

И. И. КОРНИЛОВ и Н. М. МАТВЕЕВА

НЕПРЕРЫВНЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ FeCr и FeV

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 22 V 1954)

Общее рассмотрение вопросов образования твердых растворов в системах, образованных металлическими соединениями, предполагало возможность образования непрерывных твердых растворов между соединениями FeCr и FeV (^{1, 2}). Как известно, указанные соединения образуются в результате превращения ферритовых твердых растворов α соответствующих систем Fe—Cr и Fe—V (³⁻⁵). Температура образования соединения FeCr равна 950° (⁵), а соединения FeV 1235° (³). В работе по изучению тройной системы Fe—Cr—V (⁶) было подтверждено наличие твердых растворов между этими фазами. Согласно принятым в литературе обозначениям, фазу на основе изоморфных соединений FeCr, FeV мы называем σ фазой. В настоящей работе авторами экспериментально изучено образование непрерывных твердых растворов между этими соединениями и некоторые их свойства.

Для изучения образования твердых растворов соединений FeCr и FeV был выбран разрез тройной системы Fe—Cr—V; проходящий через составы указанных соединений, т. е. разрез с постоянным содержанием 50 ат. % Fe. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: железо армко с 0,025 % C, 0,05 % Si; хром электролитический и ванадий алюминотермический с 97,7 % V, 0,6 % Si, 1,1 % Al. Плавки сплавов проводились в атмосфере чистого аргона, очищенного предварительно от кислорода и углекислого газа. Химический анализ отдельных сплавов показал, что при таких условиях приготовления сплавов удается избежать значительного угара сплавов (разница в процентном содержании Cr и V по синтезу и анализу колебалась в пределах 0,5—2 %: при обычных условиях плавки без аргона угар ванадия доходит до 15 %).

Тройные сплавы выбранного разреза подвергались термическому анализу с целью определения температур начала кристаллизации и превращения в твердом состоянии. На рис. 1 представлены результаты термического анализа. По кривым начала кристаллизации изученных сплавов можно судить о том, что сплавы кристаллизуются по типу непрерывных тройных твердых растворов. Сплавы, богатые соединением FeV, показали

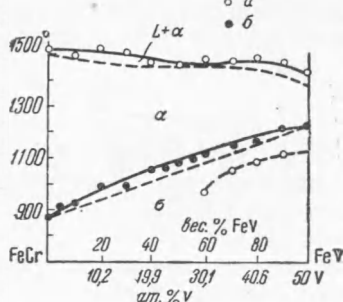


Рис. 1. Диаграмма плавкости и $\sigma \rightarrow \alpha$ превращения системы Fe—Cr—V. Разрез с постоянным содержанием 50 ат. % Fe. *a* — остановки по кривым охлаждения; *б* — остановки по кривым нагревания

на кривых охлаждения превращение в твердом состоянии, а сплавы в области образования соединения FeCr не выявили на кривых охлаждения каких-либо термических остановок. Это свидетельствовало о том, что сплавы, богатые FeV, превращаются с большей скоростью, нежели сплавы в области соединения FeCr. Это нашло подтверждение при последующем изучении процессов превращения сплавов и дифференциальных кривых нагревания термически обработанных сплавов.

Принятые режимы термической обработки сплавов были следующие: 1) закалка с 1350° в ледяной воде после гомогенизационного отжига в течение 5 час.; 2) отжиг при 1200° 48 час. и медленное охлаждение с печью с дополнительным изотермическим отжигом при 700° в течение 50; 150 и 500 час. Первый режим термической обработки дал возможность закалкой фиксировать сплавы в состоянии твердых растворов, а второй обеспечил их превращение из α -твердого раствора в твердые растворы соединений FeCr и FeV.

В качестве одного из методов изучения был выбран магнитный метод, так как α -твердый раствор всех изученных составов был ферромагнитным, а твердые растворы соединений FeCr и FeV немагнитны.

Отжиг сплавов при 1200° в течение 48 час. с последующим медленным охлаждением показал, что сплавы, содержащие больше 50 вес.% FeV, претерпевают полное превращение и становятся неферромагнитными.

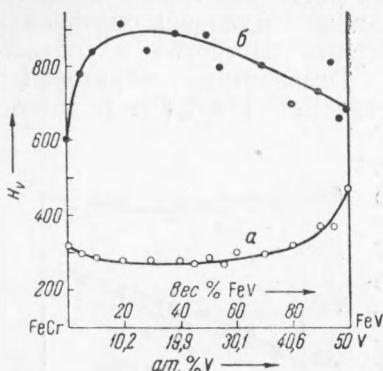


Рис. 2. Диаграмма состав — твердость системы Fe—Cr—V. Разрез с постоянным содержанием 50 ат. % Fe. а — закаленные сплавы; б — отожженные сплавы

Остальные сплавы, богатые соединением FeCr, только по мере дальнейшего изометрического отжига при 700° в течение 50; 150; 500 час. становятся постепенно неферромагнитными. Это свидетельствует о низкой скорости превращения этих сплавов по сравнению со сплавами, богатыми соединением FeV. Эти же данные показывают, что между двумя соединениями FeCr и FeV имеет место переход через непрерывный ряд их твердых растворов.

Температуры перехода твердых растворов соединений σ в твердые растворы α составляющих тройную систему металлов были определены методом дифференциальной записи кривых нагревания сплавов после их полного превращения в твердые растворы соединений. Дифференциальные кривые нагревания сплавов, записанные на пирометре Н. С. Курнакова

от комнатной температуры до 1250°, весьма четко выявили тепловые эффекты, отвечающие превращениям твердых растворов $\sigma \rightarrow \alpha$. Результаты для всех сплавов получились воспроизводимыми с точностью до $\pm 5-10^\circ$.

Полученные данные по тепловым эффектам на кривых нагревания сведены в диаграмму состав — температура превращения, представленную в нижней части рис. 1. Плавное повышение кривой температур превращения от соединения FeCr до соединения FeV с очевидностью говорит о существовании непрерывного ряда твердых растворов σ между этими двумя изоморфными соединениями. Температуры превращения, полученные на основе записей кривых нагревания, лежат несколько выше температур, полученных по данным кривых охлаждения (см. рис. 1). Это можно объяснить тепловым гистерезисом при фиксировании превращения в процессах охлаждения и нагревания сплавов.

На сплавах выбранного разреза изучалась также твердость сплавов в закаленном состоянии и после их полного превращения в σ -фазу. Твердость определялась на приборе Виккерса алмазной пирамидкой при

нагрузке в 30 кг. Установлено, что твердость сплавов в закаленном состоянии изменяется по плавной кривой (см. рис. 2), что характерно для образования твердых растворов. Здесь мы имеем случай образования тройных твердых растворов α . Обращает внимание то обстоятельство, что характер кривой твердости для тройных твердых растворов выбранного разреза несколько иной, чем обычно. Кривая твердости обращена выпуклостью к оси состава, тогда как для двойных твердых растворов эта выпуклость обращена вверх. Такую закономерность наблюдал В. А. Немилов на сплавах тройной системы Fe — Pt — Cu ⁽⁷⁾, сделавший вывод, что кривая твердости для непрерывного ряда твердых растворов в тройных системах может иметь иной характер, чем в двойных системах.

Твердость сплавов после полного превращения в σ -фазу также изменяется по плавной кривой (см. рис. 2). Величина твердости сплавов в отожженном состоянии σ -фазы значительно выше, чем сплавов в закаленном состоянии, отвечающих твердым растворам α . Ход кривой зависимости твердости отожженных сплавов от состава характерен для непрерывного ряда твердых растворов в двойных системах, т. е. выпуклость кривой обращена вверх от оси состава. Это является косвенным подтверждением того, что сплавы после их полного превращения отвечают непрерывным твердым растворам двойной системы, состоящей из соединений FeCr и FeV.

Исследование микроструктуры сплавов в закаленном и отожженном состояниях показало справедливость сделанных выше выводов о превращении α -твердых растворов в твердые растворы σ . Сплавы в закаленном состоянии имеют однофазную структуру α -твердого раствора. Изотермический отжиг изменяет структуру закаленных сплавов. Структура, оставаясь однофазной, имеет явные признаки превращения в твердое состояние, выражающиеся в появлении на шлифах плоскостей скольжения и трещин.

Выводы. 1. Методами термического анализа, твердости и микроструктуры подтверждено ранее высказанное предположение ^(1, 2) о существовании непрерывного ряда твердых растворов α в тройной системе Fe — Cr — V при высоких температурах и об образовании непрерывного ряда твердых растворов σ между соединениями FeCr и FeV.

2. Процесс образования непрерывных твердых растворов σ соединений FeCr и FeV из твердых растворов α протекает с различной скоростью; наибольшую скорость имеют сплавы, богатые соединением FeV, и наименьшую — сплавы, богатые FeCr. Этот вывод согласуется с работой В. С. Михеева ⁽⁵⁾ по изучению скорости образования соединения FeCr.

3. Температуры перехода твердых растворов σ соединений FeCr и FeV в тройные твердые растворы α составляющих тройную систему металлов, по данным дифференциальных кривых нагревания, имеют непрерывный характер и отвечают превращениям твердых растворов σ соединений в твердые растворы металлов α .

4. Кривая зависимости твердости от состава для закаленных тройных твердых растворов обращена выпуклостью к оси состава. Это находится в соответствии с выводами В. А. Немилова ⁽⁷⁾ о закономерностях изменения твердости для непрерывных тройных твердых растворов.

5. Твердость сплава после полного превращения в σ -фазу изменяется в зависимости от состава по обычной кривой, характерной для непрерывного ряда двойных твердых растворов. Это является одним из доказательств образования непрерывного твердого раствора в двойной системе, состоящей из соединений FeCr и FeV.

6. Таким образом, в дополнение к имеющимся в литературе данным ^(8, 9) настоящее исследование дает еще один пример образования непрерывных твердых растворов между металлическими соединениями FeCr

и FeV в результате превращения твердых растворов тройной системы Fe — Cr — V.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
13 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Корнилов, Железные сплавы, **2**, 1951. ² И. И. Корнилов, ДАН, **81**, № 4 (1951). ³ М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, **2**, 1941. ⁴ Н. Н. Курнаков, Н. И. Коренев, Изв. СФХА, **9**, 85 (1936). ⁵ В. С. Михеев, Изв. СФХА, **19** (1949). ⁶ G. Martens, P. Duwes, Trans. ASM, **44** (1952). ⁷ В. А. Немилов, Изв. СФХА, **161**, 1 (1943). ⁸ Е. И. Гладышевский, Автореферат кандид. диссерт. Львовск. гос. унив., 1953. ⁹ И. И. Корнилов, Е. Н. Пылаева, ДАН, **97**, № 3 (1954).