

И. И. КОРНИЛОВ и В. С. МИХЕЕВ

ИЗУЧЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  $\alpha$ -ТВЕРДОГО РАСТВОРА  
СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО — ХРОМ МЕТОДОМ СКОРОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 19 VII 1949)

Вопросом превращения  $\alpha$ -твердого раствора системы железо — хром в течение последних 20 лет занимается ряд исследователей. Одни<sup>(1-4)</sup> утверждали, что в области сплавов с 50% хрома имеет место образование из твердого раствора соединения FeCr, или так называемой  $\sigma$ -фазы. Другие<sup>(5, 6)</sup>, наоборот, пришли к отрицанию превращения  $\alpha$ -твердого раствора. Однако последующими работами<sup>(7-11)</sup> было неоднократно подтверждено образование в системе железо — хром  $\sigma$ -фазы.

В процессе дальнейшего изучения этого вопроса вскрылись другие противоречия, а именно: при каком содержании хрома в сплавах образуется  $\sigma$ -фаза? Одни авторы<sup>(1, 3, 4, 7-10)</sup> считали, что  $\sigma$ -фаза образуется при 50—51% хрома, другие<sup>(11)</sup> установили, что это превращение сдвигается в сторону сплавов с меньшим содержанием хрома и происходит оно при 46,8% хрома, а по некоторым данным<sup>(2)</sup> превращение имеет место в области 42% хрома.

Действительно, как показали предварительные исследования, проведенные авторами настоящей статьи в 1940—1941 гг., превращение  $\alpha$  твердого раствора системы железо — хром с образованием хрупкой фазы имеет место при различных содержаниях хрома. Так, сплавы с 42 и 50%\* хрома после превращения были одинаково хрупкими и немагнитными, хотя по существующей фазовой диаграмме сплав с 42% хрома должен быть двухфазным и магнитным. Кроме того, оба эти состава сплавов обнаружили различие в скоростях превращения: так, сплав с 42% хрома, по нашим данным, претерпевал превращение с большей скоростью, чем сплав с 50% хрома. Это обратило наше внимание на дальнейшее изучение превращения  $\alpha$ -твердого раствора в системе железо — хром.

Для большинства предшествующих работ характерно изучение превращения фаз в системе железо — хром путем измерения свойств сплавов для некоторого определенного состояния системы. В отличие от условий работы прежних авторов, в данной работе изучение превращения сплавов проводилось в процессе исчезновения  $\alpha$ -твердого раствора и образования других фаз, т. е. не в статическом их состоянии, а в динамике, в процессе достижения равновесия. Для познания превращения фаз в данной системе был привлечен один из новых методов физико-химического анализа, впервые (в 1934—1935 гг.) разработанный Н. И. Степановым, С. А. Булахом и И. И. Корниловым<sup>(12, 14)</sup>. Это — метод, основанный на определении времени (скорости) превра-

\* Здесь и ниже содержание хрома дается в атомных процентах.

щения в зависимости от состава системы и получивший впоследствии значительное развитие при исследовании превращений в химических системах.

В отличие от прежних работ авторов кинетического метода физико-химического анализа, в данной работе была поставлена задача — изучением времени превращения твердых растворов диаграммы „состав — (время) — скорость превращения“ по сингулярным точкам устанавливать возможное образование новых фаз в системе.

В изучении скорости превращения мы исходили из особенностей характера превращения  $\alpha$ -твердого раствора. Его превращение протекает медленно, и при этом образуются новые немагнитные фазы. Это превращение сопровождается изменением физических свойств и в том числе потерей ферромагнитных свойств. По изменению магнитного насыщения в зависимости от времени превращения  $\alpha$ -фазы и от состава сплавов можно было строить диаграмму скорости (времени) превращения и по ее характеру познать состояние системы. Магнитное насыщение сплавов измеряли на магнитометре системы Штейнберга — Зюзина (15). Степень магнитного насыщения определяли по отклонению стрелки зеркального гальванометра. Полученные величины пересчитывались по отношению к исходному магнитному насыщению закаленных сплавов, принятому за 100%. Скорость превращения сплавов магнитным методом изучалась в течение 1925 час. отжига образцов при температуре 650°.

Для характеристики скорости превращения, по аналогии с предыдущими работами (12, 13), было взято время, в течение которого сплавы превращаются на 50%. Величины, обратные времени превращения, составили скорость половинного превращения. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Ат. % хрома	Время половинного превращения $\theta$ в час.	Скорость половинного превращения $v + 1/\theta \cdot 10^{-4}$	Ат. % хрома	Время половинного превращения $\theta$ в час.	Скорость половинного превращения $v + 1/\theta \cdot 10^{-4}$
40,58*	1550	6,45	47,23	520	19,20
41,54*	512	19,53	47,90	1020	9,80
42,25	60	167,00	48,10	1160	8,62
42,44	21	480,00	48,76	1420	7,04
44,22	645	15,50	49,57	62	167,00
45,36	2700**	3,67	50,60	1650	6,01
46,44	33	300,00	54,50*	1850	5,41

\* Полученное время превращения в этих сплавах, относящихся к двухфазным областям, где сохраняется стабильной  $\alpha$ -фаза, принимается условно.

\*\* Значение времени превращения получено методом экстраполяции.

На основании этих данных построена диаграмма „состав — скорость половинного превращения“ (рис. 1). Кривая скорости половинного превращения в интервале концентраций хрома 40,5—51,5% показывает три резко выраженные точки максимумов скоростей превращения. Им соответствуют составы сплавов с отношением атомов Fe : Cr как 4 : 3, 7 : 6 и 1 : 1. По этим сингулярным точкам максимумов скорости превращения можно предполагать, что они отвечают составам двух новых фаз, обнаруживаемых методом изучения времени превращения и известной в металлографии железо-хромовых сплавов  $\sigma$ -фазы. Новые фазы нами обозначены  $\beta$ - и  $\theta$ -фазами.

Таким образом, метод изучения скорости превращения позволил впервые обнаружить сложные превращения в твердых растворах системы железо — хром.

В диаграмме «состав — скорость половинного превращения» скорость превращения выступает как свойство, отображающее индивидуальный характер процесса образования новых фаз. Этим фазам отвечает максимальная скорость их образования. Избыток компонентов в этих фазах резко уменьшает скорость превращения. Наименьшую скорость превращения имеют сплавы, составы которых отвечают области образования смесей двух фаз или эвтектоидным составам. Последний вывод согласуется с данными по превращению аустенита в системе железо — углерод (16).

Определением точек Кюри и построением диаграммы «состав — температура магнитного превращения» (рис. 2) подтверждено существование этих фаз. Кривая магнитного превращения (точек Кюри) в своем изменении по составу обнаруживает разрыв сплошности

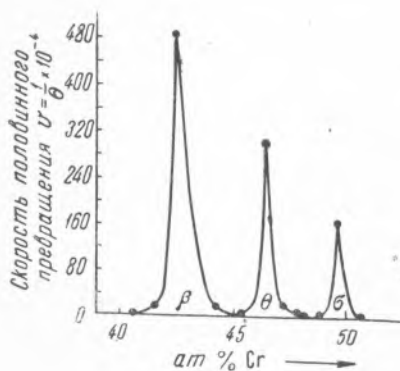


Рис. 1. Диаграмма «состав — скорость половинного превращения»

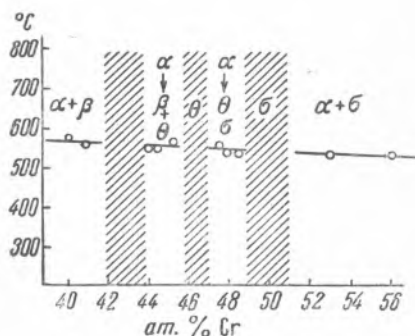


Рис. 2. Диаграмма «состав — точки Кюри»

в областях образования  $\beta$ -,  $\theta$ - и  $\sigma$ -фаз: сплавы этих областей не имеют точек Кюри — они немагнитны. В каждой из магнитных областей отрезок кривой магнитного превращения является продолжением отрезка этой кривой. С увеличением содержания хрома в сплавах кривая магнитного превращения (точек Кюри) снижается к оси состава.

Из диаграммы «состав — точки Кюри» следует, что присутствие в сплавах двухфазных областей в различных количествах  $\beta$ -,  $\theta$ - или  $\sigma$ -фаз не оказывает влияния на изменение температур магнитного превращения. Эти данные дают основание для заключения, что сплавы из областей образования эвтектоидов  $\beta + \theta$ - и  $\theta + \sigma$ -фаз являются магнитными только потому, что неполностью прошел процесс превращения  $\alpha$ -твердого раствора. С этой точки зрения фазы области эвтектоидов не следует считать в равновесном состоянии даже за время превращения в течение 1925 час.

Диаграмма «состав — точки Кюри» убедительно подтверждает результаты исследования скоростей превращения. Данные по новой фазовой диаграмме системы железо — хром, полученные на основе метода изучения скорости превращения и определения точек Кюри, нашли подтверждение в последующих исследованиях сплавов этой системы методами термического анализа, микроструктуры и других методов.

## Выводы

1. Новым методом физико-химического анализа — изучением скорости превращения — впервые установлен сложный характер превращения твердых растворов системы железо — хром.

2. Превращение  $\alpha$ -твердого раствора системы железо — хром протекает не с одинаковой скоростью. Максимальную скорость превращения имеют сплавы с 42,44, 46,44 и 49,50% хрома. Они отвечают образованию в системе двух новых фаз  $\beta$ -,  $\theta$ - и известной в литературе  $\sigma$ -фазы. Наименьшую скорость превращения имеют сплавы с 45 и 48% хрома (т. е. области образования эвтектоидов).

3. Сплавы, превращающиеся с большой скоростью, обнаруживают разрыв сплошности из кривой магнитного превращения (точек Кюри);  $\beta$ -,  $\theta$ - и  $\sigma$ -фазы немагнитны. Диаграмма „состав — точки Кюри“ определяет образование  $\beta$ -,  $\theta$ - и  $\sigma$ -фаз и области их распространения в системе железо — хром.

4. Изученная область системы железо — хром состоит из 7 областей (рис. 2): 1) магнитной двухфазной  $\alpha_{Fe} + \beta$ ; 2) немагнитной области  $\beta$ ; 3) промежуточной эвтектоидной области  $\beta + \theta$ ; 4) немагнитной  $\theta$ -области; 5) второй промежуточной эвтектоидной области  $\theta + \sigma$ -фаз; 6) немагнитной области  $\sigma$ ; 7) двухфазной магнитной области, состоящей из  $\sigma + \alpha_{Cr}$ -фаз.

Таким образом, на этом примере исследования метод изучения скоростей превращения получил серьезную проверку, оправдал себя как новый метод физико-химического анализа для познания сложных превращений металлических систем и позволил обнаружить две новые фазы в системе железо — хром.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
12 VII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Bain and W. Griffiths, *Am. Inst. Min. Met. Eng.*, 75, 156 (1927).  
<sup>2</sup> P. Chevenard, *Travaux et Mém. du Bur. internat. de poids et mesure*, 17, 90 (1927).  
<sup>3</sup> F. Wever u. Jellinghaus, *Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. f. Eisenforsch.*, 13, 93 (1931). <sup>4</sup> S. Eriksson, *Jernkont. Ann.*, 118, 530 (1934). <sup>5</sup> A. Westgren, *Sc. Phragmen and T. Negresko*, *Iron and Steel Inst.*, 117 (1928). <sup>6</sup> F. Adcock, *ibid.*, 124, 99 (1931). <sup>7</sup> Н. Курнаков и Н. И. Корнев, *Изв. СФХА*, 9 (1936).  
<sup>8</sup> Цит. по А. В. Kinzel and R. Franks, *The Alloys of Iron and Chromium*, 1, 1940.  
<sup>9</sup> E. Jette and Er. Foot, *Metals and Alloys*, No. 8 (1936). <sup>10</sup> F. M. Becket, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.*, 131 (1938). <sup>11</sup> F. W. Jones and A. J. Cook, *Iron and Steel Inst.*, No. 11 (1945). <sup>12</sup> Н. И. Степанов и С. А. Булах, *ДАН*, 4, 193 (1935). <sup>13</sup> И. И. Корнилов, *Скорость превращения в твердых растворах сплавов магний — кадмий*, Диссертация, 1935. <sup>14</sup> Н. И. Степанов и И. И. Корнилов, *Изв. СФХА*, 10, стр. 67, 79, 97 (1938). <sup>15</sup> С. С. Штейнберг и В. И. Зюзин, *ЖТФ*, 35, 2 (1932). <sup>16</sup> И. И. Корнилов и А. А. Азовская, *Изв. сектора ФХА*, 16, в. 4, 85 (1948).