

Н. Н. СИРОТА

НЕКОТОРЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ КЛАССИФИКАЦИИ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПОЛИМОРФИЗМ ЖЕЛЕЗА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 12 XI 1946)

Осмондом (1), а затем Вефером (2) была произведена классификация влияния элементов на распространение областей α - и γ -фаз в бинарных системах в связи с положением легирующих элементов в таблице Менделеева. В основу этой классификации была взята величина радиуса атома присаживаемого элемента. При этом выяснилось, что влияние элементов на распространение γ -области в бинарных системах закономерным образом связано с положением их на диаграмме зависимости радиуса атома от порядкового номера элемента. Таким образом, в классификации Осмонда — Вефера подчеркивалась роль объемного фактора.

В настоящей статье мы хотим обратить внимание на существующую связь между химическими свойствами легирующего элемента, главным образом характером его взаимодействия с железом, и влиянием этого элемента на распространение области γ в бинарной системе его с железом. Из рассмотрения экспериментального материала можно прийти к следующим эмпирическим правилам.

1. Все элементы, которые образуют твердые растворы с железом с параметрами решетки, отклоняющимися от прямой Вегарда (3) в сторону сжатия, выклинивают область гранецетрированной γ -фазы. Все элементы, которые образуют твердые растворы с железом с параметрами решетки, отклоняющимися от прямой Вегарда в сторону расширения, расширяют область γ -фазы.

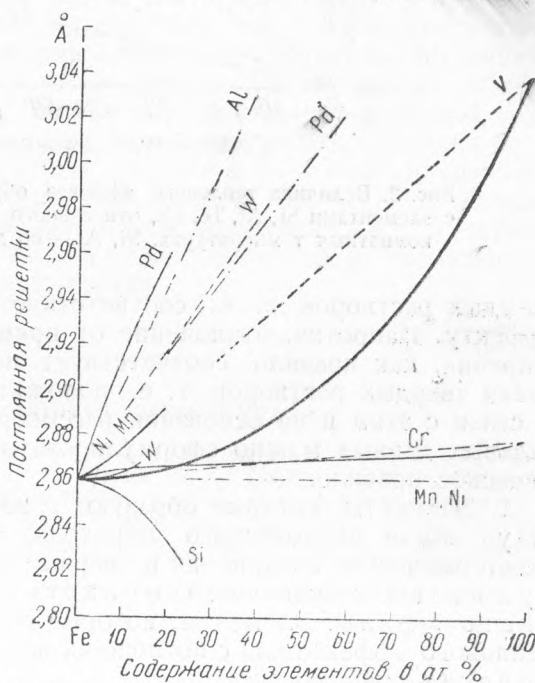


Рис. 1. Изменение параметров решетки a твердого раствора элементов в железе в зависимости от состава: Cr (по данным Престона), W (Престон), V (Вефер и Мюллер), Pd (Хильтгрэн и Цапфе), Ni (Джетте и Дуут), Al (Бредлей и Джей), Si (Джетте и Грейнет)

В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены кривые Вегарда и отклонения от них для важнейших легирующих элементов по данным различных авторов. Интересно, что степень отклонения кривой параметров решетки от прямой Вегарда в значительном ряде случаев характеризует силу влияния элемента на расширение или сжатие области γ в бинарной системе. Следует также отметить, что, например, хром сначала расширяет область γ -фазы, а затем замыкает ее, в полном соответствии с ходом кривой параметров решетки, согласно изложенному выше эмпирическому правилу.

Как показывают детальные расчеты и сопоставления экспериментальных данных (^{4,5}), между отклонением кривой параметров решетки от прямой Вегарда и величиной теплоты образования растворов имеет место глубокая связь. Отклонение от прямой Вегарда в сторону сжатия, как правило, соответствует выделению тепла при образовании

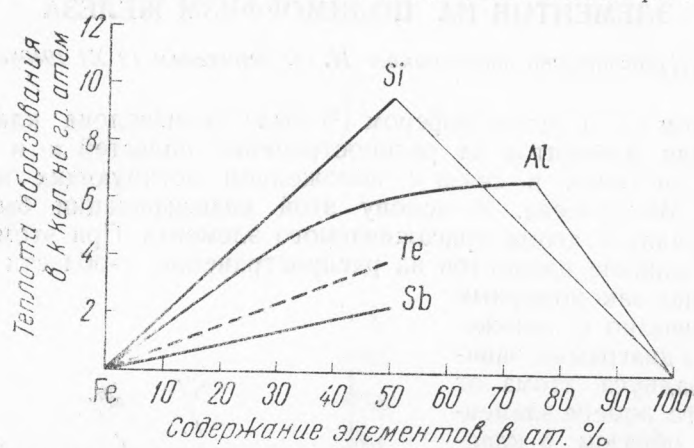


Рис. 2. Величина теплового эффекта образования сплавов железа с элементами Si, Al, Te, Sb, отнесенной к твердому состоянию при комнатных температурах. Si, Al — по данным Ольсена и Миддл

твердых растворов, т. е. соответствует отрицательному тепловому эффекту. Напротив, отклонение от прямой Вегарда в сторону расширения, как правило, соответствует поглощению тепла при образовании твердых растворов, т. е. положительному тепловому эффекту. В связи с этим и на основании рассмотрения имеющихся экспериментальных данных можно сформулировать второе приближенное эмпирическое правило.

2. Элементы, которые образуют с железом устойчивые до температур выше равновесного перехода $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ отчетливо выраженные экзотермические соединения и твердые растворы с выделением тепла, суживают (выклинивают) область γ -фазы и расширяют область α -фазы. Элементы, которые образуют твердые растворы без теплового эффекта или с поглощением тепла, напротив, расширяют область γ -фазы.

Экспериментальных данных по тепловым эффектам образования химических соединений и твердых растворов различных элементов с железом весьма мало. Некоторые из существующих данных тепловых эффектов образования твердых растворов и химических соединений, отнесенных к одному грамм-атому сплава из твердых элементов, приведены в качестве иллюстрации на рис. 2. Из приведенных данных следует, что элементы, образующие твердые растворы и соединения с большим отрицательным тепловым эффектом, наиболее сильно выклинивают область γ -фазы. К такого рода элементам, в первую очередь, относятся кремний, алюминий, титан, ванадий, ниобий и др.

На возможность существования связи между величиной сродства кремния и алюминия с железом и влиянием этих элементов на распространение области γ в соответствующих бинарных системах обратили внимание Ольсен и Миддл (6).

Из рассмотренных бинарных систем, критически систематизированных Хансеном (7), следует, что большинство элементов выклинивают или суживают область γ -фазы в бинарной системе в том случае, если они образуют с железом химические соединения, плавящиеся с максимумом на диаграмме плавкости или разлагающиеся по реакциям перитектического типа, но таким образом, что выше температуры плавления не имеет места равновесие между твердым раствором легирующего элемента в железе и железа в легирующем элементе. Напротив, расширяют область γ -фазы большинство элементов, не образующих химических соединений с железом, в бинарных системах которых имеется разрыв растворимости, или образующих неустойчивые химические соединения, которые разлагаются при сравнительно низких температурах, причем выше температур их перитектического разложения имеет место равновесие между твердым раствором легирующего элемента в железе и железа в легирующем элементе без каких-либо промежуточных фаз. В этом последнем случае, очевидно, превалирующее значение имеет объемный фактор при образовании твердого раствора. Наиболее отчетливо роль объемного фактора проявляется в сплавах железа с элементами, сильно отличающимися от него по атомным размерам (например, азот, углерод).

В рассмотренной связи следует отметить, что, по характеру химического взаимодействия с другими элементами, элементы, выклинивающие область γ , отличаются от элементов, расширяющих область γ -фазы в бинарных системах. Элементы, относящиеся к первой группе, характеризуются большим сродством к кислороду, образуют более устойчивые окислы. В большинстве случаев они в ряде напряжения оказываются менее благородными, чем железо. Однако эти вопросы (сродство к кислороду, положение в ряде напряжения и т. п.) в связи с влиянием на полиморфизм железа не укладываются в столь простую схему и требуют особого рассмотрения.

Поступило
12 XI 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Osmond, C. R., 110, 346 (1890). ² F. Wever, Archiv. f. d. Eisenhüttenwesen, 2, 739 (1928—29). ³ L. Vegard, Z. Physik, 5, 17 (1921). ⁴ Н. Н. Сирота, Рефераты работ хим. отд. АН СССР за 1944 г., стр. 18. ⁵ O. Kubashevski, Z. Elektrochem. u. Angew. Chem., 48, No. 10, 570 (1942); No. 11, 646 (1942). ⁶ W. Oelsen u. W. Middl, Mitt. K. W. Inst. Eisenforschung, 19, 1 (1937). ⁷ М. Ганзен, Структура бинарных сплавов.