

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

669.15

О СТРУКТУРЕ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА *)

У. Юм-Розери

Несмотря на огромное распространение сплавов железа, в настоящее время фактически отсутствует количественная теория их структуры. Однако в результате длительных исследований были установлены качественные принципы, позволяющие понять целый ряд фактов с единой точки зрения. В данной статье мы укажем на некоторые успехи, достигнутые в этом направлении. Обзор посвящен главным образом таким структурам сплавов, которые можно назвать идеальными. Дислокации и другие несовершенства структур, оказывающие, как известно, существенное влияние на механические свойства, не рассматриваются.

1. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ЖЕЛЕЗО

Элемент железо с атомным номером 26 находится в периодической системе элементов в конце первой переходной группы, которая характеризуется заполнением третьей квантовой оболочки от конфигурации из восьми электронов $(3s)^2(3p)^6$ до конфигурации $(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}$ из 18 электронов. Конфигурация внешних электронов в свободном атоме железа — $(3d)^6(4s)^2$ с двумя электронами в $4s$ -состоянии. При образовании кристалла атомы железа сближаются друг с другом до тех пор, пока расстояние между двумя соседними атомами не становится равным примерно 2,5 Å. Состояние внутренних электронов $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$ в результате такого сжатия почти не меняется: основное воздействие на них по-прежнему оказывает поле собственного ядра, и они обладают четко выраженным дискретным энергетическим спектром, не отличающимся от спектра свободных атомов. Энергетические же уровни внешних электронов ($3d$ и $4s$) расщепляются, образуя перекрывающиеся полосы**); межатомное сцепление при этом, по-видимому, осуществляется гибридными spd - или sd -связями.

*) W. Hume-Rothery, Some Notes on the Structure of Alloys of Iron, Contemporary Phys. 5 (5), 321 (1964). Перевод Г. Л. Краско.

В оригинале — резюме: «Рассматривается влияние различных элементов на положение точек перехода A_4 и A_3 и обсуждается, каким образом это влияние приводит к появлению диаграмм равновесия различных типов; подчеркивается важность зависимости структуры сплава от относительных размеров его атомов. Несмотря на отсутствие количественной теории, качественно анализируется связь некоторых структурных характеристик с относительным положением металлов — растворенного и растворителя — в периодической системе элементов. Полезные свойства сталей обычно определяются неравновесными структурами; в статье кратко рассматриваются некоторые из таких структур и приводящих к ним превращений».

**) При образовании из двух атомов молекулы энергетические уровни расщепляются в дублеты. Аналогичная картина наблюдается при возникновении кристалла, однако вследствие огромного числа атомов ($\sim 10^{23}$) в этом случае появляется полоса очень близко расположенных энергетических уровней.

Железо существует в виде двух кристаллических модификаций — объемноцентрированной кубической (ОЦК) (рис. 1) и гранецентрированной кубической (ГЦК) (рис. 2).

В конце переходной группы $3d$ -электроны начинают собираться в компактные облака, поэтому представление кристаллических структур в виде соприкасающихся шаров не лишено смысла, если считать, что четкие поверхности шаров представляют собой диффузные облака, состоящие из быстро движущихся частиц (электронов). Это движение и осуществляет межатомную связь. Как видно из рис. 1 и 2, ГЦК структура является плотноупакованной, т. е. представляет собой один из способов

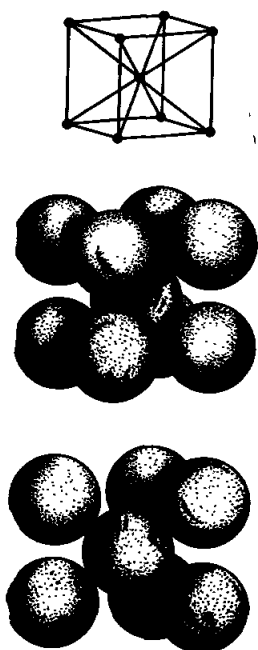


Рис. 1. Объемноцентрированная кубическая структура.

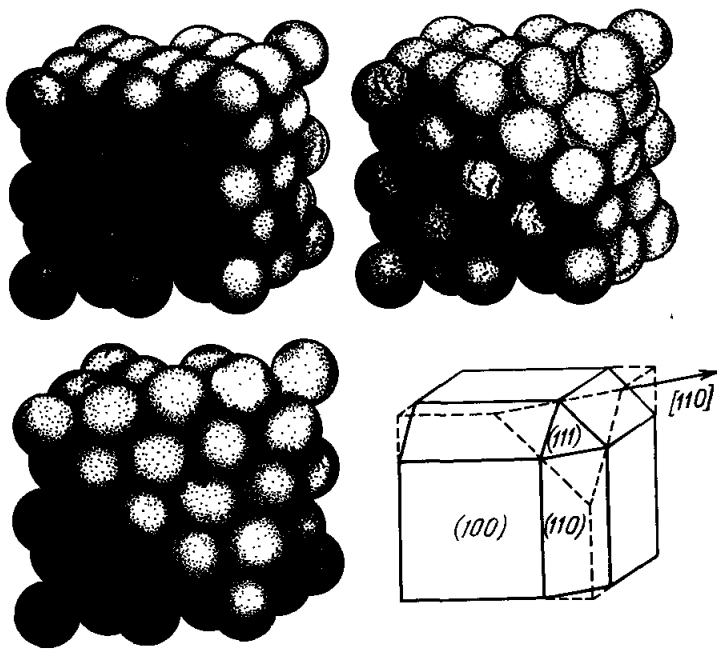


Рис. 2. Гранецентрированная кубическая структура.

наиболее плотной упаковки шаров, в то время как ОЦК структура не удовлетворяет этому требованию.

Железо обладает единственным в своем роде свойством: как при высоких, так и при низких температурах оказывается устойчивой ОЦК структура (δ -железо и α -железо). В промежутке между 910°C (точка A_3) и 1390°C (точка A_4) устойчива ГЦК модификация (γ -железо). При рассмотрении кристаллических структур различных элементов легко заметить, что ОЦК структура реализуется, как правило, при высоких температурах. Этот факт может быть объяснен как энтропийный эффект, поскольку неплотная упаковка ОЦК кристалла допускает в определенных направлениях колебания атомов с относительно большими амплитудами. Условием стабильности структуры является минимальность свободной энергии *) $G = U - TS + pV$, а так как член, соответствующий вибрационной энтропии, имеет большую величину при более высокой

*) Здесь U — полная энергия, T — абсолютная температура, S — энтропия, p — давление и V — объем. В твердом теле член pV , как правило, мал и условием стабильности является минимум $U - TS$.

температуре, это приводит к понижению свободной энергии менее плотно упакованной структуры.

Таким образом можно понять существование объемноцентрированного δ -железа при высоких температурах, однако возврат к ОЦК структуре при низких температурах, который рассматривается как электронный эффект, еще не полностью объяснен.

2. ТЕМПЕРАТУРЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ

В чистом железе фазовые превращения в точках A_3 и A_4 происходят при постоянных температурах. При легировании железа каким-либо одним элементом, т. е. при образовании бинарного сплава, число компонентов увеличивается на единицу. Тогда, как следует из правила фаз,

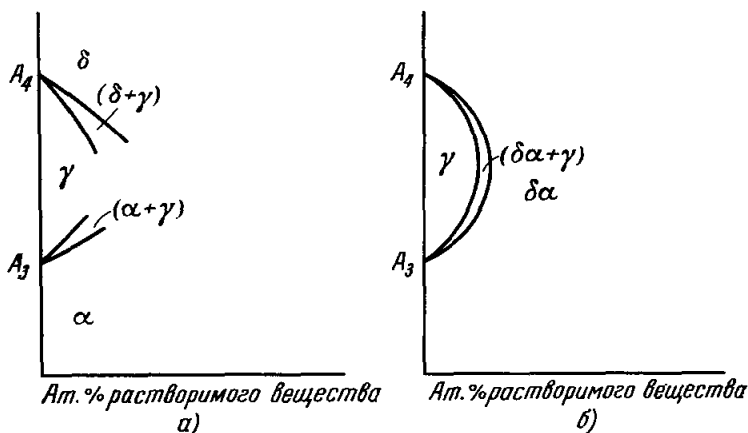


Рис. 3. Влияние элементов, стабилизирующих феррит, на превращения железа.

увеличится на единицу и число степеней свободы, и превращения A_3 и A_4 будут иметь место не при постоянной температуре (как у чистого железа), а в интервале температур. Обычно принято описывать структуры сплавов с помощью диаграмм равновесия. На этих диаграммах температура и состав сплава откладываются соответственно по вертикальной и горизонтальной осям, а линии на диаграммах разграничивают области температур и составов, в которых стабильны отдельные фазы или смеси фаз.

С точки зрения влияния на равновесие между δ -Fe и γ -Fe и между γ -Fe и α -Fe химические элементы разделяются на два класса. Элементы, относящиеся к первому классу, известны как стабилизаторы феррита: легирование ими железа приводит к понижению точки A_4 и повышению A_3 ; при этом диаграмма равновесия обогащенных железом сплавов принимает вид, показанный на рис. 3, а. Во многих случаях границы фаз $\gamma/(\gamma+\delta)$ и $\gamma/(\gamma+\alpha)$ соединяются, как показано на рис. 3, б, образуя так называемую γ -петлю. В этих сплавах γ -структура, или аустенитная структура*), устойчива в относительно узком интервале температур и составов, в то время как области δ - и α -фаз сливаются в единую область; последнее иллюстрирует существенное сходство α - и δ -модификаций железа.

*) Получившая свое название в честь Робертс-Остина (Roberts-Austen.—Ред.).

Ко второму классу относятся элементы, обладающие свойством повышать точку A_4 и понижать точку A_3 , в результате чего γ -область на диаграммах равновесия расширяется, как показано на рис. 4, а. В некоторых случаях (например, Ni или Mn), когда второй элемент имеет ГЦК структуру и размеры атомов обоих элементов не слишком отличаются

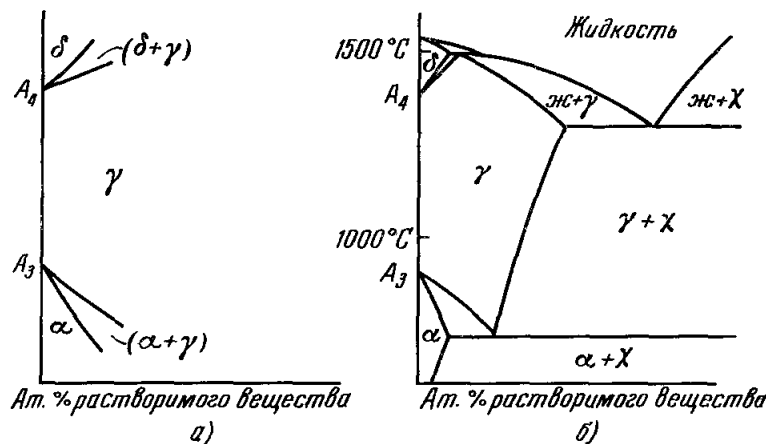


Рис. 4. Влияние элементов, стабилизирующих аустенит, на превращения железа.

(см. ниже, § 4), между чистым γ -железом и вторым металлом на диаграмме равновесия существует непрерывная область твердых растворов. О такой диаграмме говорят как о диаграмме с открытой γ -областью. Если область ГЦК фазы не простирается через всю диаграмму равновесия, то эта диаграмма для сплавов, обогащенных железом, иногда имеет вид рис. 4, б (детали остальной части диаграммы могут меняться от системы к системе). Такая диаграмма называется диаграммой с расширяющейся γ -областью.

3. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ВНЕДРЕНИЯ И ЗАМЕЩЕНИЯ

Каждая из двух групп элементов, характеризующихся описанными выше типичными диаграммами состояния, делится в свою очередь на два основных класса. К первому из них относятся элементы, которые имеют столь малые атомные диаметры *), что их атомы входят в пустоты или поры между атомами железа, образуя так называемые твердые растворы внедрения. Для железа с атомным диаметром 2,5 Å атомами внедрения являются H, C, N и O, в то время как В занимает в классификации промежуточное положение: его атомный диаметр слишком велик, чтобы мог легко образоваться твердый раствор внедрения, но слишком мал для твердого раствора замещения (см. ниже, § 4).

Если считать, что ОЦК и ГЦК структуры образованы из соприкасающихся шаров, из простой геометрии видно, что ГЦК структура имеет более крупные пустоты (при заданном диаметре шаров), чем ОЦК структура, несмотря на то, что она является более плотно упакованной. Поэтому если размеры атомов какого-либо элемента внедрения немного больше, чем размеры пустот, эти атомы будут лучше «подходить» для ГЦК

*) Атомный диаметр обычно считается равным наименьшему расстоянию между атомами данного элемента в кристаллическом состоянии.

структуры γ -железа, чем для ОЦК структуры α -железа, и, следовательно, будут стабилизировать γ -структуру. Углерод как раз относится к этому типу: он обладает очень малой растворимостью в α - или δ -железе, но значительно большей растворимостью в γ -железе. В условиях стабильного равновесия обогащенные железом железоуглеродистые сплавы состоят,

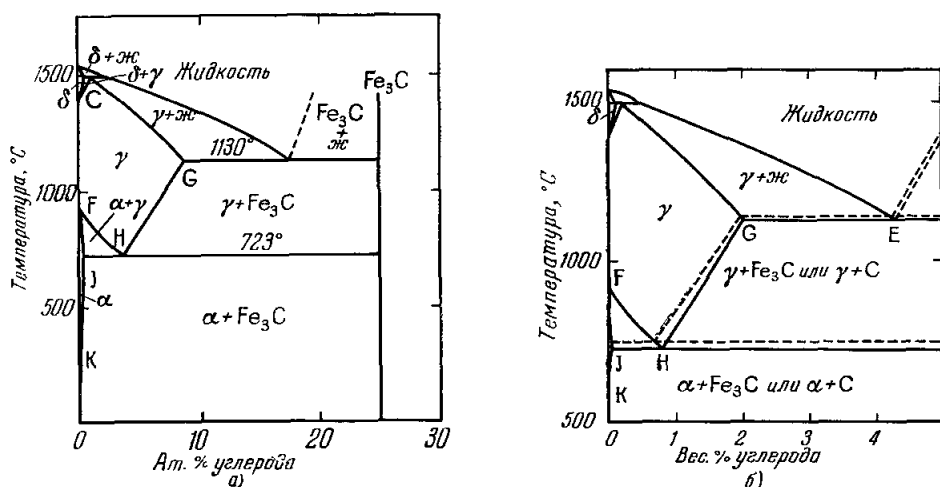


Рис. 5. а) Метастабильная диаграмма равновесия железо — цементит; б) диаграмма равновесия системы железо — углерод (Дж. Б. Остин).

-- Метастабильная диаграмма (железо—цементит), — стабильная диаграмма (железо—графит).

в соответствии с их составом, из этих твердых растворов или из их смесей с графитом. Положение, однако, усложняется тем фактом, что может образоваться карбид железа Fe_3C , известный как цементит. Хотя цементит является метастабильной фазой, он настолько стабилен, что при многих условиях присутствует в железоуглеродистых сплавах, а их структуры могут быть интерпретированы на основании метастабильной диаграммы равновесия рис. 5, а. Рис. 5, б показывает связь между стабильной и метастабильной диаграммами. Здесь линии GH и JK представляют собой границы растворимости углерода в γ - и α -железе соответственно. Линия FH указывает границу γ -фазы со стороны обогащенных железом сплавов и встречается с линией GH в эвтектидной точке *) H . Если сплав состава H медленно охлаждать, то ниже 723°C (линия JH) γ -фаза становится нестабильной и распадается на смесь феррита и цементита с характерной пластинчатой структурой, называемую перлитом (рис. 6).

Железоуглеродистые сплавы, содержащие меньше углерода, чем эвтектид, называются доэвтектидными. Как видно из рис. 5, при охлаждении такого сплава от температуры внутри γ -области до температур, лежащих ниже линии FH , сначала выделяется некоторое количество α -твердого раствора (избыточный феррит), а затем происходит эвтектидное превращение **). Подобным образом при охлаждении заэв-

*) Эта точка называется эвтектидной потому, что при распаде γ -твердого раствора на две твердые фазы между ними существуют равновесные соотношения, аналогичные соотношениям в эвтектической точке, где жидкий раствор затвердевает с образованием двух твердых фаз (точка E).

**) Теоретический анализ этих процессов см. в обзоре: Л. Н. Александров, Б. Я. Любов, УФН 75, 117 (1961). (Прим. перев.)

тектоидного сплава эвтектоидному распаду предшествует выпадение избыточного цемента.

Простая углеродистая сталь представляет собой железоуглеродистый сплав с низким содержанием углерода и различными примесями. В первом приближении *) структуры таких сталей могут быть описаны с помощью метастабильной диаграммы равновесия (рис. 5, а). Полезные свойства этих сталей почти полностью определяются тем фактом, что углерод обладает большей растворимостью в γ -железе, чем в α -железе. Последнее свойство непосредственно связано с соотношением

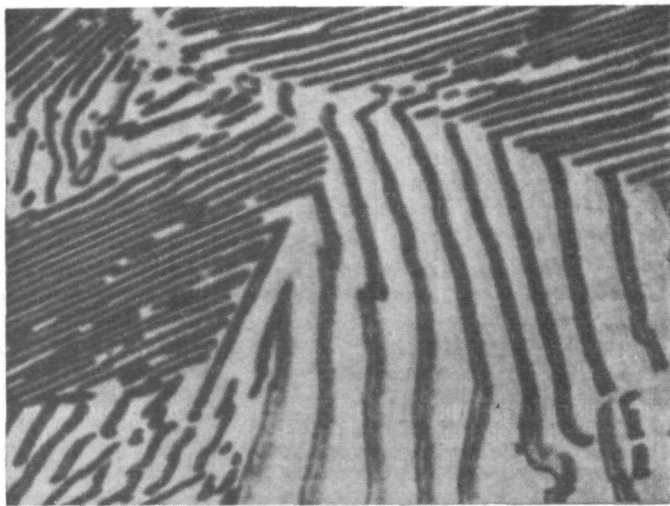


Рис. 6. Оптическая микрофотография грубого перлита ($\times 2500$, травление в пикрале)—изотермическое превращение при 705°C .

атомных размеров железа и углерода. Диаграмма равновесия дает структуры сплавов в условиях истинного равновесия, однако при охлаждении железоуглеродистого сплава ниже температуры, при которой должны были бы произойти изменения в равновесных условиях, обычно не происходит никаких изменений до тех пор, пока не достигается некоторое переохлаждение. Структуры, образовавшиеся в условиях переохлаждения, имеют большое практическое значение; некоторые из них будут рассмотрены ниже.

Диаграмма равновесия системы железо — углерод относится к типу диаграмм с расширяющейся γ -областью, поэтому ясно, что при наличии примеси большое значение имеет ее влияние на α , $\delta \rightleftharpoons \gamma$ -равновесие. Если элемент образует с железом сплавы, описываемые диаграммой с расширяющейся γ -областью, то легирование им приведет к усилению эффекта; с другой стороны, элемент, стабилизирующий феррит, очевидно, будет действовать противоположно углероду.

*) Необходимо помнить, что легирование сплава новым элементом приводит к увеличению степеней свободы системы. Если в чистом железоуглеродистом сплаве эвтектоидное превращение происходит при постоянной температуре, то с добавлением других компонентов возникают новые фазовые области, и эвтектоидный распад происходит теперь в некотором интервале температур. Этими эффектами можно пренебречь, если содержание примесей относительно мало.

4. РАЗМЕРНЫЙ ФАКТОР

Рассматривая влияние различных металлов на α , $\delta \rightleftharpoons \gamma$ -равновесие в железе, необходимо прежде всего установить, образует ли данный металл с железом твердый раствор. Для выяснения этого удобно воспользоваться представлениями о благоприятном и неблагоприятном размерном факторе *).

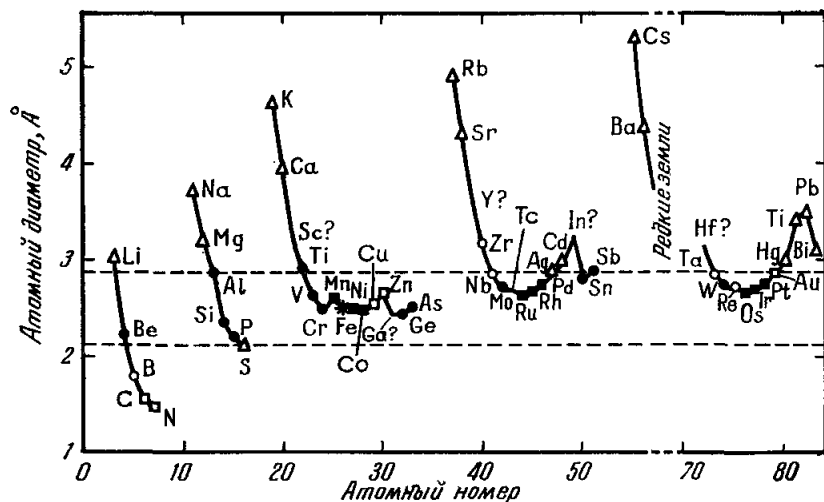


Рис. 7. Атомные диаметры элементов.

По оси ординат отложены атомные диаметры, определяемые как наименьшие расстояния между атомами в кристаллах соответствующих элементов. Пунктирные линии ограничивают зону благоприятного размерного фактора ($\pm 15\%$ атомного диаметра железа). Для бора и азота указанные значения атомных диаметров соответствуют одинарной связи. Для марганца взят атомный диаметр γ -Mn с ГЦК структурой. Атомный диаметр галлия, приведенный на диаграмме, равен, по определению, 2,44 Å, хотя благодаря аномалиям кристаллической структуры правильнее считать его равным $\sim 2,6$ Å. Для индия имеется неопределенность: наименьшее расстояние между атомами в кристалле In 3,2 Å соответствует состоянию с неполной ионизацией, в то время как в сплавах, в которых In ведет себя как трехвалентный элемент, естественнее считать атомный диаметр равным 2,9 Å. Атомный диаметр олова относится к серому олову. Тип бинарного сплава: Δ — элемент нерастворим в железе; $\square$ — открытая γ -область; $\bullet$ — закрытая γ -область; Δ — расширяющая γ -область; $\circ$ — сужающая γ -область.

Если атомные диаметры двух металлов отличаются более чем на $\sim 15\%$, то растворимость одного металла в другом обычно не превышает нескольких атомных процентов **); в этом случае говорят о неблагоприятном размерном факторе. Если же разность атомных диаметров растворимого металла и растворителя меньше 15%, то размерный фактор является благоприятным и могут образовываться твердые растворы в широком интервале концентраций (при условии, что другие факторы этому не препятствуют). Следует отметить, что принцип размерного фактора — существенно негативный: неблагоприятный размерный фактор препятствует образованию твердых растворов, в то время как наличие благоприятного размерного фактора означает только, что твердые растворы могут возникнуть.

Поэтому при изучении сплавов железа необходимо прежде всего построить диаграмму размерных факторов, подобную приведенной на рис. 7.

*) В литературе употребляется также термин «объемный фактор». (Прим. перев.)

**) В бинарных системах такие твердые растворы обычно называются первичными.

На этой диаграмме показаны атомные диаметры элементов и отмечена зона благоприятных размерных факторов. Как видно из диаграммы, в первом и втором коротких периодах периодической системы элементов только Be и Si имеют действительно благоприятные размерные факторы; Al находится на границе зоны. В первом большом периоде периодической системы на границе расположен Ti, а все элементы от V до As находятся внутри зоны благоприятного размерного фактора. Во втором большом периоде элементы всех групп имеют большие атомные диаметры, чем элементы в соответствующих группах первого большого периода. Здесь вблизи границы зоны находится Nb, элементы от Mo до Pd имеют

положительный размерный фактор, но располагаются внутри зоны, а остальные элементы, начиная с Ag, обладают неблагоприятным размерным фактором или находятся на границе зоны. В третьем большом периоде атомные диаметры, а следовательно, и размерные факторы элементов Hf, Ta, . . . , Au почти такие же, как у соответствующих элементов в предыдущем периоде; начиная с Hg размерный фактор становится неблагоприятным. Таким образом, диаграмма, подобная показанной на рис. 7, позволяет сделать первое полезное обобщение и выделить элементы, для которых образование твердых растворов в железе является возможным.

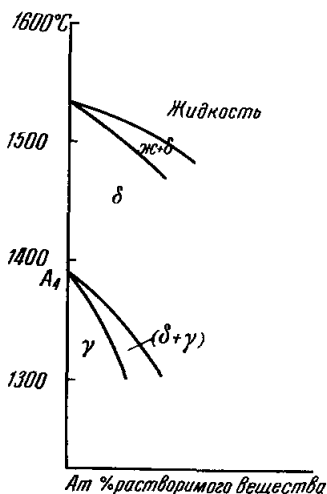


Рис. 8. Способность переходных металлов стабилизировать феррит.

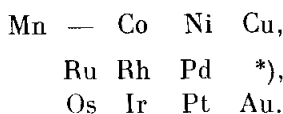
Элементы, обладающие положительным значением ΔG , стабилизируют феррит, отрицательным значением ΔG — стабилизируют аустенит

Рассмотрим сначала влияние на $\alpha, \delta \rightleftharpoons \gamma$ -равновесие переходных элементов. Заметим, что марганец ведет себя аномальным образом, поэтому из предварительного рассмотрения его лучше всего исключить. Причина аномалий марганца неизвестна, но она, по-видимому, может быть связана с высокой стабильностью двухвалентного иона Mn^{++} , который содержит в точности наполовину заполненную d -оболочку с конфигурацией $(3d)^5$. Опуская марганец, можно сказать, что

переходные элементы в группах IV-A, V-A, VI-A и VII-A, т. е. находящиеся слева от железа (если периодическая система элементов записана обычным образом), являются стабилизаторами феррита. Элементы групп V-A (V, Nb, Ta) и VI-A (Cr, Mo, W) кристаллизуются в ОЦК структуры с высокими температурами плавления и значительной стабильностью. Свойство этих элементов содействовать образованию феррита, по-видимому, легко понять: их электронные конфигурации столь сильно способствуют возникновению ОЦК координации атомов, что эта координация сохраняется и при растворении в железе. Такое объяснение могло бы послужить поводом для спекуляций относительно направленности связей в переходных металлах. Однако существуют другие элементы (например, Al, Si, P), также стабилизирующие феррит, которые не кристаллизуются в ОЦК структуры; достаточно надежное объяснение влияния этих элементов на феррит в настоящее время фактически отсутствует.

Выше, в § 3, мы объяснили, почему элементы внедрения действуют как стабилизаторы, аустенита, или γ -стабилизаторы. Элементы, стабилизирующие аустенит и образующие с железом твердые растворы замещения, ограничены в периодической таблице небольшой областью;

это



Причина влияния этих металлов на железо еще не вполне понятна. Элементы Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ir, Pt и Au кристаллизуются в ГЦК структуры**), поэтому можно предположить (как и в случае Nb и W, приведенном выше), что атомы переходных элементов имеют тенденцию переносить собственную координацию в твердый раствор с железом. С другой

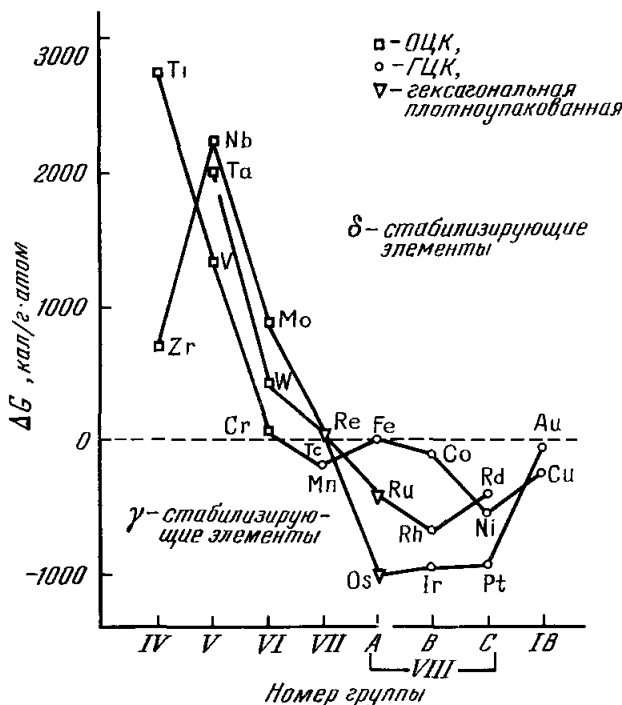


Рис. 9. Сходство между понижением кривых ликвидус и солидус и понижением точки A_4 .

стороны, Ru и Os являются сильными γ -стабилизаторами, несмотря на то, что образуют плотноупакованные гексагональные структуры, и в то же время Al, металл, имеющий ГЦК решетку, стабилизирует феррит. Таким образом, в настоящее время глубокое понимание описанных эффектов фактически отсутствует, хотя их принципы качественно ясны.

С точки зрения термодинамического равновесия понижение точки A_4 на рис. 1, а, б очень напоминает ход кривой равновесия жидкость — твердый раствор (рис. 8): с увеличением концентрации растворимого элемента температура плавления (или затвердевания) понижается. Из наклона кривых можно определить свободную энергию ΔG перехода 1 моля

*) Ag не растворяется в железе (см. рис. 15).

**) Кобальт также образует при низких температурах плотноупакованную гексагональную решетку. Последняя относительно слабо стабильна, всегда сопровождается ГЦК дефектами упаковки и сильно отличается от очень стабильных гексагональных структур Ru и Os.

растворимого вещества из δ - в γ -твердый раствор. Эта величина является мерой способности различных элементов стабилизировать феррит или аустенит. На рис. 9 показаны значения ΔG для твердых растворов в железе переходных элементов. Положительные значения ΔG отвечают элементам, стабилизирующим феррит, отрицательные — стабилизирующим аустенит. Как видно из рис. 9, Mn нарушает монотонный ход кривой в

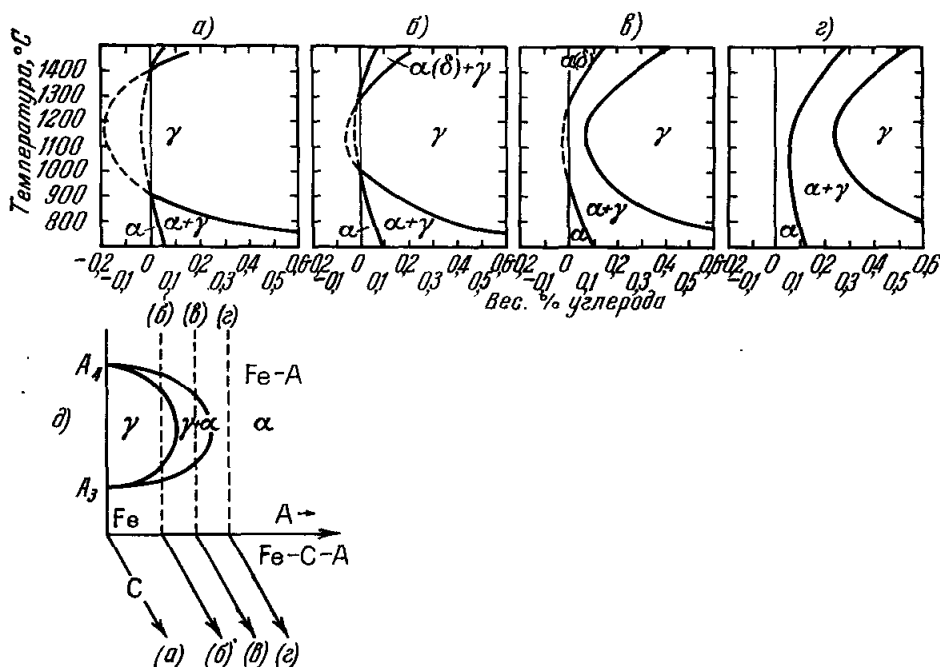


Рис. 10. Диаграмма, иллюстрирующая влияние легирующего элемента А и углерода, когда А стабилизирует α -фазу (ΔG положительно).

Кривые могут быть рассчитаны, если известна диаграмма равновесия Fe — А и по ней вычислена величина ΔG (К. Эндрюс, К. Зинер); а) Система Fe — С; б) небольшая концентрация легирующего элемента А; в — г) последовательное увеличение содержания А; д) расположение сечений (а) — (г) (на диаграмме бинарной системы Fe — А).

первом большом периоде; низкое значение ΔG для Zr, возможно, связано с ошибкой эксперимента. Влияние остальных элементов на $\delta \rightleftharpoons \gamma$ -равновесие довольно просто зависит от их положения в периодической системе.

В § 3 мы видели, что элемент внедрения, углерод, является стабилизатором аустенита и дает диаграмму равновесия с расширяющейся γ -областью. Если рассмотреть тройную систему Fe — С — А, где А — металл, образующий с железом сплавы, описываемые диаграммой с замкнутой γ -областью типа γ -петли (рис. 3), то становится ясно, что металл влияет на твердый раствор в сторону, противоположную влиянию углерода. Как показано на рис. 10, а, границы двухфазных областей ($\delta + \gamma$) и ($\alpha + \gamma$) на диаграмме Fe — С можно рассматривать как отрезки непрерывных кривых. Если при этом диаграмма равновесия Fe — А имеет вид рис. 10, то в промежуточных случаях границы устойчивости фаз на плоских сечениях Fe — С тройной диаграммы проходят через стадии, показанные на рис. 10, б—г. Кривые равновесия на подобных диаграммах успешно рассчитаны для нескольких систем; в методах, развитых Эндрюсом, были введены численные множители, характеризующие влия-

ние (в первом приближении аддитивное) различных растворенных элементов. С помощью этих методов оказывается возможным сделать некоторые предсказания о характере кривых равновесия α -, γ - и δ -фаз в сложных сплавах.

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ

Точки плавления и затвердевания, так же как и точка A_4 , могут повышаться или понижаться с увеличением концентрации легирующего элемента, в зависимости от его природы. В общем случае образование твердого раствора сопровождается искажением кристаллической решетки. Благодаря своей относительно более податливой структуре жидкая фаза может аккомодировать посторонние атомы легче, чем твердая фаза. Поэтому при увеличении искажений решетки жидкая фаза оказывается энергетически в более выгодном положении, и возникает тенденция к понижению точек плавления и затвердевания.

Это влияние искажения решетки может быть усилено или ослаблено в зависимости от относительной величины температур затвердевания двух металлов, составляющих бинарную систему. В простейшем случае, когда размерный фактор является очень благоприятным, а кристаллические структуры и электронные характеристики обоих металлов одинаковы, диаграмма равновесия имеет вид, изображенный на рис. 11. Более высокая температура плавления металла В означает, что его скрытая

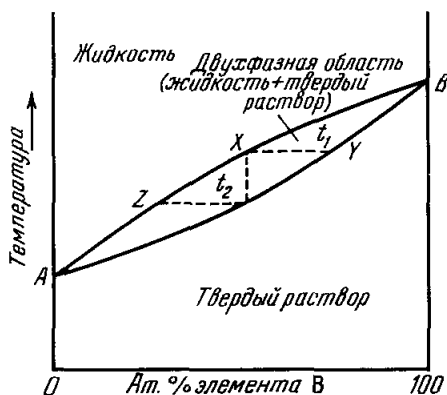


Рис. 11. При температуре t_1 жидкая фаза состава X находится в равновесии с твердым раствором состава Y; при температуре t_2 в равновесии находятся жидкая и твердая фазы с составами Z и X соответственно.

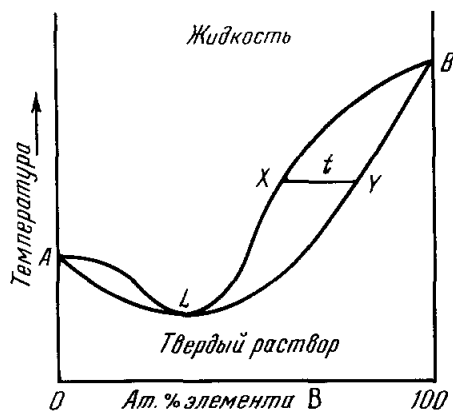


Рис. 12. При температуре t жидкость состава X находится в равновесии с твердой фазой состава Y.

теплота плавления, а следовательно, и сила связи в твердом состоянии по сравнению с жидким больше, чем у металла А. Когда часть атомов А заменяется атомами В, эти характеристики становятся присущими раствору, и в результате скрытая теплота и температура плавления возрастают. Мы будем называть последнее свойство эффектом средней температуры плавления.

В более общем случае, когда кристаллические структуры А и В различны, положение осложняется. Теперь, рассматривая сплавы, обогащенные А, мы должны знать точку плавления гипотетической структуры элемента В (той же, что и у А), которую в большинстве случаев нельзя

оценить. Однако при сильном отличии температур плавления можно надеяться, что эффект средней температуры плавления все-таки будет

проявляться, хотя детальное рассмотрение этого вопроса затруднительно. Если элемент В имеет более высокую температуру плавления, чем элемент А, но вызывает искажения кристаллической решетки, то эффект

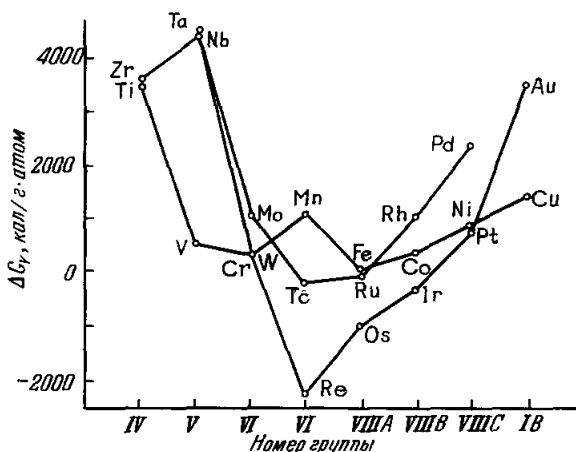


Рис. 13. Положительные значения ΔG_γ означают, что добавление к железу соответствующего элемента приводит к понижению линий ликвидус и солидус; чем больше ΔG_γ , тем сильнее понижение.

Элементы с отрицательными ΔG_γ повышают кривые плавления и затвердевания.

средней температуры плавления и искажения решетки действует по отношению к равновесию жидкость — твердое тело в разных направлениях. В результате кривая, описывающая на диаграмме равновесия плавление (так называемая линия «ликвидус»), и кривая, описывающая затвердевание (линия «солидус»), могут иметь минимумы (рис. 12). Такая ситуация наблюдается в системах Fe — W, Fe — Mo и Fe — Cr (см. рис. 15) (температуры плавления: Fe — 1535°C , Cr — 1850°C , Mo — 2610°C , W — 3310°C ; все элементы кристаллизуются в ОЦК структуры).

Выше, в § 4, говорилось о том, что величина ΔG

характеризует способность данного элемента стабилизировать феррит или аустенит. Аналогично, по наклону кривых ликвидус и солидус вблизи точки плавления железа можно рассчитать ΔG_γ — свободную энергию перехода 1 моля растворенного компонента из жидкого в твердый раствор; значения ΔG_γ характеризуют способность легирующих элементов стабилизировать жидкую фазу. На рис. 13 показаны значения ΔG_γ для переходных элементов; при $\Delta G_\gamma > 0$ кривые ликвидус и солидус с увеличением концентрации элемента понижаются, при $\Delta G_\gamma < 0$ — повышаются. Как видно из рис. 15, несмотря на то, что поведение Mn аномально, величина ΔG_γ имеет для всех элементов явную тенденцию к минимуму в области VII группы.

Потенциал ΔG_γ учитывает эффект средней температуры плавления и искажения решетки (эти два эффекта, как указывалось выше, могут усиливать или ослаблять друг друга), а также электронные и другие эффекты. Из-за различия кристаллических структур элементов оказывается невозможным рассчитать точно вклад эффекта средней температуры плавления в величину ΔG_γ . Недавно Баккли и Юм-Розери показали, каким образом можно приблизительно оценить этот вклад. Если обозначить

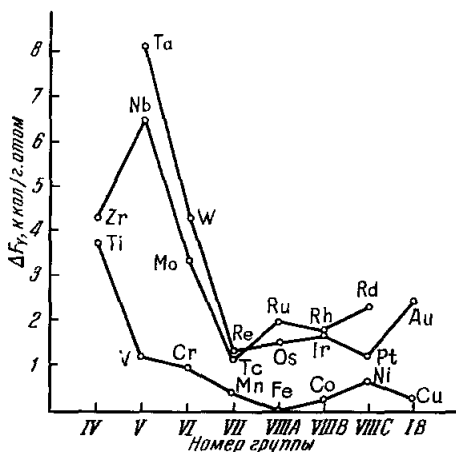


Рис. 14.

его через X , то величина $\Delta F_Y = \Delta G_Y - X$ будет описывать влияние остальных факторов: искажений решетки, электронных эффектов и т. д. На рис. 14 показаны значения ΔF_Y . Эти величины значительно менее точны, чем ΔG_Y на рис. 13, но представляют большой интерес. Значения ΔF_Y для элементов первого большого периода меньше, чем для соответствующих элементов следующих периодов. Этого следовало ожидать из сопоставления размерных факторов и характеристик электронного строения, поскольку у растворителя и растворимого элемента, находящихся в одном и том же периоде, квантовые числа электронов одинаковы. Значение ΔF_Y для Zr, по-видимому, аномально, и определить, является ли оно следствием специфики элемента или связано с экспериментальной ошибкой, невозможно. Что касается остальных элементов второго и третьего больших периодов, то значения ΔF_Y в одинаковых группах отличаются слабо. Последнее вполне естественно, если учесть размерные факторы и общее сходство элементов, входящих в эти два периода.

На рис. 15 показаны диаграммы равновесия сплавов железа с целым рядом переходных элементов; лежащие в основе этих диаграмм эмпирические принципы следуют из приведенных выше графиков.

6. РОЛЬ ВАЛЕНТНОСТИ

Обращаясь от переходных элементов к элементам В-подгрупп и коротких периодов, легко заметить, что в тех случаях, когда размерный фактор является благоприятным, многие из элементов образуют твердые растворы с железом в широком интервале концентраций (например, Fe — Be, Fe — Al, Fe — Zn, Fe — Ga). Природа сил связи в этих случаях точно не известна. Из того факта, что серебро, всегда одновалентное в своих химических соединениях, не сплавляется с железом (их жидкие фазы даже не смешиваются), в то время как Cu и Au, обладающие валентностями 1 и 2 и 1 и 3 соответственно, образуют с железом твердые растворы, можно сделать вывод, что атомы металла, по-видимому, растворяются в железе в том случае, когда связь осуществляется коллективизированными электронами, подобными d -электронам *). Это предположение хорошо оправдывается для сплавов железа с Cu, Ag и Au, но не может объяснить, почему растворяются в железе такие элементы, как Be и Al **). О характере сил связи в этих сплавах в настоящее время почти ничего нельзя сказать.

Сплавы железа с такими элементами, как Zn, интересны с той точки зрения, что в них иногда возникают структуры, аналогичные найденным в сплавах Cu или Ag. Хорошо известно, что в сплавах типа Cu — Zn, Cu — Al, Cu — Ga при определенных отношениях числа валентных электронов к числу атомов (это отношение известно как электронная концентрация) и не очень неблагоприятных размерных факторах, возникают характерные кристаллические структуры. Так, ОЦК структура образуется при электронной концентрации $\sim 3/2 = 1,5$ (CuZn, Cu₃Ga, Cu₅Sn), фазы со структурами γ -латуни — при электронной концентрации $\sim 21/13 = 1,615$ (Cu₅Zn₈, Cu₉Ga₄, Cu₉Al₄, Cu₃₁Sn₈). Эти фазы почти все имеют переменный состав, поэтому приведенные структурные формулы только указывают область составов, в которой фазы стабильны.

*) В двухвалентных соединениях меди и трехвалентных соединениях золота конфигурации $(3d)^{10}$ и $(5d)^{10}$ теряют по одному электрону.

**) Можно предположить, что в сплавах Fe — Al атомы Al вносят электроны в состояниях, построенных из возбужденных $3d$ -состояний свободных атомов. К сплавам Fe — Be это объяснение неприменимо, так как у атомов Be отсутствуют $2d$ -состояния.

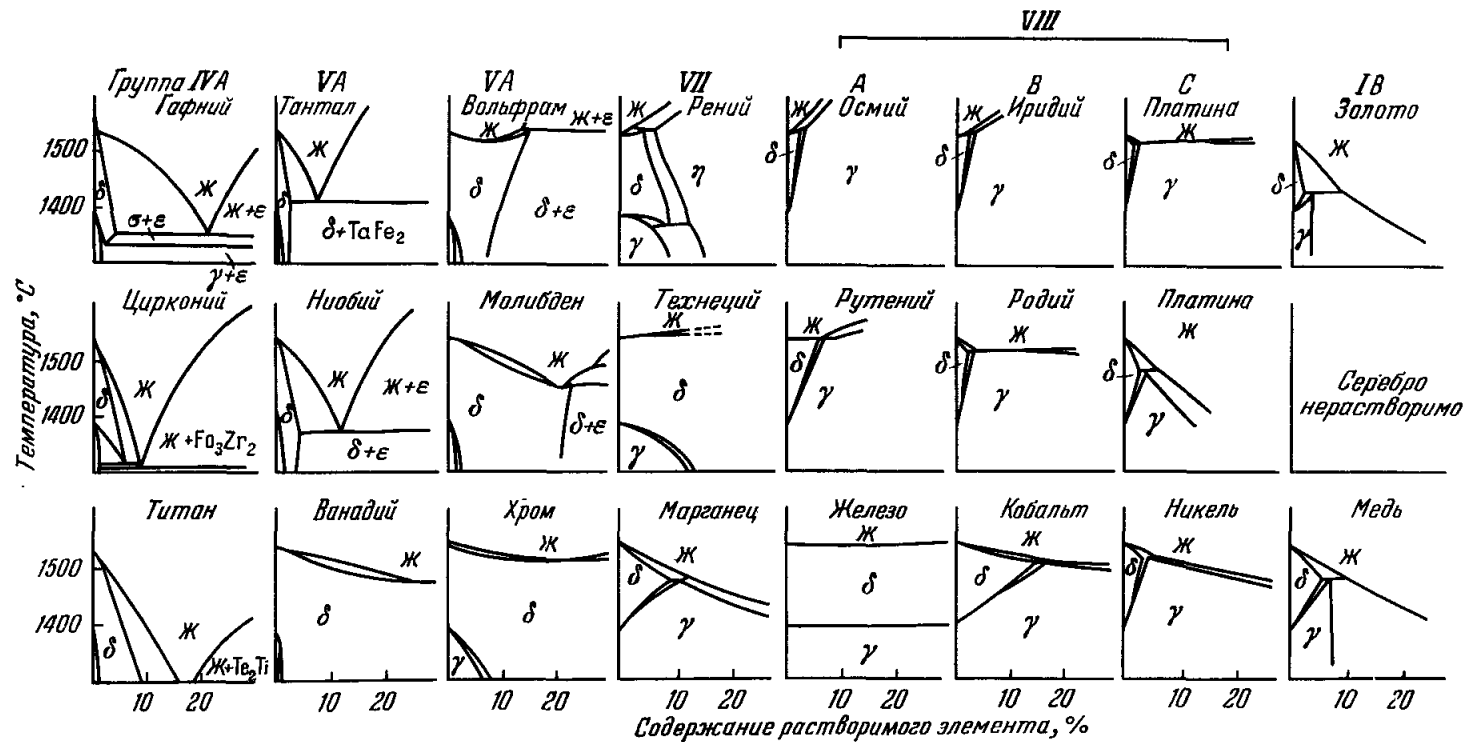


Рис. 15. Диаграмма равновесия сплавов железа с переходными металлами.
Ж — жидкость; δ — твердый раствор в δ(ОЦК)-железе; γ — твердый раствор в γ(ГЦК)-железе.

В некоторых сплавах элементов VIII группы с элементами В-подгрупп также обнаружены аналогичные структуры. Их можно отнести к тому же типу, что и структуры в сплавах Cu, Ag и Au, если принять, что валентность таких элементов, как Fe или Ni, в этих соединениях равна нулю. Например, в системах Fe — Zn и Ni — Zn существуют фазы с типичной структурой γ -латуни в области составов, отвечающей формуле $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$. Если считать валентность железа равной нулю, этой структурной формуле соответствует электронная концентрация $42 : 26 = 21/13$. Поскольку такие фазы стабильны обычно в некотором интервале концентраций, удобнее считать, что валентность железа равна малой величине, а не точно нулю. В настоящее время нет достаточно удовлетворительной теории эффекта нулевой валентности*), хотя качественно его можно понять: при сплавлении с цинком атомы железа отдают валентные электроны, но при этом захватывают примерно такое же число электронов на незаполненные 3d-оболочки, в результате чего и возникает почти нулевая валентность. Среди интерметаллических фаз в сплавах Fe, Co и Ni с Zn, Ga, Al и т. д. только некоторые можно классифицировать, предполагая нулевую валентность переходных элементов. В других случаях (например, β -NiZn) переходные металлы проявляют себя как одновалентные. Довольно очевидно, что, описывая сплавы переходных элементов с помощью понятия электронной концентрации, следует считать валентность переходных металлов переменной.

Отметим, что роль валентности, или номера группы, можно наблюдать и в сплавах переходных элементов. Например, во втором длинном периоде элементы имеют следующие кристаллические структуры:



В таких системах, как Mo — Pd и Mo — Rh, возникают промежуточные фазы с плотноупакованной гексагональной структурой; состав этих фаз меняется таким образом, как если бы всем атомам мог быть приписан характерный средний номер группы, или, что то же самое, характерная электронная концентрация, учитывающая все электроны над оболочками инертных газов. К такому типу относятся также промежуточные, так называемые σ -фазы. В сплавах железа подобные эффекты редко наблюдаются достаточно отчетливо. Однако для разбавленных сплавов в грубом приближении можно считать, что добавление двух атомных процентов Co приводит к такому же понижению линий ликвидус и солидус, как и добавление одного атомного процента Ni, а три атомных процента Cr эквивалентны в этом смысле двум атомным процентам V. Такое влияние элементов согласуется с их положением в периодической системе; учет искажений решетки приводит к усложнению эффектов.

Переходя к более электроотрицательным элементам групп V-V и VI-V периодической системы, мы видим, что при сплавлении их с железом появляется тенденция к образованию химических соединений. С повы-

*) В течение долгого времени считалось, что относительно простая теория Джонса удовлетворительно объясняет эффекты электронной концентрации в сплавах. Однако недавние исследования показали, что на этом пути возникает много трудностей. Простое изложение современного состояния вопроса можно найти в главе «Медь, серебро и золото» книги автора «Atomic Theory for Students of Metallurgy», Institute of Metals, 1962. (Имеется русский перевод более раннего издания этой книги: В. Ю м - Р о з е р и, Атомная теория для металлургов, М., Металлургиздат, 1955.— *Перев.*)

шением стабильности этих соединений область существования твердых растворов все более сужается. Последнее легко понять с помощью диа-

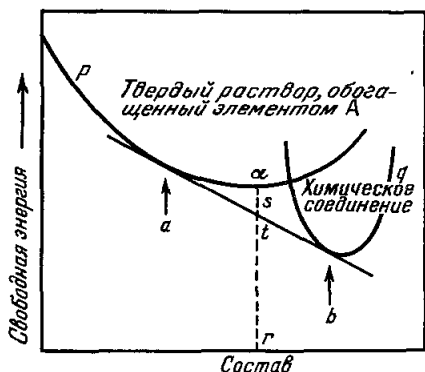


Рис. 16. Гипотетические кривые свободная энергия — состав для равновесия при заданной температуре твердого раствора с химическим соединением X. Сплав состава g имеет более низкую свободную энергию, когда представляет собой двухфазную смесь твердого раствора состава a и химического соединения X состава b ; точки a и b определяются с помощью общей касательной к кривым свободной энергии. Чем стабильнее соединение X, тем ниже проходит кривая его свободной энергии и, следовательно, тем дальше влево смещается точка a . По этой причине область существования твердых растворов, когда они находятся в равновесии с очень стабильным химическим соединением, обычно бывает сильно ограниченной.

дуть, например, закалить в холодной воде. В результате развития металлографии, в конце XIX в. стало возможным распознавать с помощью микроскопа характерные микроструктуры. В частности, оказалось, что быстрое охлаждение приводит к образованию игольчатой структуры (рис. 17), получившей название **мартенсита**. Вопрос о том, являются ли структуры, возникающие при быстром охлаждении, какими-то новыми фазами или представляют собой смеси феррита и цементита разной степени дисперсности, вызвал большую дискуссию.

Интерпретация структур закаленных сталей сильно затрудняется из-за того, что изменения при быстром охлаждении происходят в некотором интервале температур. Дальнейший прогресс в этом направлении был невозможен до тех пор, пока Бейн и Дэвенпорт не предложили в 1930 г. метод изучения структур, возникающих изотермически при данной температуре. Метод состоит в следующем. Сначала образцы нагреваются до аустенитной области, а затем быстро переносятся в ванну из расплавленной соли или свинца, поддерживаемую при заданной температуре. После определенного времени выдержки образцы закаливаются в ледяной подсоленной воде. В результате закалки неизменившийся ранее аустенит превращается в мартенсит, который хорошо виден под микроскопом и легко отличим от структуры, образующейся в солевой ванне.

*) Процессы термической обработки детально рассмотрены в книге: Г. В. Курдюмова, Явления закалки и отпуска стали, М., Металлургиздат, 1960. (Прим. перев.)

7. БЫСТРООХЛАЖДЕННЫЕ СТАЛИ

В предыдущих разделах мы рассматривали почти исключительно структуры сплавов железа при различных температурах в состоянии равновесия. Однако в обычной практике редко удается достигнуть равновесных условий, а в большинстве случаев материалы приобретают наилучшие механические свойства в результате термообработки, имеющей целью создание неравновесных структур *).

Как говорилось в § 3, медленно охлажденные стали, в зависимости от состава, содержат избыточный феррит и перлит или избыточный цементит и перлит. Такие стали относительно мягки, и очень давно известно, что их можно сделать более твердыми, если нагреть до высокой температуры и затем быстро охладить.

Результаты этого метода обычно выражаются с помощью так называемых ТТТ-кривых *) в системе координат температура — время (в логарифмическом масштабе). На рис. 18 в качестве примера приведена ТТТ-кривая для стали, в предположении, что переохлажденный аустенит при данной температуре может распадаться единственным образом **).

Как видно из верхней части кривой, при высоких температурах изотермическое превращение протекает очень медленно, затем, с понижением температуры, оно ускоряется и снова замедляется. Во всем этом интервале температур продуктом распада является перлит. Он имеет

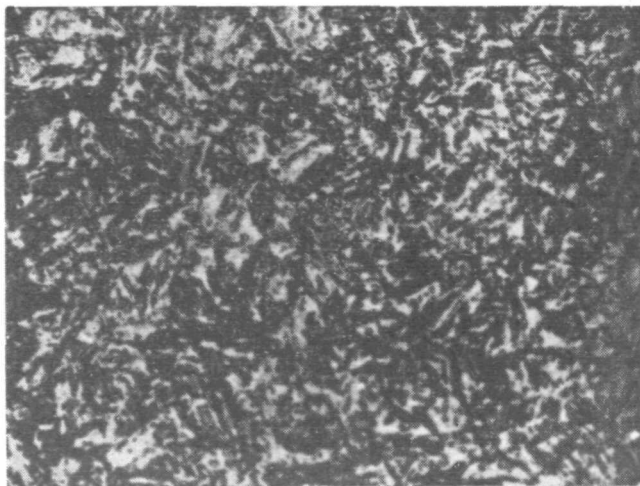


Рис. 17. Микрофотография мартенсита в стали с 0,45% углерода и 0,70% марганца.

Травление в 4%-ном пикрале, $\times 600$ (Дж. Вудхед).

тем более тонкую пластинчатую структуру, чем ниже температура распада. Структура с очень тонкими, но еще различимыми в оптический микроскоп пластинками, в ранней литературе получила название с о р б и т а. В еще более мелкозернистой структуре, которую иногда называли т р о с т и т о м, отдельные пластинки видны только в электронный микроскоп. Образование всех этих перлитных структур происходит путем возникновения и роста зародышей новых фаз, причем при образовании перлита феррит не остается когерентным аустениту, из которого он образуется.

После первого замедления реакции с понижением температуры снова наступает ускорение, которое проявляется в изгибе кривой на рис. 18 ***). В этой области температур происходит новый процесс. Аустенит все еще распадается на смесь феррита и цементита, но структура смеси уже не является пластинчатой. Продукты распада, возникающие при более высокой и более низкой температурах этой области, известны как в е р х н и й б е й н и т и н и ж н и й б е й н и т соответственно; некоторые

*) ТТТ-кривые известны также (в зависимости от их формы) как S- или C-образные кривые. (В отечественной литературе принята именно эта терминология; ТТТ — от Time, Temperature, Transformation — время, температура, превращение. — Перев.)

**) Это не всегда так: в некоторых случаях, например, при распаде, может выделяться сначала феррит, а затем перлит; соответствующая ТТТ-кривая имеет более сложный вид.

***) Этот изгиб иногда называют «бейнитным носом».

из таких структур показаны на рис. 19 и 20. При образовании бейнита по-прежнему происходит возникновение и рост зародышей, однако в процессе роста феррит остается когерентным аустениту *). В общем можно сказать, что с понижением температуры скорость диффузии углерода уменьшается и частицы цементита становятся мельче и однороднее заполняют объем; более тонкие исследования, однако, показывают, что процессы, протекающие при образовании верхнего и нижнего бейнитов, не совсем одинаковы и имеют разные энергии активации. В настоящее время известно, что при образовании нижнего бейнита на первой стадии выделяется гексагональный ϵ -карбид железа, который в дальнейшем может превратиться в цементит.

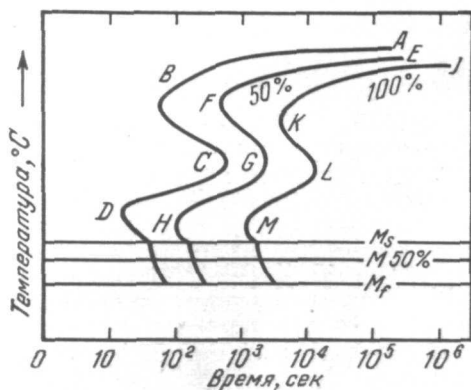


Рис. 18. Гипотетическая ТТТ-кривая изотермического распада аустенита для стали, в которой, в зависимости от температуры, могут существовать перлитная, бейнитная и мартенситная структуры.

Как указано в тексте, верхнее и нижнее бейнитные превращения могут сопровождаться несколькими различными процессами; в этих случаях нижний изгиб кривой имеет более сложную форму.

возникновение мартенсита не сопровождается появлением и ростом

зародышей **). Мартенситное превращение происходит путем быстрого сдвига атомов металла, в результате которого ГЦК γ -структура переходит

Горизонтальная линия M_s на рис. 18 показывает температуру, при которой впервые возникает мартенсит. В противоположность процессам, описанным выше,

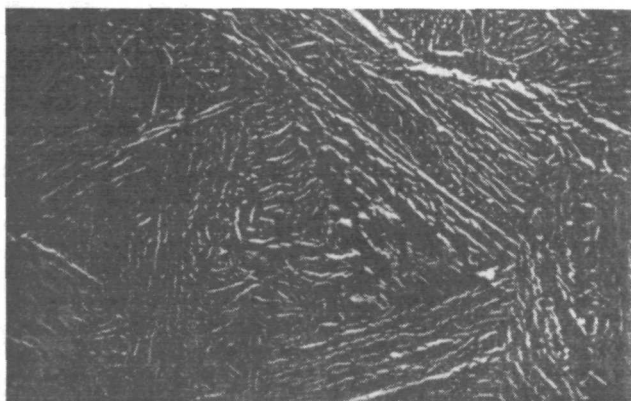


Рис. 19. Электронная микрофотография верхнего бейнита в стали с 3% никеля и 0,67% углерода ($\times 7000$, травление в 4%-ном пикрале) — изотермическое превращение при 455°C (уменьшено на $\frac{1}{3}$) (Дж. Хьюго).

зародышей **). Мартенситное превращение происходит путем быстрого сдвига атомов металла, в результате которого ГЦК γ -структура переходит

*) Образование бейнита происходит, по-видимому, более сложным образом. Подробнее см: Р. И. Э н т и н, Превращения аустенита в стали, М., Металлургиздат, 1960. (Прим. перев.)

**) См: Г. В. Курдюмов, Явления закалки и отпуска стали. (Прим. перев.)

в тетрагональную ОЦК структуру (рис. 21 и 22). Этот процесс протекает почти мгновенно, поэтому диффузия атомов углерода, необходимая для образования цементита, не успевает пройти. Таким образом, атомы углерода остаются зафиксированными, а мартенситную структуру можно рассматривать как пересыщенный твердый раствор углерода в ОЦК железе, в котором атомы углерода частично упорядочены; результатом

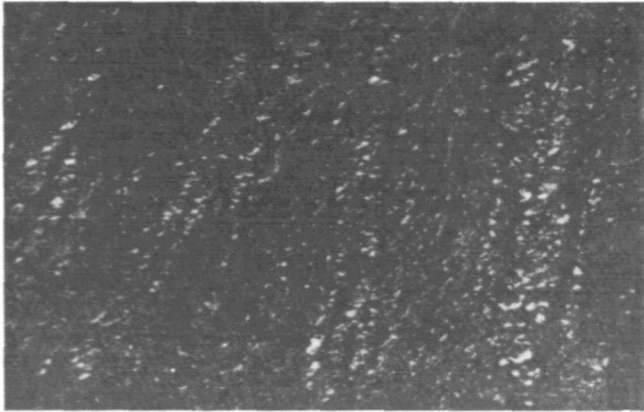


Рис. 20. Электронная микрофотография нижнего бейнита. Травление в пикрале. Реплика из формвара, затененная хромом под 45° ; $\times 15000$ (уменьшено на $1/3$).

этого упорядочения и является искажение кубической решетки *). Мартенситное превращение обнаружено не только в сплавах железа, и во всех случаях оно удовлетворяет двум условиям:

1. Превращение происходит при постоянном составе; это говорит о том, что отдельные атомы смещаются только на расстояния порядка межатомных.

2. Превращение сопровождается изменением формы, соответствующим (макроскопически) однородной деформации, которая оставляет плоскость раздела фаз неповернутой и неискаженной (по крайней мере приблизительно); этот вид деформации обычно называют деформацией с инвариантной плоскостью **).

При мартенситном превращении изменение формы нельзя объяснить превращением кристаллической структуры из ГЦК в тетрагональную ОЦК. Можно считать, что изменение формы происходит в два этапа: за первым сдвигом, оставляющим видимые линии на полированной поверхности, следует второй сдвиг, который нейтрализуется субмикроскопическим скольжением или двойникованием, и приводит к невидимым изменениям. Такое объяснение, однако, является только описательным. В действительности эти две стадии могут и не следовать одна за другой.

В большинстве сталей мартенситное превращение происходит таким образом, что при заданной температуре почти мгновенно распадается

*) Как было недавно показано (А. Г. Х а ч а т у р я н, ФТТ 5, 750 (1963); ФММ 19,343 (1965)), положения атомов углерода в мартенсите на самом деле являются метастабильно устойчивыми. В этих же работах установлено, что упорядоченное расположение атомов углерода связано с энергией упругого искажения матрицы и действительно отвечает структуре, изображенной на рис. 21. (Прим. перев.)

**) В. А. Bilby and J. M. Christian, J. Iron Steel Inst. 197, 122 (1961).

определенное количество аустенита, и затем реакция прекращается. На рис. 18 линия M50% означает, что при этой температуре превращается в мартенсит 50% аустенита. Существуют, однако, стали, в которых часть мартенсита также образуется изотермически.

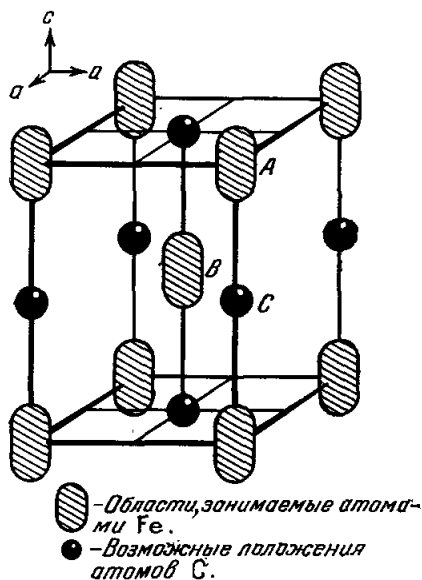


Рис. 21. Структура мартенсита по Липсону и Паркеру.

Количество углерода в стали очень мало, поэтому только некоторые из позиций $\bullet$ заняты. Каждый атом углерода смещает находящиеся вблизи атомы железа, каждый из которых в результате оказывается, расположенным в некоторой области.

большой хрупкостью. От хрупкости в значительной мере можно избавиться, если подвергнуть закаленный материал так называемому отпу-

Таким образом, изотермические методы Бейна и Дэвенпорта позволили понять, каким образом при понижении температуры происходит распад аустенита. В первом приближении структуры быстро охлажденных сталей можно рассматривать как совокупность продуктов изотермических реакций — перлита, верхнего и нижнего бейнита и мартенсита. Это, однако, не всегда так. Например, сталь, закаленная в холодной воде, после нагревания в аустенитной области, имеет, как кажется под микроскопом, структуру, содержащую 100% мартенсита, а в действительности может содержать значительное количество нераспавшегося или остаточного аустенита.

8. ОТПУСК

Сталь с мартенситной структурой имеет высокую твердость, очень прочна (если нагрузка прикладывается медленно), но в то же время обладает

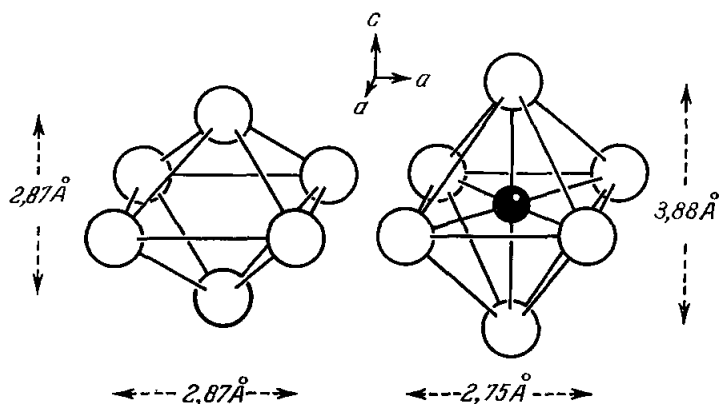


Рис. 22. Другое представление структуры азотистого мартенсита (по Джеку).

В каждой из позиций (см. рис. 21), которые действительно заняты атомами азота, возникают сильные искажения, как показано в правой части рис. 22; неискаженная упаковка атомов изображена слева. Соединение вместе искаженной и неискаженной ячеек вызывает деформацию структуры. Структура углеродистого мартенсита имеет такую же природу.

ску, т. е. нагреванию до относительно низких температур. Как упоминалось выше, закаленная сталь содержит некоторое количество оста-

точного аустенита, находящегося в матрице, состоящей преимущественно из мартенсита. Этот мартенсит назывался раньше α -мартенситом; при нагревании до невысокой температуры он превращается в выявляемую с помощью травления темную структуру— β -мартенсит, который, как предполагалось в течение долгого времени, представляет собой пересыщенный твердый раствор углерода в ОЦК железе (феррите). Более поздние работы показали, что эти представления неверны: на самом деле материал после отпуска состоит из очень мелкодисперсной смеси карбида и феррита, причем природа карбида зависит от температуры отпуска. Образование такой структуры не является простым процессом: оно распадается на несколько стадий, которые иногда протекают последовательно, а во многих случаях перекрываются.

Как показано на рис. 21 и 22, мартенсит можно рассматривать как пересыщенный твердый раствор углерода в ОЦК феррите, имеющий, благодаря небольшим искажениям, тетрагональную симметрию. При медленном нагревании ($\sim 2^\circ\text{C}/\text{мин}$) мартенсита обычной углеродистой стали до низких температур ($80\text{—}160^\circ\text{C}$ *) сначала наблюдается небольшое увеличение твердости и уменьшение объема и намагниченности. В течение этой первой стадии, как показывают исследования дифракции рентгеновских лучей, мартенсит сначала делается несколько менее тетрагональным, при неизменном количестве остаточного аустенита; в конце стадии тетрагональность быстро уменьшается и твердость начинает падать. Из рентгеновских данных также следует, что на первой стадии отпуска углерод выделяется не в виде цемента, а в виде гексагонального ϵ -карбида, в котором (рис. 23) атомы железа занимают узлы плотноупакованной гексагональной решетки, а углерод располагается в междоузлиях. Чистое железо не кристаллизуется в плотноупакованную гексагональную структуру, хотя последняя является одной из трех типичных металлических структур. В системе $\text{Fe} - \text{N}$ в широкой области концентраций существуют стабильные нитридные фазы, в которых атомы железа образуют плотноупакованную гексагональную решетку, но в системе $\text{Fe} - \text{C}$ ϵ -карбид менее стабилен, чем цементит.

При дальнейшем медленном нагревании (во второй стадии отпуска $\sim 230 - 280^\circ\text{C}$) происходит небольшое увеличение объема и сильное увеличение намагниченности. Количество остаточного аустенита быстро падает, твердость сначала уменьшается, а затем снова возрастает или, по крайней мере, уменьшается значительно медленнее. Эта стадия, таким образом, соответствует распаду остаточного аустенита, который превращается в смесь карбида и феррита, похожую на бейнит.

Для третьей стадии отпуска характерно сильное уменьшение объема и намагниченности и появление точки Кюри, присущей цементиту. Как электронномикроскопические, так и рентгеновские исследования показывают, что на этой стадии происходит превращение ϵ -карбида в цементит.

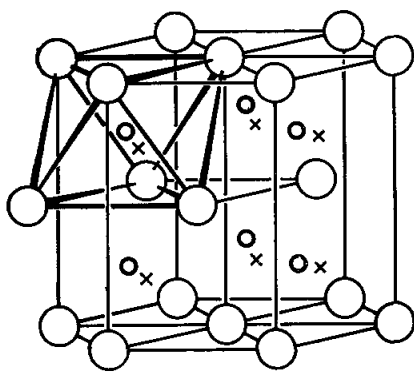


Рис. 23. Октаэдрические позиции внедрения в плотноупакованной гексагональной структуре.

В ϵ -карбиде железа некоторые из этих позиций заняты атомами углерода.

*) Приведенные температуры относятся к стали, содержащей 1% углерода.

тит. Можно считать, что кристаллическая структура цементита (рис. 24) представляет собой искаженную плотноупакованную гексагональную

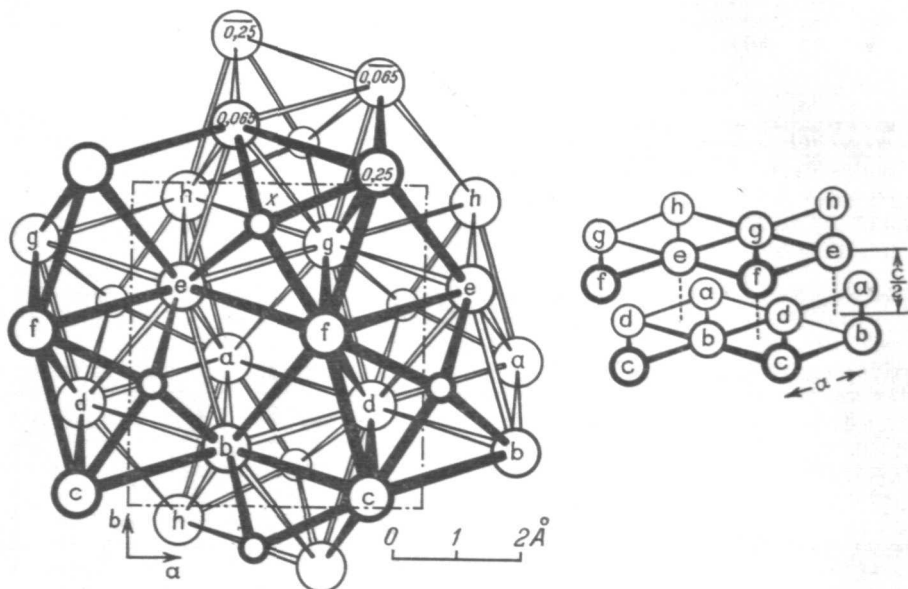


Рис. 24. Расположение атомов железа в решетке цементита.

Углерод занимает некоторые из междоузлий; атомные плоскости *abcd* и *efgh*, занятые железом, располагаются почти так же, как гексагональные слои в плотноупакованной гексагональной структуре.

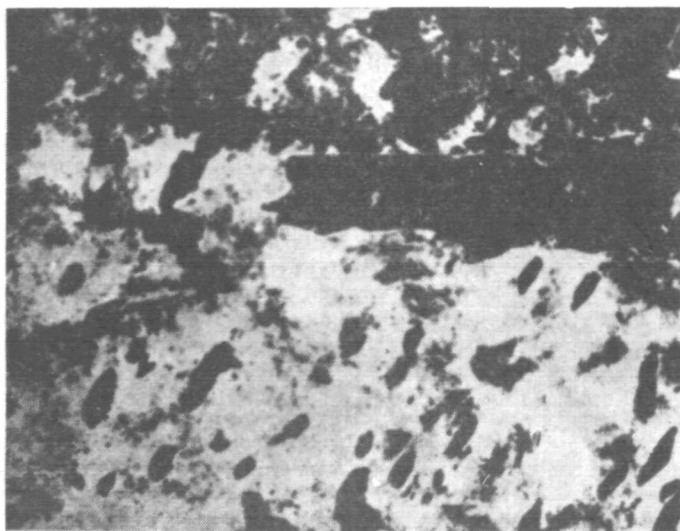


Рис. 25. Сплав железа с 4% Мо и 0,2% С ($\times 50\,000$).

Закалка на мартенсит с последующим отпуском при 500°C в течение 20 часов. Выделяющиеся тонкие пластинки цементита имеют определенную ориентацию относительно исходного мартенсита. Электронная микрофотография тонкой фольги (Дж. Ирани).

структуру, поэтому переход ϵ -карбид — цементит может происходить без сколько-нибудь значительных смещений атомов железа *), хотя атомы

*) В некоторых сталях ϵ -карбид растворяется и цементит образуется путем независимого зарождения, а не непосредственно из ϵ -карбида.

углерода, распределенные в ϵ -фазе более или менее случайно, должны диффундировать в области возникновения цементита, который имеет относительно высокую концентрацию углерода.

В сталях с достаточно высоким содержанием легирующих элементов, в особенности тех, которые образуют очень стабильные карбиды (например, Ti, V, Cr, Nb, Mo), возможна четвертая стадия отпуска, соответствующая возникновению карбидов легирующих металлов. В некоторых

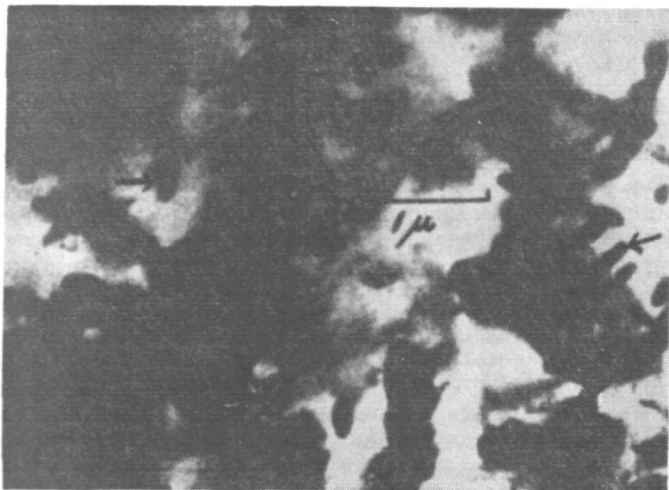


Рис. 26. Сплав железа с 4% Mo и 0,2% C ($\times 25\,000$). Отпуск в течение 7 часов при 700° С. Иглы Mo_2C превращаются в карбид состава M_6C ($\text{M} = \text{Fe} + \text{Mo}$), кристаллы которого имеют вид маленьких глобул. Электронная микрофотография тонкой фольги (Дж. Ирани).

случаях цементит, образующийся при распаде ϵ -карбида, вновь растворяется и заменяется каким-нибудь другим карбидом. Так, в стали, содержащей 1% C и 4% Cr, отпуск при 540° С приводит к замене цементита карбидом типа $(\text{CrFe})_7\text{C}_3$. В других сталях происходят более сложные замены. В последние годы применение электронной микроскопии, в особенности Ханикамбом в Великобритании, позволило исследовать в деталях многие из этих структурных изменений (рис. 25 и 26).

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре мы смогли коснуться только немногих вопросов очень трудной проблемы — изучения структуры сплавов железа и других важных классов сплавов. Например, из-за недостатка места мы были вынуждены исключить из рассмотрения чугуны *). В большинстве случаев стали — это железоуглеродистые сплавы с добавлением других элементов, но сочетания и процентные содержания последних очень разнообразны, а возникающие структуры многочисленны и сложны. Можно довольно легко понять, почему элементы внедрения, такие, как углерод

*) Чугуны представляют собой нечистые железоуглеродистые сплавы с содержанием углерода порядка 2,5—4,5%; многие из них имеют примерно эвтектический состав (см. рис. 6). Изучение чугунов трудно благодаря тому, что в одних случаях (белые чугуны) углерод присутствует в них в виде цементита, в то время как в других углерод частично (половинчатые чугуны) или полностью (серые чугуны) находится в виде графита. Микроструктуры чугунов также чрезвычайно многообразны.

или азот, являются γ -стабилизаторами; мы можем также объяснить, почему электроотрицательные элементы (например, кислород, сера) образуют стабильные химические соединения. Благодаря общему сходству электронных структур атомов переходных металлов не удивительно, что при наличии благоприятного размерного фактора, эти металлы образуют в широком интервале концентраций твердые растворы с железом; во многих случаях можно качественно проследить влияние размерного фактора на диаграмму равновесия. Однако количественная теория этих эффектов развита очень слабо. На основании общих принципов оказывается невозможным рассчитать диаграмму равновесия бинарной системы; только в очень немногих случаях удастся предсказать качественно некоторые свойства диаграмм равновесия тройных и более сложных систем. Эта разочаровывающая ситуация не покажется столь неожиданной, если напомнить, что в настоящее время нет ни одной достаточно надежной количественной теории структур даже чистых переходных металлов. В то же время систематическое изучение бинарных диаграмм равновесия приводит к открытию определенных закономерностей; некоторые из них были описаны выше, и можно надеяться, что на этом пути лежит ключ к созданию настоящей теории.

В последние 10—15 лет исследования структур сплавов железа были посвящены не столько изучению равновесных диаграмм или идеальных кристаллических структур, сколько кинетике превращений в твердом состоянии и влиянию на структуры дислокаций и других несовершенств. Эти исследования, базирующиеся главным образом на электронной микроскопии, достигли исключительных успехов в раскрытии многих деталей структур и процессов, происходящих в сталях (например, отпуска). Электронномикроскопические исследования внесли значительный вклад в теорию, и в ближайшем будущем можно ожидать открытия новых основных принципов.
