

И. И. КОРНИЛОВ

СКОРОСТЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАГНИЙ—АЛЮМИНИЙ

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 16 IX 1938)

Диаграммы равновесий многих металлических систем показывают, что один металл в другом способен ограниченно растворяться в твердом состоянии. Изменение указанной растворимости по температуре позволяет получать пересыщенные твердые растворы путем закалки сплавов, предварительно подогретых до температуры однородного состояния твердого раствора. Как известно, такие пересыщенные, неустойчивые твердые растворы способны к выделению избыточной фазы из твердого раствора. Во время этого процесса выделения, при определенных условиях температуры, происходит значительное возрастание твердости, которое имеет важное техническое значение и называется явлением старения.

До настоящего времени ограниченные твердые растворы изучались только с точки зрения установления пределов растворимости—диаграммы равновесия и старения закаленных сплавов. Вместе с тем представляет интерес изучение скорости изотермического процесса распада твердого раствора, установление зависимости времени выделения избыточной фазы из пересыщенных твердых растворов от температуры и изменения физико-химических свойств при этом.

Таких работ, насколько нам известно по литературным источникам, не имеется, за исключением тех, которые касаются изучения процессов старения и механизма выделения новой фазы при этом.

Нами было произведено исследование процесса выделения избыточной фазы на примере пересыщенных твердых растворов сплавов магний—алюминий, содержащих алюминия 11.9%. В качестве изотерм, при которых производилось изучение процесса выделения избыточной фазы, были выбраны: 350, 300, 250, 200, 150 и 100°. Изучение осуществлялось методами микроструктуры и твердости, путем непосредственного перевода образцов из области твердых растворов в среду выбранной изотермы, минуя таким образом предварительную закалку образцов в воде.

Результаты исследования. Изучая время процесса выделения при температуре 350°, установили, что процесс превращения начинается сразу после перевода сплава в указанную температуру и при выдержке образца в течение 2 мин. происходит значительное выделение избыточной фазы по границам зерна. Благодаря резкому различию протравливаемости в найденном нами новом реактиве (1% спиртовой раствор царской водки) удается весьма резко дифференцировать быстро протравливаемую, выделяемую избыточную фазу от первоначального твердого раствора, подвергаемого весьма слабому травлению указанным выше

реактивом. Количество выделенной избыточной фазы по мере увеличения времени выдержки возрастает, процесс образования кристаллов новой фазы продолжает идти в направлении внутрь зерна, и при достаточном времени все поле шлифа покрывается тонкими пластинками, местами округленными в виде небольших зерен новой фазы.

Измерение твердости в зависимости от времени превращения несмотря на явные признаки выделения избыточной фазы не показало заметных отклонений; твердость имеет некоторую тенденцию к росту в начале и уменьшению к концу процесса превращения.

Изотерма 300° показывает, что процесс выделения избыточной фазы происходит таким же образом, как и при температуре 350° , но с той лишь разницей, что процесс превращения при этой температуре происходит



Фиг. 1.—Травление 1% спиртовым раствором царской водки, $\times 120$.



Фиг. 2.—Травление 1% спиртовым раствором царской водки, $\times 1750$.

медленнее, чем при 350° . Если при 350° процесс выделения завершается в течение 30 мин., то при 300° это время возрастает до 60 мин. Изменение твердости в этом случае характеризуется заметным ее повышением в начале превращения, достижением максимума в момент полного превращения и последующим уменьшением ее по мере дальнейшей выдержки сплава.

Превращение при 250° характеризуется тем, что время полного превращения значительно удлиняется и достигает 2 час. Микроструктура за указанное время последовательно изменяется таким образом, что избыточная фаза, выделяемая по границам полиэдров, постепенно увеличивается и при времени полного превращения все поле шлифа покрывается тонкими пластинками новой фазы. Выделяемая фаза при этой температуре значительно тоньше, чем при 350 и 300° , и различать ее можно только при значительных увеличениях. На фиг. 1 и 2 приводятся два микроснимка—один (фиг. 1) со шлифа после 15 мин. превращения при увеличении 120 и другой (фиг. 2) с того же шлифа при увеличении 1750. Как видно, при первом увеличении выделения избыточной фазы мы не различаем; на микроснимке видна лишь общая протравленная масса в местах распада твердого раствора; при втором увеличении явно вырисовывается пластинчатая «перлитная» структура избыточной фазы, выделяемой по границам зерна. Подобный характер структуры был нами получен при всех изотермах, при которых происходит распад твердого раствора.

Соответственно процессу превращения происходит изменение твердости; она вначале возрастает, достигает максимума в момент полного распада твердого раствора и при дальнейшей выдержке образца понижается.

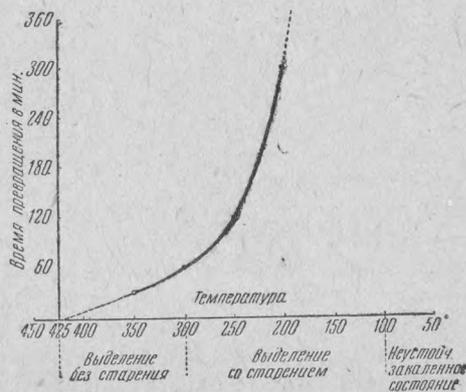
Время превращения при температуре 200° возрастает еще больше, и полный процесс распада, как можно судить по изменению микроструктуры, выражается 5—6 часами. Твердость в полном соответствии с изменением микроструктуры подвергается также вполне закономерному изменению: вначале она возрастает, достигает максимума, превышающего максимум твердости при всех изотермах, при времени полного превращения и затем опять имеет тенденцию к понижению, которое особенно становится заметным при времени выдержки свыше 120 час.

Превращение при 150° происходит значительно медленнее; процесс выделения избыточной фазы при времени выдержки 1—2 часа еще не удается фиксировать. Только время выдержки 3—4 часа дает некоторое выделение новой фазы по границам зерна; конец указанного процесса не удалось установить несмотря на то, что время превращения было выбрано 200—240 час. Твердость в начале процесса остается постоянной, затем по мере распада она постепенно возрастает, достигает определенного максимума и при дальнейшей выдержке не подвергается заметному изменению.

Изучение процесса превращения при 100° показывает, что при данной температуре сплав не подвергается никаким заметным превращениям; микроструктура в течение 120 час. выдержки не показывает каких-либо заметных выделений как по границам полиэдра твердого раствора, так и внутри зерна; только лишь выдержка в течение 240 час. при этой температуре вызывает появление некоторых, весьма слабо выявляемых утолщенных линий по границам зерна. Твердость при этой температуре также остается в пределах ошибок опыта постоянной с некоторой тенденцией к повышению при продолжительной выдержке образца. Все это свидетельствует о том, что сплав при температуре 100° подвергается закалке, и мы получаем неустойчивый, пересыщенный твердый раствор, который в масштабе выбранного нами времени (240 час.) не подвергается заметному превращению и следовательно старению.

Изучение микроструктуры во время превращения при всех изотермах вполне определенно показывает, что процесс старения (твердения) происходит в результате выделения избыточной фазы в виде мелкокристаллической структуры как по границам зерна, так и внутри его таким образом подтверждает теорию старения (1, 2, 3), основанную на процессе выделения мелкодисперсной пересыщенной фазы. Увеличение размеров выделяемых кристаллов, их коагуляция в зависимости от температуры и времени выдержки вызывают понижение твердости.

На основании экспериментальных данных изучения микроструктуры и твердости можно установить зависимость скорости или времени изотермического превращения от температуры распада пересыщенного твердого раствора. На фиг. 3 приводится диаграмма изменения времени полного превращения в зависимости от температуры выделения избыточной фазы. Началом координаты принята температура насыщения твердого раствора взятого сплава, равная 425° ; по оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат—время полного превращения. Как видно



Фиг. 3.—Время превращения пересыщенного твердого раствора по температуре.

из кривой, время превращения начинается с нулевого значения, лежащего на точке насыщения, затем оно постепенно возрастает по закону кривых показательных функций. Удаление в бесконечность кривой начинается с температуры $140-100^{\circ}$. Указанный интервал является температурой, при которой процесс выделения избыточной фазы происходит чрезвычайно медленно, но сопровождается еще некоторым повышением твердости при продолжительной выдержке. Ниже этой температуры (100° и ниже) мы имеем такое состояние, при котором система может находиться в неустойчивом, закаленном состоянии без заметных превращений и изменений твердости.

Кривая времени превращения (фиг. 3) позволяет температуры изотермического превращения схематически разделить на отдельные области: 1) область выделения избыточной фазы без заметного старения: $420-300^{\circ}$, 2) выделение со старением: $300-100^{\circ}$ и 3) неустойчивое, закаленное состояние от 100° и ниже. Эти указанные области показывают в первом приближении, в каких областях превращения мы наблюдаем явления старения, в каких оно отсутствует благодаря или быстрому процессу выделения и укрупнения выделяемой избыточной фазы (верхний интервал) или же закаленному состоянию (нижний интервал).

В ы в о д ы: 1. Исследованием изотермической скорости превращения пересыщенного твердого раствора сплавов магний—алюминий на всех интервалах температур пересыщения установлено время полного превращения и его зависимость от температуры.

2. Точка насыщения (425°) твердого раствора на кривой растворимости отвечает нулевому значению кривой времени превращения, которая, изменяясь по температуре в сторону возрастания, примерно при $140-100^{\circ}$ удаляется в бесконечность, что отвечает положению неустойчивого, закаленного состояния сплавов.

3. Кривая изменения времени превращения в зависимости от температуры позволяет определить интервал температур, при которых процесс превращения протекает без твердения, с твердением и где получается неустойчивое, закаленное состояние пересыщенного твердого раствора.

4. Изучение микроструктуры показало, что процесс превращения протекает неоднородно, начинается во всех случаях с границ полиэдров и развивается внутрь зерна. Соответственно изменению микроструктуры происходит изменение твердости.

5. Эти данные подтверждают правильность теории твердения при старении, основанной на процессе мелкодисперсного выделения избыточной фазы.

6. Повышение твердости при изотермических превращениях в интервале температур обычного старения идет параллельно выделению избыточной фазы и является аналогичным изменению твердости при процессе старения.

7. Изотермическое выделение избыточной фазы пересыщенных твердых растворов, осуществляемое без предварительной закалки в воде, позволяет уменьшить число термических операций при старении и таким образом сократить время термической обработки. Это представляет практический интерес для термической обработки легких сплавов.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
19 IX 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. D. Merica, R. G. Waltenberg a. H. Scott, Sci. Papers of the Bureau of Standards, № 347, 271 (1919). ² W. L. Fink a. D. W. Smith, Trans. of Amer. Inst. Min. Metall. Eng., Inst. of Met. Division, 122, 284 (1935).
^{*} W. L. Fink a. D. W. Smith, ibid. 124, 162 (1937).