

621.7м018

93

Р-64

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ



Розанов

МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ
СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ,
ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЯДЕРНОЙ
ЭНЕРГЕТИКЕ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

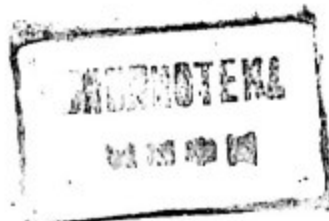
621.7.018

Р-64

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР
МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ
СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ.
ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЯДЕРНОЙ
ЭНЕРГЕТИКЕ

ОДОБРЕНО В КАЧЕСТВЕ УЧЕБНОГО ПОСОБИЯ
КАФЕДРОЙ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ И МЕТАЛЛУРГИИ



1. ЗНАЧЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ

Диаграмма состояний сплавов представляет собой графическое изображение (в координатах состав — температура) зависимости температур начала и конца плавления, а также температур фазовых превращений от состава сплава.

По горизонтальной оси диаграммы откладывается состав сплавов, по вертикальной — температура. Каждая точка линии диаграммы состояния, кроме точек на вертикальных линиях, соответствует началу или концу какого-либо превращения, происходящего в сплаве при нагреве или охлаждении*. Все линии (в том числе и вертикальные) обозначают границы фазовых областей.

Экспериментальное построение диаграмм состояния может быть проведено двумя методами: кинетическим и изотермическим. Первый метод заключается в определении критических точек сплавов при их непрерывном нагревании или охлаждении. Вторым путем состоит в определении различных физических свойств и структуры сплавов изучаемой системы после изотермической выдержки до достижения равновесного состояния при данной температуре и закалки с этой температуры путем быстрого охлаждения**.

При построении диаграмм состояния по второму методу часто используются:

а) микроструктура и кристаллическая структура, в том числе параметр кристаллической решетки;

б) механические свойства: твердость, предел прочности, относительное удлинение, модули упругости, давление истечения и жаропрочные свойства;

в) электрические свойства: электросопротивление и его температурный коэффициент, константа Холла и термо-электродвижущая сила.

* Горизонтальные линии отвечают началу и концу превращения в сплаве.

** Закалка необходима для того, чтобы зафиксировать структуру, существовавшую при температуре изотермической выдержки.

При определении критических точек в сплавах часто используются: термический и дилатотермический методы, метод электросопротивления. Значительно реже производится измерение других свойств, как например модуля нормальной упругости, твердости, термо-э. д. с. и др.

Необходимо заметить, что при построении диаграмм состояния по горизонтальным (изотермическим) сечениям сплавы находятся в более равновесном состоянии, чем при определении критических точек при непрерывном нагревании или охлаждении сплавов.

Диаграммы состояния имеют большое практическое значение. С помощью диаграммы состояния можно назначать технологию обработки сплавов, плавки, литья, обработки давлением, термическую обработку и др.

По диаграммам состояния сплавов можно предсказать поведение металла (или сплава), находящегося в контакте с другим жидким или твердым металлом. Известно, что в качестве теплоносителей применяются жидкие эвтектические сплавы свинец—висмут и натрий—калий и чистые металлы. Поскольку некоторые конструкционные сплавы (или примеси, содержащиеся в них) могут сплавляться с металлами, входящими в состав теплоносителя, или растворяться в жидком металле, необходимо знать величины растворимости различных тугоплавких металлов (входящих в составы сталей и других конструкционных материалов) в легкоплавких металлах, образующих жидкий сплав.

Знание диаграмм состояния сплавов позволяет избежать взаимодействия между металлами, находящимися в контакте. Например, кварц в контакте с асбестом или окисью железа образует легкоплавкие ($1200-1000^{\circ}\text{C}$) эвтектики, поэтому кварцевое изделие может разрушаться в месте контакта с нагретым асбестом или окисью железа.

Знание свойств отдельных фаз позволяет выбрать сплавы для определенного назначения. Известно, например, что прокатанный уран, обладающий анизотропией всех свойств, сильно изменяет свои размеры (в десять и более раз) под действием облучения. Чтобы не было столь сильного «роста» металла, надо изыскивать сплавы, не обладающие анизотропией, например сплавы, состоящие из фаз с кубической кристаллической решеткой. Такие сплавы на основе урана были выбраны лишь после построения диаграмм состояния сплавов с ураном и после изучения кристаллической структуры фаз, образующихся в этих системах.

Для борьбы против обледенения самолета применяются такие жидкости, которые образуют со льдом легкоплавкие эвтектики с температурой плавления ниже 0°C . Такими веществами являются: спирт, глицерин, этиленгликоль.

По известной диаграмме состояния можно определить, образуются ли в данной системе интерметаллические соединения и каковы области их существования (температуры, составы и т. д.). Можно определить также, образуются ли в данной системе легкоплавкие смеси или твердые растворы, возможна ли термическая обработка сплавов данной системы.

В случае сравнительно простых диаграмм состояния можно качественно предсказать ход изменения некоторых физических свойств системы при изменении состава сплавов (электросопротивления, твердости, давления истечения, предела прочности), однако количественных результатов получить заранее, как правило, пока не удастся.

По известным диаграммам состояния можно указать сплавы, пригодные для одних и явно непригодные для других целей.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию систем с важнейшими для современной техники металлами: титаном, цирконием, ниобием, ураном, хромом, молибденом, торием, плутонием, германием, кремнием и др.

На масштабы работ и трудность построения диаграмм состояния сплавов указывает, например, тот факт, что исследованиями диаграмм состояния только двух систем (уран — молибден и уран — цирконий) в США занимались восемь исследовательских организаций.

II. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

1. Выплавка сплавов

До начала построения диаграмм состояния сплавов необходимо предугадать возможный ее вид, исходя из теоретических данных, учитывающих положение компонентов в системе элементов, тип кристаллической решетки и т. д. Эти вопросы более подробно рассмотрены ниже.

Экспериментальная работа по построению диаграммы состояния сплавов обычно начинается с приготовления сплавов с различным содержанием компонентов. Для установления общего типа диаграммы состояния при исследовании системы целесообразно выплавить и исследовать сплавы с добавками одного из компонентов, отличающимися на 10—20%, после чего выплавляются и исследуются более близкие друг к другу по составу сплавы (иногда требуется выплавлять сплавы, отличающиеся друг от друга лишь на доли процента). Для приготовления сплавов применяются печи сопротивления, дуговые, индукционные и электронно-лучевые печи.

Для приготовления сплавов, имеющих невысокие температуры плавления (до 1000—1200°С), можно применять печи

сопротивления с нагревателями из нихрома, сплавов № 2, 3. Сплавы с температурами плавления до 1500°C готовят в печах с платиновым нагревателем. В силитовых печах можно выплавлять сплавы с температурой плавления до 1300°C . Для

приготовления сплавов, плавящихся выше 1600°C , можно использовать печи с графитовым, вольфрамовым, танталовым или молибденовым нагревателем, например печь ТВВ-2*, позволяющую получать температуру до 2500°C .

Наиболее распространенным способом получения сплавов на основе железа, меди, никеля, алюминия, магния, урана, кобальта и других металлов является плавка с помощью индукционного нагрева в тиглях. Схема установки для плавки в индукционной печи показана на рис. 1.

Индукционная плавка дает хорошие результаты: плавка ведется очень быстро (в течение нескольких минут), а интенсивное перемешивание металла индукционными токами обеспечивает получение слитков, однородных по своему составу, что весьма важно для построения диаграмм состояния.

В последние годы разработаны конструкции дуговых печей с медным, охлаждаемым водой подом и вольфрамовым электродом. Схема одной из таких печей показана на рис. 2. Как оказалось, при плавке в дуговой печи загрязнение сплавов медью не превышает $0,01\%$, а вольфрамом — менее $0,1\%$.

Чтобы получить слитки весом 5—50 г для лабораторных исследований, питание печей осуществляется от генераторов или

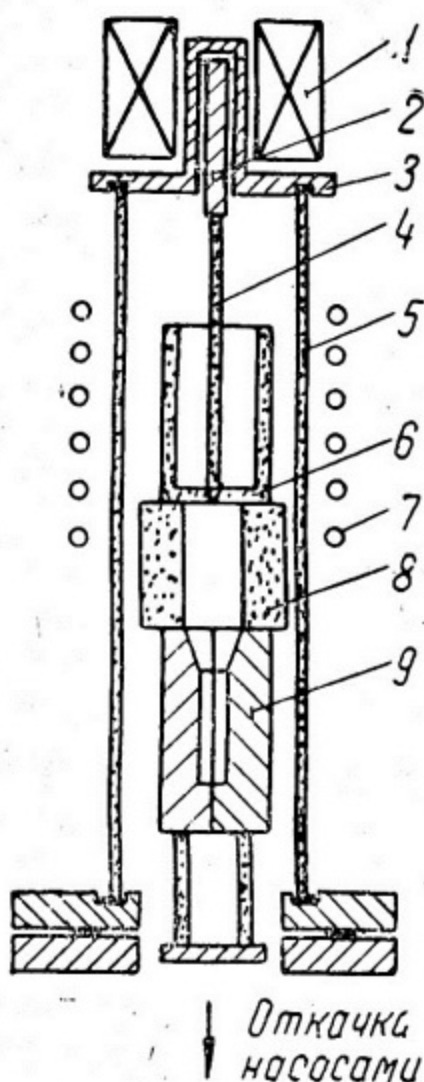


Рис. 1. Схема установки для плавки в индукционной печи: 1 — электромагнит; 2 — стальная стержень; 3 — крышка (латунь); 4 — стержень, привертнутый к тиглю; 5 — кварцевая труба; 6 — тигель; 7 — индуктор; 8 — подставка; 9 — стальная разъемная изложница

* ТВВ — тигельная вакуумная высокотемпературная печь.

трансформаторов мощностью 10—20 кв, позволяющих получать в дуге токи 200—500 а.

Плавка в дуговой печи может производиться в атмосфере очищенного аргона, гелия или в вакууме. В вакууме удастся получить более чистые металлы, содержащие меньшее количество примесей. Однако плавку в вакуумной дуговой печи

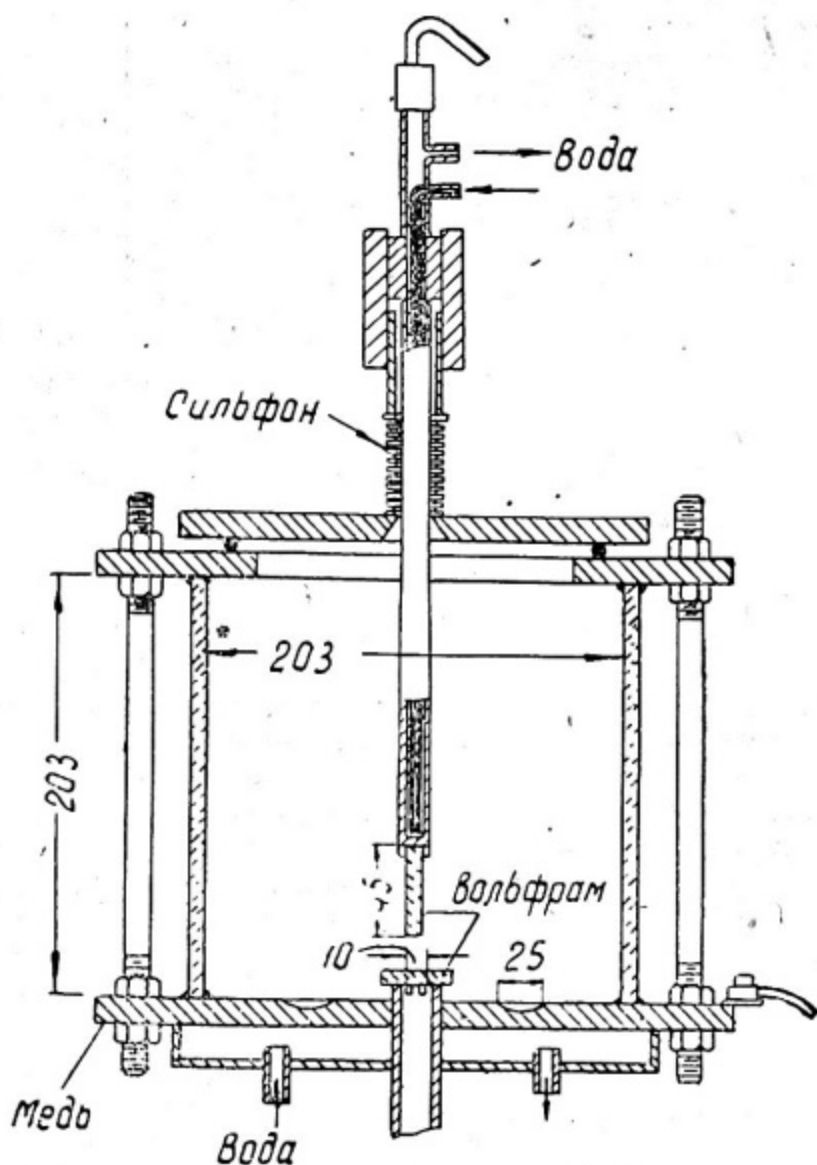


Рис. 2. Схема дуговой печи с медным подом и вольфрамовым электродом (навески располагаются в лунках пода)

можно производить лишь при использовании расходуемого, т. е. расплавляемого электрода.

В дуговых печах можно плавить даже самые тугоплавкие металлы, например вольфрам, рений, тугоплавкие карбиды и др.

Дуговые печи широко применяются для приготовления сплавов на основе циркония, титана, ниобия.

Дуговая плавка иногда используется для плавки урана и его сплавов. За последние годы значительное распространение для плавки ниобия, тантала, молибдена получили высоковакуумные печи (вакуум 10—5 мм рт. ст.) для плавки электронным пучком (рис. 3). В этих печах поток электронов, испускаемых накалившимся катодом — электронной пушкой, — уско-

рывается высоким (порядка нескольких киловольт) напряжением и бомбардирует анод, на котором помещена шихта. При этом электронный пучок отклоняется магнитами.

Выбор тигля для плавки сплавов определяется свойствамиготавливаемых сплавов: их взаимодействием с различными материалами, с атмосферой и флюсом. Часто в качестве тигельного материала используются окисные огнеупоры — чистые окись алюминия, окись циркония, окись магния и др. Очень стойкими окисями, в которых можно плавить большинство металлов, являются окись бериллия и окись тория, однако применение их ограничено из-за их дефицитности и токсичности.

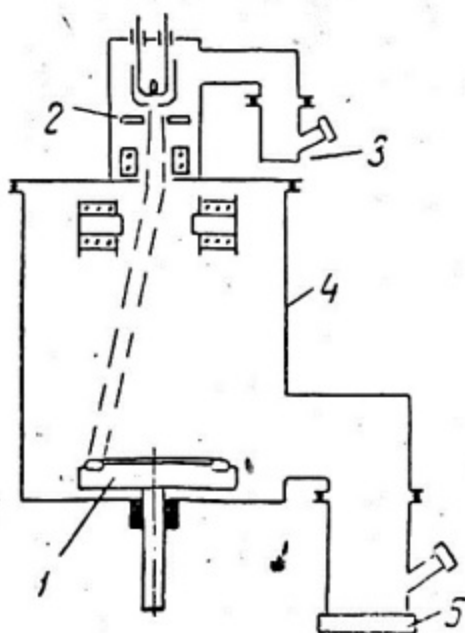


Рис. 3. Блок-схема установки для плавки электронным пучком:

- 1 — анод; 2 — электронная пушка;
3 — диффузионный насос пушки;
4 — камера; 5 — диффузионный насос печи

В качестве материала для тиглей, например при выплавке сплавов урана, часто используется графит, хотя он и взаимодействует с металлами (например, с ураном, титаном, цирконием, молибденом, железом и другими карбидообразующими металлами) *.

В табл. 1 приведены составы керамики или других материалов, из которых изготавливаются тигли для приготовления сплавов на разных основах. В ней также указан состав защитной атмосферы и флюсы, применяемые для предотвращения окисления металлов.

Для плавки весьма реактивных ** металлов — циркония, титана, тория и др. — можно применять лишь очень стойкие

* Если взаимодействие металла с графитом произойдет только в поверхностных слоях, тогда этот слой удаляется.

** Сильно взаимодействующих с газами.

Таблица 1

Металл	Материал тигля	Состав атмосферы и флюсов
Литий, натрий, калий	нержавеющие стали, железо, молибден	Аргон. Все металлы, кроме лития, можно плавить под парафином или нефтью (литий легче парафина)
Бериллий	Оксид бериллия, оксид тория	Аргон
Магний	Оксид алюминия, оксид магния, графит, сталь	Аргон. Флюсы не должны содержать азота
Кальций, стронций	Сталь	Аргон
Алюминий	Оксид алюминия, графит	Аргон; под углем. Можно плавить и на воздухе без флюсов
Титан, цирконий	Дуговая и электронно-лучевая плавка в медном тигле	Аргон, вакуум
Торий	Оксид кальция, дуговая плавка в медном тигле	Аргон, вакуум
Ванадий, ниобий, тантал	Дуговая плавка, плавка электронным пучком	Аргон, вакуум
Хром, молибден, вольфрам	Дуговая плавка	Водород, аргон
Уран	Оксид бериллия, оксид магния	Вакуум, аргон
Железо, марганец	Оксид алюминия	Водород, аргон
Рутений	Оксид тория, оксид циркония	Азот, водород или вакуум
Кобальт	Оксид алюминия	Азот, водород, вакуум
Родий	Оксид тория, оксид циркония	Азот, аргон
Никель	Оксид алюминия	Аргон, вакуум; под слоем стекла
Палладий, платина	Оксид алюминия, оксид кальция или оксид циркония	Азот, аргон
Медь, серебро, золото	Графит, оксид алюминия, оксид магния	Аргон, азот; под углем
Цинк, кадмий	Стекло пирекс, алунд, графит	Под углем
Галлий	Стекло пирекс, графит	Хлористый калий, аргон
Кремний	Графит, кварц	Химически чистый азот
Германий	Графит, кварц	Химически чистый азот
Сурьма	Графит	Водород; под углем
Висмут	Стекло пирекс, графит, кварц	Водород

окисные огнеупоры (ThO_2), так как эти металлы в жидком состоянии сильно растворяют менее стойкие окиси.

2. Приготовление образцов-стержней

Чтобы получить образцы в виде стержней для измерения физических свойств сплавов, часто применяется метод насасывания расплава в нагретые* до $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ фарфоровые, кварцевые или металлические трубочки с помощью резиновой груши. Этот метод был разработан И. И. Степановым для сплавов из очень хрупких веществ, например интерметаллидов, но используется он и для многих других сплавов. Полученные стержни диаметром 3—6 мм, длиной 40—150 мм могут использоваться для измерения электросопротивления, термического расширения, магнитных и других свойств сплавов. Литье расплавов в медную, стальную или графитовую изложницу еще чаще используется для получения стерженьков, пригодных для измерения физических свойств. Схема печи для получения таких отливок приведена на рис. 1.

3. Выбор среды при выплавке сплавов

Применение флюсов для плавки ряда металлов (уран, цирконий, титан, ниобий и др.) не устраняет окисления. Чтобы избежать окисления металла, необходим высокий вакуум: $10^{-5}\text{--}10^{-3}$ мм рт. ст. При плавке в высоком вакууме происходит очистка сплава от большей части газов, растворенных в исходном металле — шихте, и от легколетучих соединений, например от некоторых окислов, поэтому плавка в вакууме в отношении очистки металла предпочтительнее плавки в атмосфере нейтральных газов. Вакуумную плавку, однако, трудно применять для таких металлов, которые сильно испаряются (т. е. имеют высокое давление паров при температуре плавления); к ним относятся хром, магний, бериллий и др.

Применение очищенного аргона или гелия в качестве защитной атмосферы дает хорошие результаты при приготовлении многих сплавов с летучими металлами. Таким образом, важно сначала решить вопрос, что лучше для изучаемых сплавов: вакуум или нейтральная атмосфера.

4. Методы сплавления металлов

Для получения сплавов из металлов со сравнительно близкими температурами плавления (например, сплавов железо—

* Предварительный нагрев трубочки нужен для того, чтобы сплав не затвердевал сразу же при соприкосновении с ней. В противном случае получается не стержень, а трубка.

хром) обычно применяется непосредственное сплавление извесок-кусочков исходных веществ.

Если один из компонентов (например, свинец) легкоплавок, а другой (например, платина) — тугоплавок, то сплавы из них можно получить путем постепенного добавления кусочков тугоплавкого металла в расплавленный легкоплавкий металл. Этот метод называется растворением.

Для того чтобы получить сплавы с малыми присадками (сотые и тысячные доли процента) какого-либо металла, обычно сплавляют основной металл с лигатурой, а не непосредственно с присадкой. *Лигатурой называется сплав основного металла с присадкой легирующего элемента* (количество присадки в несколько раз больше, чем в сплаве, который нужно получить). В качестве лигатур иногда применяются интерметаллиды, которые, благодаря большой их хрупкости, можно хорошо измельчить, а следовательно, добавлять к основному металлу малыми порциями.

Применение лигатур позволяет добавлять к основному металлу малые (по весу) количества присадок в сравнительно большом объеме*.

Если нужно приготовить сплав из металлов, которые имеются в виде порошков, то эти порошки обычно вначале прессуются в брикеты, спекаются и лишь после этого полученный брикет плавится. Получать сплавы непосредственно из порошков в дуговой печи нельзя, так как порошки при попадании на них дуги легко разлетаются.

В дуговой печи обычно сплавляют кусочки металлов. Удобно применять легирующий элемент в виде фольги или проволоочки: из них можно легко составить компактную шихту.

5. Гомогенизация сплавов

После затвердевания слиток является неоднородным по составу и структуре. Свойства литого сплава могут иногда очень сильно отличаться от свойств отожженного равновесного сплава. Например, некоторые сплавы железа с хромом в литом состоянии являются ферромагнитными, а после отжига становятся парамагнитными. Отжиг приводит эти сплавы в однофазное состояние и устраняет их неоднородность.

Литые твердые растворы также иногда имеют двухфазную структуру вместо однофазной. Поэтому после получения сплава перед исследованием его свойств необходимо произвести гомогенизацию, т. е. выравнивать химический состав сплава в пределах всего слитка и в пределах каждого зерна.

* Несколько граммов лигатуры вместо нескольких миллиграммов присадки.

Для устранения литой, обычно крупной структуры, необходимо предварительно провести холодную деформацию слитка, чтобы разбить литую структуру и, значит, обеспечить создание большого количества центров рекристаллизации при последующем гомогенизирующем отжиге, проводящемся при максимально высоких для данных сплавов температурах, обычно при температурах, близких к линии солидуса (на $20-50^{\circ}\text{C}$ ниже). Чем ближе к солидусу температура отжига, тем быстрее проходят диффузионные процессы. Холодная деформация сплавов, пластичных при комнатной температуре, может производиться либо путем обжатия на прессе, либо путем прокатки,ковки или волочения. Если сплав хрупок при комнатной температуре, но становится пластичным при нагреве, то его следует деформировать путемковки или прокатки в нагретом состоянии.

Если сплав, например уран, сильно окисляется при нагреве, то нагрев его перед ковкой можно производить в соляных ваннах или под слоем буры. Для быстрого нагрева сплава его помещают в предварительно разогретую печь. Путем медленной деформации при высокой температуре удастся деформировать очень хрупкие материалы (например, чугун деформируется при температуре, близкой к солидусу). Чем большую деформацию удастся сообщить перед гомогенизацией, тем легче происходит последующая перекристаллизация и выравнивание состава. Интерметаллиды, а также сплавы на основе некоторых хрупких металлов (германий, кремний, хром) перед гомогенизацией обычно не деформируются ввиду трудности их деформирования, хотя в настоящее время разработаны способы деформирования путем всестороннего сжатия даже таких весьма хрупких материалов, как чугун и мрамор.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР НАЧАЛА И КОНЦА ПЛАВЛЕНИЯ СПЛАВОВ

1. Термический метод

Линии начала и конца плавления для большинства построенных диаграмм состояния определяются термическим методом. В расплавленный сплав, находящийся в тигле, вводится термopа, защищенная от жидкого металла чехлом из керамики или тугоплавкого металла, стойкого против исследуемого жидкого сплава.

При медленном охлаждении или нагревании сплава через определенные промежутки времени измеряется его температура и по полученным данным строится или автоматически записывается диаграмма температура—время. Температурные остановки или изломы (изменения скорости) на кривой охлаждения или нагрева дают возможность определить линии лик-

видуса (начала затвердевания) и солидуса (конца затвердевания) сплавов. Изломы и остановки на кривых обусловлены тепловыми эффектами, происходящими в сплавах при кристаллизации и фазовых превращениях.

При термическом анализе используются различные термопары. Наилучшей и наиболее распространенной из всех известных термопар, обладающей хорошей стабильностью термо-э. д. с. и почти линейной зависимостью ее от температуры, является платино-платино-родиевая термопара. Она может работать на воздухе до температуры 1600°C , а в вакууме, вследствие испарения платины, — до температуры не выше 1300°C . Платиновую термопару при высоких температурах можно применять лишь кратковременно. Термопара вольфрам—молибден может работать в вакууме до более высоких температур, недостаток этой термопары в том, что ее термо-э. д. с. изменяет знак при 1250°C . Исследователями часто используется (до 1100°C) хромель-алюмелевая термопара, дающая большую термо-э. д. с.

Одной из самых высокотемпературных термопар является термопара вольфрам-иридий, которая может работать в гелии до 2000°C в течение примерно до 120 ч.

Применимость термического анализа для изучения диаграмм обусловлена тем, что структурные превращения в металлах и сплавах сопровождаются выделением (при охлаждении) и поглощением (при нагреве) тепла. Записав кривую изменения температуры образца при охлаждении или нагреве, можно определить температуры фазовых превращений в сплаве.

Термический метод давно используется для построения диаграмм состояния сплавов. Этот метод пригоден как для изучения превращений в твердом сплаве, так и для определения точек плавления (затвердевания) сплавов. Однако вследствие большой разницы в величинах тепловых эффектов при превращениях в твердом состоянии и при затвердевании сплавов эти превращения иногда изучаются не одновременно, а раздельно.

Термическим методом можно определить превращения, проходящие даже с очень малым тепловым эффектом, если использовать образцы большого веса, поскольку тепловой эффект пропорционален массе образца. Даже такое медленно протекающее превращение с небольшим тепловым эффектом, как упорядочение в системе медь—золото, академику Н. С. Курнакову удалось определить методом термического анализа.

Для увеличения чувствительности термического метода при изучении превращений в твердом состоянии применяется дифференциальная термопара, которая измеряет разность температур испытуемого образца и эталонного образца—ме-

талла или сплава, не имеющего фазовых превращений (изготавливаемого, например, из меди или молибдена). Наилучшее выявление термических эффектов получается при постоянной скорости повышения температур в печи. Для того чтобы на температуру образца и эталона не влияли небольшие колебания напряжения в сети, в печь помещается массивный блок из металла, не имеющего превращений, например блок из стали ферритного класса марки Ж1, молибдена или меди. В этот блок вкладывают изолированные друг от друга и от блока керамикой образец и эталон, примерно равные по весу. Термическим анализом хорошо определяются температуры полиморфных превращений, а также линии ликвидуса и солидуса.

Кривые изменения температуры образца при охлаждении или нагреве сплава записываются на пирометре Н. С. Курнакова или, еще лучше, на регистрирующем потенциометре, например ЭПП-09.

Применение термического анализа с целью определения линий ликвидуса и солидуса для систем из тугоплавких металлов (например, на основе циркония) весьма затруднительно из-за сильного взаимодействия расплавленного металла с огнеупорами, в том числе и с окисными. Поэтому трудно подобрать материал для тиглей и защитных колпачков термопар.

Для проведения исследований на микрообразцах О. С. Ивановым был разработан метод микротермического анализа — метод, очень удобный для изучения драгоценных металлов. На спай платино-платиново-родиевой термопары, расклепанный в виде чашечки, помещается образец весом в несколько миллиграммов; на такую же чашечку соседней термопары кладется эталонный образец. Для того чтобы металл не сплавлялся с платиной, на чашечки напыляется окись бериллия или какая-либо другая окись. Изменение температуры образца при нагреве печи с постоянной скоростью записывается на дифференциальном пирометре. В собранной Б. Н. Ревякиным на кафедре металловедения МИФИ установке для дифференциального термического анализа (ячейка которой приведена на рис. 4) использовалась вакуумная печь типа ТГВ-1 завода «Платиноприбор» с некоторыми изменениями в конструкции и электрической схеме.

Мощность печи равна 6 квт, максимальная рабочая температура составляет 1600°С. Нагреватель печи трубчатый, изготовлен из танталовой фольги, укреплен на охлаждаемых водой медных токоподводах и окружен металлическими экранами. В установке используются платино-платино-родиевые термопары, которые введены через нижний фланец печи с помощью двухканальных фарфоровых капилляров, уплотненных вакуумной резиной и залитых плиценом. Откачка печи произ-

водится форвакуумным и диффузионным насосом ЦВЛ-100 до давления 10^{-4} мм. рт. ст. Образец и эталон имеют форму полуцилиндра, вес их составляет примерно 20—30 г.

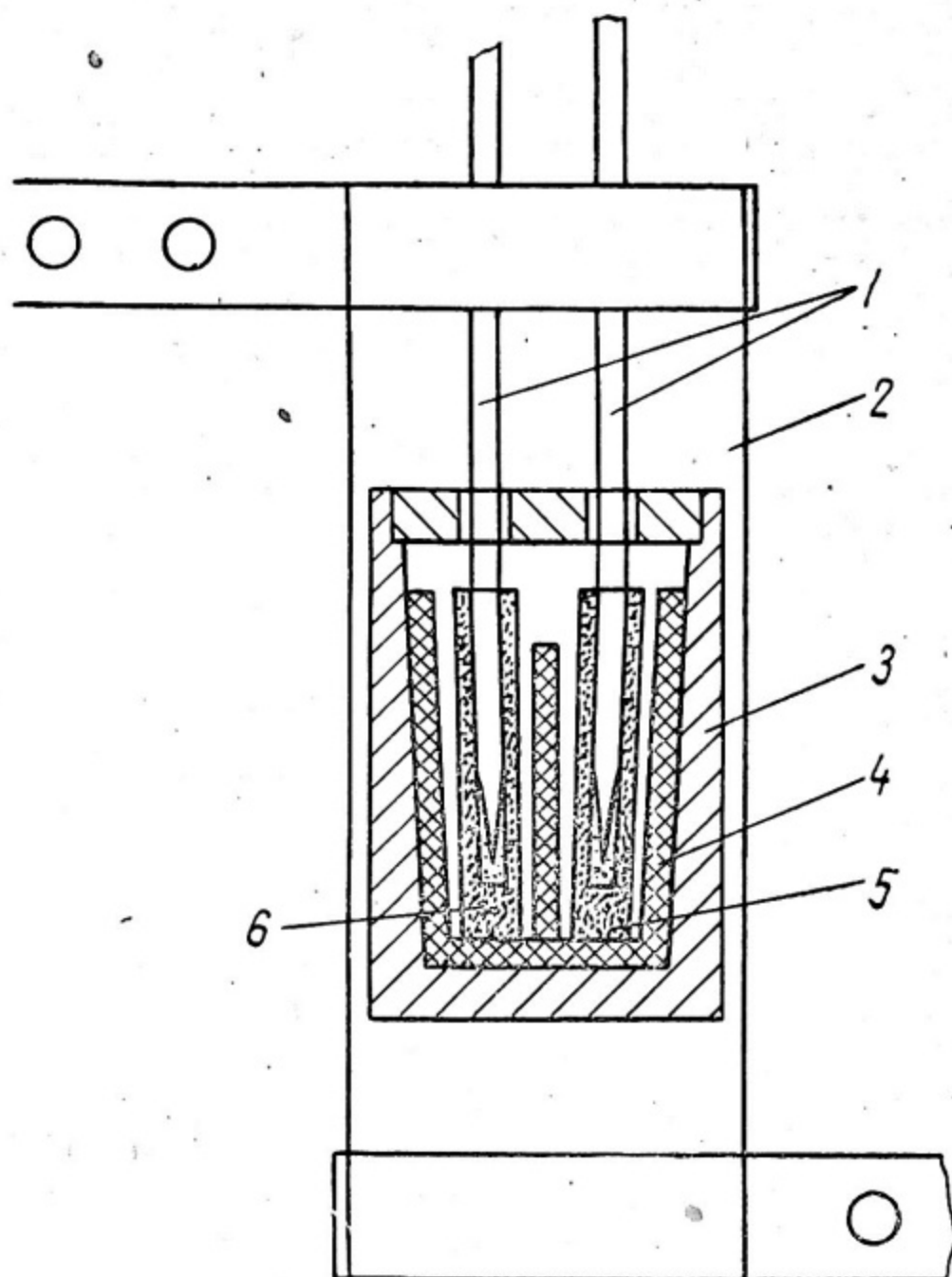


Рис. 4. Схема ячейки для дифференциального термического анализа сплавов в твердом состоянии:

1 — термopары; 2 — нагреватель; 3 — металлический блок с крышкой; 4 — керамический тигель; 5 — образец; 6 — эталон

Для температур, не превышающих 1000°C , использовался эталон из меди. Вес эталона выбирался с таким расчетом,

чтобы произведения теплоемкости на массу для образца и эталона были одинаковыми.

Как в образце, так и в эталоне высверливались отверстия диаметром 3 мм на глубину до центра образца. Термопара, заключенная в 3-миллиметровый фарфоровый капилляр, вводилась в это углубление таким образом, чтобы горячий спай ее касался дна углубления. Образец и эталон, теплоизолированные друг от друга фарфоровой пластинкой, помещались в алундовый тигелек, который плотно вставлялся в массивный медный блок 3, диаметром 30 мм, высотой 50 мм.

Термопары вводились через отверстия в крышке блока. Массивный металлический блок необходим для обеспечения равномерной скорости нагрева тигля с образцами при небольших колебаниях напряжения в сети, сильно сказывающихся из-за малой инерционности печи на кривых нагрева и охлаждения. Верхнюю рабочую температуру установки, не изменяя конструкции ее, можно повысить до 1200—1400° С. В этом случае блок и крышку надо изготовить, например, из никеля, молибдена или стали, не имеющей превращений в интервале рабочих температур.

Для примера на рис. 5 представлены термические кривые (дифференциальная и простая), полученные для сплава цир-

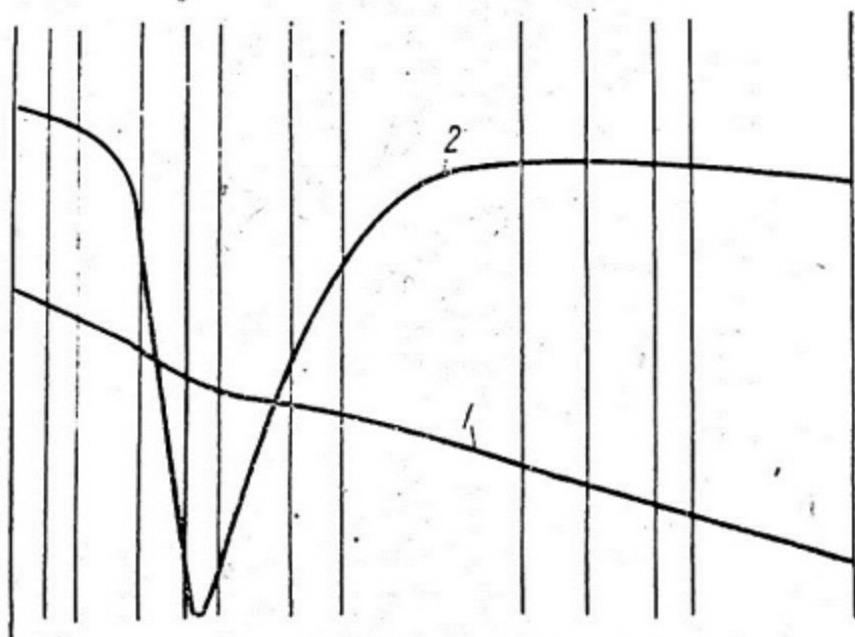


Рис. 5. Термограмма для сплава циркония с 0,5% ниобия:
1 — простая; 2 — дифференциальная

кония с 0,5 вес. % ниобия. На обеих кривых хорошо видно альфа-бета-превращение. Температура этого превращения ниже, чем для чистого циркония: она понижена добавками ниобия.

Для определения температуры плавления очень тугоплавких соединений (карбидов) и сплавов применяется довольно часто следующий метод (рис. 6). В образце с размерами примерно $5 \times 10 \times 15$ мм высверливается отверстие глубиной 10 мм, диаметром 1—2 мм. Во время нагрева образца в вакууме путем пропускания через него тока большой силы (тысячи ампер) температура в отверстии образца измеряется оптическим пирометром, ОП-48, позволяющим измерять температуру до 6000°C с высокой точностью: до 0,5% при 3000°C .

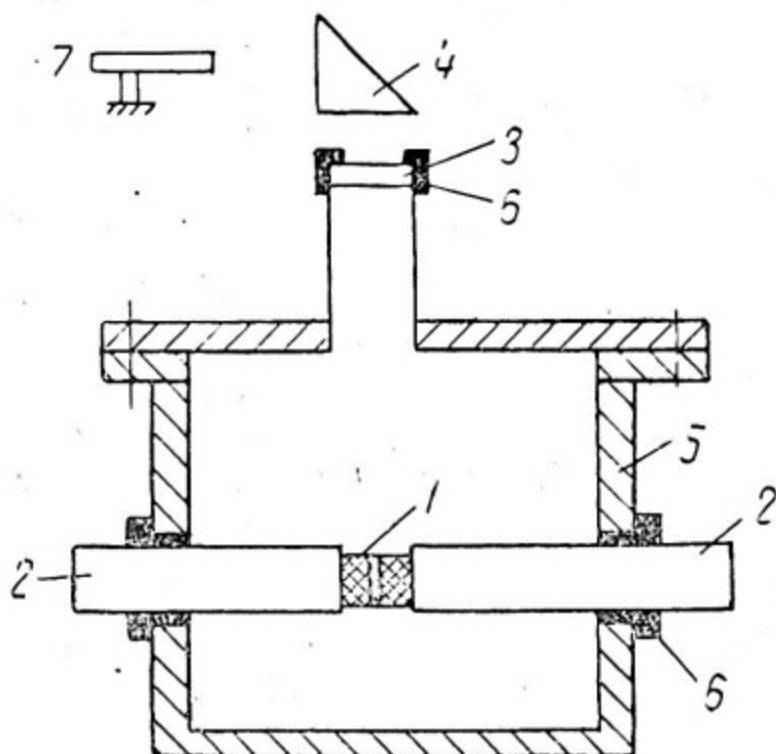


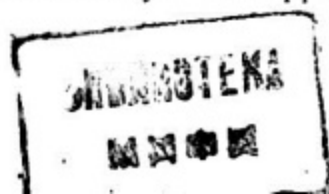
Рис. 6. Схема установки для определения температур солидуса тугоплавких сплавов с помощью оптического пирометра:

1 — образец; 2 — охлаждаемые водой токоподводы;
3 — стекло; 4 — призма; 5 — корпус; 6 — вакуумное уплотнение; 7 — пирометр

Условия в этом отверстии близки к абсолютно черному телу. За температуру начала плавления принимается температура начала заплывания отверстия.

Точность этого метода составляет $10\text{--}15^{\circ}\text{C}$. Установка такого типа собрана на кафедре металловедения МИФИ Ю. Г. Годиным.

Нередко применяется также метод закалки, состоящий в следующем. Подвешенный на вольфрамовой нити образец нагревается в вакууме индукционным способом до некоторой заданной температуры. После выдержки при этой температуре в течение нескольких минут вольфрамовая нить пере-



плавляется и образец сбрасывается в ванну с маслом (закаливается). После охлаждения образец исследуется под микроскопом, при этом выясняется, оплавился ли образец при данной температуре. Произведя ряд закалок с последовательно повышающихся температур, можно определить температуру начала плавления. Конец плавления сплава при этом способе определить не удастся.

Температура плавления тугоплавких чистых металлов может быть определена путем измерения температуры начала затвердевания капли, получившейся при расплавлении крупинки металла, лежащей непосредственно на нагреваемой током танталовой или вольфрамовой фольге. Наблюдение за началом кристаллизации можно проводить с помощью микроскопа. Полученные указанным выше методом температуры плавления чистых металлов существенно ниже (для некоторых металлов даже на 200°C) известных точек плавления этих металлов. По-видимому, это является результатом взаимодействия сплава с материалом нагревателя (эвтектики). Разумеется, при такой методике нельзя получить надежных результатов.

Метод, разработанный нами для определения линий ликвидуса и солидуса сплавов циркония, состоит в следующем. Три—пять образцов-пирамидок с зашлифованными гранями (весом 3—5 г) разного состава помещают на тугоплавкую керамику (окись циркония, бериллия или тория) и выдерживают при заданной температуре 15—20 мин; после охлаждения образцы исследуются под бинокулярным микроскопом. Грани пирамидок оплывают, если образец начал плавиться (т. е. был нагрет выше солидуса). Если образец совсем расплавился и собрался в каплю, то считается, что он был нагрет выше линии ликвидуса. Имея несколько образцов разного состава, можно установить, какие сплавы при заданной температуре находятся в области жидкой фазы, какие в области смеси жидкой и твердой фаз и какие в области твердых фаз, и, таким образом, определить положение линий ликвидуса и солидуса.

При этом методе можно не учитывать взаимодействия сплавов с огнеупором, так как, во-первых, взаимодействие металла, например циркония, со стойкими огнеупорами (растворение окиси) происходит при температурах, превышающих точку плавления металла, т. е. тогда, когда металл находится в жидком состоянии. Во-вторых, кислород повышает температуру плавления циркония; поэтому если образец превратился в каплю, то взаимодействие с кислородом не может изменить его форму.

Нагрев сплавов для определения линий ликвидуса и солидуса по этому методу ведется в вакуумной печи ТВВ-2, позво-

ляющей, как указывалось выше, получить температуру до 2500°C .

Для определения линий ликвидуса в системе уран—углерод применялось длительное (в течение часа) выдерживание расплавленного металла в графитовом тигле при некоторой заданной температуре. За время выдерживания расплавленного металла в графитовом тигле уран растворил углерод до насыщения (предела растворимости при данной температуре). После выдержки проводился химический анализ полученного сплава, что позволило установить положение линии ликвидуса этой важной для практики системы.

Определение очень малой растворимости тугоплавких металлов в легкоплавких жидких металлах (т. е. определение ликвидуса системы) может производиться с помощью радиоактивных изотопов, если химическими методами нельзя уловить очень низкие концентрации примеси. Для этого жидкий металл натрий выливается в железный тигель (с которым натрий очень слабо взаимодействует), туда же помещается радиоактивный образец — источник радиоактивного железа с измеренной величиной поверхности. После выдержки в этом тигле при заданной температуре в течение нескольких часов (до достижения равновесия) натрий фильтруется и измеряется радиоактивность определенной навески натрия. По измеренной радиоактивности натрия и по соотношению поверхностей радиоактивного и нерадиоактивного железа определяется полная концентрация растворенного железа в натрии и, таким образом, определяется одна из точек линии ликвидуса системы натрий—железо. После растворения радиоактивного железа при другой температуре определяется другая точка этой линии. Таким способом была построена линия ликвидуса системы железо—натрий.

IV. МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Металлографический метод состоит в изучении структуры сплава под микроскопом при увеличениях в 50—1000 раз с помощью оптического микроскопа, а иногда до 10 000—20 000 раз и даже до 50 000 раз на электронном микроскопе.

Шлиф готовится путем шлифования образца на различных шлифовальных бумагах с убывающим размером зерна, затем полируется на сукне и травится обычно растворами кислот или щелочей. Для некоторых металлов и сплавов, например для алюминиевых сплавов, для циркония, урана и др., иногда вместо обычной полировки и травления применяются электрополировка и электротравление, позволяющие быстро получить гладкую поверхность путем пропускания постоянного тока через электролит, в который помещен образец (анод) и какой-либо металл (катод). Режимы травления (состав

электролита, сила тока) подбираются для каждого металла и сплава экспериментальным путем.

Под микроскопом на шлифе чистого нелегированного металла или твердого раствора видны полиэдры, образующиеся при сечении плоскостью шлифа разных зерен поликристаллического слитка.

По микроструктуре литых или медленно охлажденных сплавов хорошо устанавливается наличие эвтектики (смеси из двух и более фаз) и состав эвтектического сплава. Микроструктура сплавов позволяет определить число фаз, имеющих в системе.

Исследование микроструктуры нетравленного шлифа в поляризованном свете позволяет выявить наличие включений, имеющих сложную (некубическую) структуру. Вследствие анизотропии интерметаллические включения и иные некубические фазы, например уран, изменяют свою окраску при вращении анализатора, в то время как фазы с кубической решеткой не изменяют своей окраски при вращении анализатора.

Металлографический метод применяется для установления числа фаз в системе и границ фазовых областей, существующих в системе при различных температурах. Для этого исследуется микроструктура сплавов системы, закаленных путем быстрого охлаждения в воде с различных температур, отличающихся одна от другой на 30—50° С. Перед закалкой гомогенизированный и затем деформированный для ускорения диффузии сплав выдерживается при заданной температуре в течение длительного времени. Время выдержки сплавов для достижения равновесного состояния в большой степени зависит от температуры и компонентов, входящих в сплав. Например, при исследовании систем на основе циркония для достижения равновесия при 1200° С требуется выдержка около суток, а при 600° С — 500 ч и более. Сплав железа с никелем достигает равновесия при 300° С лишь после отжига, длящегося более 1 года. Температура длительного отжига обычно автоматически поддерживается постоянной с помощью электронных потенциометров типа ЭПВ или контактных гальванометров и регистрируется с помощью регистрирующих потенциометров типа ЭПП-09. Отжиг должен проводиться в такой атмосфере, которая не загрязняет исследуемый сплав. Длительный отжиг сплавов титана, циркония в токе аргона приводит к загрязнению сплавов кислородом и азотом. Поэтому длительные отжики этих металлов проводят в эвакуированных, обезгаженных кварцевых ампулах. Отжиг в кварцевых ампулах можно проводить при температуре до 1250° С, если ампулу заполнить таким количеством аргона (около 200 мм рт. ст.), которое при температуре отжига создает в ампуле давление 1 атм, уравнивающее атмосфер-

ное давление. При этих условиях кварцевая ампула не будет изменять свою форму и не разрушится.

Исследование микроструктуры сплавов, закаленных с заданной температуры, позволяет установить, какие из сплавов являются однофазными, какие — двухфазными, и найти положение границ между однофазными и двухфазными областями при данной температуре. Чем больше число исследованных при каждой температуре сплавов и чем ближе сплавы находятся к равновесному при данной температуре состоянию, тем точнее будут определены границы фазовых областей.

Металлографическим методом изучено очень много диаграмм состояния, особенно для тугоплавких металлов. Превращения в твердом состоянии (эвтектоидное, монотектоидное и др.) названным методом могут быть определены даже в тех системах, где сами превращения протекают весьма медленно.

Необходимо иметь в виду, что быстро охлажденные сплавы могут иметь микроструктуру, отличную от полученных в равновесных условиях.

V. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ И ЖАРОПРОЧНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

1. Структура сплавов и механические свойства

Свойства сплавов, в том числе и механические, изменяются закономерно в зависимости от характера образующихся в системе фаз. Если все сплавы изучаемой системы (из тугоплавких металлов) хорошо обрабатываются, например куются или прокатываются в холодном состоянии, то можно утверждать, что в данной системе отсутствуют интерметаллиды, а сплавы являются твердыми растворами или смесями. Если же сплавы хрупки, а исходные компоненты пластичны, то в такой системе могут образоваться интерметаллиды, но их может и не быть, так как хрупкость может быть обусловлена другими факторами, как например мартенситной структурой. Зная характер изменения твердости сплавов данной системы в зависимости от состава или, что еще лучше, зная изменение механических свойств сплавов данной системы в зависимости от состава, можно сделать заключение о наличии или отсутствии интерметаллидов в данной системе.

В случае сплавов, образующих непрерывные ряды твердых растворов, зависимость твердости, а также предела прочности или текучести от состава имеет вид кривой с широким максимумом, причем максимальная твердость обычно в 2—3 раза превышает твердость компонентов. Твердые растворы доста-

Точно пластичны, и поэтому они обычно хорошо поддаются пластической деформации при ковке, прокатке и штамповке.

Сплавы, соответствующие по составу интерметаллидам, и сплавы, близкие по составу к ним, являются очень твердыми, хрупкими и обладают очень малой пластичностью: относительное удлинение их при испытании на растяжение составляет менее 1%. Интерметаллиды нередко настолько хрупки, что из них трудно приготовить образцы нужной формы для исследования. Твердость сплавов, близких по составу к интерметаллидам, может достигать, например, в системах на основе титана или циркония 700 и более единиц по Бринелю.

В случае образования твердых растворов на основе титана и циркония максимальная твердость обычно не превышает 300—400 единиц. Для примера на рис. 7 приведены кривые твердости в системах титан—хром и титан—ванадий, в первой из которых образуется соединение $TiCr_2$, а во второй — не-

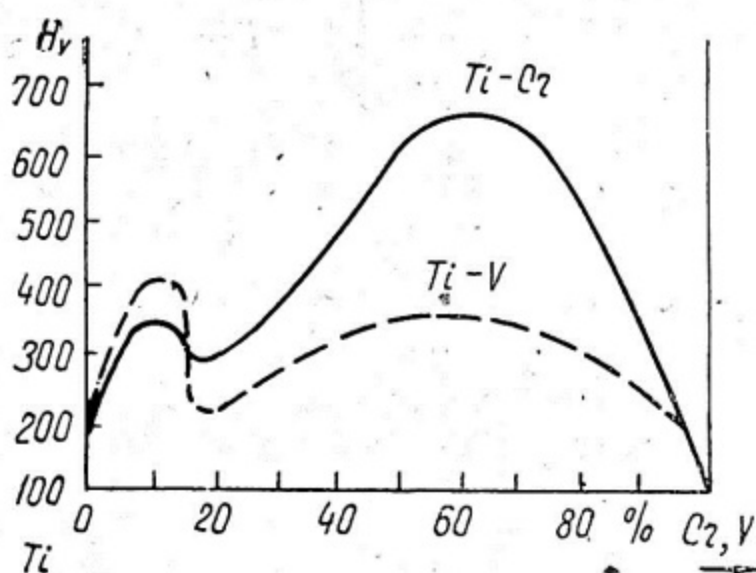


Рис. 7. Зависимость твердости от состава для литейных сплавов титан—хром и титан—ванадий

прерывный ряд твердых растворов. В левой части системы титан — ванадий максимум твердости обусловлен метастабильной омега-фазой, образующейся при распаде бета-фазы.

Хрупкость интерметаллидов обусловлена особым (неметаллическим) характером связи в соединениях и сложностью структуры их решеток.

На кривых состав—твердость составам определенных химических соединений отвечают особые, так называемые сингулярные точки минимум, если на базе соединения образуются твердые растворы, и точки максимум, если твердого раствора не образуется.

Измерение некоторых механических свойств можно использовать для определения критических точек, т. е. температур превращений в сплавах. Изменение твердости при нагревании сплавов (и чистых металлов) дает возможность определить критические точки. На рис. 8 показано изменение твердости при нагреве для урана, циркония, кобальта и железа. Здесь

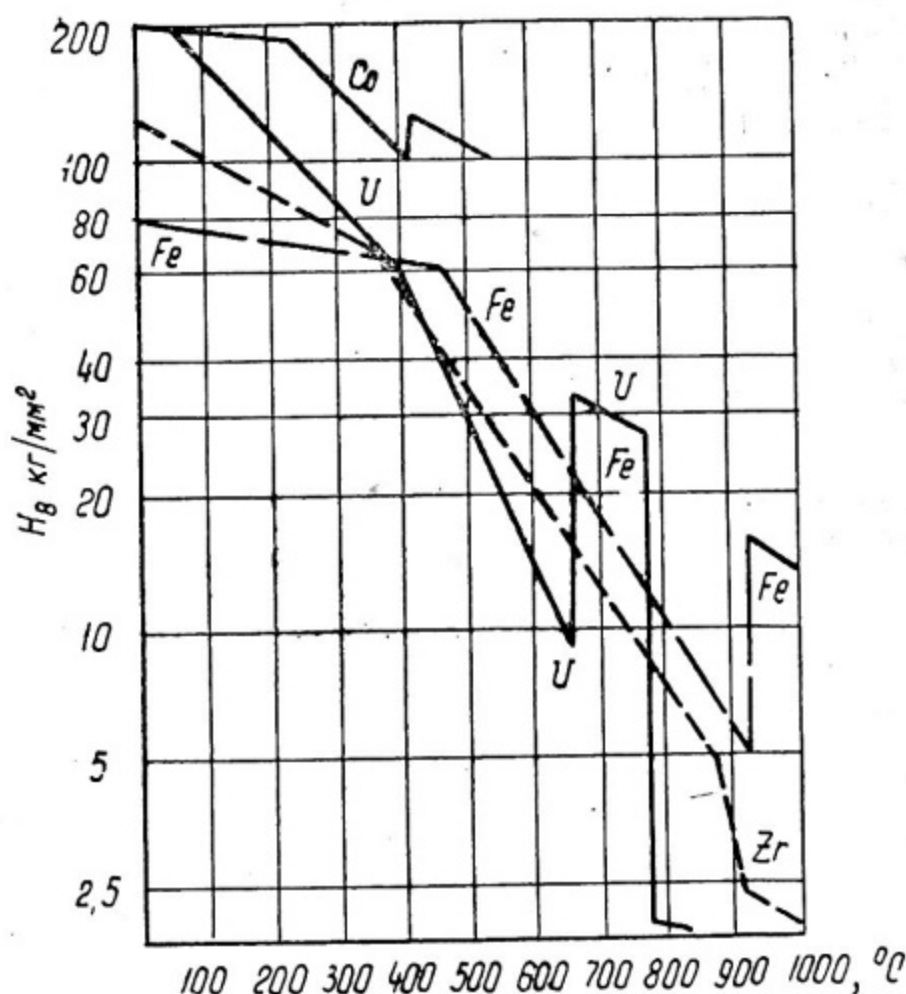


Рис. 8. Зависимость твердости урана, кобальта, циркония и железа от температуры нагрева

явно видны превращения, имеющие место в металлах. Этот метод сравнительно редко применяется для построения диаграмм.

Критические точки можно также определить путем измерения модуля упругости динамическим методом. При этом методе образец не разрушается, а измерение ведется непрерывно при нагреве образца. Результаты, получаемые при определении модуля упругости и твердости в условиях разных температур, важны не только для определения критических

точек, но прежде всего для определения величин самих этих свойств, имеющих очень важное значение при оценке применимости материала для работы при высоких температурах.

2. Измерение модуля упругости и затухания колебаний

Величина модуля упругости (Юнга) вычисляется по результатам определения собственных частот колебаний изгиба цилиндрических образцов длиной около 80 мм, диаметром 4—6 мм. Схема установки для измерения модуля сдвига и внутреннего трения (затухания колебаний) показаны

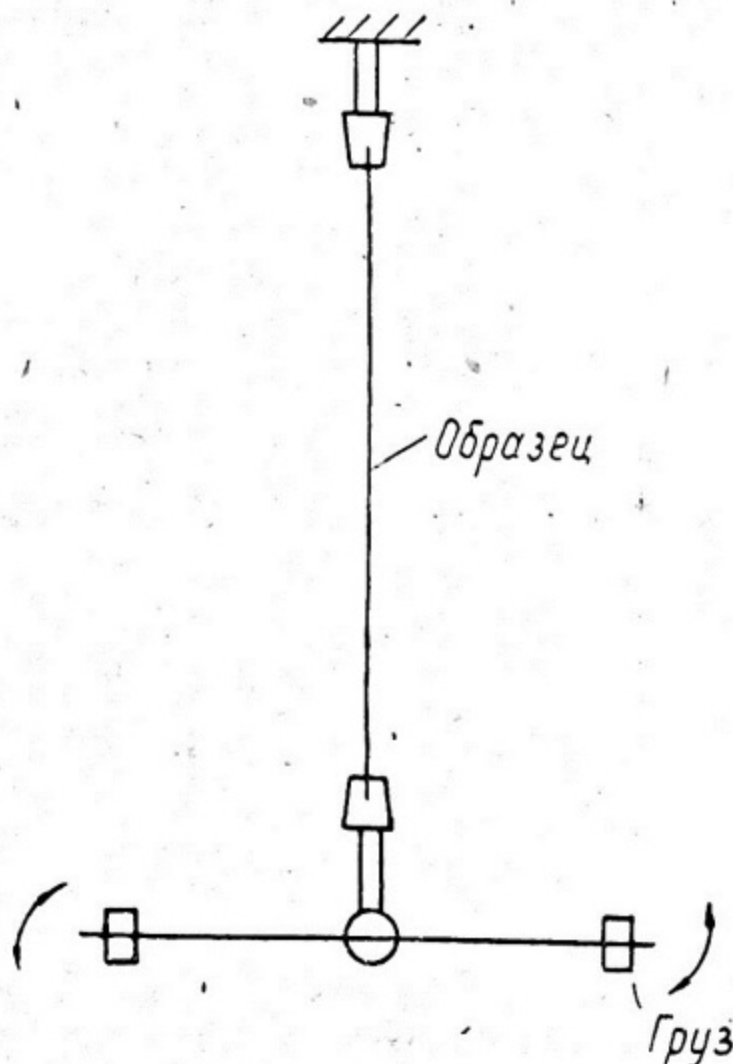


Рис. 9. Схема установки для измерения модуля сдвига и внутреннего трения

на рис. 9. Схема установок для измерения модуля упругости Юнга изображена на рис. 10.

В качестве датчика колебаний использовался обыкновенный телефон 2, к мембране которого припаивался тонкий медный проволочный подвес. Наушник подключен непосредствен-

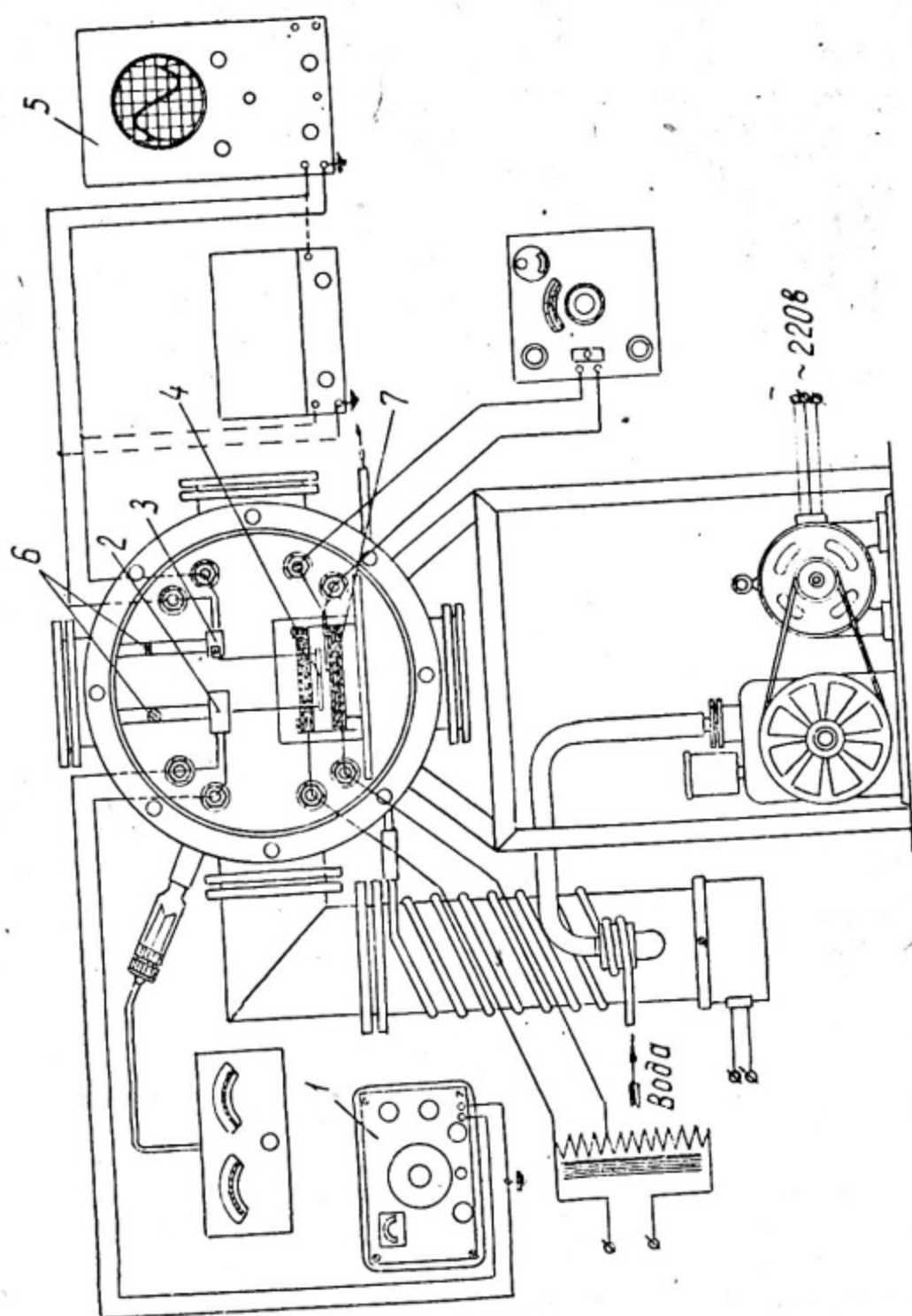


Рис. 10. Схема установки для измерения модуля упругости.

но к выходу звукового генератора ЗГ-10 1, являющегося источником электрических колебаний частотой 20—20 000 гц, напряжением до 60 в.

Горизонтально расположенный образец 4 одним концом подвешивается на тонких медных проволочках диаметром 0,2—0,3 мм к мембране наушника, другим — к пьезокристаллическому адаптеру 3, служащему приемником колебаний. Для использования максимальной чувствительности пьезокристалл крепится так, чтобы в нем возникла деформация кручения при колебаниях образца. Пьезокристалл воспроизводит полосу частот от 75 до 4000 гц. При совпадении частоты колебаний с собственной частотой колебаний изгиба образца на экране осциллографа ЭО-4 5, включенного непосредственно

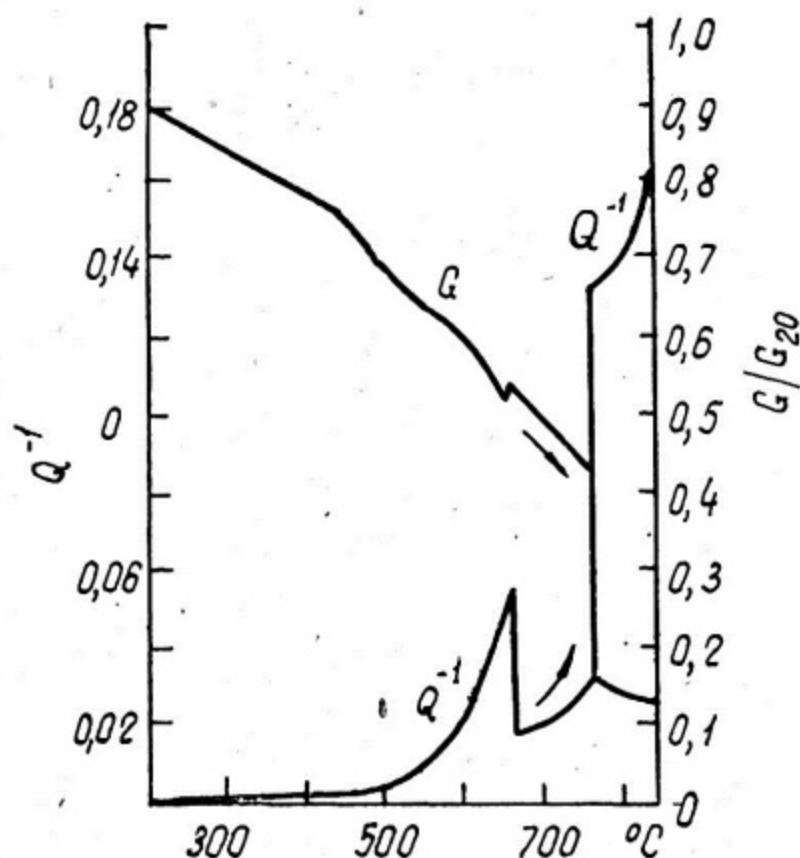


Рис. 11. Зависимость модуля сдвига G и внутреннего трения Q^{-1} урана от температуры

на выходе пьезокристаллического приемника, наблюдается резонанс — резкое возрастание амплитуды. Резонансная частота отсчитывается по шкале генератора. Датчик и приемник колебаний подвешены на подвесах из вакуумной резины 6 в металлической вакуумной камере довольно больших размеров (диаметром около 60 см), чтобы в системе не возникали дополнительные собственные частоты, обусловленные системой

подвесов, чтобы колебания от датчика к приемнику передавались через образец, а не через систему подвесов и чтобы можно было избежать воздействия внешних вибраций. Образец находится внутри печи 7, имеющей щель для подвесок, идущих к образцу. При нагреве вакуум в камере поддерживается равным 10^{-4} мм рт. ст. Температура и скорость нагрева печи регулируются с помощью вариака. Температура в печи измеряется с помощью хромель-алюмелевой термопары. Эта установка позволяет определить модуль упругости сплавов с точностью $\pm 3\%$.

На рис. 11 представлены полученные А. И. Дашковским и др. результаты измерений в вакууме модуля сдвига G и внутреннего трения Q^{-1} урана. Измерения проводились на проволочных образцах методом крутильных колебаний

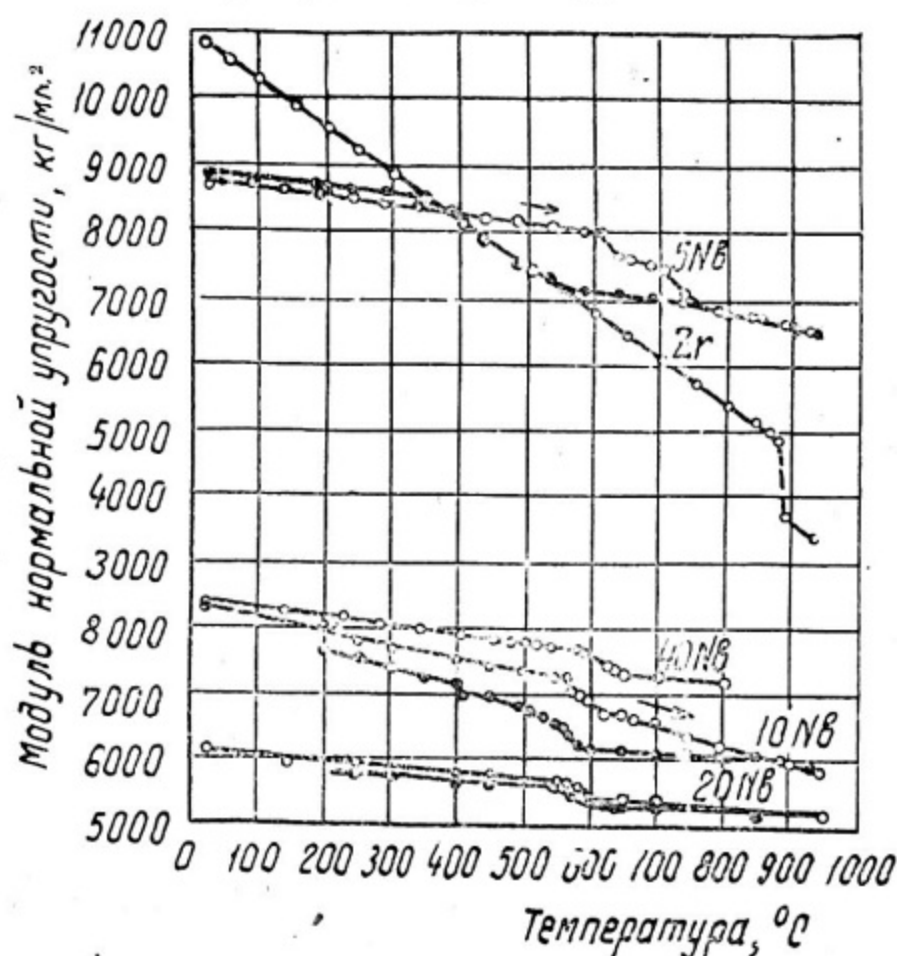


Рис. 12. Зависимость модуля упругости от состава для сплавов циркония с ниобием

(см. рис. 9). На этих кривых видны превращения. На рис. 12 можно проследить за превращениями (альфа-бета-переходом и эвтектидным распадом), имеющими место в сплавах циркония с ниобием.

3. Закономерности изменения механических свойств в зависимости от структуры сплавов

В случае образования в системе смеси из двух фаз (эвтектического типа) зависимость прочностных свойств сплавов (предела текучести, предела прочности, твердости, модуля упругости) от состава является обычно линейной. Поэтому, если известно, что в какой-то системе при данной температуре прочностные свойства, а также и электросопротивление изменяются по прямой линии в зависимости от состава, то можно считать, что в этой системе при данной температуре образуются смеси.

Однако надо учитывать, что на характер кривых твердость — состав оказывает влияние структура сплава — форма и размеры структурных составляющих.

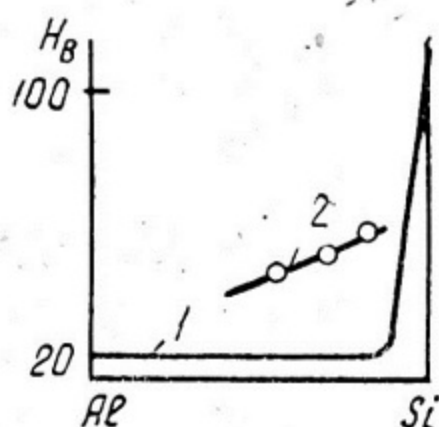


Рис. 13. Зависимость твердости от состава для литых и спеченных из порошков сплавов алюминия с кремнием:
1 — литые сплавы; 2 — спеченные сплавы

Так, в литых сплавах, являющихся механическими смесями из алюминия и кремния, твердость изменяется в зависимости от состава не по прямой линии, а имеет гораздо более низкие значения, так как при определении твердости этих сплавов деформируется в основном наиболее пластичный компонент сплава — алюминий (рис. 13). В этом случае кремниевая фаза имеет очень крупные размеры. В спеченных же сплавах алюминия с кремнием (т. е. при равномерном распределении мелких частиц алюминия и кремния)

твердость изменяется по линейному закону в зависимости от состава (рис. 13, 2), как и должно быть для эвтектической системы.

В литых сплавах (рис. 13, 1), близких по составу к эвтектическим, наблюдаются иногда небольшие положительные отклонения величины твердости от аддитивности, что связано с большей дисперсностью получающихся фаз, а свойства длительно отожженных (равновесных) сплавов изменяются линейно. Аддитивное изменение механических свойств смесей в зависимости от состава сплава является экспериментально установленным Н. С. Курнаковым законом, справедливым только для сравнительно низких температур. При высоких температурах и в особенности при приближении к температуре плавления эвтектики эта закономерность теряет силу.

Закономерности изменения твердости при высоких температурах отличаются от закономерностей для низких температур. При низких температурах твердость может иметь высокие значения вследствие сильных искажений кристаллических решеток, которые исчезают при высоких температурах, а величина твердости при высоких температурах зависит от межатомной связи в сплавах. Максимум твердости при высоких температурах для систем из непрерывных твердых растворов смещается обычно в сторону более тугоплавкого компонента.

На изотермах твердости при высоких температурах интерметаллиды выделяются особыми точками: они отличаются от растворов и чистых металлов значительно большей твердостью при высоких температурах. Причем максимальная твердость, как показали Е. М. Савицкий и В. В. Барон, для многих из интерметаллидов достигается при температурах, составляющих 0,6—0,8 от температуры плавления интерметаллида, т. е., для того чтобы сплавы обладали максимальной прочностью, они должны иметь некоторую пластичность.

Измерение твердости, прочности при высоких температурах, а также измерение загиба стержнеобразных образцов под действием центробежной силы все шире входят в практику физико-химического анализа сплавов. В установке И. И. Корнилова несколько образцов (например, 12) разного состава крепятся консольно на диске, связанном с вращающимся валом электромотора, имеющего большое число оборотов. Вращающиеся образцы помещают в печь, нагретую до нужной температуры. После вращения в течение нескольких часов измеряется прогиб образцов, и по его величине судят об относительной жаропрочности сплавов при данной температуре.

И. И. Корнилов с сотрудниками, исследуя центробежным методом жаропрочность сплавов системы железо-никель вблизи состава FeNi_3 , на кривой состав — жаропрочность при температуре 750°C обнаружили резкий максимум. На основании этих экспериментов был сделан вывод о существовании неизвестного ранее соединения FeNi_3 , выпадающего из твердых растворов.

Для измерения твердости при высоких температурах применяется несколько различных методов. В одной из лучших установок — установке М. Г. Лозинского — образец нагревается в вакууме до 1000°C , а величина твердости определяется по длине диагоналей отпечатка, остающегося после вдавливания алмазной пирамиды нагрузкой 1 кг. На одном образце можно сделать до 48 отпечатков; одновременно в установку помещается 6 образцов.

Для определения твердости при температурах до 2000°C применяется метод отскакивания керамического шарика от нагретого образца: твердость оценивается по высоте отскока.

При помощи измерения микротвердости серии закаленных с заданной температуры сплавов удастся определить границы однофазной области. Микротвердость сплавов определяется на приборе ПМТ-3 алмазной пирамидой при нагрузке 20—100 г. Однофазные сплавы, микротвердость которых не зависит от температуры закалки, не имеют превращений. Двухфазные сплавы, микротвердость составляющих которых не изменяется при термической обработке, также не имеют превращений. Если микротвердость одной из составляющих сплава зависит от температуры закалки, то этот сплав подвергается превращениям. Определив зависимость микротвердости одной из составляющих от состава для закаленных от данной температуры сплавов, можно определить состав, при котором имеет место перелом на этой кривой. Этот состав отвечает границе однофазной области при температуре закалки. Используя указанный метод, один из авторов настоящего пособия, А. Н. Розанов, установил, что цементит является не чистым соединением, а твердым раствором, и определил предел растворимости железа в цементите. Выполненная им работа свидетельствует о том, что этот метод позволяет получить очень ценные результаты даже на очень хорошо изученных системах, таких как железо—углерод.

VI. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Изучение различных физических свойств в зависимости от состава сплавов весьма существенно дополняет данные термического, металлографического и рентгенографического исследований при построении диаграмм состояния. Измерение величин физических свойств сплавов представляет большой практический интерес и необходимо для построения диаграмм состояния, особенно когда истолкование экспериментальных данных, полученных другими методами, может быть неоднозначным.

Разные физические свойства по-разному зависят от состояния сплава. Например, наклеп металла в результате холодной деформации сильно увеличивает электросопротивление; значительно повышает прочность, твердость; приводит к падению пластических свойств; но почти не изменяет плотности (она немного уменьшается).

Измерение удельного веса металлов как метод изучения диаграмм состояния представляет интерес лишь для сплавов, образованных из металлов с сильно различающимися удельными весами, так как только в этом случае будет заметным изменение плотности сплавов при легировании.

Изучение разнообразных физических и механических свойств сплавов может быть использовано для построения диаграмм состояния. В настоящее время используется около 40 методов для физико-химического анализа. Чем больше свойств изучено при построении диаграммы состояния, чем глубже выясняются особенности характера взаимодействия металлов при сплавлении, тем больше уверенность в правильности построенной диаграммы состояния.

1. Дилатометрический метод

Дилатометрический метод является одним из самых распространенных методов изучения превращений в сплавах, происходящих с изменением объема в твердом состоянии.

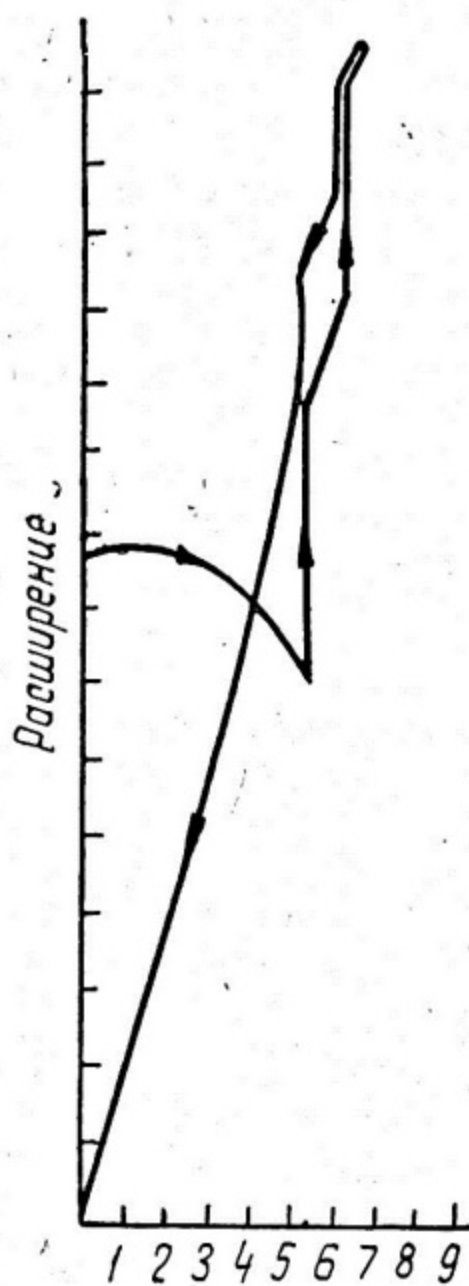
Метод основан на измерении удлинения сплава при непрерывном нагревании его с малой (а иногда и большой) скоростью. При температуре превращения (или в интервале температур) объем сплава изменяется, что и отмечается с помощью дилатометра. На рис. 14 представлена кривая термического расширения урана, на которой видны превращения при 660 и 770° С.

Существует много конструкций дилатометров. Одним из простых и надежных дилатометров является дилатометр с индикатором. Схема собранного на кафедре металловедения МИФИ вакуумного дилатометра показана на рис. 15. Преимущество дилатометра с индикатором перед другими заключается в возможности непосредственно определить величину удлинения образца в зависимости от температуры, а не только от температуры превращений в сплавах. Удлинение образца, помещенного на шлифованное плоское дно кварцевой пробирки, через кварцевый стержень передается индикатору часового типа, измеряющему удлинение образца при его медленном нагреве в печи.

Применение индикаторов с ценой деления в 0,001 мм, дает возможность исследовать образцы длиной 10 мм и менее. При большей длине образца результаты получаются надежнее, точнее. Этот метод можно применить для исследований в вакууме, что очень важно для многих металлов.

Величины термического расширения сами по себе имеют большое значение; в частности, изысканию сплавов, почти не изменяющих своих размеров с изменением температуры, уделяется очень большое внимание (проблема инвара).

В последние годы разработан ряд конструкций дилатометров для микрообразцов (длиной 1—5 мм). Нередко применяется конденсаторный метод, основанный на измерении изменения емкости между некоторой фиксированной пластинкой и верхней поверхностью исследуемого образца, положение которой изменяется при нагревании. Это изменение емкости при-



МВ по Pt-Pt-10%Ph термометре

Рис. 14. Дилатометрическая кривая для урана, отожженного при 575° С, при нагреве и охлаждении

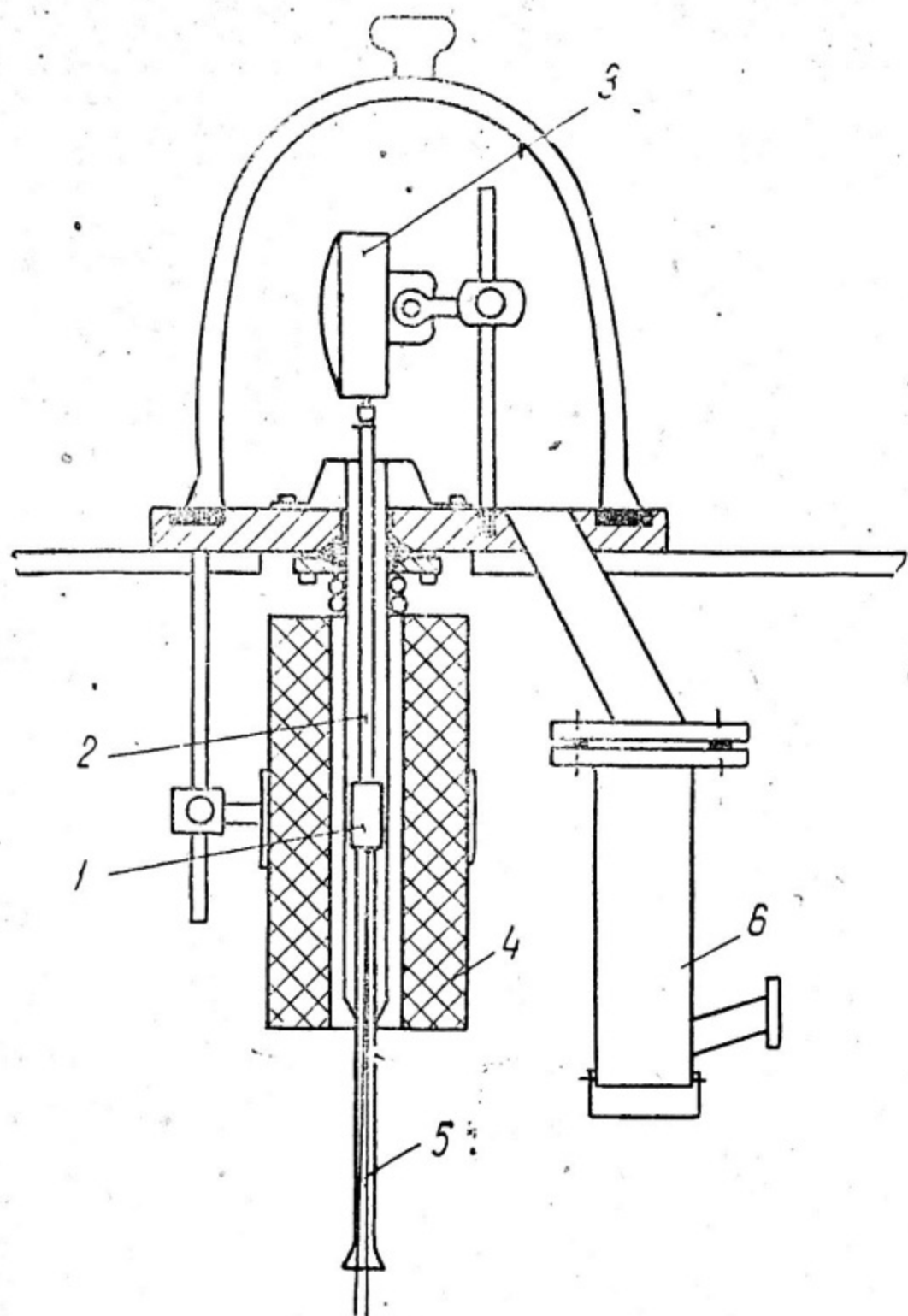


Рис. 15. Схема вакуумного дилатометра с индикатором:
 1 — образец; 2 — кварцевый стержень; 3 — индикатор; 4 — печь;
 5 — термопара; 6 — насос

водит к изменению частоты колебаний контура, в который включен конденсатор. Изменение частоты, вернее разности частот колебаний в данном и в эталонном контурах, замеряется. Преимущества этого метода заключаются, во-первых, в возможности использования микрообразцов и, во-вторых, в отсутствии нагрузок (за счет веса кварца и др.) на образец, изменяющих его размер при нагреве.

Имеются конструкции записывающих дилатометров. Например, дифференциальный дилатометр Шевенара (рис. 16)

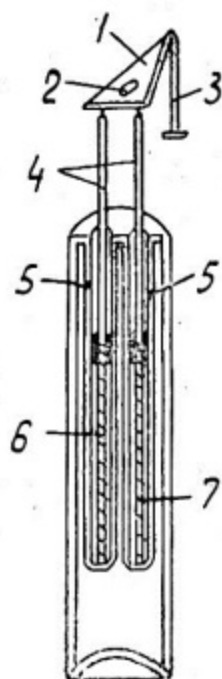


Рис. 16. Схема дифференциального дилатометра Шевенара:

1 — металлическая пластина; 2 — зеркальце; 3 — стойка; 4 — кварцевые толкатели; 5 — жароупорные трубки; 6 — образец; 7 — эталон

позволяет уловить весьма тонкие превращения в сплавах. В дифференциальных дилатометрах измеряется не удлинение образца, а разность между удлинением образца и эталона-сплава, близкого по термическому расширению к образцу, но не имеющего превращений.

В настоящее время дилатометры широко применяются при изучении диаграмм состояния сплавов, так как измерение удлинения является одним из чувствительнейших и точных методов изучения превращений в сплавах в твердом состоянии. Образцы для исследования с помощью дилатометра должны иметь вид стержней длиной, например, от 5 до 10 мм с двумя плоскопараллельными шлифованными плоскостями. Для того чтобы определить температуры превращений, сплавы перед испытанием на дилатометре должны быть отожжены при температурах ниже предполагаемых температур превращений, как и при других методах определения превращений (термическом, методе электросопротивления и др.), так как наклеп или

недостаточная равновесность сплава существенно изменяют показания и могут дать указания на такие превращения, которые не происходят в равновесной системе.

Дилатометрическим способом хорошо выявляются полиморфные превращения, эвтектоидные и другие превращения в твердом состоянии (рис. 17). Аллотропические превращения (например бета-альфа-превращение в сплавах титан—цирконий), эвтектоидный распад в системе железо—углерод протекают довольно быстро и легко определяются даже при сравнительно больших скоростях нагрева и охлаждения. Посколь-

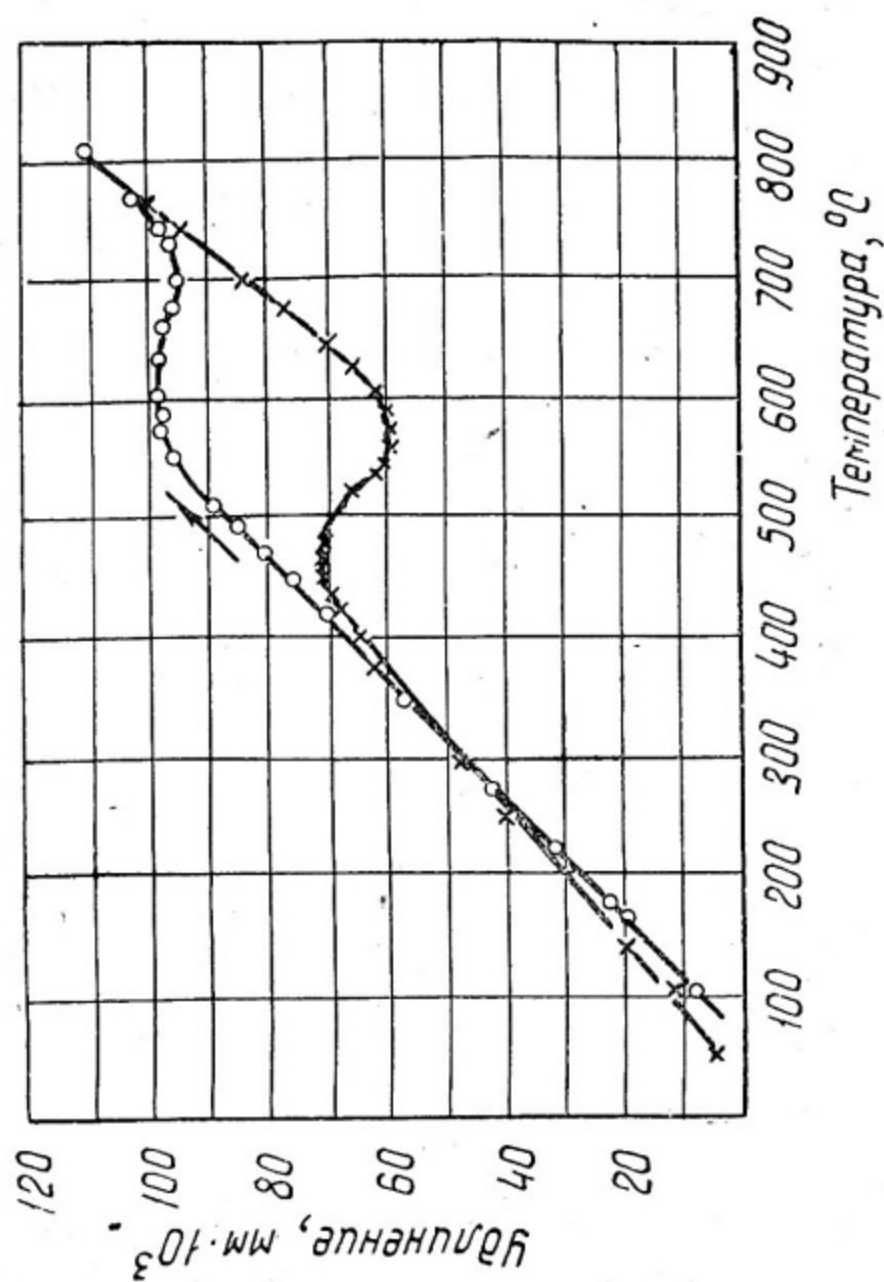


Рис. 17. Дилатометрическая кривая для сплава циркония с 10% ниобия

ку скорость нагрева при дилатометрическом методе может быть различной и даже очень небольшой (например, 10° в час), этим методом можно получить более равновесные точки диаграммы состояния, чем при термическом методе, и уловить более тонкие превращения в сплавах.

2. Метод электросопротивления

Для изучения диаграмм состояния измерение электросопротивления сплавов в зависимости от температуры и состава сплавов является исключительно ценным. Сплавы, являющиеся твердыми растворами, имеют более высокое электросопротивление по сравнению с чистым компонентом, на основе которого образуется раствор. В случае образования смесей (эвтектического или перитектического типа) электросопротивление обычно изменяется линейно в зависимости от состава. Надо заметить, что закон аддитивности электросопротивления для смесей (как и закон для других свойств — твердости, прочностных свойств, модуля упругости и др.) верен лишь в довольно грубом приближении. Для одних свойств аддитивность выявляется при выражении состава в весовых, для других — в объемных, а иногда — в атомных процентах. Для некоторых систем аддитивно электросопротивление, для других — противоположное ему свойство, электропроводность. Однако известно, что если какое-то свойство аддитивно, то противоположное ему свойство в зависимости от состава будет меняться уже не по линейному закону.

Для измерения электросопротивления сплавов часто применяется двойной мост Томсона, предназначенный для измерения малых сопротивлений, так как для измерений электросопротивления в лабораторных условиях используют обычно не проволоку, а образцы небольшой длины с относительно большим диаметром. Измерение электросопротивления можно производить, например, на образцах, предназначенных для механических испытаний на растяжение. Часто для измерения электросопротивления используются образцы в виде стержней, полученных насасыванием из расплава в керамические трубки или палочки, отлитые в металлическую изложницу. Проволока является желаемым, но далеко не всегда доступным объектом для измерения электросопротивления, так как проволоку можно получить только из пластичного сплава. Образцы для измерения электросопротивления могут иметь различные размеры, но желательно, чтобы соотношение между длиной и диаметром было возможно большим (например, при диаметре 1 мм надо иметь длину не менее 6 мм).

Соотношение 10:1 и более еще желательнее.

Общепризнано, что метод электросопротивления при высоких температурах является одним из самых чувствительных:

он позволяет определить температуры превращений в сплавах в том случае, когда термический анализ не дает результатов.

Результаты измерения электросопротивления могут быть представлены в виде изотерм электросопротивления или в виде зависимости электросопротивления от температуры испытания для каждого сплава.

Первый метод представления результатов применяется для установления числа и состава фаз, имеющих в системе. Минимум на изотермах электросопротивления соответствует образованию соединений в твердом растворе при данной температуре (рис. 18).

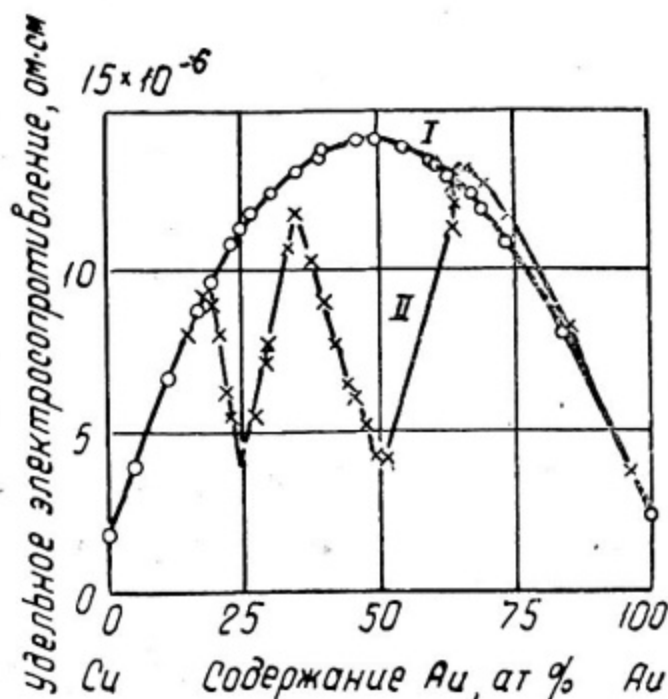


Рис. 18. Зависимость электросопротивления сплавов медь—золото от состава в закаленном (с 650°C , кривая I) и отожженном (при 200°C , кривая II) состоянии

Если все изотермы электросопротивления имеют вид плавных кривых, то следует ожидать, что в данной системе не образуется соединений.

Измеряя электросопротивление сплавов, закаленных с различных температур, можно определить температуры превращений в сплавах, так как один и тот же сплав с разной структурой имеет различное электросопротивление. Например, сталь, закаленная с температуры выше эвтектондной, и сталь, отожженная при температуре ниже 723°C , имеют резко различное электросопротивление.

Для определения температурного коэффициента электро-сопротивления нередко измеряется электросопротивление

сплава при комнатной температуре, а также при 100 или 200° С. При температурах 100 и 200° С образец вместе с контактами нагревается, например, в масляной ванне.

Температурный коэффициент электросопротивления также является важной характеристикой сплавов. Для нагревательных элементов, например, очень важно иметь этот коэффициент минимальным. Кривая температурного коэффициента (в зависимости от состава) обычно является зеркальным отражением кривой электросопротивления, т. е. сплав с максимальным электросопротивлением обычно имеет минимальный коэффициент электросопротивления.

Измерение зависимости электросопротивления от температуры для данного сплава позволяет определить температуры превращений. Если при нагревании сплава при некоторой температуре наблюдается резкое возрастание электросопротивления, а при охлаждении при этой же температуре — резкое уменьшение электросопротивления, то это указывает на образование твердого раствора при нагреве и на его распад при охлаждении (например, так изменяется электросопротивление стали во время эвтектоидного превращения при нагреве и охлаждении).

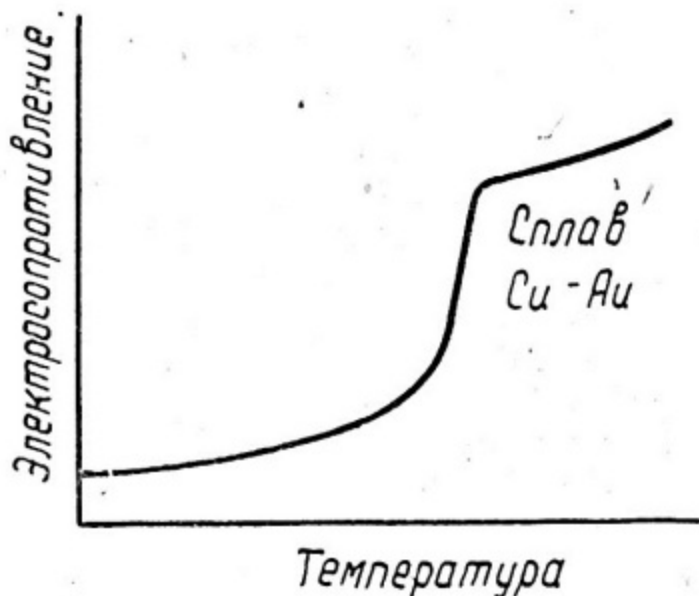


Рис. 19. Изменение электросопротивления при нагреве упорядоченного сплава, содержащего 50% золота и 50% меди

Резкое возрастание электросопротивления вследствие образования твердого раствора наблюдается при температуре 350—425° С при нагреве упорядоченного сплава, содержащего 50% золота и 50% меди (рис. 19).

Для определения температур фазовых превращений электросопротивление измеряется в процессе нагрева на воздухе

в инертной среде или в вакууме. При этом к образцу присоединяются (или привариваются) два токовых и два потенциометрических провода. Токовые и потенциометрические провода присоединяются к мосту Томсона. Поскольку сварка приводит к изменению состава сплава в месте приваривания, целесообразнее применять прижимные контакты.

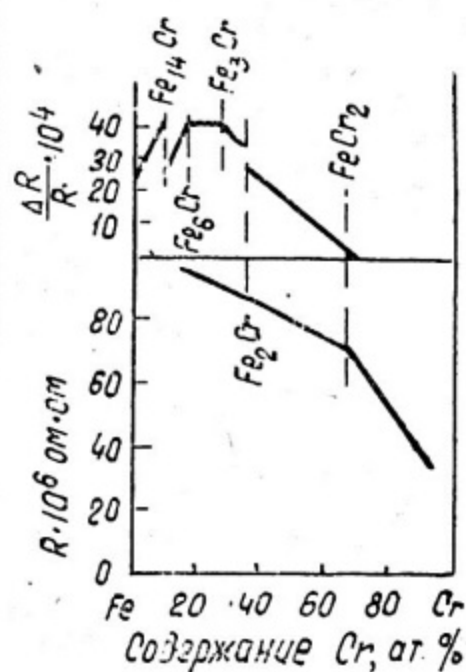
Для определения температур превращений при очень высоких температурах (например, при исследовании молибденовых сплавов) иногда измеряется электросопротивление образца при пропускании через него тока, нагревающего образец. Измерив напряжение и силу тока, текущего через образец, можно вычислить его сопротивление. После построения графика зависимости электросопротивления от температуры можно определить температуры превращений в сплавах. Применяя этот метод, используют медные токоподводящие контакты, охлаждаемые водой, вследствие чего происходит перепад температуры по длине образца.

3. Измерение эффекта Холла

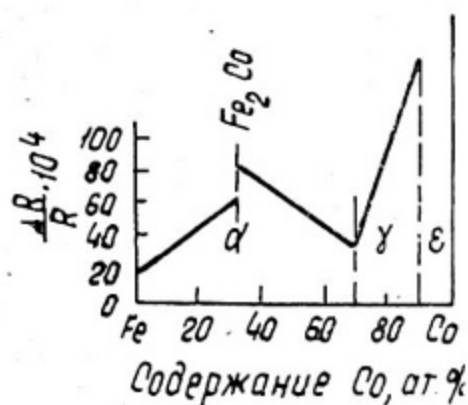
В некоторых случаях, когда измерение электросопротивления и других свойств не позволяет обнаружить фазовые превращения, следует измерить некоторые другие свойства сплавов. Н. В. Грум-Гржимайло измерял эффект Холла для изучения диаграмм состояния сплавов. Используя этот метод, он установил наличие нескольких неизвестных ранее соединений в системе железо—хром (рис. 20,а). На кривой зависимости электросопротивления этих сплавов от состава не было обнаружено никаких особых точек, а на кривой гальваномагнитного эффекта весьма четко выявляются разрывы в изменении свойства, которые автор связал с образованием неизвестных ранее соединений.

Для системы железо—кобальт гальваномагнитный эффект также очень сильно реагирует на образование сверхструктурных соединений и фазовые превращения (рис. 20,б). Этим же методом Н. В. Грум-Гржимайло доказал существование ранее неизвестного соединения Cu_3Ni .

Измерение эффекта Холла производится обычно на образцах — шлифованных пластинах размером примерно $30 \times 6 \times 1$ мм. Как показано на рис. 21, образец закрепляется в рамке, имеющей четыре контакта: два токоподводящих контакта, позволяющих пропускать вдоль пластины ток, и два потенциометрических контакта, позволяющих измерять разность потенциалов между гранями, расположенными на расстоянии 6 мм. Эта разность потенциалов, возникающая при включении магнитного поля, и называется э. д. с. Холла. Максимальные размеры образца определяются величиной однородного магнитного поля, в котором производится измерение (т. е. размером



а



б

Рис. 20. Зависимость гальваномагнитного эффекта и электросопротивления от состава сплавов железо—хром (а) и железо—кобальт (б)

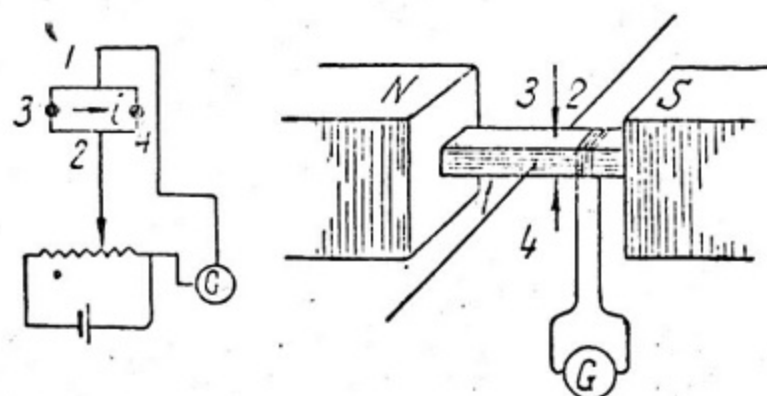


Рис. 21. Схема измерения э. д. с. Холла:
1, 2 — потенциометрический контакт; 3, 4 — токоподводящий контакт

полюсных накопечников). При наличии большого магнита можно использовать образцы бóльших размеров, чем указано выше.

Э. д. с. Холла $E = Rb[Hj]$,
где R — постоянная Холла,
 b — ширина пластинки,
 H — напряженность поля,
 j — плотность тока.

Положение электродов потенциометрических контактов должно быть таким, чтобы до включения магнитного поля они находились на эквипотенциальной линии, т. е. чтобы разность потенциалов была равна нулю при пропускании тока через образец. Измерение э. д. с. Холла производится чувствительным потенциометром или зеркальным гальванометром. Измерение эффекта Холла позволяет определить число носителей зарядов в единице объема, т. е. в случае металлов число электронов, участвующих в переносе электричества.

Измерение э. д. с. Холла пока еще недостаточно используется в измерениях для выяснения природы зависимости электросопротивления сплавов от состава и температуры.

VII. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Рентгеновский метод, наряду с другими методами изучения диаграмм состояния, прочно вошел в практику физико-химического анализа. Рентгеновским методом можно определить фазовый состав сплавов, границы существования различных фаз и их кристаллические решетки.

Преимущество рентгеновского фазового анализа перед металлографическим состоит в том, что этот метод позволяет установить не только число присутствующих фаз в данной системе, но и природу этих фаз, т. е. выяснить, являются ли фазы в данной системе твердыми растворами, химическими соединения или чистыми компонентами. Например, лишь рентгеновским методом было установлено, что мартенсит является пересыщенным твердым раствором углерода в альфа-железе. Определение состава и числа фаз, присутствующих в системе сплавов, чаще всего производится с помощью рентгенограмм, снятых по методу порошков. Напиленный порошок термически обработанного (обычно закаленного) сплава набивается в капилляр диаметром не более 1 мм из цапполака и снимается в камере РКД. Вместо порошков можно использовать проволоочный образец диаметром 0,2—0,5 мм.

Если процесс напиливания или отжига порошков приводит к фазовым превращениям, то применяется съемка в той же

камере со шлифа, т. е. с достаточно ровной поверхности сплава.

Сравнивая рентгенограмму сплавов системы с рентгенограммами исходных компонентов, можно определить, имеются ли в системе иные фазы, кроме исходных компонентов. Если их нет, то по виду рентгенограмм можно определить, является ли сплав твердым раствором или смесью фаз (т. е. образуют ли компоненты диаграмму состояния эвтектического типа). В случае образования смеси фаз на рентгенограмме будут присутствовать линии этих двух исходных фаз. При образовании твердых растворов задние линии на рентгенограмме будут смещаться.

Если в системе образуются соединения, то рентгенограммы сплавов будут отличаться от рентгенограмм исходных компонентов и их нельзя получить сложением последних. Определение состава и структуры интерметаллических соединений составляет сложную и большую задачу рентгеноструктурного анализа. Структура фаз может быть установлена лишь рентгеновским методом, методом электроно- или нейтронографии. Расшифровка структур при изучении диаграмм состояния, как правило, не производится ввиду ее сложности.

В работах по диаграммам состояния обычно приводятся лишь межплоскостные расстояния для различных фаз или схемы линий на рентгенограммах разных фаз.

Рентгеновский анализ часто применяется для изучения твердых растворов. При образовании твердых растворов параметр решетки изменяется в зависимости от состава обычно почти по прямой линии.

Рентгеновский метод является наиболее точным методом для определения предела растворимости в системах с ограниченной или очень малой растворимостью. Измерив параметр решетки ряда сплавов системы, закаленных от некоторой заданной температуры, можно определить минимальное количество легирующего элемента, при введении которого параметр решетки перестает изменяться. Этот состав и является пределом растворимости легирующего элемента при данной температуре (рис. 22). Для установления равновесной точки диаграммы состояния необходимо отжигать сплавы перед закалкой до тех пор, пока параметр решетки сплава с увеличением выдержки при данной температуре не будет изменяться. Время выдержки может достигать 1000 ч и в значительной степени зависит от температуры, природы компонентов, входящих в сплав, и от состава сплавов. При определении предела растворимости и его температурной зависимости в случае, если растворимость очень мала, применяются так называемые методы задней съемки (под большими углами отра-

жения). В этом случае обычно съемка производится со шлифа, например на камере КРОС-1.

Рентгеновский метод является лучшим методом для определения растворимости при низких температурах. Обычно он дает более низкие и более точные значения растворимости, чем металлографический метод.

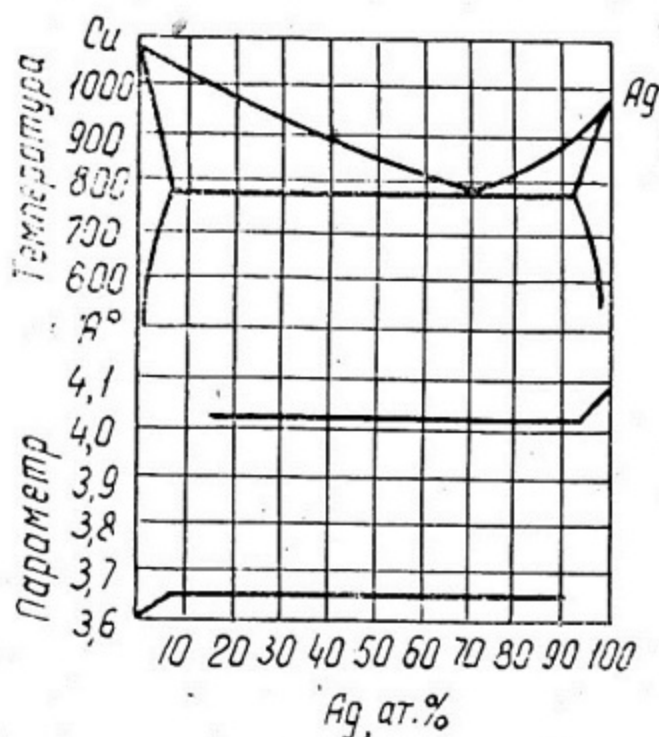


Рис. 22. Схема изменения параметра решетки для сплавов медь—серебро с ограниченной растворимостью

Ряд исследователей считают, что изучение всех систем сплавов лучше всего проводить рентгеновским методом ввиду того, что сильно деформированные спилки скорее достигают равновесия при отжиге, чем компактный металл. Однако этот метод может привести к ошибочным результатам вследствие происходящего при закалке многих сплавов распада нестабильных фаз.

VIII. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

1. Метод разделения фаз

Свойства отдельных фаз системы весьма важно знать при разработке сплавов.

Разные фазы любой системы обладают различными свойствами, в частности разной плотностью, способностью растворяться в кислотах и т. п. Различием свойств разных фаз систе-

мы можно воспользоваться для их разделения. С помощью химического разделения фаз, называемого интерметаллидным анализом, из сплавов никеля с танталом было выделено соединение Ni_3Ta и изучены его свойства. Имеющуюся в системе железо—углерод метастабильную фазу — цементит — получить в чистом виде путем плавки не удастся. Однако цементит можно выделить с помощью карбидного анализа из стали и чугуна и после этого изучить некоторые его свойства.

Отделение твердой фазы от жидкой может быть произведено также центробежным методом, если вращать тигель с расплавом с большой скоростью. Вследствие больших центробежных сил может произойти разделение фаз: более легкие фазы вытесняются к центру вращения, более тяжелые — наоборот удаляются от центра вращения. Таким способом удалось разделить фазы в системе уран—свинец. После разделения каждую фазу можно изучить по отдельности.

2. Изучение сплавов переменного состава

Весьма заманчивым для построения диаграмм состояния является получение и изучение образцов, состав которых непрерывно меняется от компонента A до 100% компонента B . Такие образцы называются сплавами переменного состава. Получить такие сплавы можно разными способами, например путем длительного отжига при температуре, близкой к солидусу, двух плотно прижатых полированными плоскостями друг к другу кусков из разных металлов, образующих твердые растворы. Полученный в результате длительного отжига при некоторой температуре сплав переменного состава, состоящий из компонентов A и B , содержит фазы, имеющиеся при данной температуре в системе $A—B$. Определяя химический состав в каждой точке сплава переменного состава, можно определить составы фаз, образующихся в данной системе. В институте металлургии Академии наук СССР проф. И. Б. Боровский и Н. П. Ильин создали установку для определения химического состава «в точке» рентгеноспектральным методом. Эта установка была применена для изучения диаграмм состояния. Если в системе $A—B$ образуется непрерывный ряд твердых растворов, то процент содержания второго компонента в сплаве переменного состава будет непрерывно увеличиваться от точки, содержащей чистый компонент A , до точки, содержащей чистый компонент B (рис. 23,а).

Если же содержание компонента B на некоторых участках увеличивается скачком, то в системе $A—B$ имеются двухфазные области (рис. 23,б).

Состав интерметаллических фаз можно установить по составу линейных участков, расположенных под небольшим уг-

лом к оси ширины слоев (рис. 23, в). Подобный метод с успехом применялся для изучения системы уран—цирконий, уран—молибден.

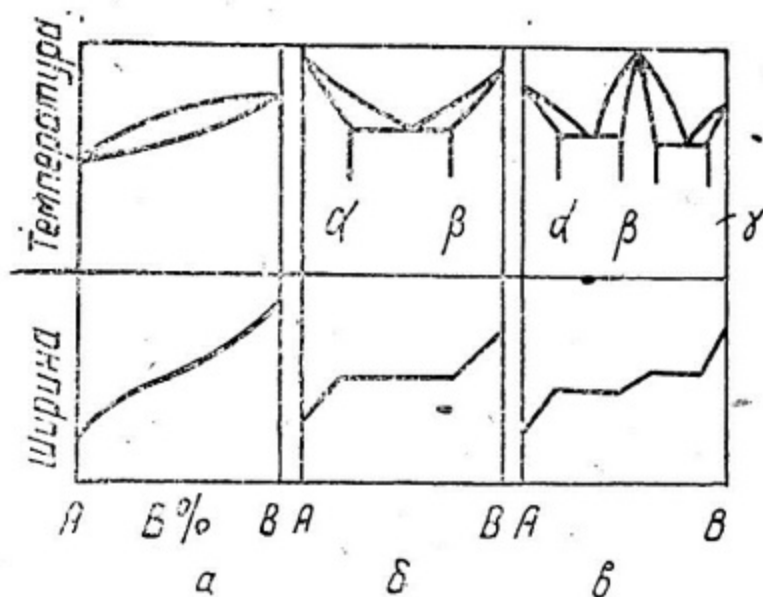


Рис. 23. Изменение концентраций в диффузионных слоях для сплавов различного типа

Путем исследования сплавов после отжига при разных температурах можно определить составы интерметаллических фаз, имеющихся в данной системе при разных температурах. Этот метод пригоден лишь для получения первых ориентировочных сведений о диаграмме состояния. Точно установить состав и границы этих фаз указанным методом нельзя, для этого необходимо использовать несколько различных методов.

Академик С. А. Векшинский разработал другой метод получения сплавов переменного состава путем одновременного осаждения в вакууме двух (или большего количества) металлов на стеклянную или на любую другую подложку (металл, слюда). Осаждение можно проводить и на соль. Растворив соль, можно получить тонкую пленку сплава. Схема получения сплавов по методу Векшинского показана на рис. 24. Тигельки 1, 2 с металлами, сплавы которых надо получить, подогреваются с помощью спиралей 4 из нихрома или молибдена. При нагреве металлов в высоком вакууме ($< 10^{-6}$ мм рт. ст.) происходит их испарение, а пары металлов конденсируются на помещенной над испарителями подложке 3.

Чем ближе к одному из тиглей находится точка подложки, тем больше напылится в этой точке металла из этого тигля. На подложке получается тонкий слой сплавов различного состава. Линиям постоянного состава соответствуют сложные

кривые. Исследование таких сплавов представляет большие трудности. Разработан метод измерения электросопротивления сплавов, полученных указанным выше способом.

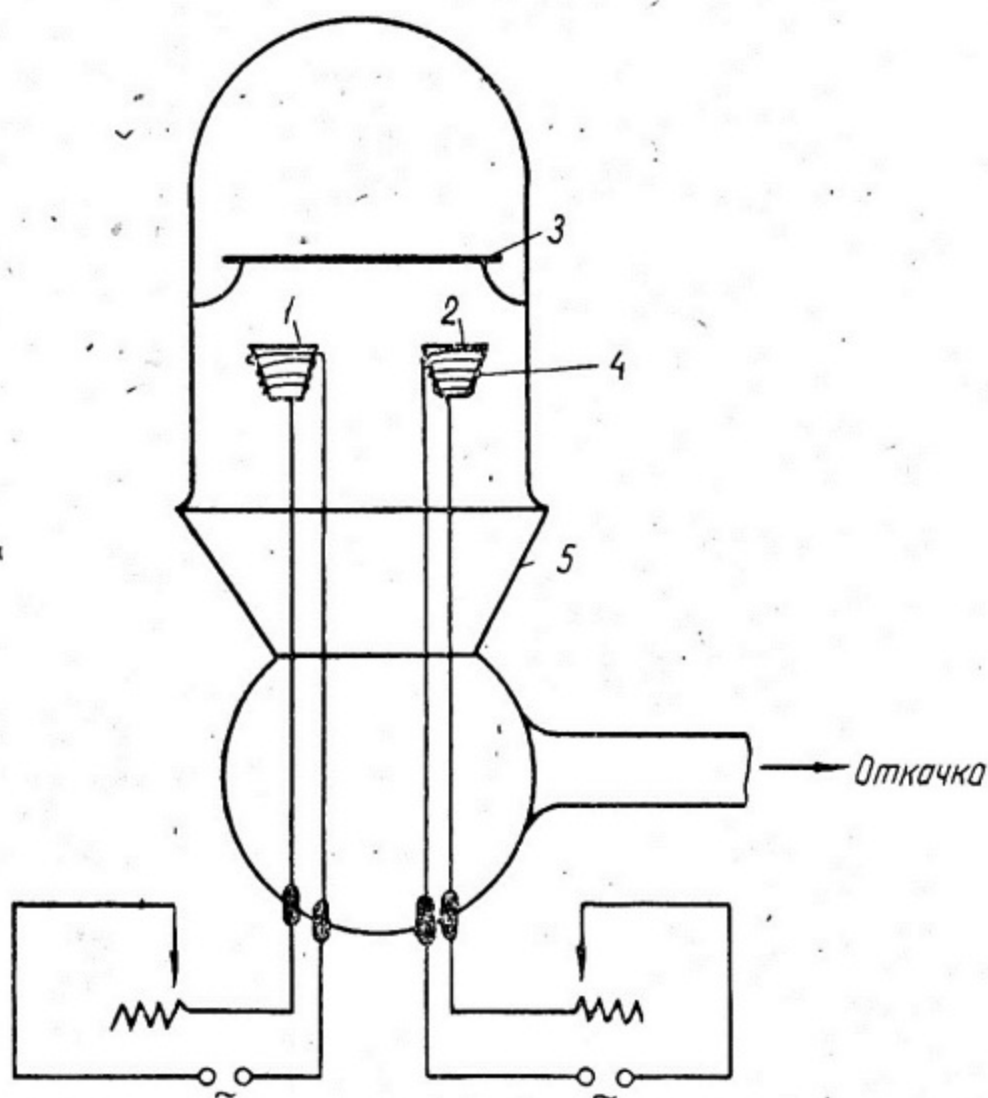


Рис. 24. Схема получения сплавов переменного состава по методу Векшинского

Можно провести рентгеновское и электронографическое исследования сплавов и изготовить из них шлифы 5. Этот метод интересен тем, что на одной подложке сразу получаются сплавы различного состава, т. е. в принципе на одной подложке можно получить все сплавы изучаемой системы. Однако экспериментальные трудности, связанные с изучением этих напыленных сплавов, настолько велики, что этот метод не получил широкого распространения для построения диаграмм состояния. Известно также, что полученные напылением тон-

кие пленки имеют неравновесную структуру, т. е. их структура отличается от равновесной.

В диаграммах состояния, построенных этими методами, гомогенные области обычно шире, чем в равновесных диаграммах. Например, в полученной напылением системе алюминий—медь растворимость меди в алюминии достигает 5%, а в равновесных условиях — около 0,5%.

IX. НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СТРОЕНИИ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Современное металловедение не достигло еще такого уровня, чтобы по свойствам исходных веществ можно было рассчитать или предсказать характер их взаимодействия, т. е. теоретически построить диаграмму состояния. Металловеды еще не научились создавать сплавы с заданными свойствами, исходя из теоретических данных, и предсказывать свойства сплавов путем математического расчета.

Лишь прямое экспериментальное определение свойств в зависимости от состава, построение кривых состав—свойство позволяет разработать сплавы, лучше всего удовлетворяющие данным требованиям. Одним из необходимых и основных методов изучения взаимодействия металлов является построение диаграмм состояния.

Прежде чем приступить к систематическому экспериментальному исследованию двойной системы, нужно провести предварительный анализ и попытаться представить возможный вид диаграммы состояния, исходя из полуэмпирических закономерностей образования сплавов. Таких закономерностей известно пока немного. Приведем основные из них:

1. Установлено, что два вещества образуют одинаковые по виду диаграммы состояний со всеми веществами, если эти исходные вещества образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов и имеют очень узкий интервал кристаллизации, а температура плавления сплавов изменяется линейно в зависимости от состава. Таковыми металлами являются кобальт и никель. Почти все известные диаграммы состояния этих металлов с различными металлами идентичны по начертанию.

2. Чем дальше отстоят друг от друга в периодической системе два элемента, тем больше вероятность наличия интерметаллидов среди их сплавов. Никогда не наблюдается химических соединений между элементами одной подгруппы (исключая системы цинк—магний и калий—натрий).

3. Если элементы имеют одинаковые кристаллические решетки с близкими параметрами и если данные элементы расположены близко друг от друга в периодической системе Мен-

делеева, то их сплавы могут образовать широкие области твердых растворов. Эта закономерность установлена Юм-Розери.

4. При рассмотрении влияния легирующих элементов на температуру полиморфного превращения в сплавах на основе железа (альфа-гамма-превращение), а также титана и циркония (альфа-бета-превращение) было замечено, что легирующие элементы, имеющие большее количество свободных d -электронов, чем основной металл в неполностью заполненной d -оболочке, понижают температуру превращения и наоборот.

Поэтому для циркония молибден, ниобий, железо и вольфрам понижают точку альфа-бета-превращения, приводя к эвтектичному распаду, а олово, алюминий, германий повышают температуру альфа-бета-превращения, приводя к перитектичной реакции. Этот критерий (число d -электронов) позволяет предсказать вид диаграммы и наметить исследования в определенных направлениях. Сплавы, у которых температура превращения повышается, должны обладать лучшими жаропрочными свойствами.

5. Несплаваемость в жидком состоянии (расплаивание) нередко связывают с большой разницей компонентов в температурах плавления или с неблагоприятным объемным фактором. Подсчитано, что для несмешивающихся систем средняя разность температур плавления более 1000°C , в то время как для полной растворимости в жидком состоянии она составляет 400°C . Однако метод средних значений, разумеется, здесь не применим; и, кроме того, имеются металлы (например, кадмий и селен), имеющие близкие температуры плавления и близкие атомные размеры, но несплавающиеся (их температуры плавления различаются на 400°C , а параметры — на 22%).

6. Если на кривой солидуса в системе, образующей твердые растворы, имеется минимум, то в этой системе обычно происходит распад твердых растворов (см., например, систему цирконий—ниобий).

Систем твердых растворов с максимумом на кривой солидуса среди металлических систем неизвестно. Известно также очень мало металлических систем твердых растворов, имеющих непрерывное возрастание температуры плавления по мере прибавления более тугоплавкого компонента. Большинство систем имеет минимум на кривой солидуса.

Если в системе термическим или металлографическим методами обнаружена широкая область твердых растворов, то необходимо провести рентгеновское и металлографическое исследования длительно отожженных твердых растворов при низких (для данной системы) температурах с целью устано-

вить наличие сверхструктуры или наличие распада твердых растворов. Анализ изученных диаграмм состояния металлических сплавов, как уже отмечалось выше, показывает, что в системах, имеющих минимум на кривой солидуса, всегда происходит распад твердого раствора или образуются химические соединения. В системе медь—золото Н. С. Курнаков обнаружил, что литые сплавы, близкие по составу к CuAu и Cu_3Au , хрупкие. Отжиг, как известно, обычно смягчает сплавы, поскольку он снимает наклеп. Но сплавы CuAu и Cu_3Au после отжига уменьшили свою пластичность и при обработке растрескались. Рентгеноструктурное исследование сплавов этой системы показало, что в системе медь—золото образуются соединения, имеющие упорядоченные структуры.

7. Образуются ли соединения между металлами и каковы их свойства, зависит от близости металлов в периодической системе элементов. Например, по мере удаления легирующего элемента от местоположения железа в периодической системе (кобальт, хром, ванадий, платина, титан и цирконий) увеличивается прочность химической связи этого элемента с железом, что сопровождается возрастанием температуры плавления или распада образующегося химического соединения (табл. 2).

Таблица 2

Свойства интерметаллидов железа	Химические соединения					
	FeCo	FeCr	FeV	FePt	Fe_3Ti	Fe_3Zr_2
	Выпадают из твердых растворов				Выпадают из жидких растворов	
Различие в размере атомов железа и легирующего элемента, %	1	1,7	6	9	15	25
Температура плавления или распада соединения, °С	732	920	1234	1320	1400	1635

Как видно из табл. 2, при значительном удалении элементов от восьмой группы (слева направо) и различии атомных диаметров больше чем на 15% металлические соединения образуются непосредственно при кристаллизации из жидкой фазы (данные И. И. Корнилова).

8. Согласно термодинамическим данным, линии предельной растворимости CF в диаграммах состояния при их про-

должны обязательно должны попасть в двухфазную область диаграммы (рис. 25),

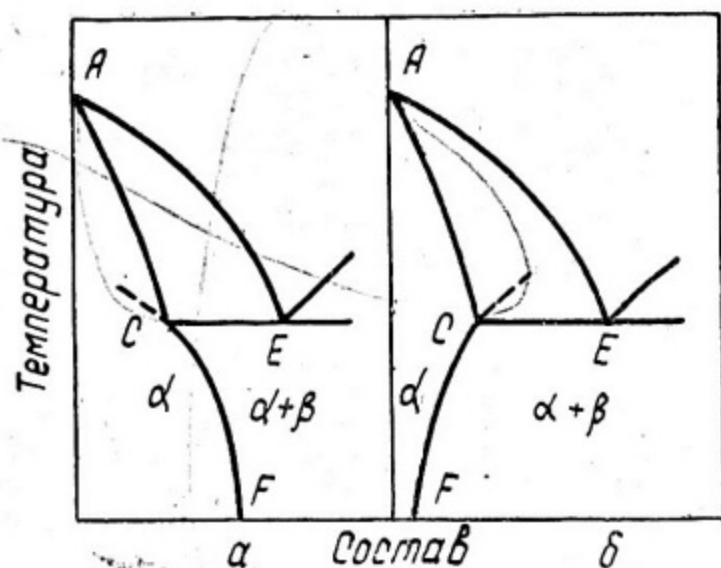


Рис. 25. Вид диаграммы состояния:
а — неправильный; б — правильный

ЛИТЕРАТУРА

1. Аносов В. Я. и Погодин С. А. «Основные начала физико-химического анализа». М., Изд-во АН СССР, 1944.
2. Белов К. П. Упругие тепловые и электрические явления в ферромагнетиках. М., Гостехиздат, 1957.
3. Боровский И. Б. [и др.]. Металлургия, металловедение и физические методы исследования. М., Изд-во АН СССР, 1960.
4. Бочвар А. А. Металловедение. М., Metallurgizdat, 1956.
5. Векшинский С. А. Новый метод металлографического исследования сплавов. Этюды металлографии конденсированных систем. М. — Л., Гостехиздат, 1944.
6. Вторая международная конференция по мирному использованию атомной энергии. Доклады иностр. ученых. «Ядерное горючее и реакторные материалы». М., ИГУИАЭ, 1959.
7. Лозинский М. Г. Высокотемпературная металлография. М., Машгиз, 1956.
8. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. М., 1940.
9. Титан. Сборник перев. статей, №№ 1, 2, 3, 4. М., Изд. ин. лит., 1954.
10. Строение сплавов некоторых систем с ураном и торием. Труды института металлургии им. Байкова АН СССР, М., Атомиздат, 1961.
11. Юм-Розери, Христиан, Пирсон. Диаграммы равновесия металлических систем. М., Metallurgizdat, 1956.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
I. Значение диаграмм состояния сплавов	3
II. Приготовление сплавов для построения диаграмм состояния	5
III. Определение температур начала и конца плавления сплавов	12
IV. Металлографический метод	19
V. Изучение прочностных и жаропрочных свойств для построения диаграмм состояния	21
VI. Использование физических методов для построения диаграмм состояния	30
VII. Использование рентгеновского метода для построения диаграмм состояния	41
VIII. Другие методы	43
IX. Некоторые закономерности в строении диаграмм состояния	47
X. Литература	50

Составили А. Н. Розанов и Ю. Ф. Бычков.

Литературный редактор Л. А. Тараканова.

Технический редактор И. М. Суровенков

Л 87949. Сдано в набор 16/1-62 г. Подписано к печати 24/III-62 г.
Объем 3,25 п. л. Бумага 60 × 92¹/₁₆. Зак. 35. Тир. 300. Цена 12 коп.

Типография МИФИ, М. Пионерская, 12