

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. А. ОСИПОВ и С. Г. ФЕДОТОВ

**О РАЗУПРОЧНЯЕМОСТИ ОГРАНИЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 27 V 1952)

В ряде работ ((¹⁻⁶) и др.) уже рассматривался вопрос о возможности оценить механические свойства различных сплавов по размерам и особенностям строения фазовой области ограниченного твердого раствора на диаграмме состояния. А. А. Бочвар (³) заключил, что резкая изменчивость взаимной растворимости компонентов сплава с изменением температуры способствует перемещению вещества на границах раздела фаз гетерогенной смеси при ее деформировании в условиях существенного развития диффузии и повышает тем самым ее пластичность. Применительно к однофазным сплавам из области ограниченного твердого раствора В. П. Шишочкин с сотр. указывал, что температурный коэффициент твердости таких сплавов будет тем больше, сравнительно с температурным коэффициентом твердости растворителя, чем более ограниченной является твердый раствор (¹) и чем более изменяется взаимная растворимость компонентов с ростом температуры (²); в соответствии с этим он объяснял и повышенную разупрочняемость многофазной смеси при нагревании (²). К сожалению, идеи В. П. Шишочкина не получили дальнейшего развития и широкой известности, однако важность их едва ли может вызывать сомнение. Действительно, хорошо известно (⁷⁻⁹), что при всех температурах растворимость металлов в твердом состоянии существенно зависит от напряжений в кристаллической решетке и будет тем меньше, чем больше эти напряжения. Известно также, что энергия, возникающая в результате искажения решетки при вхождении в нее постороннего атома, является составной частью энергии связи твердого раствора (¹⁰) и с изменением энергии искажений существенно изменяются механические свойства раствора, о чем можно судить, например, на основании кратковременных испытаний (¹¹).

Ниже анализируются наши экспериментальные данные, имеющие отношение к вопросу о разупрочняемости ограниченного твердого раствора и к высказанным предположениям.

На рис. 1 показаны области α -твердых растворов, соответствующие диаграммам состояния систем Cu — Al, Cu — Zn и Cu — Sn. Они ограничены осями температур и электронной концентрации, границами предельной растворимости и кривыми солидуса.

Для гранцентрированной кубической решетки, которую имеют эти растворы, критическая электронная концентрация соответствует 1,35—1,40 эл/атом (¹²). Если в действительности критическое значение не достигается, то главнейшей причиной этого являются напряжения в кристаллической решетке раствора. Из рис. 1 видно, что в системе Cu — Sn, в отличие от других систем, электронная концентрация в α -твердом растворе при всех температурах далеко не достигает критического значе-

ния. Это указывает на большие напряжения в решетке раствора системы Cu — Sn и сравнительно малые в других системах. Правильность этого заключения подтверждается также непосредственными измерениями параметров решеток в α -растворах этих трех систем при температуре 672° (9). Особенностью системы Cu — Sn является также и то, что в интервале температур 200—575° кривая предельной растворимости в ней резко изменяет свой ход с изменением температуры, а кривая солидуса быстро

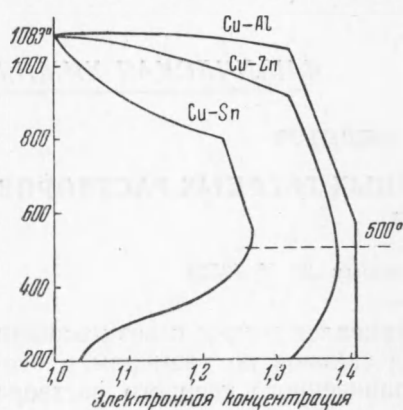


Рис. 1. Области α -твердых растворов в системах Cu — Sn, Cu — Zn и Cu — Al

приближается к оси «электронная концентрация». В результате область α -твердого раствора в этой системе сильно сжата по оси температур и концентраций и развита менее, чем в других системах. Сплавы из указанных областей α -твердых растворов исследовались на статическую твердость при температурах 20 и 500°. Химический состав исследованных сплавов в различных системах соответствовал следующим электронным концентрациям (в эл/атом): Cu — Al 1,35, Cu — Zn 1,34 и Cu — Sn 1,22. Из рис. 1 видно, что по составу эти сплавы подходят близко к границам предельной растворимости в соответствующей системе при 500°. До испытания на твердость образцы сплавов были

отожжены в течение 360 час. при температурах 650—750° и с этих температур охлаждены в воде. После такой обработки сплавы были однофазные. При 20° продолжительность испытания на твердость была 30 сек., а при 500° — 30 сек. и 60 мин. Нагрев образцов при испытании производился в соляной ванне. Диаметр шарика индентора был 10 мм. Применялась нагрузка 250 кг. В табл. 1 приведены полученные значения твердости.

Из табл. 1 видно, что при температуре 20° твердость твердого раствора системы Cu — Sn в 1,5—2 раза превосходит твердость растворов других двух систем, у которых значения твердости близки между собой. В случае кратковременного испытания при температуре 500° α -раствор системы Cu — Sn также имеет наиболее высокую твердость. Но характерно, что именно в этой системе обнаруживается наибольшее разупрочнение α -раствора с ростом температуры.

Наибольшая разупрочняемость α -раствора в системе Cu — Sn наблюдается также и при увеличении времени испытания до 60 мин. при температуре 500°. В этом случае падение твердости раствора в системе Cu — Sn почти в 2 раза превосходит падение твердости в других двух системах, и по абсолютной величине она имеет меньшее значение, чем в системе Cu — Al, и близка к значению твердости в системе Cu — Zn.

Быстрая разупрочняемость α -твердого раствора системы Cu — Sn как с ростом температуры, так и с увеличением продолжительности испытания

Таблица 1

Система	Твердость в кг/мм ²			
	$H_{В 30 сек.}^{20^\circ}$ — $H_{В 30 сек.}^{500^\circ}$	$\Delta H_{В}$	$H_{В 30 сек.}^{500^\circ}$ — $H_{В 60 мин.}^{500^\circ}$	$\Delta H_{В}$
Cu—Al	52—32	20	32—17	15
Cu—Zn	44—26	18	26—10	16
Cu—Sn	80—41	39	41—12	29

ния при высокой температуре может быть объяснена действием двух наиболее существенных факторов: резким спадом напряжений в решетке раствора с ростом температуры и сравнительно большой скоростью перемещения атомов компонентов в этой системе в напряженном состоянии при высоких температурах. О спаде напряжений можно судить по ходу кривой растворимости компонентов в твердом состоянии на рис. 1, о скорости перемещения атомов — по коэффициентам диффузии. На рис. 2 приведены коэффициенты диффузии в изучаемых твердых растворах, отнесенные к температуре 800° (¹²) и определенные для ненапряженного состояния сплавов. Можно думать, что и при температуре 500° сохраняется качественно такое же соотношение между этими коэффициентами для различных систем. О важной роли напряжений в определении механических свойств твердых растворов уже говорилось выше. Роль диффузии, как важнейшего фактора пластичности при высоких температурах, отмечалась ранее (¹³⁻¹⁵, ⁶). Здесь, однако, следует отметить, что было бы наиболее правильным рассматривать коэффициенты диффузии, определенные для напряженного состояния сплавов, когда может иметь место восходящая диффузия по С. Т. Конобеевскому (¹⁶). К сожалению, мы не располагаем такими данными.

Нагрев до температуры 500° снимает значительную часть напряжений в α -твердом растворе Cu — Sn и в то же время обеспечивает существенное протекание диффузии в нем в процессе пластического деформирования. Действие обоих этих факторов в этой системе должно быть выражено более резко, чем в других двух системах. В результате α -раствор системы Cu — Sn должен приобрести повышенную пластичность. При увеличении длительности испытания в условиях постоянной и сравнительно высокой температуры спад напряжений, о котором можно было судить по ходу границы предельной растворимости с ростом температуры, уже не имеет места, и, следовательно, этот фактор не может играть существенной роли в разупрочнении α -твердого раствора. Решающим фактором в этих условиях может быть скорость диффузионных процессов. Как уже отмечалось выше, наибольшее значение коэффициент диффузии имеет в системе Cu — Sn. Его высокое значение здесь обусловлено, вероятно, большими напряжениями, остающимися в α -растворе при высоких температурах, несмотря на значительный спад их с увеличением растворимости компонентов при нагреве, и невысокой, сравнительно с другими системами, температурой солидуса.

Особое внимание следует обратить на тот факт, что в системе Cu — Sn коэффициент диффузии имеет не только большое абсолютное значение, но и очень чувствителен к изменению концентрации твердого раствора, т. е. в этой системе производная коэффициента диффузии по концентрации имеет наибольшее значение. Если таким же свойством обладает и коэффициент восходящей диффузии, то можно ожидать, что в процессе пластического деформирования будет происходить автокаталитическое ускорение подвижности атомов компонентов и, следовательно, ускорение разупрочняемости α -твердого раствора в системе Cu — Sn.

Обсужденные экспериментальные данные позволяют сделать следующее обобщение: как с ростом температуры, так и с увеличением длительности пластического деформирования при высоких температурах ограниченные твердые растворы быстрее разупрочняются в тех металлических системах с общим растворителем, у которых фазовая область раствора

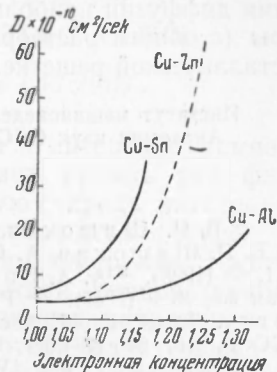


Рис. 2. Коэффициенты диффузии, интерполированные до 800° , для систем Cu — Sn, Cu — Zn и Cu — Al (⁶) в функции электронной концентрации

на диаграмме состояния имеет меньшую протяженность по осям температур и концентраций (эл/атом) и граница предельной растворимости компонентов резко изменяет свой ход с изменениями температуры.

Не исключено, что некоторые отступления от этого правила, особенно при деформировании предельно насыщенных твердых растворов, будут наблюдаться в случаях, когда вторые фазы, могущие сосуществовать с твердыми растворами по диаграммам состояния, в различных металлургических системах сильно отличаются друг от друга по своему строению и свойствам. В этих случаях особенности второй фазы могут существенно сказаться на сопротивляемости ограниченных твердых растворов пластическому деформированию (17).

Изложенному обобщению соответствует следующая идея: при длительном пластическом деформировании в условиях существенного развития диффузии наибольшей разупрочняемостью обладают твердые растворы (с общим растворителем), имеющие наибольшие искажения в кристаллической решетке.

Институт машиноведения
Академии наук СССР

Поступило
10 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Шишкин, И. Р. Коган, Н. А. Вихорева, ЖТФ, 7, в. 5 (1937).
² В. П. Шишкин, А. С. Андреев, Ф. Ф. Букин, Изв. сектора ФХА АН СССР, 11, 65 (1938). ³ А. А. Бочвар, Изв. АН СССР, ОТН, № 5 (1948). ⁴ К. А. Осипов, там же, № 9 (1949). ⁵ P. Ludwik, Zs. anorg. Chem., 94, 161 (1917). ⁶ A. L. Norgby, Trans. Farad. Soc., 19, 586 (1924). ⁷ Б. Я. Пинес, Изв. сектора ФХА АН СССР, 16, 68 (1943). ⁸ Н. В. Агеев, Химия металлических сплавов, 1941.
⁹ K. W. Andrews, W. Hume-Rothery, Proc. Roy. Soc., 178, 464 (1941).
¹⁰ M. A. Jaswon, W. G. Henry, G. V. Raynor, Proc. Phys. Soc., B, 64, part 3, № 375 B (1951). ¹¹ R. M. Brick, D. L. Martin, R. P. Angier, Trans. ASM, 31, 675 (1943). ¹² С. Т. Конобеевский, Изв. сектора ФХА АН СССР, 16, в. 4 (1948).
¹³ Ting Sui-Kê, Phys. Rev., 73, № 3 (1948). ¹⁴ И. Я. Дехтяр, Сборн. научн. работ лаборатории металлофизики АН УССР, № 2 (1950). ¹⁵ И. А. Одинг, Изв. АН СССР, ОТН, № 10 (1948). ¹⁶ С. Т. Конобеевский, ЖЭТФ, 13, в. 6 (1943).
¹⁷ К. А. Осипов, Б. П. Стоухин, ДАН, 80, № 4 (1951).