

ХИМИЯ

П. В. ГЕЛЬД и Н. Н. СЕРЕБРЕННИКОВ

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ζ -ФАЗЫ
СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО — КРЕМНИЙ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 31 III 1954)

Изучение теплосодержания ζ -фазы системы железо — кремний, а также кривых ее нагревания позволило авторам высказать предположение о полиморфизме лебонита (¹). Превращение при 908° было однозначно установлено как на основании скачка теплосодержания сплава, так и резкого пика на термограммах. Напротив, превращение при 650° находит отражение лишь на кривых нагревания, что связано с легкостью переохлаждения ζ -фазы (¹).

Для уточнения условий фазовых превращений лебонита было предпринято дилатометрическое его исследование. Оно осуществлялось на дифференциальном оптическом фоторегистрирующем приборе системы Шенвенара. Образцы для испытаний готовились методом Н. И. Степанова (²).

В тигле индукционной печи сплавлялись в необходимой пропорции армко-железо и технически чистый кремний, содержащий 99,3% Si; расплав тщательно перемешивался и засасывался в кварцевый капилляр (внутренний диаметр 3,0 мм). После отламывания кончика капилляра из него извлекался цилиндрический образец длиной 70—80 мм. Для исследований от него отрезался столбик высотой 50 мм. В связи с установленным в предыдущем исследовании полиморфизмом, а также склонностью высокотемпературных модификаций к переохлаждению образцы перед испытанием отжигались при 300° в течение 24 час.

Дилатометрическое исследование сплавов, содержащих 53,38% Si, т. е. состоящих только из ζ -фазы, обнаружило скачки при 635 и 920°. Как видно из рис. 1, дилатометрическая кривая при 635° претерпевает резкий подъем, указывающий на значительное спонтанное увеличение объема образца. В интервале 650—900° имеет место плавный ход кривой, угловой коэффициент которой указывает на пониженный коэффициент расширения новой фазы по сравнению с низкотемпературной. Вблизи 910—920° вновь отмечается новая аномалия, сводящаяся к резкому уменьшению объема образца и ведущая к появлению участка с относительно умеренным угловым коэффициентом. Повидимому, он соответствует высокотемпературной фазе α .

Многочисленные повторные исследования отожженных образцов полностью воспроизводили описанную особенность дифференциальных кривых расширения — как угловые коэффициенты отдельных ее участ-

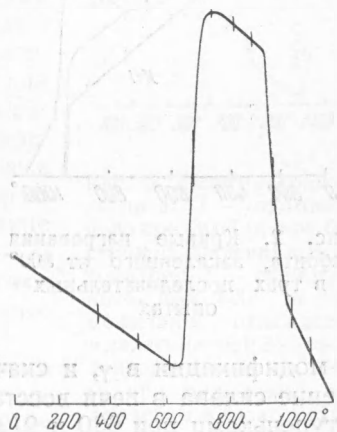
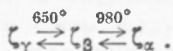


Рис. 1. Дилатометрическая кривая лебонита, отожженного при 300°

ков, так и температуры фазовых превращений в пределах точности эксперимента были неразличимы. Таким образом, полученные дилатомограммы достаточно убедительно подтверждают ранее высказанное предположение о полиморфизме ζ -фазы системы железо — кремний и о наличии в ней превращений.



Дополнительное доказательство справедливости этого вывода было получено при изучении особенностей расширения сплавов, содержащих различное количество кремния (от 4 до 99,3% Si).

Оказалось, что скачкообразные измерения объема вблизи указанных выше температур (650 и 910°) наблюдаются лишь в образцах, концентрация кремния в которых превышала 33%, т. е. в таких, в которые в качестве фазовой составляющей входит лебоит. При этом аномалии имеют тем больший размер, чем выше содержание в образце ζ -фазы.

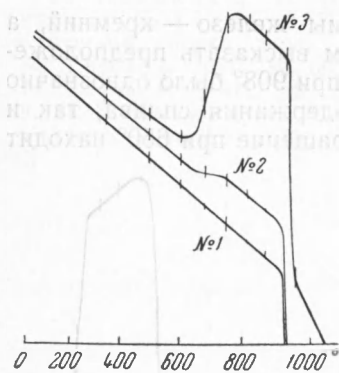


Рис. 2. Кривые нагревания лебоита, закаленного от 800° в трех последовательных опытах

Отмеченные обстоятельства являются новыми подтверждениями того, что описанные особенности в сплавах железа с кремнием связаны с полиморфизмом присутствующего в них лебоита.

Для уточнения условий фазовых переходов лебоита были поставлены дополнительные исследования, сводящиеся к изучению дилатомограмм образцов, подвергнутых термической обработке. При этом выяснилось, что закалка сплавов в воде от 800° ликвидирует превращение при 650°, сохраняя скачкообразное изменение объема лишь при 908° (см. рис. 2).

Повторно снятые дилатомограммы с этого же образца, сравнительно медленно охлажденного при сдвинутой печи, выявили небольшую аномалию при $\sim 700^{\circ}$, вызванную, вероятно, частичным превращением β -модификации в γ , и скачок при 910°. Последующее медленное охлаждение сплава в печи восстанавливало исходную кривую с двумя четкими ступеньками при 630 и 910° (см. рис. 2).

Подобное влияние закалки хорошо согласуется с результатами опыта, в котором отожженный при 500° сплав нагревался в дилатометре до 820°, а затем быстро в нем охлаждался (сдвинутая печь, обдувка воздухом). Выяснилось, что при этом стабилизируется ζ_{β} -фаза и дилатометрическая кривая состоит из двух существенно различающихся ветвей. Первая из них, получающаяся при нагревании, характеризуется скачком при 650° и наличием участка, соответствующего β -лебоиту, в то время как почти прямолинейная вторая, отвечающая охлаждению образца, имеет наклон, характерный для β -лебоита. Естественно, что исходная и конечная точки дилатомограммы в этом случае оказываются существенно смещенными по вертикали в соответствии с различием удельных объемов отдельных модификаций ζ фазы.

Изучение образцов, закаленных в воде от 950°, показало, что высокотемпературная и низкотемпературная модификации лебоита, повидимому, структурно тождественны. Действительно, полученные в этих исследованиях дилатомограммы оказываются аналогичными приведенной на рис. 1 для отожженных проб. Очевидно, что здесь закалкой в воде удается предупредить переход $\zeta_{\alpha} \rightarrow \zeta_{\beta}$ аналогично тому, как это имеет место, например, в некоторых сплавах железа с вольфрамом (3). Следует отметить, что примерно тот же результат получается и при закалке сплавов на воздухе. В самом деле, если после нагревания образца в дилатометре

до 900° сдвинуть печь и интенсивно его охлаждать, то кривая охлаждения (см. рис. 3) будет почти линейной, без особых точек как при 910° , так и при 650° . Все же, однако, конечная точка дилатомограммы окажется расположенной несколько выше исходной в связи с незначительным образованием и закалкой β -лебоита. Напротив, при более медленном остывании пробы в выключенной печи кривая охлаждения испытывает излом и быстрый подъем вблизи 800° (рис. 3), обусловленный увеличением объема при превращении ζ -фазы в ζ_{β} . То обстоятельство, что аномалия здесь наблюдается не при 910° , а при 800° , указывает на сложность перестройки, требующей для своего осуществления значительного переохлаждения сплава.

Аналогичный результат получается и при исследовании закаленного от 800° сплава после его нагревания в дилатометре до 950° . В этом случае при быстром охлаждении образца кривая оказывается практически линейной и не содержащей особых точек, в то время как при медленном охлаждении она испытывает резкий излом вблизи 800° и устремляется вверх к исходной ветви, естественно, несколько ее не достигая (рис. 3).

Ни в одном из опытов на кривых охлаждения не наблюдалось изломов, связанных с переходом β -лебоита в γ . Повидимому, это вызвано медленностью этого сложного превращения, которое для своей реализации требует, с одной стороны, высоких температур, а с другой, — значительных переохлаждений. Подобные взаимопротиворечивые требования приводят к тому, что β -лебоит легко переохлаждается, на что обращалось внимание раньше (¹).

Наконец, отметим, что выше 950° на дилатомограммах наблюдаются новые аномалии, которые в настоящем сообщении не рассматриваются.

Установленные в настоящей работе объемные превращения лебоита позволяют высказать дополнительные предположения о причинах рассыпания некоторых сортов ферросилиция при их хранении.

Согласно Н. С. Курнакову и Г. Г. Уразову (⁴), рассыпание богатых кремнием сплавов связано с присутствием в них твердого раствора фосфора и алюминия в лебоите, сравнительно легко взаимодействующего с влагой. Почему подобная реакция, развивающаяся даже при небольших содержаниях Al и P (порядка процента), ведет к рассыпанию сплава, оставалось неясным. В свете ранее сказанного о структурных особенностях лебоита и склонности его к переохлаждению представляется вероятным, что взаимодействие влаги с твердым раствором не является единственной причиной рассыпания. Вероятно, ему способствуют сопутствующие газовыделению фазовые превращения, ведущие к стабилизации ζ -фазы и успешно протекающие, как отмечалось ранее (¹), при сравнительно низких температурах.

Необходимый для развития этого процесса разогрев сплава достигается, с одной стороны, в силу экзотермичности реакции взаимодействия влаги, со сплавом, а с другой, благодаря тепловыделению при переходе высокотемпературных фаз в более устойчивые низкотемпературные. В заключение отметим, что в сплавах железа с кремнием коэффициенты линейного расширения меняются с составом по сложному закону.

В проведении экспериментальной части исследования принимал участие П. М. Сохареv.

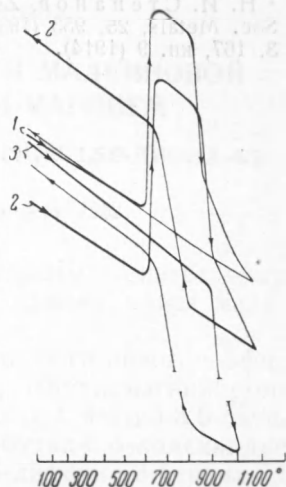


Рис. 3. Дилатомограммы лебоита: 1 — отожденного при 300° (и при быстром охлаждении в дилатометре); 2 — отоженного при 300° (и при медленном охлаждении в дилатометре); 3 — закаленного в воде от 800° (и при медленном охлаждении в дилатометре)

Авторы признательны К. А. Кокшарову, содействовавшему проведению экспериментов.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
30 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Серебренников, П. В. Гельд, ДАН, **97**, № 4 (1954).
² Н. И. Степанов, Zs. anorg. Chem., **87**, 1 (1912). ³ W. P. Sykes, Trans. Am. Soc. Metals, **25**, 953 (1937). ⁴ Н. С. Курнаков, Г. Г. Уразов, Горн. журн., **3**, 167, кн. 9 (1914).