

## О РАСТВОРИМОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ В ДИСПЕРСНО- ТВЕРДЕЮЩИХ СПЛАВАХ

А. Д. КЛЕМЕНТЬЕВ

(Представлено научным семинаром кафедры технологии металлов ТПИ)

Вопрос растворимости элементов в дисперсотвердеющих сплавах возник в связи с изучением легирования железокобальтовольфрамовых сплавов [1]. Введение легирующих элементов в дисперсотвердеющие сплавы, помимо влияния на концентрацию твердого раствора, приводит к изменению взаимной растворимости элементов с температурой. Условия растворимости элементов в данных сплавах, естественно, полностью не определяют процесса дисперсионного твердения, но являются важнейшим условием последнего (в той мере, насколько количество выделяющейся фазы связано с упрочнением сплава).

Вопрос температурной зависимости растворимости, имеющий перво-степенное значение при легировании дисперсионотвердеющих сплавов, является одним из нерешенных вопросов проблемы оценки растворимости элементов. Здесь возможно выяснение пока только качественных закономерностей, но и они являются важными вехами при выборе легирующих элементов. Для приближенной, качественной оценки растворимости элементов в железокобальтовольфрамовых сплавах может быть использована гипотеза И. И. Корнилова [2], распространяющаяся на твердые растворы железа и его аналогов.

В данной статье рассматривается главным образом температурная зависимость растворимости элементов. Что касается оценки степени растворимости элементов, то она может быть произведена с помощью небольшого числа простых, практически удобных критериев, таких, как: объемный фактор, тип кристаллической решетки, сжимаемость и т. д. Возможно также использование других критериев растворимости (теплоемкости, электронной плотности, потенциала ионизации и т. д.).

Поскольку взаимная растворимость элементов связана с различием их атомных диаметров, характеризующим степень искажения кристаллической решетки твердого раствора, то влияние температуры на растворимость должно быть обусловлено, согласно И. И. Корнилову, изменением при этом различия в атомных диаметрах (при условии отсутствия в сплаве превращений, оказывающих резкое влияние на растворимость). Показателем изменения атомных диаметров с температурой в первом приближении может служить коэффициент линейного расширения [2], отражающий тепловое состояние атомов при различных температурах.

Таким образом, температурная зависимость взаимной растворимости элементов связана с влиянием температуры на объемный фактор. Для дисперсионноотвердеющих сплавов благоприятное изменение объемного фактора состоит в уменьшении различия в атомных диаметрах элементов твердого раствора с повышением температуры (увеличение растворимости). Указанная закономерность и выражает основное требование, предъявляемое к легирующим элементам с точки зрения их растворимости в дисперсионноотвердеющих сплавах.

Рис. 1. представляет предлагаемую нами графическую интерпретацию температурной зависимости взаимной растворимости элементов. Точки *A*, *B* и *C* представляют значения атомных диаметров соответ-

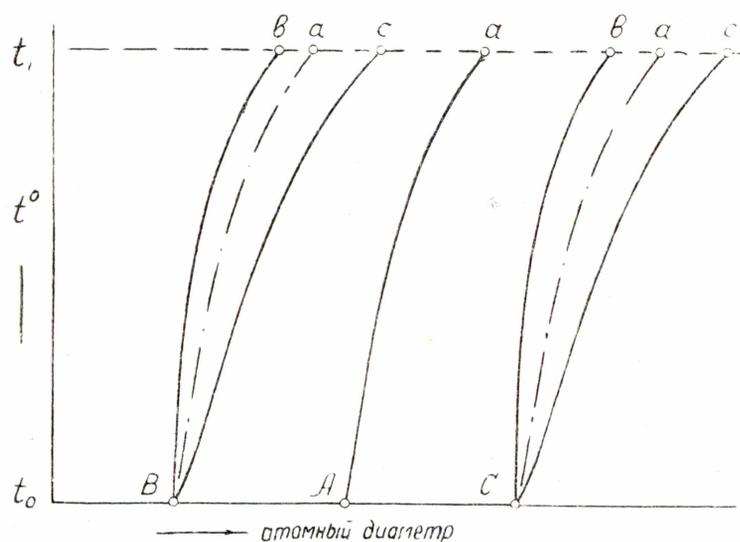


Рис. 1.

венно растворителя и присадок. Кривые представляют собой изменение атомных диаметров с температурой, определяемое коэффициентами линейного расширения элементов. Сближение или расхождение кривых характеризует увеличение или уменьшение различия атомных диаметров элементов и соответствующее этому изменение условий растворимости. Отсюда вытекает правило, определяющее условия благоприятной растворимости элементов в дисперсноотвердеющих сплавах: с повышением температуры кривые изменения атомных диаметров соответствующих элементов должны сходиться. Практически оценка растворимости элементов сводится к сравнению значений атомных диаметров и коэффициентов линейного расширения растворителя и присадок при обычных температурах. При наличии в твердом растворе других элементов, существенно влияющих на растворимость, целесообразно аналогичное сопоставление с коэффициентами линейного расширения и этих элементов.

Простота оценки температурных условий растворимости элементов вытекает из анализа закономерностей изменения коэффициента линейного расширения с температурой [2, 3]. Коэффициент линейного расширения различных элементов увеличивается с повышением температуры и тем в большей степени, чем больше его значение при обычной температуре. Далее если коэффициент линейного расширения одного элемента больше, чем другого, при обычной температуре ( $t_0$ ), то эта принципиальная разница в значениях коэффициентов линейного расширения сохраняется и при более высоких температурах ( $t_1$ ). Следовательно, для качественного сравнения изменения растворимости с температурой

могут быть использованы значения коэффициентов линейного расширения при обычной температуре.

Ход кривых (рис. 1) качественно отражает действительное изменение атомных диаметров элементов с температурой, в то время как наклон кривых к оси температур (при  $t_0$ ) соответствует значениям коэффициентов линейного расширения при обычной температуре (истинный коэффициент линейного расширения представляет собой тангенс угла наклона касательной, проведенной к кривой изменения линейных размеров образца при температуре, для которой определяется значение коэффициента линейного расширения). С целью упрощения графика кривые могут быть заменены прямыми (и тогда угол наклона прямых к оси температур будет соответствовать средним значениям коэффициентов линейного расширения).

Графическое изображение условий растворимости элементов делает наглядной и упрощает оценку и выбор легирующих элементов, что особенно важно в случаях сопоставления растворимости многих элементов в сложном твердом растворе, а также позволяет производить анализ растворимости элементов в сложных композициях сплавов (какими являются многие современные технические сплавы).

Обратимся к оценке растворимости легирующих элементов в железокобальтовольфрамовых сплавах.

Т а б л и ц а 1

Элементы	Атомный диаметр для $K=12$ , $\text{кХ}$	Различие атомных диаметров элемента и железа, %	Коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^6$ град. $^{-1}$	Сжимаемость, $\beta \cdot 10^6$ $\text{см}^2/\text{кг}$
1	2	3	4	5
Бор	1,94	24	8	0,3
Бериллий	2,25	11,8	12,2	—
Никель	2,49	2,4	13,5	0,53
Кобальт	2,5	2,3	12,5	0,54
Железо	2,55	—	11,5	0,58
Хром	2,57	0,8	6,2	0,9
Кремний	2,68	5,1	4,15	0,32
Ванадий	2,71	6,2	8,3	0,6
Марганец	2,72	6,7	22,1	0,84
Молибден	2,8	9,8	4,9	0,35
Вольфрам	2,82	10,6	4,3	0,3
Алюминий	2,85	11,7	23,1	1,5
Титан	2,93	14,9	7,14	0,8
Ниобий	2,94	15,3	7,2	0,57
Тантал	2,94	15,3	6,5	0,5
Цирконий	3,19	25,1	6,3	1,1

Согласно рис. 1 и данным [3, 4] табл. 1, в которой приведены значения атомных диаметров (для координационного числа  $K=12$ ), различие в атомных диаметрах с железом и коэффициенты линейного расширения ряда элементов, намеченное выше условие благоприятной растворимости в сложном твердом растворе полностью удовлетворяется (то есть относительно всех компонентов системы: железа, кобальта и вольфрама).

для таких элементов, как молибден, хром, ванадий, бериллий. Для титана, тантала, ниобия и кремния это условие удовлетворяется только относительно железа и кобальта, а для марганца — только относительно вольфрама.

Однако гипотеза И. И. Корнилова может быть справедливой только при условии равноценности упругого взаимодействия атомов в твердом растворе, что, как известно [5], не имеет места в действительности. Отсюда понятны «аномалии», возникающие в связи с использованием данной гипотезы при объяснении некоторых явлений растворимости, в частности, растворимости элементов в системах дисперсионнотвердеющих сплавов. Следовательно, гипотеза И. И. Корнилова должна быть дополнена учетом существенных особенностей взаимодействия атомов в твердом растворе, связанных (что особенно важно для дисперсионнотвердеющих сплавов) с температурной зависимостью растворимости.

Анализ условий взаимной растворимости элементов указывает на наличие «аномалий» растворимости для элементов с относительно низкой упругостью. Известно [5] в то же время, что растворимость элементов зависит от их сжимаемости, отражающей упругую энергию искажения кристаллической решетки твердого раствора. Если присадка имеет большую сжимаемость, чем растворитель, то в силовом поле атомов растворителя ее атомный диаметр будет уменьшаться и тем в большей степени, чем больше сжимаемость. В твердом растворе это будет сказываться на изменении объемного фактора, а следовательно, и на условиях взаимной растворимости элементов.

С повышением температуры сжимаемость растет. Помимо непосредственных экспериментальных данных [3, 6], это следует из связи сжимаемости с другими упругими константами [7].

Из связи растворимости со сжимаемостью и зависимости последней от температуры следует влияние сжимаемости на температурную зависимость растворимости. Существенное влияние сжимаемости на растворимость не только при обычной температуре [6], но особенно при высоких температурах вытекает из анализа экспериментальных данных [3, 6]. Так, для алюминия, отличающегося низкой упругостью, при нагревании в интервале  $400^\circ$  линейные размеры увеличиваются (в соответствии с коэффициентом линейного расширения) на 1,37%, а сжимаемость возрастает примерно на 15% [6].

Рис. 2 иллюстрирует влияние сжимаемости на объемный фактор и его изменение с температурой. Кривые  $Aa$  и  $Dd$  представляют собой определяемое коэффициентами линейного расширения изменение атомных диаметров соответственно растворителя и присадки с повышением температуры. Если присадка имеет большую сжимаемость, чем растворитель, то атомный диаметр ее будет уменьшаться и тем в большей степени, чем больше сжимаемость и выше температура, что графически выражается в смещении кривой  $Dd$  в положение  $D_1d_1$ , а при еще большей сжимаемости присадки — в положение  $D_2d_2$ . Возникающее при этом сближение кривых растворителя и присадки при обычных ( $t_0$ ) и особенно при высоких ( $t_1$ ) температурах указывает на соответствующее изменение объемного фактора, а следовательно, и условий растворимости. Улучшение растворимости в связи с повышенной сжимаемостью будет наблюдаться для всех присадок с атомным диаметром, большим, чем у растворителя. Аналогично можно показать, что для присадок повышенной сжимаемости с атомным диаметром, меньшим, чем у растворителя, будет иметь место неблагоприятное, с точки зрения растворимости, изменение объемного фактора, особенно при высоких температурах, что следует из положения кривых  $Ee$  и  $E_1e_1$  (для присадки с повышенной сжимаемостью) относительно кривой  $Aa$ .

Вследствие высокой сжимаемости марганца, хрома и алюминия (согласно данным табл. 1) их условия растворимости в железокобальтовольфрамовых сплавах должны отличаться от намеченных выше (без учета фактора сжимаемости).

Таким образом, приведенные в табл. 1 элементы по условиям растворимости в железокобальтовольфрамовых сплавах могут быть классифицированы следующим образом. Марганец, никель и ванадий — элементы благоприятной растворимости. Растворимость марганца в железокобальтовольфрамовых сплавах представляет собой характерный пример влияния фактора сжимаемости на условия взаимной растворимости элементов. Согласно рис. 2, если кривая  $Aa$  соответствует железу и кобальту, то марганцу соответствуют кривые:  $Dd$  — без учета сжимаемости (неблагоприятная растворимость) и  $D_2d_2$  — с учетом сжимаемости (благоприятная растворимость). Иное положение с растворимостью марганца в сложном твердом растворе относительно вольфрама. Если, согласно рис. 2, вольфраму соответствует кривая  $Aa$ , то марганцу —

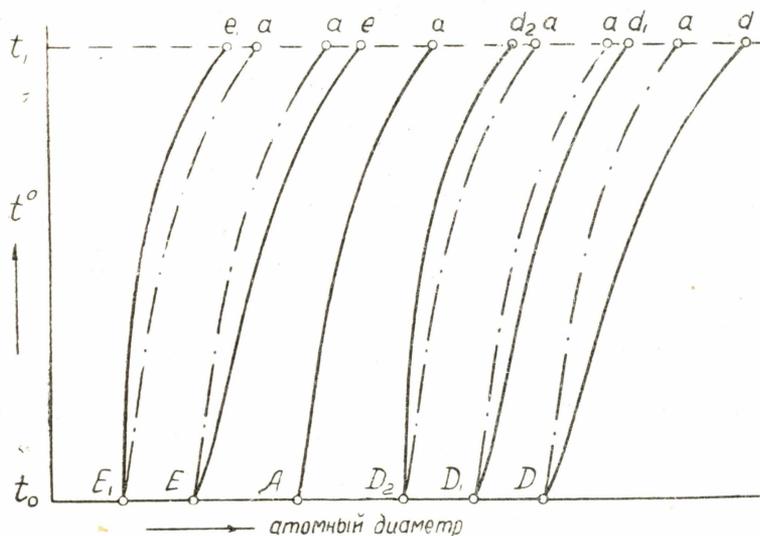


Рис. 2.

$Ee$  — без учета сжимаемости и  $E_1e_1$  — с учетом сжимаемости (ухудшение растворимости). Следовательно, целесообразность легирования марганцем возрастает со снижением в сплавах содержания вольфрама. Титан, ниобий, тантал — элементы глубокого и сложного влияния на растворимость. Данные элементы удовлетворяют требованиям температурной зависимости растворимости относительно железа и кобальта, но не отвечают этим требованиям относительно вольфрама. Неблагоприятность объемного фактора еще больше усугубляется присутствием в сплавах вольфрама с его большим атомным диаметром. Следовательно, титан, ниобий и тантал должны отличаться очень ограниченной растворимостью в железокобальтовольфрамовых сплавах, которая может быть увеличена при снижении в них содержания вольфрама (что представляет интерес с точки зрения замены вольфрама). Присутствие в сплавах вольфрама осложняет и снижает растворимость кремния (неблагоприятная температурная зависимость) и бериллия (неблагоприятен объемный фактор), приближая их условия растворимости к предыдущей группе элементов. Высокая сжимаемость хрома указывает на ухудшение температурных условий его растворимости относительно вольфрама (согласно рис. 2 вольфраму соответствует кривая  $Aa$ , а хрому —  $Ee$  при отсутствии учета сжимаемости и  $E_1e_1$  — с учетом сжимаемости). Однако весьма

благоприятный объемный фактор относительно железа и кобальта делает хром перспективным легирующим элементов при условии снижения содержания вольфрама в сплаве. Неблагоприятность объемного фактора и его температурного изменения для алюминия компенсируется очень высокой сжимаемостью, что позволяет рассчитывать на использование алюминия в качестве легирующего элемента в железокобальтовольфрамовых сплавах. Молибден аналогичен вольфраму, входящему в основу сплавов. Неблагоприятные условия растворимости для бора и циркония указывают на возможность использования этих элементов главным образом в качестве модификаторов.

Обратимся к анализу некоторых систем дисперсионнотвердеющих сплавов с точки зрения соответствия их намеченным закономерностям растворимости.

Рассмотрим прежде всего условия растворимости компонентов системы железо—кобальт—вольфрам. Как известно, двойные сплавы железо—вольфрам отличаются высокой степенью дисперсионного упрочнения, добавка кобальта способствует дальнейшему их упрочнению. Согласно рис. 3 и данным табл. 1, кривые изменения атомных диаметров

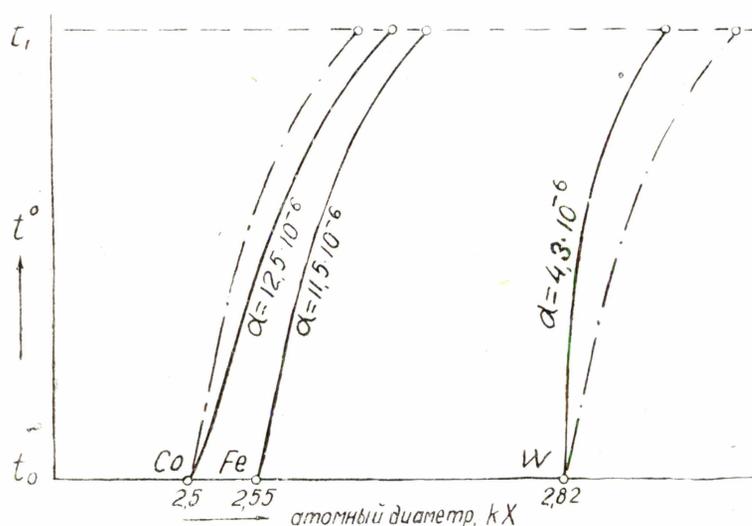


Рис. 3.

железа и вольфрама с повышением температуры сближаются, что указывает на благоприятное изменение объемного фактора, следовательно, и растворимости. При аналогичном изменении температуры кривая кобальта сближается с кривыми железа и вольфрама. Близость атомных диаметров железа и кобальта обеспечивает их высокую взаимную растворимость. Таким образом, введение кобальта в основу железовольфрамовых сплавов с точки зрения растворимости получает наглядное обоснование.

Обратимся к железотитановым сплавам. Оба компонента системы железо—титан удовлетворяют условию изменения объемного фактора с температурой, обусловленного ходом кривых *Aa* и *Cв* (рис. 1, табл. 1). Согласно исследованию [8], кремний и никель повышают дисперсионное упрочнение железотитановых сплавов, а марганец, хром, алюминий не оказывают на него влияния. Положительное влияние кремния и никеля на эффект твердения вытекает из условий растворимости их в твердом растворе при низких и высоких температурах. Если, согласно рис. 1 и данным табл. 1, изменение атомного диаметра железа с температурой соответствуют кривой *Aa*, то аналогичными кривыми для кремния и никеля будут соответственно *Cв* и *Вс*. Следовательно, с повышением температуры кривые сходятся (растворимость улучшается). Закономерным

является и то, что в исследовании [8] не обнаружено существенного влияния хрома, марганца и алюминия на процесс дисперсионного твердения. При содержании в сплаве не более 3% титана [8, стр. 51] введение указанных элементов высокой растворимости не может обеспечить заметного увеличения пересыщения твердого раствора. Указанные соображения подтверждаются данными исследования [9] сплавов железо—титан—кремний, в которых растворимость титана в твердом растворе снижена за счет присадки кремния. Введение хрома в эти сплавы приводит к существенному улучшению дисперсионного упрочнения.

В сплавах железо—титан—кремний—алюминий дисперсионное упрочнение повышается за счет хрома, вольфрама, молибдена и ванадия [9]. Легирующие элементы, а также элементы основы сплава имеют благоприятное изменение объемного фактора с температурой (согласно рис. 1 и данным табл. 1 изменение атомных диаметров этих элементов следует кривой *Св*).

Положительное влияние хрома и кремния на условия дисперсионного твердения железобериллиевых сплавов [10, 11], а также компоненты самой системы находятся в полном соответствии с требованием к объемному фактору и его температурной зависимости для дисперсионно-твердеющих сплавов. Элементы никель и бериллий следуют кривой *Вс*, сходящейся с кривой *Св*, которой следуют хром и кремний.

Приведенные примеры являются хорошей иллюстрацией условия взаимной растворимости элементов в дисперсионно-твердеющих сплавах.

При исследовании легирования железокобальтовольфрамовых сплавов полученные выше закономерности позволяют создать определенную направленность в изучении влияния легирующих элементов на сплавы, классифицировать элементы по растворимости, а также значительно сократить объем экспериментальной части исследования.

Намеченная в настоящей статье оценка растворимости элементов в железокобальтовольфрамовых сплавах находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными [1]. Так, например, при легировании сплавов с 20% кобальта и 20% вольфрама оптимальное содержание добавок титана, нобия и кремния благодаря высокому содержанию в сплавах вольфрама действительно невелико (до 1%), вызывая при этом существенное повышение дисперсионного упрочнения. Роль фактора сжимаемости очень наглядно проявляется в оценке марганца как легирующего элемента. Как и следовало ожидать, введение в сплав марганца (исследовалось содержание его до 4%) весьма благоприятствует дисперсионному твердению. Без учета сжимаемости оценка влияния марганца была бы прямо противоположной, находясь в противоречии с экспериментом.

Несмотря на хорошее совпадение установленных в данной работе качественных закономерностей растворимости с рассмотренным экспериментальным материалом, нам представляется, что в связи со сложностью реальных условий взаимодействия элементов характер температурной зависимости растворимости отдельных элементов будет отличаться от предполагаемого, что особенно следует ожидать в тех случаях, когда изменение теплового состояния атомов, определяемого коэффициентом линейного расширения, или их упругое взаимодействие, характеризуемое сжимаемостью, будет перекрываться фактором химического взаимодействия элементов или их влиянием на гамма-альфа-превращение в сплаве.

### Выводы

1. Качественная оценка растворимости элементов в дисперсионно-твердеющих сплавах на железной основе может быть произведена на

основании гипотезы И. И. Корнилова (связывающей объемный фактор с коэффициентом линейного расширения), дополненной фактором сжимаемости.

2. Использование фактора сжимаемости и ее температурной зависимости позволяет получить согласующуюся с опытом оценку растворимости элементов пониженной (по сравнению с растворителем — железом) упругости, что не имеет места при отсутствии учета упругих свойств элементов.

3. В работе дана графическая интерпретация условий температурной зависимости растворимости и сформулированы вытекающие из нее требования к растворимости элементов в дисперсионнотвердеющих сплавах.

4. Намеченная в работе качественная оценка растворимости легирующих элементов в дисперсионнотвердеющих сплавах находит хорошее подтверждение в различных системах дисперсионнотвердеющих сплавов на железной основе и в экспериментальном исследовании легирования железокобальтовольфрамовых сплавов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Клементьев А. Д. Известия вузов МВО СССР. Черная металлургия, изд-во Сиб. металлургического института, № 3, 77—83, 1959.
2. Корнилов И. И. Железные сплавы, т. 2, М.—Л., изд. АН СССР, 1951.
3. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов, М., Металлургиздат, 1952.
4. Металловедение и термическая обработка. Справочник, М., Металлургиздат, 1956.
5. Уманский Я. С. и др. Физическое металловедение, М., Металлургиздат, 1955.
6. Берч Фр. и др. Справочник для геологов по физическим константам, М., ИЛ, 1949.
7. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. М., изд. физ.-мат. лит., 1958.
8. Was muht R. Archiv für das Eisenhüttenwesen, № 1, 45—56, 1931.
9. Конторович И. Е. «Вестник металлопромышленности», № 8, 43—50, 1935.
10. Гаев И. С., Соколов Р. С. «Металлург», № 4, 42-48, 1937.
11. Vennek H., Schaumeister P. «Archiv für das Eisenhüttenwesen», № 12, 615—620, 1932.