. Corelli M. R.—Rassegno chim., 1958, 10, 2, 18.
238. Cos G. J.—Metallurgia, 1961, 64, 381, 15.
239. Couling S. R., Smoluchovsky R.—J. Appl. Phis., 1954, 25, 1538.
240. Cox J. J., Horne G. T., Mehl R. F.—Trans. ASM, 1957, 49, 354.
241. Crussard C. et al.—J. Iron a. Steel Inst., 1956, 183, 2, 146.
242. Davenport E. S.—Trans. ASM, 1939, 27, 3.
243. Drapal S.—Giesserei Techn.-Wiss., 1963, 15, 2, 89.
244. Ellis Ray T. h.—Fonderia ital., 1962, 11, 4, 111.
245. Forst P.—Giesserei, 1959, 45, 24, 931.
246. Fujuta F.—Akta metallurgica, 1958, 6, 8, 543.
247. Gebhardt E., Preisendanz H.—Z. Metallkunde, 1955, 46, 8, 560.
248. Gilman J. J.—J. Appl. Phis., 1956, 27, 11, 1262.
249. Green R.—Phis. Rev., 1956, 102, 2, 376.

250. Griffiths A. A.—J. Appl. Mech., 1924, 55.
251. Hargeaves F., Hills R.—J. Inst. Metals, 1929, 41, 269.
252. Hayne C. W., Smoluchowsky R.—Acta metallurgica, 1955, 3, 2, 130.
253. Henry G. et al.—Rev. Metallurgie, 1959, 4, 416.
254. Hopkin L. M. T.—J. Inst. Metals, 1956, 84, 5, 102.
255. Keller A., Stauffer W.—Archiv Eisenhüttenwesen, 1957, 11, 719.
256. Kermer J., Nèmes I.—Strojrenstvi, 1962, 12, 489.
257. Kirkby H. W.—Metal Treatment a. Drop Forging, 1952, 76, 19.
258. Kochendorfer A.—Z. Metallkunde, 1950, 41, 10, 322.
259. Komarek V.—Freiberges Forschung, 1960, 13, 50, 32.
260. Kramer J. R., Toleman S. L., Haswell W. T.—Trans. ASM, 1954, 24.
261. Mailader R.—Handbuch der Werkschstoffprüfung. Die Prüfung der metallischen Werkstoff. Berlin 1939.
262. Morillon J. et al.—Rev. metallurgie, 1959, 56, 6, 595.
263. Morlet J. G., Jonson H. H., Trojano A. R.—J. Iron a. Steel Inst., 1958, 189, 1, 37.
264. Mott N. F.—Proc. Roy. Soc., 1953, 220A, 1140, 1.
265. Mott N. F.—Proc. Phis. Soc., 1948, 60, 391.
266. Mühlberger H.—Giesserei, 1960, 47, 22, 614.
267. Nestler C. G., Günter F. W.—Arch. Bisenhüttenwesen, 1959, 30, 3, 161.
268. Orowan E.—Repts Progr. Phys., 1949, 12, 185.
269. Pearce J. G.—Mod. Cast., 1962, 42, 3, 106.
270. Pfeiffer C.—Jernkontores Annaler, 1959, 143, 11, 767.
271. Plateau J., Henry G., Crussard C.—Rev. métallurgie, 1957, 3, 200.
272. Plateau J., Henry G., Crussarg C.—Métaux, 1958, 33, 392, 141.
273. Preece A., Carter R. D.—J. Iron a. Steel Inst., 1953, 173, 4, 387.
274. Pumphrey W. J.—Proc. Phis. Soc., 1949, 62, 358B, 647.
275. Rose A., Hougardy H. P.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1963, 34, 5, 369.
276. Sage A. M., Copley E. L.—J. Iron a. Steel Inst., 1960, 195, 4, 422.
277. Sandoz G.—Mod. Cast., 1962, 41, 4, 94.
278. Sandoz G., Brown B. F., Pennington W. A.—Mod. Cast., 1961, 36, 1, 93.
279. Sato, Nisidzava, Murai—J. Iron a. Steel Inst., 1958, 44, 12, 1378.
280. Savage R. E.—Foundry Trade J., 1961, 111, 2342, 515.
281. Schwartz H.—J. Iron a. Steel Inst., 1938, 2.
282. Schwartzbart H., Sheehan J. P.—Iron. Age, 1956, 178, 8, 107.
283. Scortecchi A., Stagno E.—Fonderia ital., 1963, 12, 6, 201.
284. Stagno E.—Fonderia ital., 1963, 12, 6, 211.
285. Strásky D., Kácírek M.—Slevarenstvi, 1963, 11, 160.
286. Stroh A. H.—Phil. Mag., 1958, 3, 30, 597.
287. Stroh A. H.—Adv. Phis., 1957, 6, 24, 418.
288. Stüwe H. P.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1963, 34, 8, 633.
289. Teed P. L. The Properties of Metallic Materials at Low Temperatures. Champan a. Hall, London, 1950.
290. Thomas R. W., Chalmers B.—Acta metallurgica, 1953, 3, 17.
291. Tipper C. F.—Frac. Metals. Metallurgia, 1949, 39, 133.
292. Turkalo A. M.—Trans. Metallurg. Soc. AJME, 1960, 218, 1, 24.
293. Turnbull D., Hoffman R. E.—Acta metallurgica, 1954, 2, 3, 419.
294. Vilella J. R., Kindle W. F.—Metal Progress, 1959, 76, 6, 99.
295. Wellinger K., Seifert W.—Z. Metallkunde, 1950, 41, 10, 317.
296. Werner O., Hunger J.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1956, 27, 10, 645.
297. Wittmoser A.—Giesserei Techn.—Wiss. Beih., 1963, 2, 75.
298. Wrazey W. J.—J. Inst. Metals, 1958, 87, 3.
299. Woodfiene B. C.—J. Iron a. Steel Inst., 1953, 173, 3, 240.
300. Zapffe C. A.—Rev. métallurgie, 1950, 47, 5, 329.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ХРУПКОЕ РАЗРУШЕНИЕ СПЛАВОВ	5
Теоретические основы хрупкого разрушения сплавов	5
Хрупкое разрушение комплекснолегированной стали	18
Отпускная хрупкость малоуглеродистой стали	27
Микроструктурное изучение отпускной хрупкости	36
Влияние размеров образцов на отпускную хрупкость	71
Вязкость стали в зависимости от длительности отпуска	91
Прочность стали в зависимости от условий нагрева	103
ФРАКТОГРАФИЯ ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ	145
Визуальное изучение изломов	145
Метод фрактографического изучения изломов	150
Фрактография изломов сталей различной степени легирования	159
Фрактография изломов литых сталей	176
Связь между ударной вязкостью и характером излома	190
ПРОКАЛИВАЕМОСТЬ И СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ	198
Несостоятельность принципа взаимозаменяемости	198
Превращение аустенита и прокаливаемость стали различной степени легирования	205
Свойства стали различной степени легирования	230
Высокопрочные конструкционные стали для машиностроения	255
Структура и свойства чугуна различной степени легирования	273
ЛИТЕРАТУРА	304

Михаил Петрович Браун, Юрий Спиридонович Веселянский, Олег Степанович Костырко, Бертольд Бенционович Винокур, Нелли Ивановна Матюшенко, Иван Григорьевич Неижко.

ФРАКТОГРАФИЯ, ПРОКАЛИВАЕМОСТЬ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ

Печатается по постановлению ученого совета Института проблем литья АН УССР

Редактор В. Н. Дикий, художественный редактор И. П. Антонюк, оформление художника В. Г. Самсонова, технические редакторы Н. А. Турбанова, Б. М. Кричевская, корректор С. А. Евецкая.

БФ 06664. Зак. № 147. Изд. № 309. Тираж 2700. Бумага № 1, 60×90¹/₁₆. Печ. физ. листов 19,5. Условно-печ. листов 19,5. Учетно-изд. листов 20,54. Подписано к печати 15.XI 1966 г. Цена 1 руб. 47 коп.

Издательство «Наукова думка», Киев, Репина, 3.

Киевская книжная типография № 5 Комитета по печати при Совете Министров УССР, Киев, Репина, 4.