

Н. Н. СЕРЕБРЕННИКОВ и П. В. ГЕЛЬД

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ζ - ФАЗЫ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО — КРЕМНИЙ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 22 III 1954)

ζ -Фаза системы железо — кремний является одной из важнейших составных частей 45 и 75% ферросилиция. Кроме того, как это показали Н. С. Курнаков и Г. Г. Уразов (¹), склонность богатых кремнием сплавов к рассыпанию непосредственно связана с превращениями, происходящими в твердых растворах алюминия и фосфора в этой фазе. В связи с этим дальнейшее исследование свойств ζ -фазы представляет определенный интерес.

В настоящем сообщении приводятся данные о температурной зависимости средней теплоемкости сплава, содержащего около 53,4% кремния, найденные в результате измерений, выполненных в адиабатическом калориметре, устройство и порядок работы с которым были описаны в предыдущем сообщении (²).

Исследованный сплав готовился из армко-железа и кристаллического кремния, содержащего около 99,2% Si. Шихтовые материалы загружались в тигель индукционной печи и в нем расплавлялись. Для предупреждения ликвации тщательно перемешанный расплав быстро охлаждался и полученный слиточек отжигался при 700° в течение 3 час.; после этого из него вытачивался конический образец для исследования.

Результаты измерений теплосодержания и средней теплоемкости сплава в интервале 0—1200° приведены в табл. 1 и на рис. 1.

При рассмотрении полученных данных обращают на себя внимание два обстоятельства: скачок теплосодержания ζ -фазы около 908°, а также весьма значительный разброс экспериментальных точек в области низких температур (20—100°), во много раз превышающий возможные ошибки эксперимента. Следует отметить, что повторные калибровки установки по корунду и серноокислому калию подтвердили ее надежность и верность иодного числа, определенного электрическим методом.

В связи с этим особенностями полученных результатов следовало сопоставить с возможными превращениями в изученном сплаве. Значительный скачок теплосодержания при 908° делал весьма вероятным предположение о полиморфизме ζ -фазы. Действительно, последним представляется возможным объяснить не только особенности температурной зависимости средней теплоемкости вблизи 908°, но и значительный разброс результатов низкотемпературных измерений. В самом деле, как видно из рис. 1, завышенные результаты низкотемпературных измерений имели место всегда после высокотемпературных измерений. Так обстояло дело,

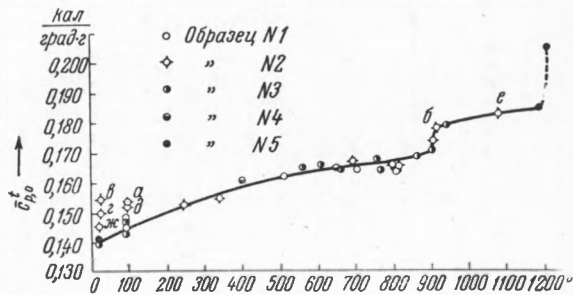


Рис. 1. Влияние температуры на среднюю теплоемкость лебнита

Зависимость изменения теплосодержания ΔH^t и средней теплоемкости $C_{p,0}^t$ лебонга ($\sim 53,4\% \text{Si}$) от температуры

Таблица 1

Образец № 1											
ΔH^t , кал/г		702,5°		806,5°		97,01°		96,97°		509,7°	
$C_{p,0}^t$, кал/град·г		115,8		132,4		14,08		14,24		82,74	
		0,4650		0,4642		0,4452		0,4468		0,4626	
Образец № 2											
ΔH^t , кал/г		915,3°		97,49°		97,43°		340,5°		245,0°	
$C_{p,0}^t$, кал/град·г		163,0		14,94		14,80		52,72		37,34	
		0,4781		0,4532		0,4518		0,4548		0,4525	
		906,4°		1079,0°		27,77°		25,70°		3,848	
		158,0		198,3		4,290		0,1546		0,1497	
		0,1749		0,1837							
		21,89°		814,0°		3,179		0,1451		0,1662	
		3,179		135,4		0,1668					
		0,1451		0,1662							
Образец № 3											
ΔH^t , кал/г		97,25°		560,7°		21,89°		606,8°		660,0°	
$C_{p,0}^t$, кал/град·г		14,34		92,76		3,059		101,3		108,65	
		0,1474		0,4654		0,4398		0,4669		0,4645	
		901,4°		1455,15		938,9°		860,1°		759,0°	
		455,15		169,25		14,045		146,3		127,88	
		0,1721		0,1442		0,1802		0,1701		0,1684	
		97,39°		14,045		0,1442					
		14,045		0,1442							
		860,1°		146,3		0,1701					
		146,3		0,1701							
		0,1701									

например, в опыте при 100° (точка *a*), проведенном после определения теплосодержания образца при 916° (точка *b*), в опыте при 25° (точка *в*), которому предшествовало измерение при 1079° (точка *e*), и др. (*г*, *д*, *ж*).

Подобный характер аномалий, несомненно, связан с закалкой высокотемпературной модификации ζ -фазы в процессе измерения теплосодержания, осуществляемого, как говорилось выше, сбрасыванием нагретого образца в медный блок калориметра, имеющий температуру 20° . В пользу этого, в частности, говорит и то обстоятельство, что повторные измерения теплосодержания образца приводят к снижению «аномалий». В действительности в опыте, характеризуемом точкой *д* ($\sim 100^\circ$) отклонения существенно меньше, чем в предыдущем (точка *a*), а последующие измерения при 245° хорошо укладываются на общую зависимость.

Таким образом, результаты измерений теплосодержания изученного сплава позволяют говорить о полиморфизме ζ -фазы. Следует, однако, отметить, что принятый в настоящем исследовании метод измерения теплосодержания, при применении которого осуществляется закалка образца, позволяет получить надежные результаты лишь до точки превращения. Высокотемпературные же данные носят лишь ориентировочный характер в силу неравновесности охлажденных образцов.

Как видно из рис. 1, температурная зависимость удельного теплосодержания изученного сплава может быть достаточно точно описана в области температур до 908° уравнением

$$\Delta H_1 = H_T - H_{273,1} = -54,86 + 0,1635 T + 10,59 \cdot 10^{-6} T^2 + 2588 T^{-1}, \quad (1)$$

в то время как в высокотемпературной области ($t > 908^\circ \text{C}$) справедливо соотношение

$$\Delta H_2 = H_T - H_{273,1} = -40,314 + 0,141 T + 2625 \cdot 10^{-6} T^{+2}. \quad (2)$$

Рассчитанные по этим данным температурные зависимости истинных теплоемкостей сплава имеют, соответственно, вид:

$$c_{p,1} = 0,1635 + 21,18 \cdot 10^{-6} T - 2588 T^2; \quad (3)$$

$$c_{p,2} = 0,141 + 52,5 \cdot 10^{-6} T. \quad (4)$$

Что касается теплоты фазового превращения при 908° , то, в силу ранее сказанного об особенностях метода смещения, точное ее определение по приведенным данным невозможно. Судя по последним, можно лишь говорить о том, что она достаточно велика, и по-видимому, составляет не менее 6—7 кал/г.

В связи с этим следовало ожидать, что аналогичные скачки теплосодержания должны наблюдаться во всех сплавах железа с кремнием, содержащих ζ -фазу, т. е. содержащих свыше 33,3% Si. Для проверки этого были приготовлены синтетические сплавы железа с кремнием (содержащие от 4 до 96% Si) и выполнены измерения их теплосодержания вблизи 900° . Как видно из рис. 2, на котором приведены температурные зависимости средних теплоемкостей изученных образцов, это предположение полностью оправдалось. В тех сплавах, где присутствовала ζ -фаза, наблюдались четкие скачки теплоемкостей при 908° (тем больше по размеру, чем выше содержание этой фазы в образце).

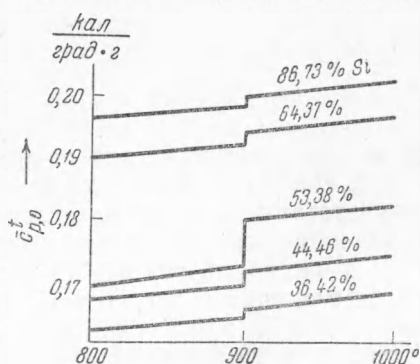


Рис. 2. Влияние температуры на среднюю теплоемкость сплавов железа с кремнием (схема)

Приведенные данные однозначно подтверждают, что установленная особенность температурной зависимости теплосодержания сплавов при 908° связана с полиморфизмом ζ -фазы.

Дополнительное подтверждение этому было получено при термографическом исследовании сплава, содержащего 53,38% Si. Исследованию подвергался слиток сплава весом около 50 г, равномерно нагревавшийся в печи сопротивления со скоростью 2—3° в мин. Показания обычной и дифференциальной термопар записывались при помощи прибора Н. С. Курнакова. Проведенные опыты установили ряд аномалий.

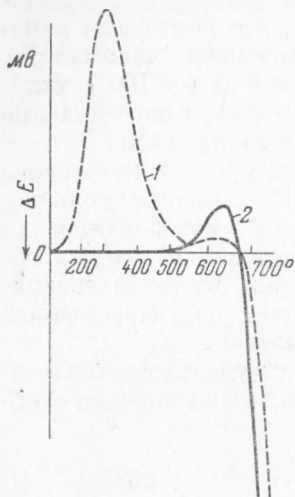
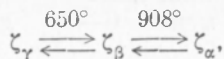


Рис. 3. Дифференциальные термограммы лебонита до (1) и после (2) его отжига при 300°

Прежде всего (см. рис. 3) обнаружилось резкое уклонение показаний дифференциальной термопары от нуля в интервале 50—450°, имеющее экстремум при $\sim 300^\circ$. Так как на кривых теплосодержание — температура в этих условиях не обнаруживалось особых участков или точек, то представлялось вероятным, что отмеченная особенность низкотемпературной ветви термограммы связана с превращениями метастабильной высокотемпературной модификации ζ -фазы в устойчивую низкотемпературную. Для проверки этого были повторно сняты термограммы с образца, предварительно отожженного в течение 24 час. при 300°. При этом оказалось, как и следовало ожидать, что во всей низкотемпературной области показания дифференциальной термопары не уклонялись от нуля (рис. 3). Однако описываемый максимум вновь восстанавливался после высокотемпературных измерений, после которых образец не подвергался отжигу при низких температурах. Далее, при изучении как быстро охлажденного, так и отложенного образцов обнаруживались резкие эффекты при 650 и 900°. Их появление при 650° и значительная величина не находят объяснения в результатах исследований теплосодержания. Однако неоднократные повторные опыты приводили к идентичным результатам — вблизи 650° наблюдался резкий пик, указывающий на протекание процесса, сопровождающегося значительным тепловым эффектом.

Причины этого обстоятельства, повидимому, связаны с наличием не одного, а двух полиморфных превращений



из которых первое протекает в обратном направлении сравнительно медленно. Иными словами, согласование термографических исследований с результатами измерений теплосодержания возможно в предположении о склонности среднетемпературной модификации ζ_β к переохлаждению. Оно, в частности, подтверждается отсутствием эффекта при 650° на термограмме, снятой при достаточно быстром охлаждении образца.

Очевидно, что высказанные предположения требуют дополнительной проверки и обоснования. В случае их подтверждения другими методами область применимости уравнений (1) и (3) должна быть ограничена температурой, близкой к 650°.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
22 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Курнаков, Г. Г. Уразов, Горн. журн., 3, кн. 9, 167 (1914).
- ² Н. Н. Серебрянников, П. В. Гельд, ДАН, 87, 1021 (1952).