

Н. В. ГУТОВСКИЙ.

КЪ ТЕОРИИ СИСТЕМЫ:
ЖЕЛѢЗО-УГЛЕРОДЪ.

ЧАСТЬ I.

Плавленіе и затвердѣваніе желѣзо-углерод-сплавовъ
(съ 23 фиг. въ текстѣ, 6-ю фототип. и 3 литогр. таблицами).



ТОМСКЪ.

Сибирское Т—во Печатнаго Дѣла, уг. Дворянской и Ямск. пер., соб. д.

1914.

О Г Л А В Л Е Н І Е

Часть I.

Плавленіе и затвердѣваніе желѣзо-углеродъ-сплавовъ.

	Страница.
Оглавленіе.	III
Отъ автора	V
I. ВВЕДЕНІЕ (процессы затвердѣванія и плавленія)	1
А. Затвердѣваніе	2
В. Плавленіе	4
II. ДІАГРАММА СОСТОЯНІЯ ЖЕЛѢЗО-УГЛЕРОДЪ-СПЛА- ВОВЪ	7
III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПОВѢРКА ДІАГРАММЫ СО- СТОЯНІЯ ЖЕЛѢЗО-УГЛЕРОДЪ-СПЛАВОВЪ	13
А. Опредѣленіе точекъ начала и конца затвердѣванія сплавовъ	13
I. Кривыя охлажденія	13
1) Причина отсутствія критическихъ точекъ начала за- твердѣванія гиперэвтектическихъ сплавовъ	16
2) Отсутствіе перелома на кривыхъ охлажденія для опредѣ- ленія конца затвердѣванія доэвтектическихъ сплавовъ	18
II. Методъ закалки	22
1) Опыты закалки	24
2) Микроскопическое изслѣдованіе пробъ закалки	29
3) Диаграмма состоянія желѣзо-углеродъ-сплавовъ	31
В. Опыты цементации	37
IV. ТЕОРІЯ ПЛАВЛЕНІЯ И ЗАТВЕРДѢВАНІЯ ЖЕЛѢЗО- УГЛЕРОДЪ-СПЛАВОВЪ	47
а) Теорія Нейп'а	47
б) Теорія Goereus'a	50
с) Опытное изслѣдованіе процесса плавленія чугуновъ	52
д) Теорія плавленія и затвердѣванія чугуновъ	58
1) Плавленіе сѣраго чугуна	58
2) Плавленіе бѣлаго чугуна	62
3) Процессы затвердѣванія	63
V. ЗАКЛЮЧЕНІЕ	65
Таблица микрофотографій	67
Перечень литературныхъ источниковъ	68

ОТЪ АВТОРА.

Настоящая работа была исполнена въ Металлургическомъ Институтѣ Ахенскаго Политехникума въ 1908 и 1909 г. Предварительное сообщеніе о ней было опубликовано въ журналѣ *Mettallurgie* (1909 г. стр. 731 и 737) въ концѣ 1909-го года. По независящимъ отъ автора обстоятельствамъ полный русскій текстъ появляется въ печати черезъ значительный промежутокъ времени съ момента опубликованія работы въ Германіи. За это время въ спеціальной технической литературѣ появился рядъ работъ, посвященныхъ теоріи желѣзо-углерод-сплавовъ. Эти работы частью подтверждаютъ, частью критикуютъ данныя автора и даютъ при этомъ богатый новый матеріалъ, освѣщающій сложную систему желѣзо-углеродъ. Авторъ счелъ болѣе правильнымъ опубликовать исполненную имъ работу въ томъ видѣ, въ какомъ она была закончена въ 1909 г. и сдѣлать къ ней добавленіе (часть II), которое должно заключать въ себѣ обзоръ новаго экспериментальнаго матеріала и критическую оцѣнку новыхъ данныхъ.

КЪ ТЕОРИИ СИСТЕМЫ: ЖЕЛѢЗО-УГЛЕРОДЪ.

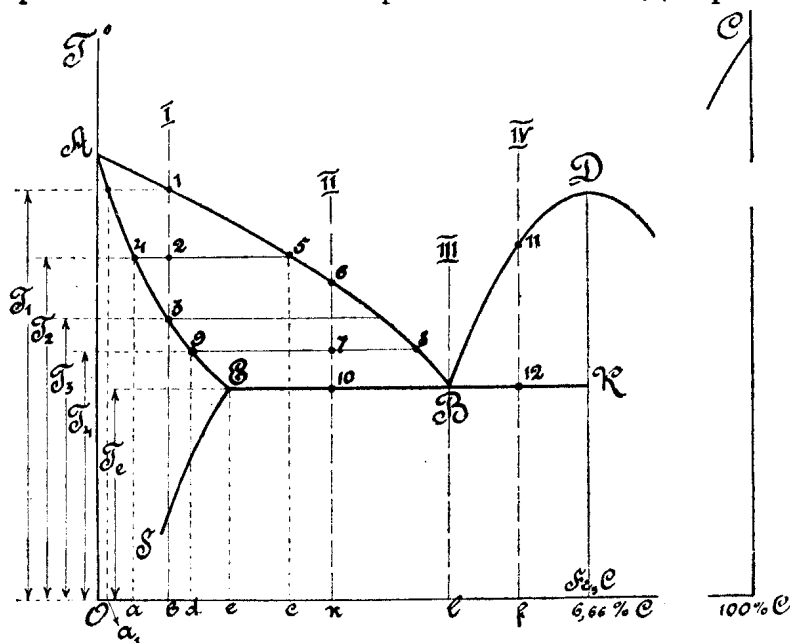
Н. В. Гутовскій.

ЧАСТЬ I.

Плавленіе и затвердѣваніе желѣзо-углерод-сплавовъ.

I. Введеніе.

Въ настоящее время можно считать установленными фактами, 1) что желѣзо съ углеродомъ образуетъ химическое соединеніе: карбидъ желѣза Fe_3C , или такъ называемый цементитъ, и 2) что аллотропическая модификація: γ —желѣзо способно растворять въ себѣ этотъ карбидъ въ опредѣленныхъ въ зависимости отъ температуры количествахъ, образуя твердый растворъ, или такъ называемые *смѣшанные кристаллы*. Эти двѣ характерныя черты системы желѣзо-углеродъ обуславливаютъ собою типъ діаграммы состоянія желѣзо-углерод-сплавовъ. Согласно классификаціи *В. Роозебоотъ*¹⁾ элементы, образующіе между собой химическое соединеніе, растворимое въ жидкой фазѣ и совершенно нерастворимое въ твердой, слѣдуютъ діаграммѣ типа $Va^1)$, а элементы, образующіе неполный рядъ смѣшанныхъ кристалловъ, принадлежатъ къ діаграммѣ типа V. Діаграмма желѣзо-углерод-сплавовъ, совмѣщающихъ въ себѣ признаки



Фиг. 1.

въ себѣ признаки типа V и Va , естественно является комбинаціей этихъ двухъ типовъ и поэтому должна имѣть видъ, представленный на фиг. 1.

До настоящаго времени²⁾ не удает-ся получить чистыхъ сплавовъ желѣза съ углеродомъ съ содер-

¹⁾ ч. II, стр. 20.

²⁾ Относится къ 1909 г. О сплавахъ съ большимъ количествомъ углерода будетъ указано въ части II.

жаніємъ углерода больше чѣмъ $6,66\%$, поэтому при разсмотрѣніи вопроса, касающихся желѣзо-углерод-сплавовъ фактически приходится имѣть дѣло лишь съ небольшой областью полной діаграммы: $Fe + C$ — областью въ предѣлахъ отъ 0% до $6,66\%$ углерода.

Процессъ затвердѣванія и плавленія системы изъ двухъ элементовъ, подчиняющихся діаграммѣ типа фигуры I-ой, несложенъ и происходитъ слѣдующимъ образомъ.

А. Затвердѣваніе. Начало затвердѣванія всѣхъ сплавовъ отъ A до D совершается при температурахъ, опредѣляемыхъ пересѣченіемъ ординаты состава сплава съ линіями AB или BD , носящими названіе, „*liquidus*“. Температура конца затвердѣванія опредѣляется пересѣченіемъ тѣхъ же ординатъ состава съ линіями AE и EK , называемыми „*solidus*“. Такимъ образомъ, процессъ затвердѣванія совершается въ опредѣленномъ интервалѣ температуръ, различномъ для разныхъ по составу сплавовъ, и заключается въ томъ, что изъ жидкаго сплава по мѣрѣ пониженія температуры выкристаллизовывается затвердѣвающимъ элементъ, нарастая количественно и измѣняясь качественно, т. е. по составу. Для болѣе детальнаго уясненія процесса затвердѣванія прослѣдимъ его ходъ у четырехъ сплавовъ, обозначенныхъ римскими цифрами I, II, III, IV. Затвердѣваніе сплавовъ съ содержаніемъ элемента D отъ 0% до $0e$ происходитъ слѣдующимъ образомъ: сплавъ I начинаетъ затвердѣвать въ точкѣ I, т. е. при температурѣ T_1 . При этой температурѣ изъ него начинаютъ выдѣляться „смѣшанные кристаллы“ состава Oa_1 , представляющіе изъ себя твердый растворъ $Oa_1\%$ элемента D въ $(100 - Oa_1)\%$ элемента A . По мѣрѣ пониженія температуры выдѣляются новыя порціи смѣшанныхъ кристалловъ, составъ которыхъ измѣняется, слѣдуя *solidus*'у AE . Вслѣдствіе выдѣленія этихъ смѣшанныхъ кристалловъ, измѣняется составъ и жидкой части (фазы) сплава, передвигаясь вправо по *liquidus*'у AB ; такимъ образомъ, при нѣкоторой температурѣ T_2 сплавъ, при условіи *достаточно медленнаго* охлажденія, будетъ состоять изъ смѣшанныхъ кристалловъ состава Oa и жидкой фазы состава Os . При этой температурѣ (и атмосферномъ давленіи) согласно закону фазъ *Gibbs*¹⁾ рассматриваемый сплавъ представляетъ унивариантную систему:

$$F = K - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1,$$

которая при заданномъ составѣ сплава можетъ находиться въ равновѣсіи только при одной опредѣленной температурѣ. Такое равновѣсіе достигается при условіи *достаточно медленнаго* охлажденія, такъ какъ

¹⁾ См. стр. 11.

остъ смѣшанные кристаллы, выдѣлившіеся въ интервалѣ температуръ $T_1—T_2$ и отличные по составу отъ кристалловъ точки 4, содержащихъ $Oa^0/0$ элемента D , должны имѣть достаточно времени, чтобы сравнять свой составъ съ кристаллами точки 4 на счетъ жидкой части сплава. При послѣдующемъ охлажденіи отъ точки 2 внизъ будетъ происходить дальнѣйшее выдѣленіе смѣшанныхъ кристалловъ до тѣхъ поръ, пока сплавъ не достигнетъ температуры T_3 (точки 3), при которой послѣднія капли жидкости затвердѣютъ и весь сплавъ будетъ представлять однородное твердое тѣло—твердый растворъ $Ob^0/0$ элемента D въ элементѣ A . Количество смѣшанныхъ кристалловъ и количество жидкой части сплава, находящіяся въ равновѣсіи при какойнибудь данной температурѣ, напримѣръ, T_2 , опредѣляется изъ слѣдующаго установленнаго въ теоріи сплавовъ соотношенія:

$$\frac{\text{кол. смѣш. крист.}}{\text{кол. жидкой фазы}} = \frac{2,5}{4,2}$$

Это соотношеніе показываетъ, что количество смѣшанныхъ кристалловъ (въ 100 частяхъ сплава), опредѣляемое горизонтальнымъ отрѣзкомъ между ординатой сплава и линіей *liquidus*'а увеличивается во время процесса затвердѣванія отъ $O^0/0$ (точка 1) до $100^0/0$ (точка 3). Количество жидкой фазы соотвѣтственнымъ образомъ убываетъ отъ $100^0/0$ (точка 1) до $O^0/0$ въ точкѣ 3.

Совершенно подобнымъ образомъ идетъ процессъ затвердѣванія и сплавовъ состава отъ $Oe^0/0$ до $Ol^0/0$ элемента D . Отличіе отъ только что разсмотрѣннаго случая будетъ имѣть мѣсто только въ моментъ конца затвердѣванія, когда сплавъ состоитъ изъ смѣшанныхъ кристалловъ *предѣльнаго* состава Oe (точка E) и жидкой фазы *эвтектическаго* состава Ol въ отношеніи:

$$\frac{\text{смѣш. кристаллы}}{\text{эвтектич. жидк.}} = \frac{10\ B}{E\ 10}$$

При эвтектической температурѣ T_e жидкая эвтектическая часть сплава, какъ система инвариантная, затвердѣетъ при постоянной температурѣ и сплавъ II, послѣ окончанія процесса затвердѣванія при температурѣ T_e , будетъ представлять изъ себя смѣсь изъ твердой эвтектики и смѣшанныхъ кристалловъ предѣльнаго состава.

Линія SE на фиг. 1 показываетъ, что растворимость элемента D въ элементѣ A (достигши при T_e своего *maxim*'а) при пониженіи температуры отъ T_e уменьшается, а поэтому смѣшанные кристаллы всѣхъ сплавовъ состава отъ $O^0/0$ до $Oe^0/0$ будутъ выдѣлять (въ затвердѣвшемъ уже состояніи) элементъ D , начиная съ той температуры, которая опредѣляется точкой пересѣченія ординаты ихъ состава съ

линіей SE , смѣшанные же кристаллы сплавовъ состава отъ Oe до O будутъ выдѣлять элементъ D , начиная отъ температуры T_e .

Эвтектический сплавъ III, представляющій собою при температурѣ T_e инвариантную систему:

$$F = K - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0,$$

затвердѣетъ при постоянной температурѣ T_e .

Наконецъ, сплавъ IV будетъ затвердѣвать также, какъ и сплавъ II съ тою лишь разницей, что при температурѣ начала затвердѣванія (точка 11) изъ него будетъ выкристаллизовываться элементъ D и поэтому въ затвердѣвшемъ состояніи сплавъ будетъ представлять смѣсь изъ кристалловъ элемента D и эвтектики B въ отношеніи:

$$\frac{\text{кристаллы } D}{\text{эвтектика } B} = \frac{B}{12} \frac{12}{K}.$$

В. Плавленіе. Плавленіе рассматриваемой системы элементовъ совершается въ порядкѣ, обратномъ только что рассмотрѣнному при процессѣ затвердѣванія. Сплавы начинаютъ плавиться, когда температура ихъ достигаетъ линій AE и EK . Процессъ плавленія оканчивается на линіяхъ AB и BD . Такимъ образомъ, плавленіе происходитъ въ опредѣленномъ интервалѣ температуръ. У сплавовъ, не содержащихъ эвтектики, смѣшанные кристалы плавятся, выдѣляя изъ себя жидкую фазу, составъ которой, а равнымъ образомъ и составъ самихъ кристалловъ съ повышеніемъ температуры измѣняется, слѣдуя линіямъ *liquidus*'а и *solidus*'а совершенно такъ же, какъ это было показано для процесса затвердѣванія. Такъ напримѣръ, сплавъ I начнетъ плавиться въ точкѣ 3. Въ точкѣ 2 (при температурѣ T_2) онъ будетъ состоять изъ смѣшанныхъ кристалловъ состава Oa и жидкой фазы состава Os . Въ точкѣ I процессъ плавленія окончится. Въ сплавахъ, содержащихъ эвтектику (сплавы типа II, IV), первоначально плавится при постоянной температурѣ эвтектика, а затѣмъ въ ней начинаютъ растворяться смѣшанные кристаллы (или элементъ D). Процессъ плавленія совершается въ опредѣленномъ для каждого сплава интервалѣ температуръ при измѣняющемся составѣ жидкой фазы и смѣшанныхъ кристалловъ.

Изъ рассмотрѣнія процессовъ затвердѣванія и плавленія слѣдуетъ, что всѣ сплавы начинаютъ затвердѣвать при различныхъ въ зависимости отъ состава сплава температурахъ, лежащихъ на линіяхъ AB и BD . Затвердѣваніе оканчивается при различныхъ температурахъ (*solidus* AE) у сплавовъ, не содержащихъ эвтектики, и при постоянной температурѣ T_e (линія EK) у сплавовъ, содержащихъ эвтектику. И обратно: процессъ плавленія начинается при различныхъ темпера-

турахъ (*solidus AE*) у сплавовъ безъ эвтектики и при постоянной эвтектической температурѣ T_e у сплавовъ съ эвтектикой. Конецъ плавления различныхъ сплавовъ совершается при различныхъ температурахъ (линіи *AB* и *BD*).

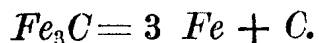
Изложенный выше ходъ процессовъ плавленія и затвердѣванія является *идеальнымъ* и можетъ имѣть мѣсто только тогда, когда 1) сплавъ нагревается или охлаждается достаточно медленно для того, чтобы процессы растворенія и диффузіи имѣли время совершиться въ ихъ полномъ объемѣ, 2) когда приняты мѣры для предотвращенія явленія переохлажденія и 3) когда элементы, входящіе въ составъ сплава, какъ на примѣръ химическое соединеніе *D*, не подвергаются разложению при высокихъ температурахъ періода затвердѣванія или плавленія.

I. Процессъ затвердѣванія отклоняется, обыкновенно, отъ разсмотрѣннаго идеальнаго хода въ томъ смыслѣ, что выдѣляющіеся смѣшанные кристаллы не успѣваютъ, вслѣдствіе недостаточно медленнаго охлажденія, выравнивать свой составъ съ кристаллами послѣдующихъ выдѣленій и поэтому 1) затвердѣвшій твердый растворъ не представляется совершенно однороднымъ и 2) измѣненіе количества жидкой фазы не слѣдуетъ условіямъ равновѣснаго состоянія системы, т. е. при данной температурѣ ея остается болѣе, чѣмъ этого требуетъ теоретическая діаграмма. Однако, путемъ очень медленнаго охлажденія или соотвѣтствующаго отжига можно уничтожить указанное явленіе неоднородности въ такой мѣрѣ, что полученный сплавъ (твердый растворъ) можно *практически* считать совершенно однороднымъ.

II. Явленія переохлажденія, вообще говоря, не затемняютъ картины процесса затвердѣванія, и ихъ удастся устранить медленнымъ охлажденіемъ и прививкой (*Impfen*) кристалловъ.

III. Весьма серьезную роль для правильнаго хода процессовъ затвердѣванія и плавленія имѣетъ третье изъ указанныхъ условій: нестойкость химическаго соединенія при высокихъ температурахъ. Такая нестойкость лежитъ въ природѣ составляющихъ сплавъ элементовъ; ее при извѣстныхъ условіяхъ нельзя предотвратить: химическое соединеніе разлагается и реакція разложенія совершенно нарушаетъ разсмотрѣнный выше теоретическій ходъ затвердѣванія. Послѣднее имѣетъ какъ разъ мѣсто въ желѣзо-углерод-сплавахъ.

Въ системѣ $Fe + C$ химическое соединеніе -- карбидъ желѣза (Fe_3C) нестойкъ при высокихъ температурахъ области плавленія и затвердѣванія. Онъ распадается на составляющіе его элементы согласно формулѣ:

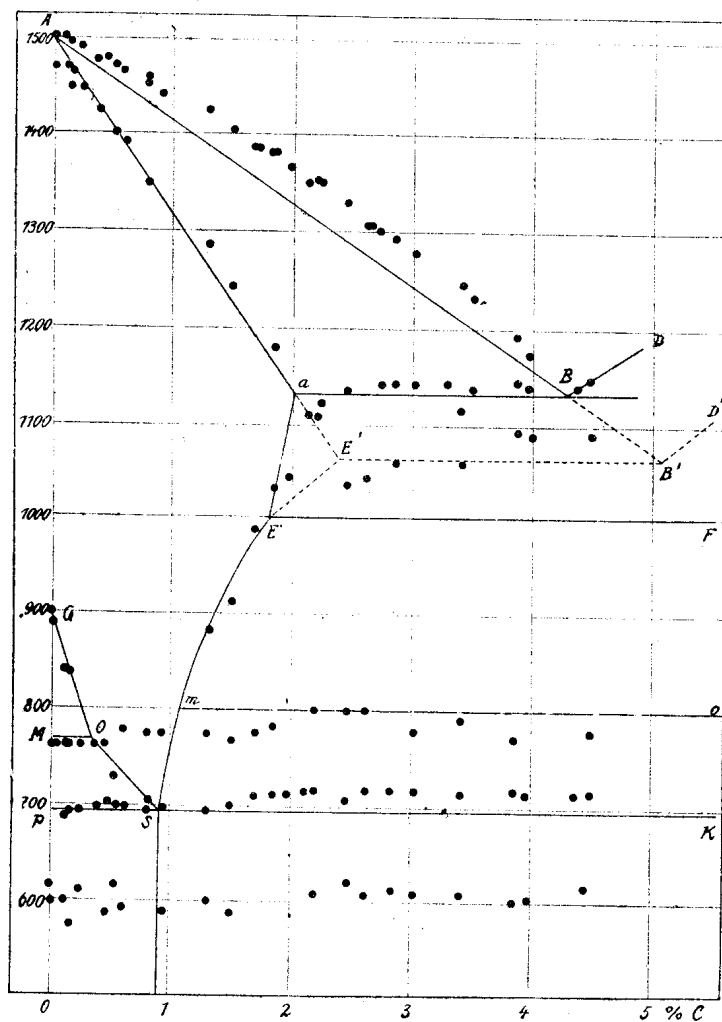


Освобождающийся углеродъ выдѣляется въ видѣ графита или углерода отжига, и такимъ образомъ процессъ затвердѣванія *сопровождается процессомъ графитовыдѣленія*. Но выдѣляющееся желѣзо γ Fe (въ видѣ модификаціи γ) при температурѣ распада карбида не остается интактнымъ по отношенію къ углероду и карбиду и образуетъ съ ними твердый растворъ, измѣняя такимъ образомъ составъ общей массы смѣшанныхъ кристалловъ. Обѣ указанныя реакціи: распадъ карбида и науглероживаніе желѣза (цементация) совершаются съ опредѣленной скоростью и поэтому процессы затвердѣванія и плавленія усложняются еще болѣе вслѣдствіе вліянія на ихъ протеканіе скорости охлажденія и нагрѣванія системы.

Процессы плавленія и затвердѣванія въ системѣ желѣзо-углеродъ настолько сложны, а экспериментальное изслѣдованіе ихъ представляетъ столько непреодолимыхъ трудностей, что до настоящаго времени, несмотря на большое число работъ, посвященныхъ изученію этой системы, *не существуетъ* теоріи, которая съ полной ясностью и неопровержимостью освѣщала бы и объясняла всѣ темныя, неясныя и потому спорныя явленія, наблюдаемыя при плавленіи и затвердѣваніи чугуновъ. Въ виду теоретической и практической важности пониманія сущности явленій, происходящихъ при термической обработкѣ наиболѣе распространенныхъ въ технику металловъ желѣза, стали и чугуна, авторъ полагаетъ, что экспериментальныя изслѣдованія въ этой области необходимы, и это побуждаетъ его опубликовать данныя произведенныхъ имъ опытовъ, имѣвшихъ въ виду разъясненіе вопроса плавленія и затвердѣванія желѣзо-углерод-сплавовъ.

II. Диаграмма состоянія желѣзо-углерод-сплавовъ.

Диаграмма состоянія желѣзо-углерод-сплавовъ была впервые опубликована въ 1899 г. *Roberts-Austen'*омъ ³⁾ *) Въ 1900 г. появилась знаменитая работа *Bakhuys Roozeboom'*а: „*Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre*“⁴⁾, въ которой *B. Roozeboom* на основаніи разработанной имъ теоріи твердыхъ растворовъ сопоставилъ данныя *Osmond'a* и *R. Austen'a* и, приведя имѣющійся экспериментальный матеріалъ въ стройный порядокъ, предложилъ новый видъ диаграммы, изображенный на фиг. 2. (Фиг. 2 представлена въ томъ видѣ, въ какомъ она помѣщена въ работѣ *Carpenter'a* и *Keeling'a* ⁵⁾).



Фиг. 2.

Въ этой диаграммѣ которую необходимо признать фундаментомъ для послѣдующаго развитія теоріи желѣзо-углерод-сплавовъ, *B. Roozeboom* провелъ линіи *AE'*, *EF* и *от* на основаніи исключительно теоретическихъ соображеній о ходѣ процесса затвердѣванія. Изъ этихъ линій линія конца затвердѣванія *Aa* до сихъ поръ не получила экспериментальнаго подтвержденія, такъ какъ данныя *Carpenter'a* и *Keeling'a*, вслѣдствіе отсутствія въ ихъ работѣ кривыхъ охлажденія, нельзя признать вполне достовѣрными. Это предположеніе о недостовѣрности данныхъ

*) Подробный обзоръ историческаго развитія диаграммы желѣзо-углерод-сплавовъ будетъ помѣщенъ во второй части работы въ связи съ критическимъ разборомъ данныхъ отдѣльныхъ изслѣдователей.

названныхъ изслѣдователей тѣмъ болѣе вѣроятно, что онѣ, поставивши своей задачей экспериментально подтвердить діаграмму *B. Roozeboom*'а, нашли точки, принадлежащія линіямъ *aE* и *то*, отсутствие которыхъ въ діаграммѣ съ несомнѣнностью доказано позднѣйшими изслѣдователями.

Линія *EF*, которая по предположенію *B. Roozeboom*'а должна соответствовать образованію карбида по реакціи:



подверглась критикѣ со стороны цѣлаго ряда изслѣдователей, такъ какъ предложенное *B. Roozeboom*'омъ объясненіе образованія карбида желѣза противорѣчило даннымъ практики и экспериментальныхъ наблюденій. Самъ *B. Roozeboom* въ 1904 г., въ письмѣ по поводу работы *Carpenter*'а и *Keeling*'а отказался отъ предложеннаго имъ ранѣе толкованія линіи *EF*, но оставилъ эту линію въ своей діаграммѣ, указывая, что она должна соответствовать выдѣленію цементита изъ смѣшанныхъ кристалловъ съ 20% *C*. Однако, новѣйшія изслѣдованія и въ особенности работы *Wüst*'а⁶⁾ съ совершенной очевидностью доказали, что линія *EF*, а также и *то* въ діаграммѣ желѣзо-углерод-сплавовъ не существуютъ. Съ исчезновеніемъ линіи *EF* теряетъ свой смыслъ существованіе отрѣзка *aE*, который по *B. Roozeboom*'у долженъ изображать предѣлъ растворимости графита въ смѣшанныхъ кристаллахъ. Обыкновенно эта линія, о чемъ ниже будетъ рѣчь, въ новѣйшихъ діаграммахъ протекаетъ самостоятельно, лѣвѣе *SE*—почти ей параллельно.

Пунктирные линіи на діаграммѣ *B. Roozeboom*'а относятся къ случаю переохлажденія системы, при которомъ конецъ затвердѣванія совершается при болѣе низкой температурѣ.

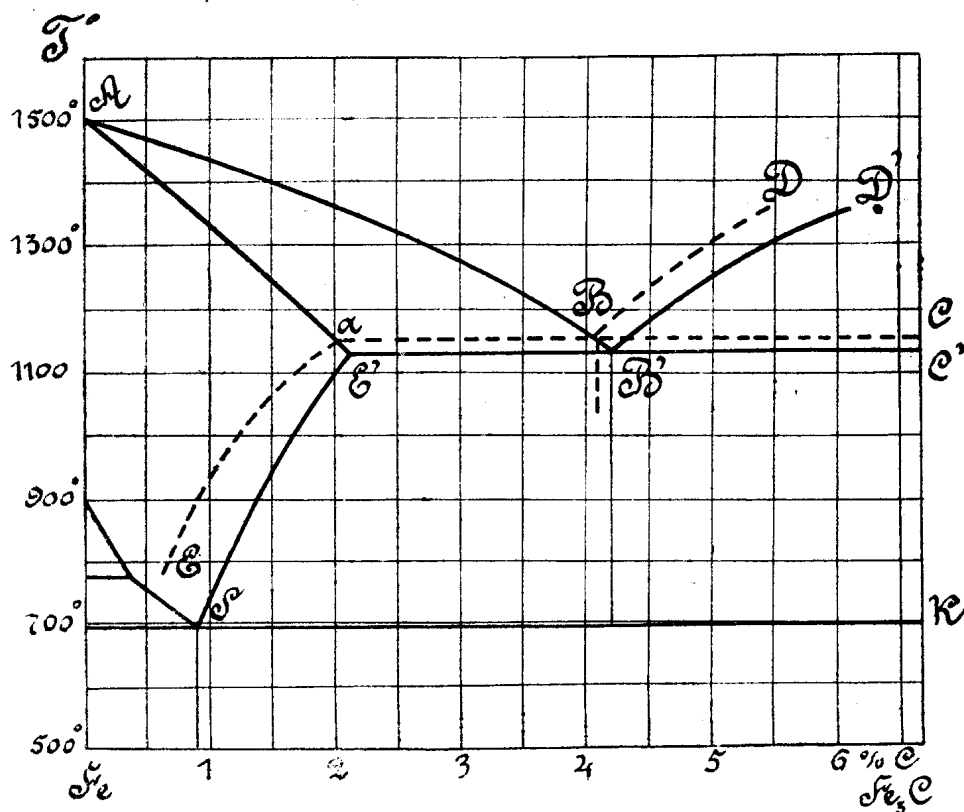
Если внести въ діаграмму *B. Roozeboom*'а только что указанные и безусловно необходимыя измѣненія, то она приметъ видъ, предложенный *C. Benedicks*'омъ и представленный на фиг. 3.

Значеніе сплошныхъ и пунктирныхъ линій въ этой діаграммѣ слѣдующее*). По мнѣнію *B. Roozeboom*'а, поддерживаемому *Heun*'омъ, *Benedicks*'омъ и друг., при охлажденіи желѣзо-углерод-сплавовъ необходимо различать два случая: медленное охлажденіе и быстрое охлажденіе (переохлажденіе). При медленномъ охлажденіи по линіи *AB* выдѣляются смѣшанные кристаллы *K_g*, представляющіе твердый растворъ элементарнаго углерода въ γ —желѣзѣ. По линіи *BD* выдѣляется

*) Значеніе линій *BD*, *B'D'* и другихъ на фиг. 2 и 3 одинаково, пунктирные же ихъ обозначенія обратны другъ другу.

элементарный углеродъ въ видѣ графита. Точка *B* соответствуетъ эвтектикѣ:

смѣшанные кристаллы $K_g + \text{графитъ}$.



Фиг. 3.

Линія Ea указываетъ предѣлъ растворимости элементарнаго углерода въ γ — желѣзѣ.

При быстромъ охлажденіи по линіи AB выделяются смѣшанные кристаллы K_c твердаго раствора карбида желѣза (цементита) въ γ — желѣзѣ. По линіи $B'D'$ выделяется цементитъ и въ точкѣ B' образуется эвтектика:

смѣшанные кристаллы $K_c + \text{цементитъ}$.

Линія SE' даетъ предѣлъ насыщенія γ — желѣза цементитомъ. Продуктомъ такого быстрого охлажденія является извѣстный въ технику бѣлый чугуны.

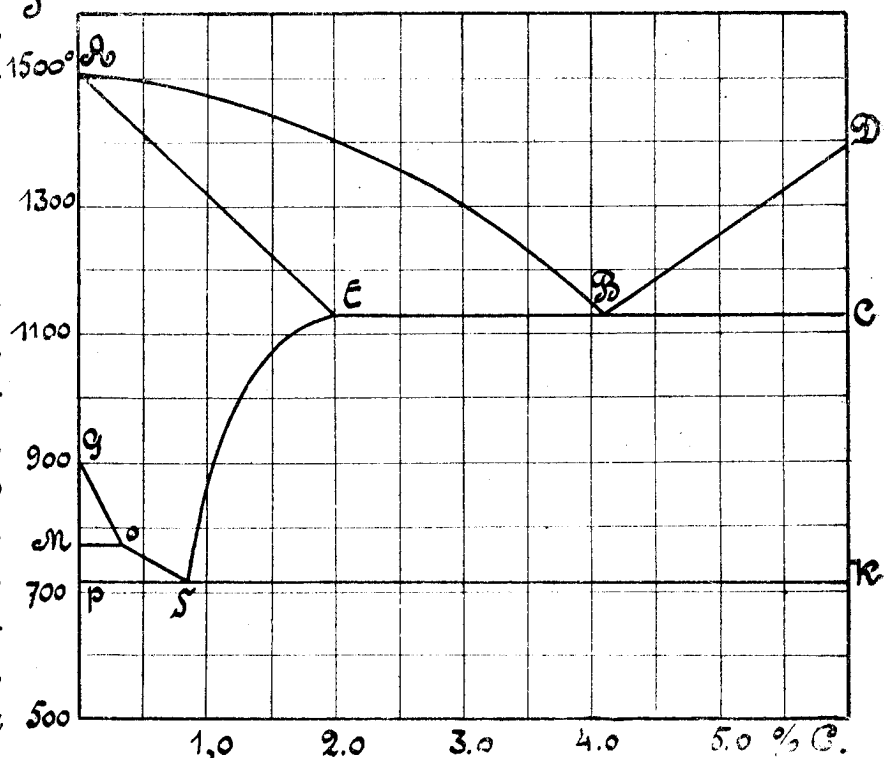
Полученные быстрымъ охлажденіемъ сплавы считаются неустойчивыми — метастабильными, имѣющими стремленіе принять стабильную форму, въ которой углеродъ находится въ элементарномъ видѣ и которая получается въ практикѣ при медленномъ охлажденіи. Въ виду того, что растворимость стабильной формы какого нибудь элемента, — въ данномъ случаѣ углерода — согласно закону *Le Chatelier* меньше

растворимости метастабильной формы, то линия Ea должна по теоретическимъ требованіямъ находиться лѣвѣе линіи SE' , Практически положеніе линіи Ea не установлено.

Необходимо отмѣтить, что діаграмма *B. Roozeboom*'а подверглась критикѣ со стороны цѣлаго ряда изслѣдователей*). Въ нее внесены различныя дополненія и измѣненія, но основной пунктъ критики—вопросъ о появленіи графита—остается и до сихъ поръ спорнымъ.

По этому вопросу изслѣдователи раздѣлились на двѣ группы. Изъ нихъ одни**) являются сторонниками такъ называемой „двойной“ діаграммы типа, показаннаго на фиг. 3: они рассматриваютъ графитъ, какъ продуктъ первичнаго выдѣленія углерода по линіи BD (фиг. 3) и тѣмъ самымъ признаютъ существованіе смѣшанныхъ кристалловъ K_g и эвтектики: $K_g + \text{графитъ}$, полагая, что выдѣленіе цементита по линіи $B'D'$ и образованіе эвтектики: $K_c + \text{цементитъ}$ имѣютъ мѣсто лишь при быстромъ охлажденіи. Они такимъ образомъ считаютъ необходимымъ существованіе *двухъ* діаграммъ: одной для случая медленнаго охлажденія (стабильная система: пунктирныя линіи на фиг. 3) и другой для случая быстрого охлажденія (метастабильная система—сплошныя линіи).

Другая группа***) признаетъ теорію, предложенную *Goerens*'омъ заключающуюся въ томъ, что для системы желѣзо-углеродъ существуетъ только одна діаграмма, представленная на фиг. 4: независимо отъ скорости охлажденія при затвердѣваніи желѣзо-углерод. сплавовъ по линіи AB всегда выдѣляются кри-



фиг. 4.

*) Изъ числа изслѣдователей, занимавшихся изученіемъ діаграммы желѣзо-углерод-сплавовъ, необходимо отмѣтить слѣдующихъ: *Stanfield*⁸⁾, *Heyn*⁹⁾, *G. Charpy*¹⁰⁾, *Benedicks*⁷⁾, *Goerens*¹¹⁾, *Ruer*¹²⁾, *Howe*¹³⁾, *Bumtorff*¹⁴⁾ и др.

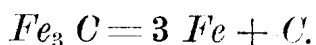
**) Представителями этой группы являются: *Heyn*, *Benedicks*, *Howe*.

***) Представители ея: *Goerens*, *Wüst*.

сталлы K_c , т. е. кристаллы твердаго раствора цементита въ γ —жельзѣ; по линіи BD *всегда* выдѣляется цементитъ (первичный). Существуетъ только одна эвтектика (Ледебуритъ):

см. кристаллы $K_c + \text{цементитъ}$,

которая затвердѣваетъ при постоянной температурѣ 1130° . Но въ виду того, что цементитъ, *не находящійся въ жидкомъ или твердомъ растворѣ*, весьма *нестоекъ* при температурахъ близкихъ къ затвердѣванію эвтектики, то онъ сейчасъ же послѣ своего выдѣленія распадается на составныя части:



Элементарный углеродъ (C) выдѣляется въ видѣ графита. Распаденію подвергается какъ первичный цементитъ, выдѣлившійся по линіи BD (фиг. 4), такъ и цементитъ эвтектики. Распаденіе тѣмъ полнѣе, чѣмъ медленнѣе совершается охлажденіе. Для того чтобы предотвратить распаденіе и получить бѣлый чугуны, необходимо сплавъ охладить быстро и именно такъ быстро, чтобы скорость охлажденія была больше скорости реакціи распаденія цементита. По теоріи *Goerens'*а не существуетъ первичнаго выдѣленія элементарнаго углерода, а потому не должно существовать ни смѣшанныхъ кристалловъ K_g ни эвтектики $K_g + \text{графитъ}$. Появленіе графита въ сплавахъ есть явленіе распаденія цементита. Отсюда, какъ логическое слѣдствіе, вытекаетъ нендобность существованія двухъ отдѣльныхъ діаграммъ для стабильной и метастабильной системы, такъ какъ первая изъ нихъ получается путемъ распаденія второй въ случаѣ медленнаго охлажденія.

Само собой понятно, что объясненіе процессовъ затвердѣванія и плавленія существенно должно отличаться въ зависимости отъ того, какую изъ существующихъ теорій принять за основаніе.

Не входя въ подробную критику различныхъ теорій, что будетъ имѣть мѣсто во II части настоящей работы, авторъ считаетъ необходимымъ кратко указать тѣ основанія, которыя заставляютъ его быть сторонникомъ теоріи *Goerens'*а, а поэтому въ дальнѣйшемъ излагать процессы плавленія и затвердѣванія, исходя изъ теоріи „одной“ діаграммы.

Теорія „одной“ діаграммы не противорѣчитъ даннымъ практики о затвердѣваніи и плавленіи чугуновъ, наоборотъ, она легко разрѣшаетъ темныя стороны этихъ сложныхъ процессовъ. Многочисленные данныя экспериментальныхъ изслѣдованій согласуются съ этой теоріей. Изслѣдованія автора¹⁵⁾ совмѣсто съ *Goerens'*омъ о графитообразованіи подтвердили основное положеніе теоріи о распаденіи карбида

въ моментъ затвердѣванія эвтектики. Наоборотъ, теорія двойной діаграммы до сихъ поръ не подтверждена экспериментально: не опредѣлены точно кривыя соотвѣтствующаго стабильнаго и метастабильнаго хода затвердѣванія, не установлена эвтектика: графитъ + смѣшанные кристаллы K_g , не указана разница между кристаллами K_g и K_c и не доказано выдѣленіе графита по линіи BD (фиг. 3).

Какъ было упомянуто выше, въ діаграммѣ желѣзо-углерод-сплавовъ линія AE (фиг. 4) не подтверждена экспериментальными данными. Равнымъ образомъ не получила экспериментальнаго подтвержденія и линія BD . Прочія же линіи были систематически провѣрены лишь въ работѣ *Carpenter'a* и *Keeling'a*⁵⁾. Поэтому, при изслѣдованіи процессовъ плавленія и затвердѣванія, авторъ считалъ необходимымъ въ первую очередь произвести провѣрку той части діаграммы состоянія желѣзо-углеродъ-сплавовъ, которая имѣетъ отношеніе къ разсматриваемымъ процессамъ.

III. Экспериментальная повѣрка діаграммы состоянія желѣзо-углерод-сплавовъ.

А. Опредѣленіе точекъ начала и конца затвердѣванія сплавовъ.

I. Кривыя охлажденія.

Для повѣрки линій *AB*, *BD*, *AE* и *EC* (фиг. 4) были сняты кривыя охлажденія со сплавовъ съ различнымъ содержаніемъ углерода. Для приготовленія сплавовъ служили слѣдующіе матеріалы:

1) Шведскій бѣлый чугунъ:

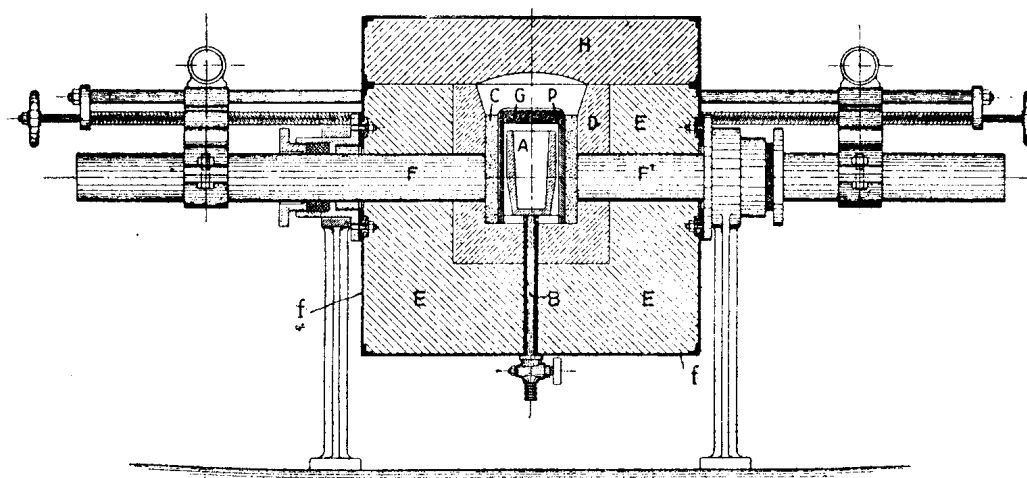
$C = 3,746\%$, $Si = 0,024\%$, $Mn = 0,180\%$, $P = 0,024\%$, и $S = 0,0076\%$.

2) Шведское желѣзо (*Nageleisen*):

$C = 0,040\%$, $Si = 0,023\%$, $Mn = 0,090\%$, $P = 0,032\%$ и $S = 0,005\%$.

3) Чистый графитъ (*Graphit puriss. v. Merck*).

Исходные матеріалы сплавлялись въ криптолевой печи, конструкція которой изображена на фиг. 5*)



Фиг. 5.

Печь представляет изъ себя желѣзный ящикъ *ff*, набитый огнеупорной шамотовой массой *E*. Внутренняя часть ея покрыта слоемъ магнезита *D*. Тигель *A* помещается въ цилиндрѣ *P* изъ марквардской массы, которая предохраняетъ тигель отъ соприкосновенія съ криптолемъ, заполняющимъ пространство между *P* и *D*. Токъ подводится въ печь посредствомъ двухъ угольныхъ электродовъ, сдѣланныхъ подвижными—для лучшей регулировки соприкосновенія ихъ съ слоемъ криптоля. Цилиндръ *P* закрывается дискомъ *G*, а вся печь

*) *Wüst* (16) стр. 76.

снабжена крышкой *H*. Снизу через трубку *B* въ печь можно вводить какой-нибудь газъ, въ атмосферѣ котораго ведется опытъ*).

Снятіе кривыхъ производилось слѣдующимъ образомъ. Когда сплавъ достигалъ температуры 1500° , тигель быстро вынимался изъ печи и помѣщался въ сосудъ съ подогрѣтымъ до 500° трипелемъ. Въ сплавъ вводился черезъ отверстіе въ крышкѣ тигля термо-элементъ *Le Chatelier*, который при помощи опорнаго кольца на предохранительной трубкѣ устанавливался по оси тигля на разстояніи отъ дна, равномъ половинѣ высоты королька. Всѣ корольковъ равняется $\approx 150\text{ gr.}$ Для снятія кривыхъ былъ взятъ новый термо-элементъ фирмы *Heraeus* съ провѣрочнымъ свидѣтельствомъ, по даннымъ котораго въ показанія температуръ были введены соотвѣтствующія поправки.

Съ каждаго сплава снимались двѣ кривыхъ: одна типа *Osmond'a* при помощи хронографа *Richards'a****) и другая обыкновенная при наблюденіи скорости охлажденія по секундомѣру.

Кривыя *Osmond'a*, при отмѣткѣ хронографа черезъ каждыя 10° , даютъ возможность опредѣлять температуру критическихъ остановокъ только съ точностью 10° , но такъ какъ эти кривыя отчетливо обозначаютъ критическія остановки, то онѣ снимались для контроля обыкновенныхъ кривыхъ, которыя *болѣе точно* даютъ температуру критическихъ точекъ, но менѣе ясно ихъ изображаютъ. Последнія кривыя въ количествѣ девяти представлены на фиг. 6.

Составъ полученныхъ сплавовъ, температуры критическихъ остановокъ и продолжительность ихъ даны въ слѣдующей таблицѣ I. См. таблицу I на стр. 15.

Изъ разсмотрѣнія кривыхъ охлажденія слѣдуетъ:

1) что на нихъ ясно отмѣчены.

а) Точки линіи *AB*—начала затвердѣванія сплавовъ.

б) Точки линіи *EC*, опредѣляющей конецъ затвердѣванія эвтектики

и в) Точки линіи *PK*—образованія перлита.

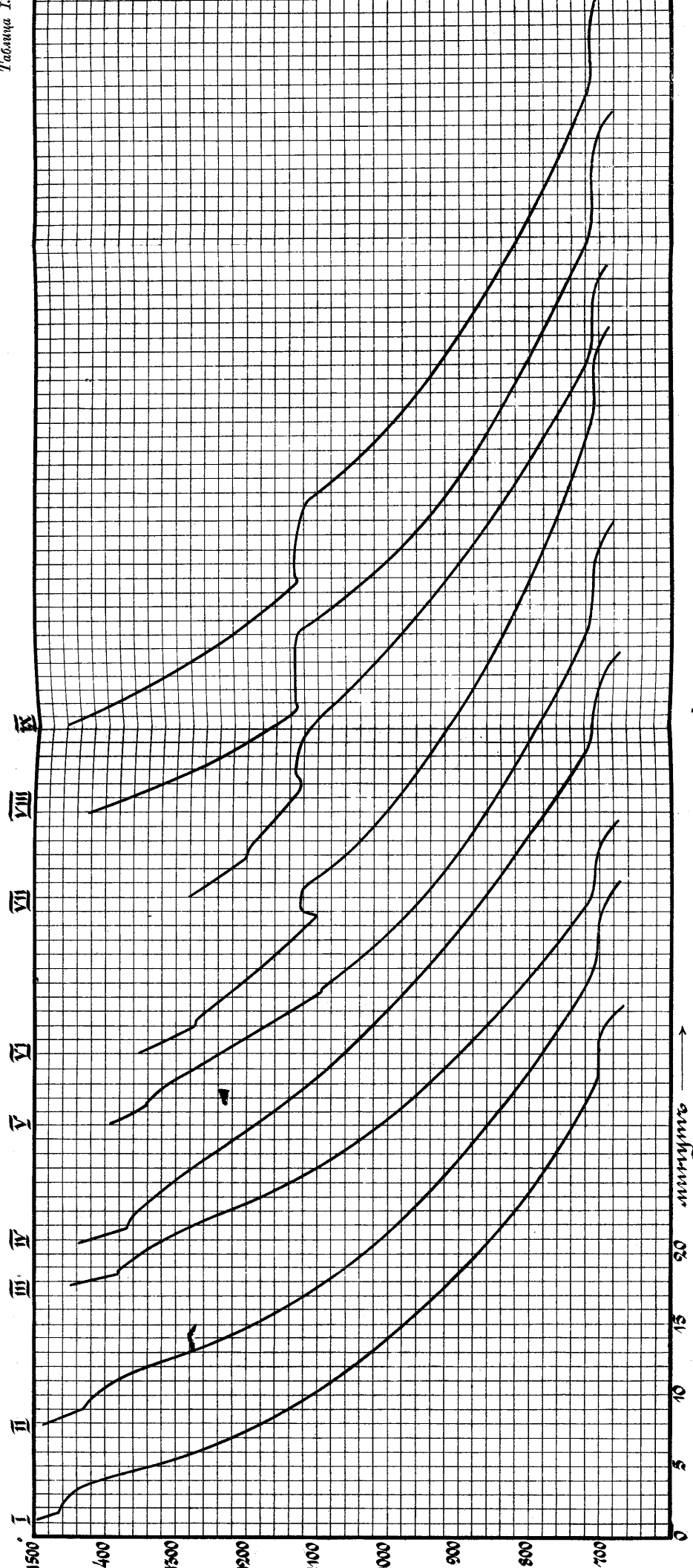
2) что кривыя не даютъ никакихъ указаній относительно:

а) температуръ начала затвердѣванія гиперэвтектическихъ сплавовъ (линія *BD*).

и б) температуръ конца затвердѣванія доэвтектическихъ сплавовъ отъ 0% до 2% *C* (линія *AE*).

*) Въ настоящихъ опытахъ последнее приспособленіе не использовалось, такъ какъ плавка велась въ атмосферѣ воздуха.

**) Описаніе смотр. *Goereus* (17) стр. 16.



Фиг. 6.

Н. Губович. Къ теоріи системы: желізо-углеродъ.

ТАБЛИЦА I*)

Сплав №	Химический составъ.					Температура остановокъ °С.			Продолжительность заэкспонированной новки въ сек.	Микрофотографія	Краткое описание строения сплавовъ.
	Весь С %	Гра- фитъ %	Si %	Mn %	P %	S %	Начало затвер- дѣванія.	Эвтектика (ледобурить).	Эвтектика (Аг.)		
I	0,577	—	0,028	0,132	0,030	0,005	1465°	—	701°	—	Ферритъ и перлитъ.
II	1,071	—	0,030	0,125	0,032	0,005	1429°	—	703°	—	Перлитъ.
III	1,632	—	0,041	0,141	0,028	0,006	1381°	—	708°	—	Перлитъ и вторичный цементитъ.
IV	1,762	—	0,045	0,143	0,026	0,005	1360°	—	710°	—	Перлитъ съ вторичнымъ цементитомъ. Слѣды ледобурита.
V	2,165	0,282	0,045	0,160	0,022	0,006	1340°	1093°	709°	25	Количество ледобурита увеличивается.
VI	2,795	0,611	0,060	0,171	0,024	0,006	1272°	1123°	709°	110	Бѣлый чугунъ.
VII	3,677	2,263	0,064	0,172	0,023	0,007	1199°	1130°	710°	250	Сѣрый чугунъ.
VIII	4,626	3,413	0,090	0,181	0,024	0,007	—	1134°	710°	260	Стрый чугуна. Грубая графитовая пластинки.
IX	4,940	3,910	0,091	0,180	0,024	0,007	—	1134°	715°	225	Стрый чугуна.

*) Строеііе сплавовъ I—IX представлено на таблицахъ микрофотографій (Фиг. 7—15).

Отсутствіе на кривыхъ охлажденія критическихъ остановокъ для построения линій *BD* и *AE* фактъ давно наблюдаемый. Этихъ остановокъ совсѣмъ не было въ опытахъ автора, несмотря на тщательную съемку кривыхъ при пользованіи самыми тонкими изъ кварца предохранительными трубками, при медленномъ охлажденіи и достаточно большомъ количествѣ сплава.

1) *Причина отсутствія критическихъ точекъ начала затвердѣванія гиперэвтектическихъ сплавовъ* можетъ быть объяснена различно.

а) Если придерживаться теоріи графитообразования *Goereus'*а и принять во вниманіе утвержденіе *Osmond'*а объ эндотермичности реакцій распада карбида желѣза, то отсутствіе критическихъ остановокъ можно объяснить тѣмъ, что теплота освобождающаяся при выдѣленіи кристалловъ карбида, компенсируется теплотой, идущей на ихъ распадѣніе, которое совершается тотчасъ по ихъ выдѣленіи. Но утвержденіе *Osmond'*а объ эндотермичности реакцій распада карбида подлежитъ сомнѣнію, такъ какъ большинство изслѣдователей (*Moissan, Mylius, Schoene* и *Förster, Saniter, Frost, Hautfeyille*) считаютъ эту реакцію экзотермической, а потому и вышеуказанное объясненіе справедливо только постольку, поскольку является вѣрнымъ утвержденіе *Osmond'*а.

б). Разсмотрѣніе теоретическаго процесса затвердѣванія сплавовъ даетъ нѣкоторыя указанія, позволяющія утверждать, что точки начала затвердѣванія гиперэвтектическихъ сплавовъ должны быть выражены на кривыхъ охлажденія слабо, а поэтому онѣ обыкновенно и ускользаютъ отъ термическаго анализа.

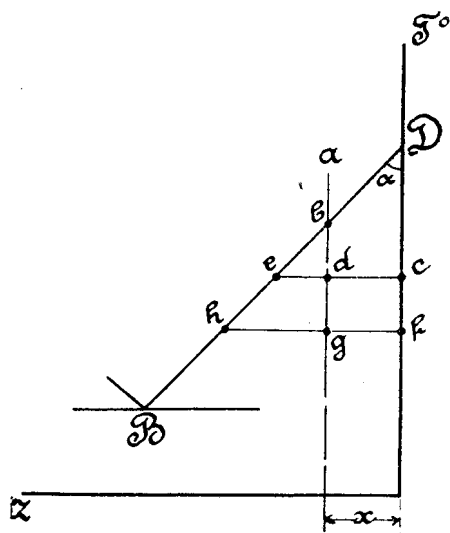
Дѣйствительно, критическая точка начала затвердѣванія, или такъ называемый переломъ кривой, обусловливается исключительно выдѣленіемъ теплоты кристаллизаціи. Само собой понятно, что этотъ переломъ будетъ тѣмъ яснѣе, чѣмъ больше выдѣляется теплоты въ начальный моментъ и въ періодъ кристаллизаціи. Количество же этой теплоты зависитъ отъ слѣдующихъ факторовъ:

- 1) отъ теплоты кристаллизаціи даннаго тѣла,
- 2) отъ способности тѣла къ переохлажденію,
- 3) отъ состава сплава и наклона *liquidus'*а.

Относительно перваго изъ этихъ факторовъ по отношенію къ желѣзо-углерод-сплавамъ точно ничего неизвѣстно. Отсутствіе критическихъ точекъ заставляетъ предполагать, что теплота кристаллизаціи карбида желѣза незначительна.

Отсутствіе критическихъ точекъ говоритъ и за то, что гиперэвтектическіе сплавы въ моментъ затвердѣванія не склонны къ переохла-

жденію. А такъ какъ переохлажденіе тѣлъ зависитъ отъ двухъ причинъ: отъ незначительной величины скорости самопроизвольной кристаллизаціи (с. с. k .)*) и отъ малой скорости развитія кристаллизаціи (с. k .), а также отъ относительнаго положенія *maxim*’а с. с. k относительно кривой с. k ., то надо полагать, что с. с. k и с. k карбида значительны, а положеніе *maxim*’а с. с. k находится при температурѣ, при которой величина с. k достаточно велика, чтобы переохлажденіе не имѣло мѣста.



Фиг. 16.

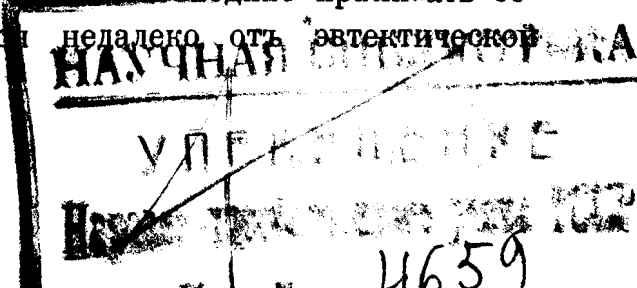
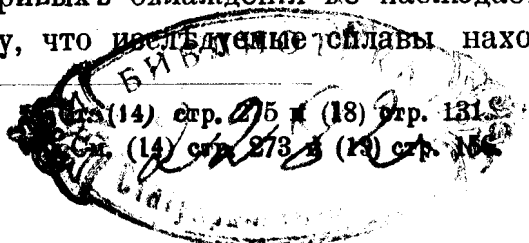
и при охлажденіи на n° :

$$\frac{ntg \alpha}{ntg \alpha + x}$$

Послѣднее выраженіе показываетъ, 1) что при данномъ составѣ x количество кристалловъ, выдѣляющихся при охлажденіи сплава на 1° , постепенно уменьшается; 2) что при переменномъ составѣ сплава количество кристалловъ, выдѣляющихся въ первый моментъ затвердѣванія тѣмъ больше, чѣмъ x меньше, т. е. чѣмъ ближе сплавъ по своему составу приближается къ чистому компоненту, и 3), что количество кристалловъ, выдѣляющихся въ первый моментъ затвердѣванія, тѣмъ больше, чѣмъ больше уголъ α , т. е. чѣмъ ближе протекаетъ *liquidus*.

Само собой понятно, что переломъ на кривой охлажденія выражается тѣмъ яснѣе, чѣмъ больше выдѣляется кристалловъ въ первые моменты затвердѣванія.

Въ гиперэвтектическихъ желѣзо-углерод-сплавахъ перелома на кривыхъ охлажденія не наблюдается, и это необходимо приписать тому, что исследуемые сплавы находятся недалеко отъ эвтектической

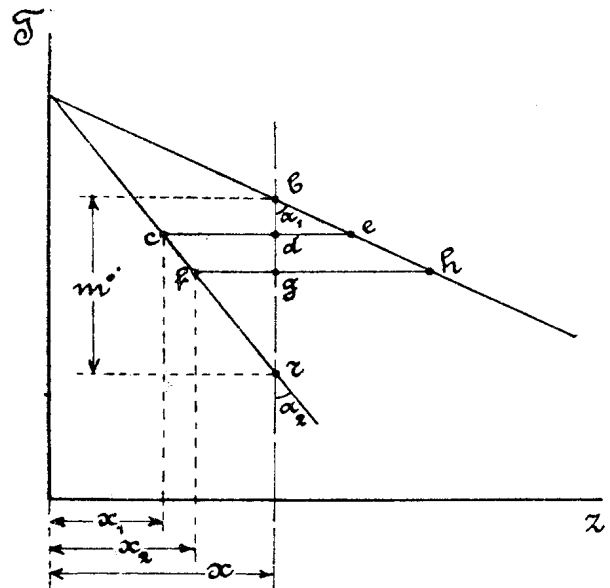


точки (условіе 2-е) и что, повидимому, *liquidus* круто подымается вверх (условіе 3). Хотя положеніе *liquidus*'а точно и не опредѣлено, но ему на діаграммахъ придаютъ видъ круто подымающейся вверхъ линіи, что и должно отвѣчать дѣйствительности.

Какъ разъ оба указанные обстоятельства обусловливаютъ незначительное количество кристалловъ, выдѣляющихся въ первые моменты затвердѣванія; теплота выдѣленія такого незначительнаго количества кристалловъ недостаточна для того, чтобы дать ясный переломъ на кривой охлажденія, и поэтому методъ термическаго анализа для опредѣленія линіи *BD* не даетъ положительныхъ результатовъ.

2) *Отсутствіе перелома на кривыхъ охлажденія для опредѣленія конца затвердѣванія доэвтектическихъ сплавовъ*, т. е. для построенія линіи *AE*, находитъ свое объясненіе въ слѣдующихъ соображеніяхъ.

Прослѣдимъ подобно предыдущему теоретическій ходъ затвердѣванія сплавовъ, образующихъ твердые растворы*). Допустимъ, что *liquidus* и *solidus* представляютъ изъ себя прямыя линіи (фиг. 17). Пусть $bd = dg = 1^\circ$, тогда: $de = tg \alpha$, $gh = 2 tg \alpha$ и количества смѣшанныхъ кристалловъ, выдѣляющихся при охлажденіи на 1° и 2° , послѣдовательно равны:



Фиг. 17.

$$\frac{de}{ec} = \frac{tg \alpha_1}{tg \alpha_1 + (x - x_1)} \quad \text{и} \quad \frac{gh}{fh} = \frac{2 tg \alpha_1}{2 tg \alpha_1 + (x - x_2)}$$

и количество кристалловъ, выпадающихъ при пониженіи температуры на n° отъ точки *b*, равно:

$$\frac{ntg \alpha_1}{ntg \alpha_1 + (x - x_n)}.$$

Изъ чертежа фиг. 17 слѣдуетъ, что:

$x - x_1 = (m - 1) tg \alpha_2$; $x - x_2 = (m - 2) tg \alpha_2$ и $x - x_n = (m - n) tg \alpha_2$. Подставивъ значенія $x - x_1$, $x - x_2$ и $x - x_n$ въ первые три равенства, получимъ:

*) См. (14) стр. 283.

$$\frac{de}{ec} = \frac{tg \alpha_1}{tg \alpha_2 \left[m - \left(1 - \frac{tg \alpha_1}{tg \alpha_2} \right) \right]}; \quad \frac{gh}{fh} = \frac{2 tg \alpha_1}{tg \alpha_2 \left[m - 2 \left(1 - \frac{tg \alpha_1}{tg \alpha_2} \right) \right]} \text{ и}$$

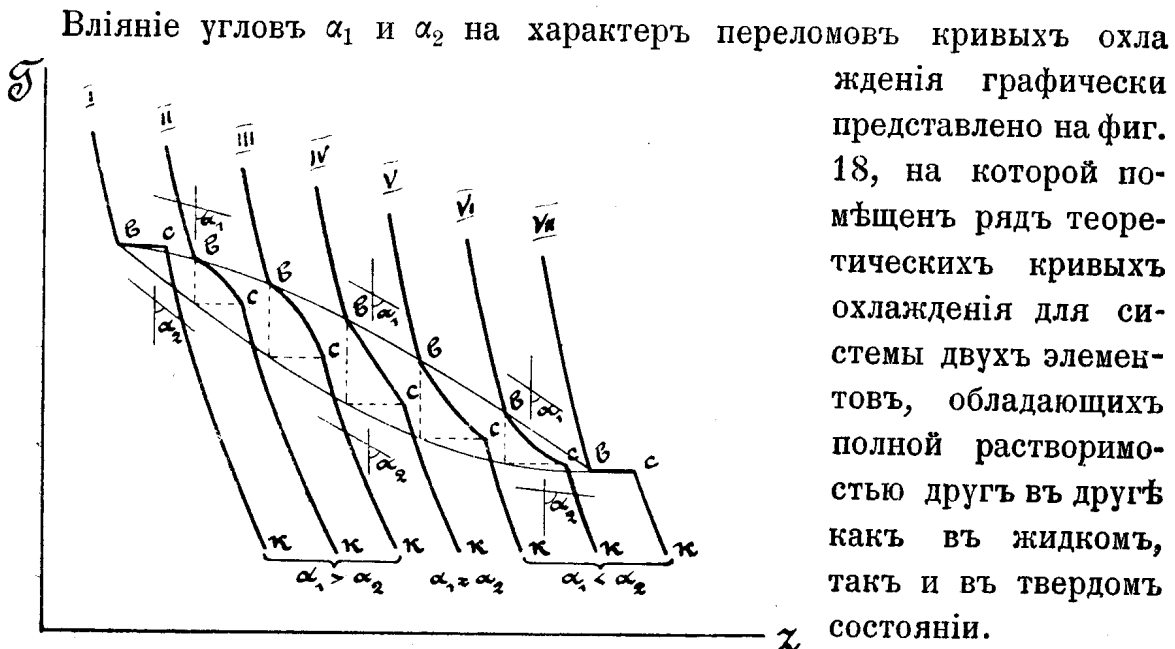
$$\frac{ntg \alpha_1}{tg \alpha_2 \left[m - n \left(1 - \frac{tg \alpha_1}{tg \alpha_2} \right) \right]}.$$

Изъ этихъ выражений видно, что количество кристалловъ, выделяющихся во время процесса затвердѣванія, зависитъ отъ угловъ α_1 и α_2 , т. е. отъ характера и взаимнаго положенія *liquidus*'а и *solidus*'а.

Если $\alpha_1 > \alpha_2$, то величина $1 - \frac{tg \alpha_1}{tg \alpha_2}$ меньше единицы и поэтому знаменатель въ разсматриваемыхъ выраженіяхъ по мѣрѣ пониженія температуры увеличивается, т. е. количества кристалловъ, выпадающихъ при пониженіи температуры сплава на 1° , послѣдовательно уменьшаются.

При $\alpha_1 < \alpha_2$ наблюдается обратное явленіе: знаменатель дробей уменьшается, а потому количества выпадающихъ кристалловъ при пониженіи температуры на 1° увеличиваются. И, наконецъ, если $\alpha_1 = \alpha_2$, то количество кристалловъ, выделяющихся при пониженіи температуры на 1° остается постояннымъ во все время процесса затвердѣванія и равно:

$$\frac{1}{m}.$$



Фиг. 18.

Для первыхъ трехъ кривыхъ $\alpha_1 > \alpha_2$, т. е. вѣтви *liquidus*'а и *solidus*'а расходятся, поэтому нарастаніе кристалловъ въ теченіе процесса

затвердѣванія bc количественно уменьшается. Слѣдствіемъ этого является: ясно выраженное начало затвердѣванія (точка b), выпуклый относительно оси z переломъ кривой (bc) и мало замѣтный переходъ перелома bc въ кривую ck .

Кривая IV отвѣчаетъ равенству угловъ α_1 и α_2 и поэтому переломъ bc получается на ней въ видѣ прямой линіи.

Наконецъ, кривыя V—VII отвѣчаютъ области діаграммы, гдѣ вѣтви *liquidus*'а и *solidus*'а *сходятся*, т. е. углы $\alpha_1 < \alpha_2$, а слѣдовательно нарастаніе кристалловъ по мѣрѣ пониженія температуры возрастаетъ. Переломы bc на кривыхъ получаются вогнутыми къ оси z . Точка начала затвердѣванія b обозначается на кривыхъ охлажденія *неясно*, наоборотъ, конецъ затвердѣванія (точка c) отмѣчается болѣе *рѣзко*, чѣмъ въ кривыхъ первой категоріи.

Изъ изложеннаго слѣдуетъ, что опредѣленіе *solidus*'а при помощи кривыхъ охлажденія возможно только въ такихъ участкахъ діаграммы состоянія, гдѣ кривыя *liquidus*'а и *solidus*'а *сходятся*. Если эти кривыя *расходятся*, то теплота кристаллизаціи въ послѣдніе моменты затвердѣванія такъ незначительна, что переломъ bc *незамѣтно* переходитъ въ кривую ck , и точка конца затвердѣванія *не получается* отчетливо.

Въ желѣзо-углерод-сплавахъ *liquidus* и *solidus* являются расходящимися линіями, и поэтому совершенно понятно, что на кривыхъ I—IV фигуры 6 совершенно нѣтъ точекъ конца затвердѣванія.

Профес. *Tammann**) предлагаетъ для опредѣленія конца затвердѣванія по кривымъ охлажденія пользоваться точкой перегиба кривой, которая получается при переходѣ выпуклой части bc въ вогнутую ck и несомнѣнно лежитъ близко отъ теоретическаго конца затвердѣванія. Но такъ какъ этотъ перегибъ, согласно указаніямъ *Tammann*'а всегда лежитъ на кривой немного *ниже* конца затвердѣванія, то онъ предлагаетъ уменьшать наблюдаемый на кривыхъ интервалъ кристаллизаціи (отъ начала кристаллизаціи до точки перегиба) на нѣкоторую величину ΔJ , опредѣляемую изъ слѣдующей формулы:

$$\Delta J = \frac{1}{100} [(100 - x) J_A + x J_B],$$

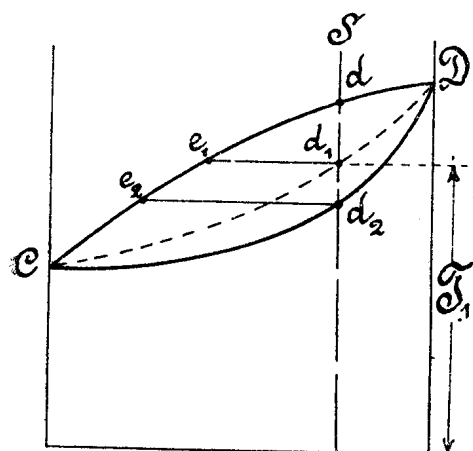
въ которомъ: J_A и J_B обозначаютъ кажущіеся интервалы затвердѣванія чистыхъ компонентовъ и x —составъ сплава въ вѣсовыхъ частяхъ элемента B .

Однако способъ *Tammann*'а въ приложеніи къ желѣзо-углерод-сплавамъ непримѣнимъ, потому что для нихъ неизвѣстенъ интервалъ затвердѣванія карбида желѣза.

*) см. (12) стр. 292

Непримѣнимъ этотъ способъ, по мнѣнію автора. и еще потому, что вообще на кривыхъ охлажденія невозможно точно опредѣлить точку перегиба: при опредѣленіи температуры конца затвердѣванія по точкѣ перегиба легко сдѣлать ошибку въ десяткѣ градусовъ. Кромѣ того, положеніе точки перегиба на кривой охлажденія зависитъ, по мнѣнію автора*), отъ взаимоотношенія между массой изслѣдуемаго сплава и массой тигля и печи, въ которыхъ производятся опыты, и эта точка можетъ мѣнять свое положеніе въ зависимости отъ условій опыта, при чемъ точка перегиба по изслѣдованію автора, лежитъ всегда *выше* конца затвердѣванія сплава.

Къ вышеизложенному о непримѣимости термического анализа для отысканія *solidus*'а AE въ діаграммѣ желѣзо-углерод-сплавовъ необходимо еще добавить, что кривая AE , если бы ее и можно было отыскать при помощи термического анализа, соотвѣтствовала бы концу затвердѣванія сплавовъ только въ томъ случаѣ, если процессъ затвердѣванія протекаетъ *идеально*, т. е. когда этотъ процессъ совершается настолько медленно, что выдѣляющіеся смѣшанные кристаллы имѣютъ достаточно времени, чтобы принять составъ, соотвѣтствующій равновѣсному состоянію между ними и остающейся жидкой фазой сплава. Для установленія такого равновѣсія требуется особенно медленное охлажденіе. При снятіи же кривыхъ охлажденія нельзя уменьшить скорость охлажденія ниже нѣкоторой опредѣленной величины, иначе на кривыхъ охлажденія не могутъ быть обнаружены критическія точки. Такимъ образомъ, идеальныя условія охлажденія изъ чисто экспериментальныхъ соображеній никогда въ дѣйствительности не могутъ быть выполнены, въ результатѣ чего температура конца кристаллизаціи, опредѣляемая по кривымъ охлажденія, будетъ *ниже* той, при которой кристаллизація *теоретически* должна окончиться. Последнее находитъ себѣ объясненіе въ слѣдующемъ.



Фиг. 19.

На фиг. 19 линія CdD представляетъ *liquidus* системы $C + D^{**}$). Пунктирная линія Cd_1D — *solidus* въ его теоретическомъ положеніи. При идеальныхъ условіяхъ охлажденія какой-нибудь сплавъ S долженъ окончательно затвердѣть въ точкѣ d_1 , и составъ жидкой фазы

*) Изслѣдованіе автора: „Теоретическія и практическія кривыя охлажденія“ подготавливается къ печати.

**) См. (14) стр. 287.

сплава въ моментъ окончанія затвердѣванія опредѣлится точкой e_1 . Но вслѣдствіе недостаточно медленнаго охлажденія все теоретически необходимое количество кристалловъ не успѣетъ въ интервалѣ $d - d_1$ выдѣлиться, а первоначально выдѣлившіеся кристаллы не уравниютъ свой составъ съ кристаллами послѣдняго момента затвердѣванія, въ результатъ чего при температурѣ T_1 останется нѣкоторое количество жидкой фазы и процессъ затвердѣванія не окончится въ точкѣ d_1 а будетъ продолжаться до нѣкоторой точки d_2 . Иными словами, *solidus* CD_2D , полученный экспериментально на основаніи кривыхъ охлажденія, будетъ выпуклѣе теоретическаго и будетъ указывать температуры окончанія затвердѣванія *ниже* тѣхъ, которыя должны быть при идеальныхъ условіяхъ охлажденія.

Всѣ вышеуказанныя соображенія относительно непримѣнимости термическаго метода для опредѣленія *solidus*'а AE побудили автора воспользоваться для послѣдней цѣли металлографическимъ методомъ — *методомъ закалки*, позволяющимъ путемъ быстрого охлажденія фиксировать строеніе сплавовъ при высокихъ температурахъ и изучать его подъ микроскопомъ.

II. Методъ закалки.

Методъ закалки для опредѣленія конца затвердѣванія сплавовъ, образующихъ твердые растворы, впервые успѣшно примѣнили *Heycock* и *Neville**) при изученіи сплавовъ мѣди и олова. Имъ пользовались также *Scherpherd***) ($Cu + Zn$), *Carpenter* и *Edwards****) ($Cu + Al$) и *Guillet*****) (сплавы алюминія), такъ какъ во всѣхъ этихъ случаяхъ кривыя охлажденія не давали достаточныхъ данныхъ для построенія *solidus*'а.

Возможность опредѣлить положеніе *solidus*'а при помощи метода закалки основана на слѣдующемъ. Очень быстрое охлажденіе задерживаетъ измѣненія структуры, происходящія при медленномъ охлажденіи. Такимъ образомъ, закаливъ испытуемый образецъ при какой-нибудь высокой температурѣ, можно получить ту его структуру, которую образецъ имѣлъ при температурѣ закалки. Въ твердыхъ растворахъ плавленіе происходитъ въ опредѣленномъ интервалѣ температуръ. Начало плавленія характеризуется либо оплавленіемъ кристалловъ по

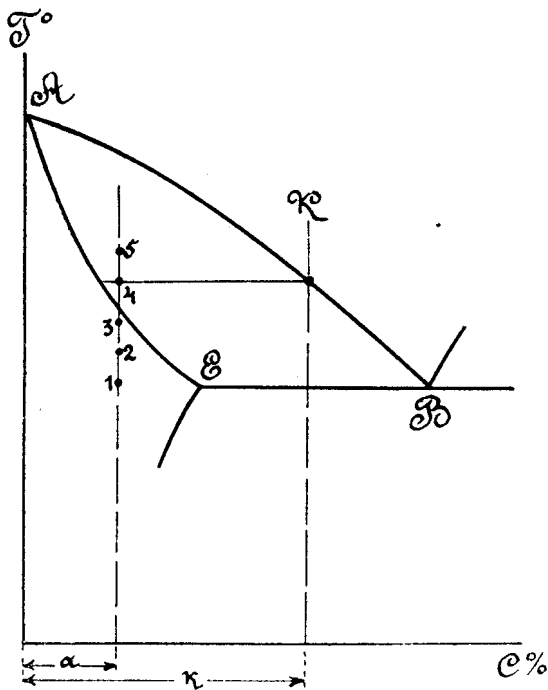
*) *Heycock* и *Neville*. *Philos. Trans.* 1903 (202) стр. 1.

**) *Scherpherd*. *Journ. of phys. Chem.* VII (1904) стр. 421.

***) *Carpenter* и *Edwards*. 2 *Raport au Comité des alliages* 1907, янв.

****) *Guillet*. *Revue de Métall.* 1906 стр. 567.

поверхности, либо появленіемъ капель жидкости въ самихъ кристаллахъ. Поэтому, если произвести рядъ послѣдовательныхъ закалокъ



Фиг. 20.

(фиг. 20) при постепенно повышающейся температурѣ, нагревая образецъ при каждой данной температурѣ достаточное время для того, чтобы процессъ плавленія могъ начаться, то всегда можно найти двѣ такія температуры (точки 3 и 4), при которыхъ: въ точкѣ 3 плавленіе еще не началось, а въ точкѣ 4—процессъ плавленія ясно обнаружился. Тогда температура начала плавленія будетъ находиться между точками 3 и 4, или, другими словами, между этими точками пройдетъ линія *solidus*'а.

Этотъ методъ имѣетъ преимущество передъ термическимъ методомъ въ томъ отношеніи, что онъ не даетъ ложнаго положенія *solidus*'а, какъ это было указано при разсмотрѣніи фиг. 19. Дѣйствительно, если сплавъ, отъ котораго взять испытуемый образецъ, охлаждался недостаточно медленно, вслѣдствіе чего либо смѣшанные кристаллы получились неоднороднаго состава, либо въ сплавахъ лѣвѣе точки *E* (фиг. 20) появилась эвтектика *B*, то при достаточно продолжительномъ нагревѣ образца во время опыта закалки, составъ смѣшанныхъ кристалловъ, выравнивается, эвтектика разсосется, и структурно-составляющія сплава будутъ находиться при температурѣ закалки въ томъ близкомъ къ теоретическому равновѣсію, которое необходимо для опредѣленія начала плавленія и точнаго построенія линіи *AE*.

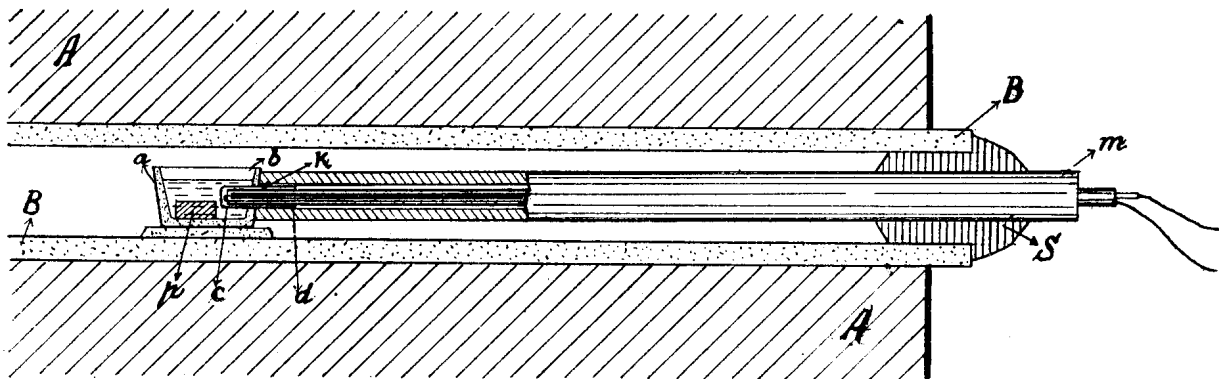
Опыты закалки можно было бы производить и инымъ путемъ, приближающимъ ихъ болѣе къ способу опредѣленія *solidus*'а при помощи кривыхъ охлажденія, а именно: можно было бы нагревать испытуемый образецъ до расплавленія и затѣмъ очень медленно охлаждать его до температуры закалки.

Съ теоретической точки зрѣнія нѣтъ разницы между этими двумя способами, преслѣдующими одну и ту же цѣль—полученіе равновѣснаго состоянія сплава въ моментъ закалки, потому что совершенно безразлично, какъ установится равновѣсіе системы при данной температурѣ, путемъ ли постепеннаго нагреванія образца до этой

температуры, или посредством медленнаго охлажденія его отъ нѣ-
которой высшей температуры. Но практически второй способъ пред-
ставляетъ непреодолимая экспериментальныя трудности: для него
требуется высокая первоначальная температура нагрѣва, при которой
трудно избѣжать измѣненія состава образца отъ окисленія. Для спла-
вовъ съ незначительнымъ содержаніемъ углерода такой высокой тем-
пературы нельзя достигъ въ горизонтальныхъ печахъ *Heraeus*'а, кото-
рыми приходится пользоваться для опытовъ закалки, такъ какъ печи
другихъ системъ по своей конструкціи не позволяютъ обставить опы-
ты закалки всѣми мѣрами предосторожности, необходимыми для пред-
отвращенія измѣненія состава образца и охлажденія его во время
закалки. Кромѣ того, невозможно практически осуществить идеально
медленное и во всѣхъ опытахъ равномерное охлажденіе образца до
температуры закалки, а несоблюденіе послѣдняго условія лишаетъ
этотъ способъ закалки всякаго его значенія.

Наоборотъ, первый способъ закалки не представляетъ затрудненій
для своего практическаго осуществленія: въ печахъ *Heraeus*'а легко
точно установить температуру и держать ее долгое время постоянной.
Когда температура печи установилась, въ нее можно быстро внести
испытуемый образецъ, продержать его въ печи при постоянной тем-
пературѣ определенное время и затѣмъ быстро закалить.

1) *Опыты закалки* были примѣнены авторомъ впервые при изуче-
ніи процесса затвердѣванія чугуновъ въ связи съ графитовыдѣленіемъ
и дали удовлетворительные результаты. Однако принятый ра-
нѣе порядокъ производства опытовъ*) въ настоящей работѣ нѣсколь-
ко видоизмѣненъ съ цѣлью увеличить точность опредѣленія темпера-
туры закалки и предотвратить случайное окисленіе образцовъ.



Фиг. 21.

Устройство лодочки для опытовъ закалки представлено на фиг. 21
На ней буквою А схематически изображена часть горизонтальной

*) См. (20) и (15)

электрической печи *Heraeus*'а. *B*—труба изъ глазированнаго фарфора, вставленная въ печь для предохраненія нагрѣвающаго цилиндра печи отъ случайныхъ поврежденій и для возможности производить нагрѣвъ образцовъ въ атмосферѣ азота. Лодочка *ab*—размѣромъ: $12 \times 12 \times 17 \text{ mm}$ слѣлана изъ платины; съ правой стороны въ нее впаяна платиновая трубка *cd*, лѣвый конецъ которой *c* запаянъ. Въ эту трубку плотно входитъ предохранительная трубка термоэлемента, внѣшній діаметръ которой равенъ $d_1 = 3 \text{ mm}$. и внутренній $d_2 = 1,2 \text{ mm}$. Въ нее вставленъ термоэлементъ *Le Chatelier*, платиновая проволока котораго помѣщена, во внутреннюю изолирующую трубку размѣра: $d'_1 = 0,8 \text{ mm}$. $d'_2 = 0,4 \text{ mm}$. Конецъ внѣшней предохранительной трубки не запаянъ и такимъ образомъ спай термоэлемента остается открытымъ, что въ большой степени повышаетъ точность измѣренія температуръ. Концы проволокъ термоэлемента соединены съ милливольтметромъ *Simens* и *Halscke*. На выступающій правый конецъ *d* платиновой трубки плотно надѣта фарфоровая толстостѣнная трубка *m*, исполняющая роль ручки для держанія платиновой лодочки; на концѣ трубки *m* намотана изъ азбестоваго шнура пробка *S* для правильной установки лодочки въ серединѣ печи. Лодочка съ внутренней стороны обмазана слоемъ магнезій.

Для предотвращенія окисленія образцовъ (пробъ), нагрѣвъ ихъ производился подъ прикрытіемъ слоя расплавленной соли. Для опытовъ въ зависимости отъ температуры закалки примѣнялись:

<i>KCl</i>	температура плавленія*)	$T = 790^\circ$
<i>NaCl</i>	„ „	$T = 820^\circ$
<i>BaCl_2</i>	„ „	$T = 960^\circ$.

Опыты закалки велись слѣдующимъ образомъ: въ печь, нагрѣтую до опредѣленной температуры, осторожно вводилась лодочка, наполненная соотвѣтствующею солью. Когда соль расплавлялась и температура T° печи точно устанавливалась, лодочка вынималась изъ печи, въ нее помѣщалась проба *p* (фиг. 21), и лодочка вдвигалась обратно. Во время этой манипуляціи температура лодочки опускалась на 100° — 200° , затѣмъ въ 3—4 минуты достигала прежней величины T° . Пробы при этой постоянной температурѣ продерживались въ печи въ теченіе 7 минутъ, затѣмъ лодочка быстро вынималась и содержимое ея (проба и соль) опрокидывалось въ сосудъ съ водою (6°C^{**}), стоящій непосредственно у отверстія печи. Сосудъ для воды представлялъ изъ

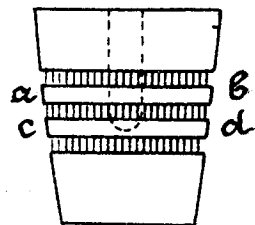
*) *Physikalisch-Chemische Tabellen v. Landolt-Börnstein* 1907 г.

**) Температура воды въ водопроводѣ зимою.

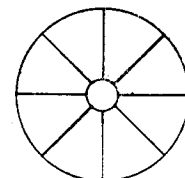
себя цилиндръ въ 10 *см.* діаметромъ и въ 1 *м.* высотой. Общее расположение приборовъ во время опытовъ закалки изображено на фиг. 22.

Для полученія быстрой и полной закалки необходимо, чтобы пробы были возможно наименьшихъ размѣровъ, достаточныхъ лишь для изготовленія шлифа и притомъ пробы такой формы, которая при данномъ объемѣ представляетъ наибольшую поверхность охлажденія*).

Пробы въ настоящихъ опытахъ вѣсили около 1 *г.* Онѣ получались изъ корольковъ I—VII отрѣзаніемъ отъ нихъ на токарномъ станкѣ двухъ шайбъ: *ab* и *cd* (фиг. 23) толщиной въ 2 *мм.* и разрѣзаніемъ этихъ шайбъ на 8 частей. Стружки, получавшіяся при отрѣзаніи шайбъ (заштрихованныя части на фиг. 23), шли для опредѣленія химическаго состава корольковъ.



Для проверки пригодности и точности предложеннаго способа измѣренія температуры закалки пробъ, а также для нахожденія времени нагрѣва пробъ, необходимаго для установленія равновѣсія, были продѣланы предварительные опыты.

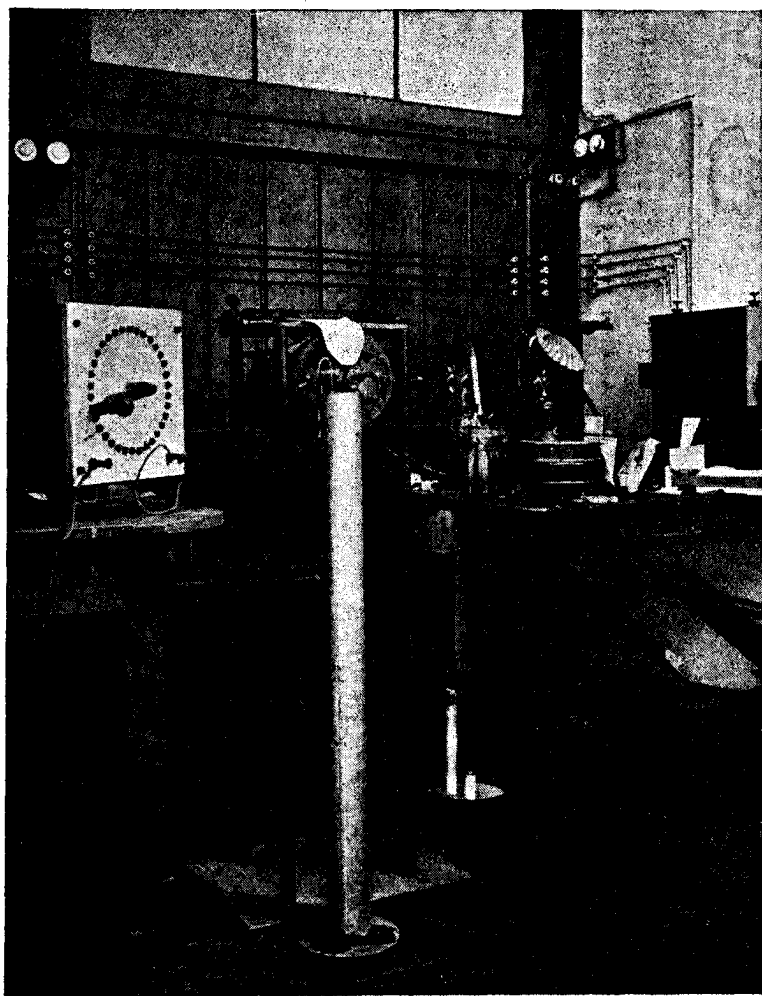


Фиг. 23.

Устройство лодочки гарантировало, что температура пробы соответствуетъ температурѣ расплавленной соли; температура же соли измѣрялась термоэлементомъ, спай котораго находился у самаго конца платиновой трубочки *cd*, окруженной расплавленной солью. Возникалъ вопросъ, не успѣваетъ ли проба во время выниманія лодочки изъ печи (до момента погруженія пробы въ воду) немного охладиться. Наблюденія за стрѣлкой милльвольтметра показали, что во время этой операциі, продолжавшейся менѣе $\frac{1}{2}$ сек., стрѣлка не давала колебанія. Это должно служить доказательствомъ, что охлажденія всего закалочнаго прибора, а слѣдовательно и пробы,—охлажденія, которое могъ бы зарегистрировать примѣнявшійся для опытовъ точной милльвольтметръ, не было, слѣдовательно, закалка производилась *практически точно* при измѣряемой термоэлементомъ температурѣ.

Благодаря нагрѣву пробъ въ средѣ расплавленной соли, а также пропусканію струи азота въ трубку *B* (фиг. 21) не имѣло также мѣста окисленіе, т. е. измѣненіе состава пробъ, что было проверено

*) Примѣненіе большихъ образцовъ для закалки, (работы *Heun'a* и *Bayer'a* и *Goerens'a*), имѣетъ своимъ слѣдствіемъ частичный отпускъ во время самой закалки, сопровождающійся появленіемъ въ закаленныхъ образцахъ тростита. Тростить, свидѣтельствуя о неполной закалкѣ, затемняетъ и искажаетъ строеніе металла, которое послѣдній долженъ былъ бы имѣть при данной температурѣ при условіи идеально быстрой закалки. Въ опытахъ закалки автора троститовая структура не наблюдалась.



Фиг. 22.

какъ анализомъ пробъ послѣ закалки, такъ и микроскопическимъ изслѣдованіемъ шлифованной поверхности нѣсколькихъ пробъ послѣ закалки.

На основаніи предшествующихъ работъ автора продолжительность нагрѣва пробъ при температурѣ закалки была принята въ 7 минутъ.

Для провѣрки, является ли семиминутный нагрѣвъ достаточнымъ для установленія структурнаго равновѣсія пробъ, были сдѣланы слѣдующіе опыты. Послѣ того, какъ для сплава IV (при 7-минутномъ нагрѣвѣ) была установлена температура плавленія T_l и ниже ея лежащая температура T_s , при которой проба не начинала плавиться, былъ продѣланъ рядъ закалокъ при температурахъ T_l и T_s съ нагрѣвомъ пробъ въ теченіе 1, 3, 5, 7, 10, 20 и 30 минутъ. Эти опыты показали, что при температурѣ T_s начало плавленія не наступило и послѣ получасового нагрѣва пробы и, наоборотъ, при температурѣ T_l процессъ плавленія обнаруживался послѣ трехъ минутъ нагрѣва и вполне устанавливался послѣ 5 минутъ. Принятый нагрѣвъ въ 7 минутъ являлся такимъ образомъ вполне достаточнымъ, такъ какъ нагрѣвы болѣе продолжительные никакихъ измѣненій въ строеніе пробы не вносили.

Подобной же провѣркѣ съ продолжительностью въ 15 минутъ были одвергнуты при температурахъ T_l и T_s и остальные сплавы.

Для опытовъ закалки былъ взятъ новый термоэлементъ *Le Chatelier* съ свидѣтельствомъ отъ Королевской Физической Лабораторіи въ Берлинѣ. Въ теченіе опытовъ послѣ каждыхъ пяти закалокъ термоэлементъ повѣрялся на золото (температура плавленія 1063°). Соотвѣтствующія корректуры вносились въ отчитываемыя температуры, а также принималась во вниманіе температура холодного спая термоэлемента, помѣщенного въ стеклянныхъ трубкахъ въ проточную воду.

При соблюденіи всѣхъ вышеуказанныхъ предосторожностей были произведены 35 опытовъ закалки, результаты которыхъ сведены въ слѣдующую таблицу II: См. табл. II на 28 стр.

Примѣчаніе: Какъ показываетъ нумерація пробъ, первая серія опытовъ была произведена надъ сплавомъ IV, при чемъ начальная температура закалки была выбрана выше теоретической линіи AE (ср. фиг. 4). Полученные результаты были провѣрены и подтверждены опытами серіи II. Затѣмъ были произведены опыты серіи III и IV. Опытовъ этихъ четырехъ серій было достаточно для опредѣленія положенія *solidus*'а AE , но для болѣе точнаго нахожденія выпуклости *solidus*'а былъ приготовленъ сплавъ X съ $0,827\%$

ТАБЛИЦА II.

Серія №	Проба №	Т° Температура пробы въ моментъ закали.	Фигура №	Примѣчанія.
I Сплавъ IV 1,7620% С.	1	1227	25	Снаружи оплавлена, подъ микроскопомъ частичное плавленіе.
	2	1204		
	3	1185		
	4	1167		
	5	1153		
	6	1143		
	7	1140	24	Частичное плавленіе только подъ микроскопомъ. Слѣды процесса плавленія. Плавленія нѣтъ. " "
	8	1130		
	9	1120		
II Сплавъ III 1,6320% С.	10	1218	27	Снаружи оплавленъ, подъ микроскопомъ частичное плавленіе. Плавленіе подъ микроскопомъ. Слѣды процесса плавленія. Плавленія нѣтъ
	11	1198		
	12	1172		
	13	1154	28	
	14	1139		
	15	1130	26	
III Сплавъ II 1,0710% С.	16	1310	30	Снаружи оплавлена, подъ микроскопомъ частичное плавленіе. Частичное плавленіе только подъ микроскопомъ. Слѣды процесса плавленія. Плавленія нѣтъ. " " " "
	17	1300		
	18	1285		
	19	1265		
	20	1243		
	21	1228		
	22	1207	29	
	23	1185		
	24	1170		
	25	1150		
26	1130			
IV Сплавъ I 0,5770% С.	27	1365	34	Снаружи оплавлена. Плавленіе подъ микроскопомъ. Слѣды процесса плавленія. Плавленія нѣтъ. " "
	28	1345		
	29	1318	31	
	30	1290		
	31	1270		
V Сплавъ X 0,8270% С.	32	1248		Плавленіе подъ микроскопомъ. Слѣды процесса плавленія. Плавленія нѣтъ. " "
	33	1228		
	34	1208		
	35	1186		

С, и съ этимъ сплавомъ было произведено еще четыре опыта серии V.

2) *Микроскопическое изслѣдованіе*. Въ пробахъ, температура закали которыхъ лежала значительно выше линіи *AE*, процессъ плавленія можно было установить по внѣшнему виду пробъ, такъ какъ поверхность ихъ представляла совершенно ясныя слѣды наружнаго оплавленія (пробы № 1, 10, 16 и 27.) Въ остальныхъ пробахъ наружный осмотръ не давалъ заключенія о началѣ процесса плавленія; для установленія его всѣ пробы были отшлифованы, протравлены 4 % растворомъ азотной кислоты въ амилъалкоголѣ и изслѣдованы подъ микроскопомъ. Это изслѣдованіе дало возможность точ о установить начало процесса плавленія и показало, что плавленіе смѣшанныхъ кристалловъ совершается какъ съ поверхности, такъ и въ толщѣ ихъ. Въ послѣднемъ случаѣ возникаютъ особыя *точки* или *центры плавленія*, которые, увеличиваясь и нарастая въ радіальномъ направленіи, образуютъ капли. Расплавленные части пробъ представляютъ очертаніе разливающейся жидкости, имѣютъ въ большинствѣ случаевъ эвтектическую структуру и поэтому совершенно ясно отличаются отъ еще нерасплавившагося металла.

Нѣкоторые наиболѣе характерные примѣры строенія пробъ, до и послѣ начала процесса плавленія, представлены на фиг. 24—34 (фот. таблицы III и IV). Фиг. 24 представляетъ структуру пробы № 9, закаленной при 1120°. Шлифъ состоитъ изъ большихъ кристалловъ (аустенита), пронизанныхъ бѣлыми ланцетовидными включеніями (мартенсита). Между кристаллами аустенита наблюдаются трещины (черныя полосы на фиг. 24), возникшія вслѣдствіе быстрой закали. Строеніе пробы № 9 характерно для стали, быстро закаленной при высокой температурѣ. Никакихъ признаковъ процесса плавленія на фиг. 24 нѣтъ. Фиг. 25 представляетъ структуру той же пробы послѣ закали при 1167°. На ней совершенно ясно выраженъ процессъ плавленія смѣшанныхъ кристалловъ (аустенита). Съ лѣвой стороны видна вертикально расположенная полоса эвтектическаго вида. По своему строенію (эвтектика) и по внѣшнему очертанію она несомнѣнно представляетъ расплавившуюся часть шлифа. Въ серединѣ фиг. 25 и немного ниже середины видны два центра плавленія. Правый нижній указываетъ радіальное распространеніе процесса плавленія въ толщѣ кристалловъ; полоса слѣва—оплавленіе кристалловъ съ поверхности (*междукристалльное плавленіе*). Фиг. 25 ясно доказываетъ, что при температурѣ въ 1167°, т. е. при температурѣ лежащей ниже теоретическаго *solidus'a AE*, процессъ плавленія уже начался.

Структура фиг. 26 принадлежит пробѣ № 15, закаленной до начала процесса плавления ($T_{\text{зак.}} = 1130^\circ$) и представляет изъ себя переходную стадію отъ аустенита къ мартенситу. На фиг. 27 изображено строеніе той же пробы № 15 послѣ закалки при 1154° (значительно ниже теоретической линіи AE). Въ центрѣ микрофотографіи находится ясно очерченное, отличающееся отъ структуры остального поля шлифа, свѣтлое включеніе. Такія включенія наблюдаются по всему шлифу. Очертаніе этого включенія характерно для жидкаго металла. При увеличеніи въ 800 разъ (фиг. 28) строеніе включенія—эвтектическое. Это показываетъ, что включеніе представляет собой расплавившуюся часть пробы. Такимъ образомъ, фиг. 27 и 28 доказываютъ, что при температурѣ закалки въ 1154° процессъ плавленія, въ видѣ поверхностнаго оплавленія кристалловъ, уже начался.

Фиг. 29 изображаетъ строеніе пробы № 25, закаленной передъ началомъ процесса плавленія при температурѣ 1150° . Фиг. 30 представляетъ строеніе той же пробы, закаленной при 1228° . На послѣдней видны четыре островка бѣлаго цвѣта, по своимъ очертаніямъ несомнѣнно принадлежащіе расплавившемуся металлу. Строеніе этихъ островковъ не представляется, однако, эвтектическимъ. Характернымъ въ нихъ является бахромовидное очертаніе контура, которое наблюдается какъ на фиг. 30, такъ и на слѣдующихъ двухъ фиг. 31 и 32, изображающихъ строеніе пробы № 29, закаленной при 1318° . Бахромовидные края островка особенно ясны на послѣдней фиг., снятой при увеличеніи въ 600 разъ. Это явленіе въ связи съ отсутствіемъ эвтектическаго строенія островковъ находитъ себѣ объясненіе въ слѣдующемъ: процессъ плавленія, какъ это было указано выше, состоитъ въ томъ, что сплавъ опредѣленнаго состава распадается на кристаллы съ меньшимъ содержаніемъ углерода и жидкую фазу съ большимъ содержаніемъ углерода, чѣмъ у сплава.

Это распаденіе твердаго раствора совершается вслѣдствіе диффузіи не моментально; проявляясь преимущественно съ поверхности кристалловъ, оно распространяется внутрь ихъ постепенно. Поэтому въ плоскостяхъ спайности кристалловъ появляются первыя капли жидкости, а сами кристаллы съ поверхности становятся бѣднѣе углеродомъ.

Такимъ образомъ, какой-нибудь сплавъ съ $a\%$ углерода (фиг. 20) при нѣкоторой температурѣ t выдѣлитъ жидкую фазу состава $k\%$ углерода. При быстромъ охлажденіи (при закалкѣ) жидкая фаза не успѣетъ разсосаться твердыми кристаллами и потому будетъ затвердѣвать такъ, какъ затвердѣвалъ бы сплавъ K , т. е. будетъ выдѣлять

смѣшанные кристаллы, приближаясь сама къ эвтектическому составу *В*. Этотъ процессъ затвердѣванія совершается очень быстро и настолько быстро, что его, какъ это показали опыты, не можетъ предотвратить и закалка. Выдѣляющіеся въ жидкой фазѣ смѣшанные кристаллики, а равнымъ образомъ и кристаллики эвтектики притягиваются окружающими ихъ мощными кристаллами твердаго металла и пристають къ послѣднимъ, вслѣдствіе чего микроскопически маленькая капля жидкости теряетъ эвтектическую структуру, а края ея, нося слѣды перемѣщенія кристалловъ, становятся бахромовидными.

Если это объясненіе справедливо, то застывшая капля должна представлять по своей структурѣ вторую составляющую эвтектику, т. е. *цементитъ*, который по теоріи сплавовъ не можетъ появляться *какъ структурно составляющая* въ сплавахъ съ содержаніемъ углерода меньшимъ, чѣмъ $0,9\%$.

Для провѣрки высказаннаго предположенія о природѣ бѣлыхъ островковъ, видимыхъ на фигурахъ 30, 31 и 32, всѣ пробы на которыхъ такіе островки были обнаружены, подвергались травленію спеціальнымъ для цементита реактивомъ: пикратомъ натрія,*) который окрашиваетъ цементитъ въ чернокоричневый цвѣтъ. На фиг. 33 представлены снимки шлифовъ фиг. 30 и 31 послѣ протравки пикратомъ натрія. На ней ясно видно, что упомянутые островки, приняли черную окраску**). Это является доказательствомъ, что островки состоятъ изъ цементита. Появленіе цементита въ сплавахъ съ меньшимъ, чѣмъ $0,9\%$, содержаніемъ углерода есть результатъ нарушенія правильнаго хода процесса затвердѣванія вслѣдствіе закалки.

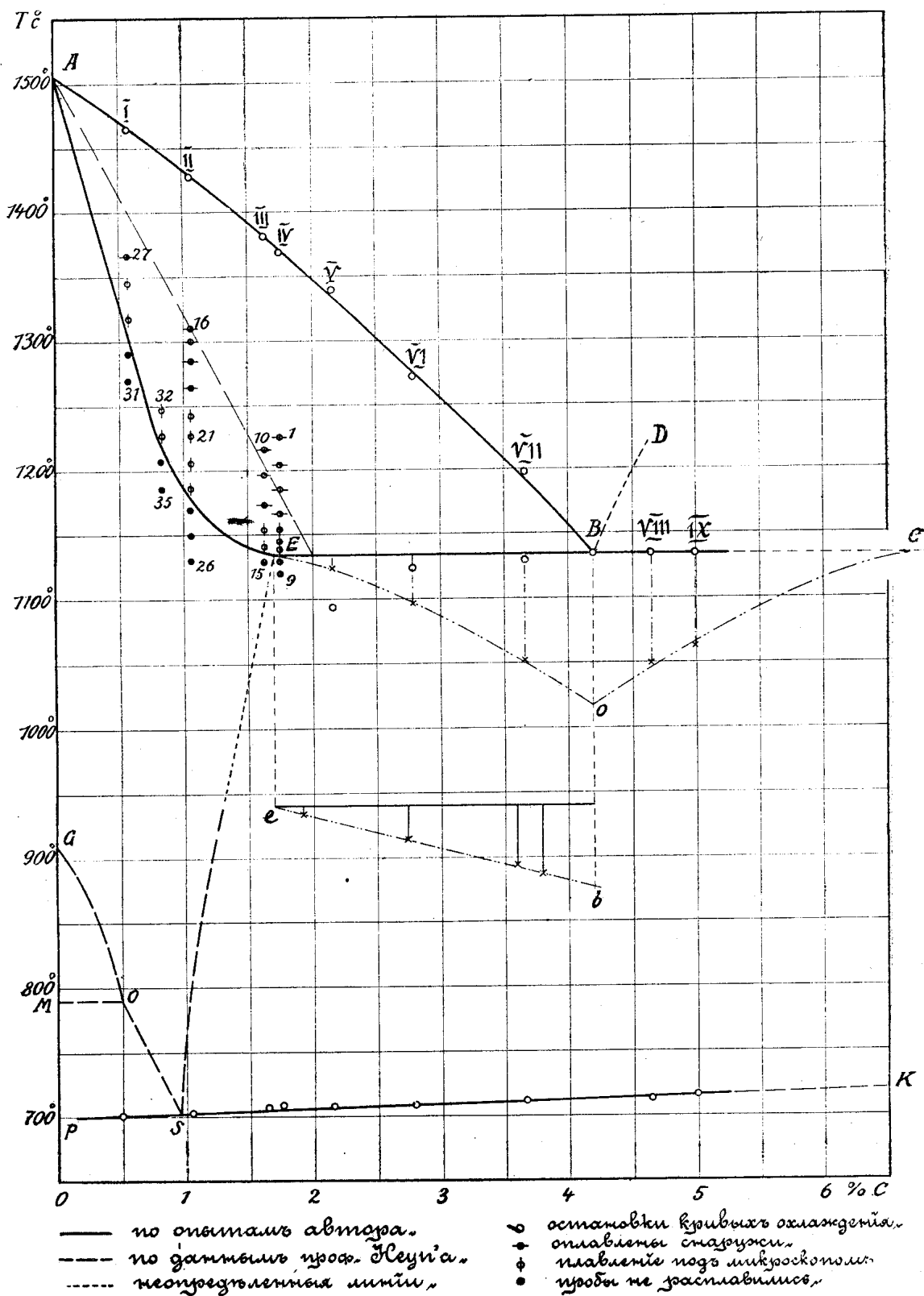
Фиг. 32 и 34 представляютъ наглядное доказательство *теоріи образования жидкой фазы на счетъ углерода* смѣшанныхъ кристалловъ: на фиг. 32 островокъ расплавившагося металла окруженъ свѣтлой каймой бѣднаго углеродомъ желѣза. Еще яснѣе это видно на фиг. 34, на которой сфотографировано такое мѣсто шлифа, въ которомъ процессъ плавленія только начинается: кристаллы по поверхности обезуглерожены, и между ними образуются участки раздробленныхъ кристалликовъ, которые въ дальнѣйшемъ плавятся.

3) *Діаграмма состоянія желѣзо-углерод-сплавовъ*. На основаніи кривыхъ охлажденія фиг. 6 и результатовъ опытовъ закалки построена діаграмма состоянія желѣзо-углерод-сплавовъ, изображенная на фиг. 35.

*) См. (17) стр. 119.

**) На правой части фиг. 33 удалось сфотографировать точно середину фиг. 31.

Сплошныя лініі діаграмы представляють результати опытовъ автора. Лінії штрихового пунктира проведены по даннымъ проф. Нейна⁽²¹⁾



Фиг. 35.

и пунктиръ мелкими черточками представляет линіи эксперименталь-
но еще не установленныя.

Для точки плавленія чистаго желѣза принята на диаграммѣ температура въ $1505^{\circ}C$, согласно даннымъ *Carpenter'a* ⁽²²⁾ и *Müller'a* ⁽²³⁾.

Положеніе эвтектической точки *B* провѣрено и установлено при $4,2^{\circ}/_0C$. Для послѣдней цѣли авторъ получилъ отъ проф. *Goerens'a* сплавъ съ хорошо выраженной эвтектической структурой, изображенной на фиг. 36.

Анализъ этого сплава далъ слѣдующіе результаты:

1. 4,144	4. 4,174
2. 4,240	5. 4,213
3. 4,239	6. 4,182

въ среднемъ: $4,194 = \infty 4,20^{\circ}/_0C$.

Температура эвтектической линіи *EC*, въ согласіи съ предшествующими изслѣдованіями автора, получена при 1134° .

Положеніе точки *E* установлено при $1,70^{\circ}/_0C$, что значительно отличается отъ принятаго до сихъ поръ положенія точки *E* при $2^{\circ}/_0C$, и приближается къ первоначальнымъ даннымъ *R. Austen'a*. Для перемѣщенія точки *E* влѣво служили слѣдующія основанія.

Микроскопическое изслѣдованіе сплава IV съ $1,762^{\circ}/_0C$ обнаружило слѣды эвтектики (см. фиг. 37 и 10), характеризующейся своеобразнымъ для эвтектики скопленіемъ пластинокъ цементита. Совершенно ясно такія эвтектическія скопленія наблюдаются въ сплавѣ V съ $2,165^{\circ}/_0C$ (фиг. 11), въ которомъ, согласно до сихъ поръ принимаемому положенію точки *E* при $2^{\circ}/_0C$, должны были бы находиться лишь слѣды эвтектики. Однако, нахожденіе эвтектики въ этихъ сплавахъ не можетъ еще считаться достаточнымъ основаніемъ для перемѣщенія точки *E* влѣво, такъ какъ, согласно объясненію *B. Roozeboom'a**), въ сплавахъ, близкихъ къ $2^{\circ}/_0C$ можно иногда наблюдать эвтектику, появляющуюся вслѣдствіе недостаточно медленнаго охлажденія сплава: такое охлажденіе препятствуетъ выравниванію состава смѣшанныхъ кристалловъ; жидкая фаза остается въ избыткѣ и можетъ наблюдаться въ такихъ сплавахъ, въ которыхъ теоретически она существовать не должна (ср. объясненіе на стр. 21 и 22 къ фиг. 19).

Однако, сплавъ съ такой эвтектикой находится въ неустойчивомъ равновѣсіи, и она необходимо должна разсосаться при нагрѣвѣ сплава до опредѣленной температуры.

Для того чтобы рѣшить вопросъ, является ли эвтектика въ сплавахъ съ $2^{\circ}/_0C$ структурно-составляющей или продуктомъ недостаточно медленнаго охлажденія, былъ сдѣланъ слѣдующій повѣрочный опытъ: былъ приготовленъ сплавъ съ $2^{\circ}/_0C$ и изъ него вырѣзанъ

*) См. (4) стр. 444.

плоскій шлифъ. Строеніе шлифа представлено на фиг. 38 и показываетъ несомнѣнное присутствіе эвтектики. Надъ одной половиной этого шлифа былъ произведенъ химическій анализъ, который далъ содержаніе углерода $C = 2,006\%$, а другая половина была разрѣзана на четыре части и подверглась слѣдующей термической обработкѣ. Всѣ четыре пробы были помѣщены въ печь *Heraeus*'а, нагрѣты въ струѣ азота до 1140° и при этой температурѣ продержаны 15 минутъ. Затѣмъ одна проба закалена, а остальные оставлены медленно охлаждаться. Черезъ 5 минутъ при температурѣ 1135° закалена 2-я проба, еще черезъ пять минутъ при 1130° закалена 3-я проба, четвертая же оставлена медленно охлаждаться вмѣстѣ съ печью. Всѣ четыре пробы показали присутствіе эвтектики въ томъ же количествѣ, въ какомъ она находится на фиг. 38, а это служитъ доказательствомъ того, что въ сплавѣ съ 2% C эвтектика является структурно составляющей, т. е. что точка E лежитъ лѣвѣе 2% углерода.

Для болѣе точнаго опредѣленія положенія точки E былъ примѣненъ кромѣ микроскопическаго изслѣдованія и термическій методъ *Tammann*'а⁽²⁴⁾. Со сплавовъ V, VI и VII и чугуна съ $3,868\%$ C были сняты кривыя охлажденія. Опыты производились въ криптолевой печи *Friedrich*'а. *)

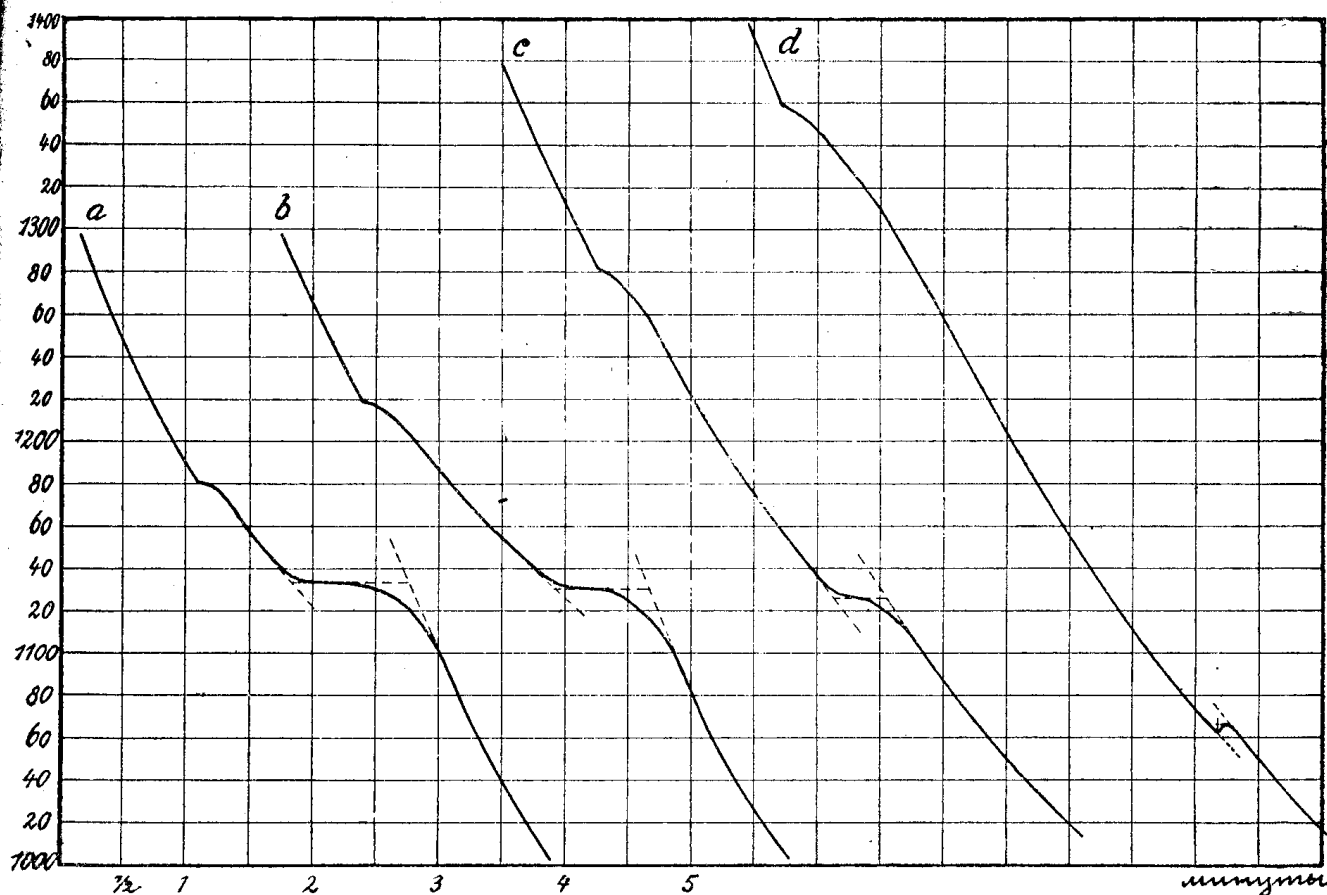
Вѣсъ корольковъ равнялся 30 gr. Для снятія кривыхъ были примѣнены самыя тонкія предохранительныя трубки, изготовляемыя въ институтѣ проф. *Tammann*'а. Отчетъ температуры совершался черезъ каждыя 10 секундъ. Данные этихъ опытовъ сведены въ таблицу III; кривыя схлажденія изображены на фиг. 39. При опредѣленіи продол-

ТАБЛИЦА III.

Сплавъ.	Содержаніе углерода. %	Остановки. Температура $^\circ C$.			Продолжи- тельность эв- тектической остановки въ секундахъ.
		Начало затвердѣванія.	Эвтектика.	Эвтектоидъ (Ac_1).	
<i>a</i>	3.801	1180	1134	706	110
<i>b</i>	3.596	1199	1130	707	92
<i>c</i>	2.742	1282	1125	708	52
<i>d</i>	1.913	1358	1066	710	13

*) См. описаніе въ *Metallurgie* 1907 стр. 781 и 1908 стр. 530.

жительности эвтектической остановки кривыя охлажденія были идеализированы, какъ это видно изъ фиг. 39.



Фиг. 39.

Полученныя величины остановокъ нанесены въ видѣ ординатъ на фиг. 35. Соединяющая концы ординатъ прямая *be* почти точно приходится въ пунктъ *E* съ содержаніемъ углерода въ 1.7%.

Подобная провѣрка положенія точки была сдѣлана и по кривымъ охлажденія исходныхъ сплавовъ V—IX, но при пользованіи этими кривыми она является менѣе точной, такъ какъ всѣ сплавы не были совершенно одинаковъ, почему для полученія продолжительности эвтектическихъ остановокъ пришлось ввести соотвѣтствующую корректуру. Проведенная на фиг. 35 подъ эвтектической линіей *EC* двѣ кривыя *Eo* и *oC* представляютъ измѣненіе продолжительности эвтектическихъ остановокъ сплавовъ V—IX. Кривая *Eo* показываетъ, что точка *E* несомнѣнно лежитъ лѣвѣе 2% углерода.

Результаты только что описанныхъ опытовъ и упомянутыхъ выше данныхъ микроскопическаго изслѣдованія послужили основаніемъ для установленія точки *E* при 1,7% углерода.

Обращаясь къ диаграммѣ фиг. 35, необходимо указать, что эвтектическая линія *EC* проведена на ней согласно теоретическимъ требованіямъ горизонтально при температурѣ 1134° хотя эвтектическія остановки на кривыхъ V, VI и VII (фиг. 6), (тоже и на кривой *d* фиг. 39) получились при болѣе низкихъ температурахъ.

Что эти остановки являются действительно эвтектическими, слѣдуетъ съ несомнѣнной ясностью изъ микроскопическаго изслѣдованія сплавовъ, принадлежащихъ упомянутымъ кривымъ: во всѣхъ сплавахъ съ такой остановкой наблюдалась эвтектика: смѣшанные кристаллы $+ Fe_3C$ (ледебуритъ); пониженіе же эвтектической остановки необходимо объяснить переохлажденіемъ*), которое обнаруживается тѣмъ рѣзче, чѣмъ меньше содержаніе углерода въ сплавѣ. Явленіе переохлажденія въ бѣлыхъ чугунахъ фактъ общеизвѣстный. Можно думать, что такія пониженныя эвтектическія остановки были приняты *Carpenter*'омъ и *Keeling*'омъ за точки, принадлежащія кривымъ aE и $E' P'$ (фиг. 2).

Что касается линіи BD , то цѣлый рядъ опытовъ закалки для опредѣленія этой линіи не далъ положительныхъ результатовъ, поэтому на діаграммѣ фиг. 35 она, какъ неизвѣстная, проведена пунктиромъ**).

Заканчивая этимъ описаніе опытовъ закалки, необходимо указать, что принятый методъ закалки далъ возможность опредѣлить только неизвѣстную линію AE , положеніе которой установлено при значительно низшихъ температурахъ, чѣмъ это до сихъ поръ принималось. Точность слѣланнаго опредѣленія, конечно, находится въ непосредственной зависимости отъ точности измѣренія температуры закалки и отъ того, насколько удалось въ примѣненномъ методѣ достигъ структурно-равновѣснаго состоянія пробъ, т. е. полной однородности смѣшанныхъ кристалловъ.

Абсолютной точности въ исполненіи обоихъ условій достигъ невозможно. Практически же они были выполнены: конструкція закалочнаго аппарата гарантировала возможную точность измѣренія температуры закалки; микроскопическое изслѣдованіе пробъ показало ихъ полную однородность, а поэтому экспериментально опредѣленная линія начала плавленія сплавовъ отъ 0% до $1,7\%$ C должна отличаться отъ истиннаго положенія *solidus*'а AE лишь незначительно, и во всякомъ случаѣ не больше, чѣмъ и прочія экспериментально опредѣленныя линіи діаграммы состоянія желѣзо-углерод-сплавовъ.

Если принять во вниманіе, что существующіе сорта углеродистой стали никогда не обладаютъ теоретически необходимой однородностью структуры, то полученная авторомъ линія AE практически точно опредѣляетъ температуры начала плавленія стали. Новое пониженное положеніе линіи AE имѣетъ большое техническое значеніе въ вопро-

*) Подобное явленіе переохлажденія наблюдать и *Goercke* при изслѣдованіи системы $Fe + P$ (*Metallurgie* 5, 1908 стр. 624).

**) Для нахожденія этой линіи авторомъ производятся дальнѣйшіе опыты.

съ безопаснаго нагрѣва стали, такъ какъ согласно теоріи *Stausfeld'a* (25) пережогъ стали обнаруживается съ того момента, когда сталь начнетъ плавиться, т. е. переходитъ черезъ линію AE въ область AEB діаграммы (фиг. 35).

В. Опыты цементации.

I. Въ процессахъ плавленія и затвердѣванія желѣзо-углерод-сплавовъ цементация и распаденіе карбида желѣза играютъ важную роль, такъ какъ отъ нихъ существенно зависитъ перемѣнный при высокихъ температурахъ составъ смѣшанныхъ кристалловъ, образующихъ основную массу стали и чугуна.

Согласно діаграммѣ состоянія желѣзо-углерод-сплавовъ (фиг. 35) максимальное количество „углерода“, которое способно растворить въ твердомъ состояніи γ —желѣзо, опредѣляется линіей SE . Положеніе этой линіи до сихъ поръ остается невыясненнымъ, такъ какъ въ вопросѣ о растворимости „углерода“ мнѣнія изслѣдователей расходятся въ зависимости отъ того, принимаютъ ли они двѣ діаграммы или одну діаграмму для желѣзо-углерод-сплавовъ.

Въ первомъ случаѣ, вслѣдствіе того, что элементарный углеродъ, какъ стабильная форма, долженъ обладать меньшей растворимостью въ желѣзѣ, чѣмъ метастабильная форма—карбидъ желѣза, необходимо должны существовать и двѣ линіи растворимости углерода въ γ —желѣзѣ: $S'E'$ и SE : первая, указывающая предѣлъ растворимости элементарнаго углерода и вторая—карбида желѣза въ γ —желѣзѣ, при чемъ линія $S'E'$, согласно вышеуказанному, должна протекать на всемъ протяженіи лѣвѣе линіи SE .

Во второмъ случаѣ предполагается, что элементарный углеродъ не растворяется непосредственно въ желѣзѣ, а образуетъ карбидъ желѣза, который и входитъ въ твердый растворъ. При такомъ предположеніи для опредѣленія растворимости „углерода“ въ желѣзѣ достаточно одной линіи SE , представляющей собою предѣлъ насыщенія γ —желѣза карбидомъ желѣза, такъ какъ науглероживаніе желѣза элементарнымъ углеродомъ, т. е. цементация, въ предѣлахъ температуръ отъ 700° до 1134° возможна лишь въ такой мѣрѣ, въ какой желѣзо способно растворить образующійся во время цементации карбидъ желѣза.

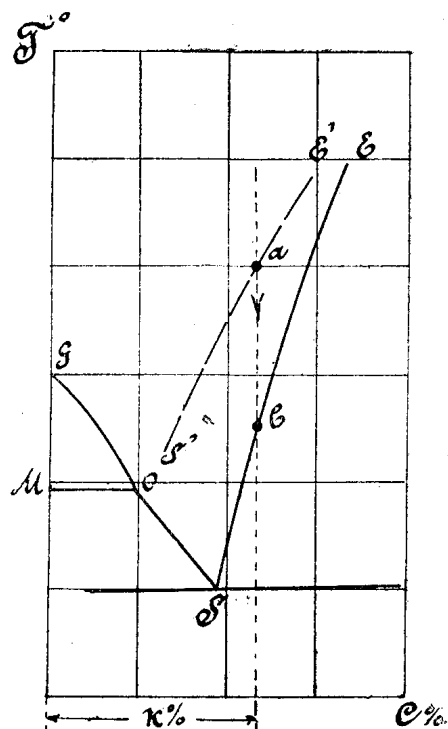
Объясненіе процесса цементации, основанное на теоріи „двухъ діаграммъ“, представляетъ неясности. Трудно, напримѣръ, объяснить, почему углеродъ, растворившись въ желѣзѣ какъ таковой, выдѣляется при послѣдующемъ охлажденіи изъ раствора въ видѣ карбида желѣза.

Проф. *Howe* *), защитникъ разсматриваемой теории, считаетъ „естественнымъ“, что выдѣленіе раствореннаго элементарнаго углерода совершается въ видѣ метастабильной формы цементита. Онъ пишетъ: „первоначально возникающія маленькія частички графита, которыя образуются при обратномъ выдѣленіи его изъ раствора, производятъ сильное давленіе на окружающую ихъ среду, вслѣдствіе чего**) дальнѣйшее выдѣленіе углерода происходитъ уже въ формѣ цементита. Превращеніе графита въ цементитъ обозначаетъ только то, что часть элементарнаго углерода при нагрѣваніи растворяется (какъ таковая), а при послѣдующемъ охлажденіи снова выдѣляется въ формѣ цементита“.

Если изобразить предполагаемый *Howe* процессъ выдѣленія цементита графически, то онъ долженъ представиться въ слѣдующемъ видѣ (фиг. 40):

Положимъ, что желѣзо, растворившее въ себѣ определенное количество k % элементарнаго углерода, начинаетъ охлаждаться. Тогда въ точкѣ a произойдетъ выдѣленіе „маленькихъ частичекъ графита“. Затѣмъ, вслѣдствіе возникшаго отъ выдѣленія графита давленія, начнетъ выдѣляться цементитъ. Но выдѣленіе цементита не можетъ начаться только въ точкѣ b , въ которой ордината сплава пересѣчетъ линію SE . Такимъ образомъ, предполагаемый *Howe* процессъ выдѣленія цементита требуетъ, чтобы цементированная гиперэвтектическая сталь содержала *графитъ* (выдѣлившійся на участкѣ a, b) и цементитъ. Однако, многочисленные наблюденія надъ цементированной сталью свидѣтельствуютъ объ отсутствіи въ ней графита, что является опроверженіемъ предлагаемаго *Howe* объясненія процесса образованія цементита.

Дальнѣйшимъ затрудненіемъ въ объясненіи процесса цементации съ точки зрѣнія теории двухъ діаграммъ является тотъ фактъ, что желѣзо во время цементации поглощаетъ больше углерода, чѣмъ это соответствуетъ предѣлу насыщенія его элементарнымъ углеродомъ, т. е.



Фиг. 40.

*) См. (13) стр. 106.

**) Вліяніе давленія на образованіе цементита. *Howe* основываетъ на извѣстномъ законѣ *Le Chatelier* (м. (13) сноска 16 на стр. 79).

линии $S'E'$, а при нѣкоторыхъ условіяхъ получается даже чистый карбидъ желѣза.

Для объясненія этихъ явленій *Howe* предлагаетъ новую теорію процесса цементации, которая сводится къ слѣдующему. Цементация совершается волнообразно, вслѣдствіе происходящихъ незначительныхъ *колебаній* температуры. При пониженіи температуры изъ насыщеннаго цементирующимъ веществомъ (графитомъ) аустенита происходитъ выпаденіе цементита, вслѣдствіе чего аустенитъ перестаетъ быть насыщеннымъ относительно графита. При послѣдующемъ повышеніи температуры аустенитъ, ненасыщенный теперь относительно графита, вновь растворяетъ его. Опять слѣдуютъ пониженіе температуры съ выпаденіемъ цементита, повышение съ раствореніемъ графита и т. д.

Во время періодовъ повышенія температуры происходитъ также и обратное раствореніе выпавшаго цементита, но въ слояхъ, соприкасающихся съ цементирующимъ веществомъ, это раствореніе количественно *больше*, чѣмъ въ послѣдующихъ слояхъ, а это заставляетъ цементитъ диффундировать отъ поверхности къ центру при каждомъ повышеніи температуры. Результатомъ такихъ колебаній температуры и связаннаго съ ними поглощенія графита внѣшними слоями и передачи цементита отъ периферіи къ центру получается науглероживаніе желѣза въ степени большей, чѣмъ эго слѣдуетъ по діаграммѣ состоянія для стабильной системы.

Относительно изложенной теоріи *Howe* необходимо сказать слѣдующее. Она основана на двухъ предположеніяхъ: 1) что во время цементации происходятъ постоянныя незначительныя колебанія температуры и 2) что во время періода повышенія температуры выпавшій цементитъ не успѣваетъ раствориться и поэтому аустенитъ получаетъ возможность вновь растворить нѣкоторое количество графита.

Оба эти предположенія не подтверждены экспериментально. Обращаясь къ фиг. 40, мы видимъ, что насыщенный графитомъ внѣшній слой цементируемаго предмета (точка *a*) можетъ начать выдѣленіе цементита, согласно вышеизложенному объясненію *Howe*, только въ точкѣ *b*. Интервалъ температуръ между точками *a* и *b* при большомъ разстояніи между линиями $S'E'$ и SE , какъ это принимаетъ *Howe*, долженъ быть значительнымъ. Значительныя (постоянныя) колебанія температуры при процессѣ цементации едва ли могутъ имѣть мѣсто. Кроме того, во время повышенія температуры отъ *b* до *a*, даже въ томъ случаѣ если бы выдѣлившійся цементитъ не успѣлъ вновь раствориться, все же аустенитъ поверхностнаго слоя не можетъ растворять графита, т. к. во всемъ интервалѣ $b-a$ онъ является относительно

графита пересыщеннымъ. Такое раствореніе можетъ произойти только при повышеніи температуры выше точки a , но это невозможно, такъ какъ температура цементациі предполагается постоянной.

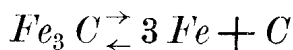
Второе предположеніе о томъ, что цементитъ во время періода повышенія температуры не успѣваетъ раствориться и что вслѣдствіе этого успѣваетъ раствориться графитъ въ аустенитъ противорѣчитъ даннымъ практики закалки и цементациі стали, изъ которыхъ извѣстно что раствореніе цементита въ желѣзѣ (переходъ перлита въ аустенитъ) происходитъ гораздо быстрѣе, чѣмъ раствореніе (по *Howe*) элементарнаго углерода въ желѣзѣ (процессъ цементациі).

Изложенную теорію цементациі *Howe* предложилъ главнымъ образомъ для объясненія возможности полученія карбида Fe_3C изъ чистаго желѣза путемъ цементациі (опыты *Margueritte* ⁽²⁶⁾, *P. Charpy* ⁽²⁷⁾, *Howe* и *Offerhaus*'а*). Но какъ разъ къ этимъ опытамъ изложенная теорія не можетъ имѣть примѣненія, такъ какъ она рассматриваетъ явленія цементациі, т. е. науглероживанія *элементарнымъ углеродомъ* при температурахъ *выше* 700° , при которыхъ вопросъ о растворимости углерода въ желѣзѣ играетъ первенствующую роль, между тѣмъ какъ въ упомянутыхъ опытахъ науглероживаніе производилось не элементарнымъ углеродомъ, а *окисью углерода и цианистымъ калиемъ* при температурахъ *ниже* 700° , т. е. въ той области температуръ, гдѣ цементитъ совершенно *не растворимъ* въ желѣзѣ. Полученіе цементита при этихъ условіяхъ необходимо рассматривать какъ опредѣленную химическую реакцію образованія карбида желѣза, не имѣющую отношенія къ теоріи цементациі проф. *Howe*.

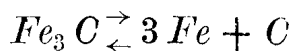
Процессъ цементациі получаетъ удовлетворительное объясненіе, если, какъ это было указано выше, предположить, что раствореніе элементарнаго углерода въ желѣзѣ происходитъ путемъ образованія карбида желѣза. Въ такомъ случаѣ, цементациія желѣза при данной температурѣ между 700° и 1134° можетъ происходить лишь до тѣхъ поръ, пока желѣзо не будетъ насыщено карбидомъ желѣза, т. е. перемѣщеніе фигуративной точки состава желѣза слѣва направо будетъ продолжаться до встрѣчи ея съ линіей *SE*. Этого требуетъ теорія одной діаграммы, это подтверждаютъ и нѣкоторыя экспериментальныя данныя.

Предлагаемое объясненіе процесса цементациі не находится въ противорѣчій и съ тѣмъ обстоятельствомъ, что карбидъ желѣза при температурахъ выше 700° является нестойкимъ соединеніемъ, т. е. что реакція:

*) *Metallurgie* т. VI (1909) стр. 82.



при температурѣ выше 700° можетъ идти слѣва направо. Дѣйствительно, *свободный карбидъ* при температурѣ выше 700° распадается; (на этомъ основанъ процессъ получения ковкого чугуна), но карбидъ, *находящійся въ растворѣ*, распаденію *не подвергается*, и поэтому образование карбида выше 700° можетъ происходить при условіи, если образующійся карбидъ растворяется въ окружающемъ его желѣзѣ. Такой ходъ не противорѣчитъ законамъ химіи. Такимъ образомъ, движеніе реакціи:



справа налѣво можетъ идти до тѣхъ поръ, пока все желѣзо не окажется насыщеннымъ карбидомъ. Движеніе же реакціи слѣва направо, т. е. распаденіе цементита, возможно только для цементита свободного, не находящагося въ растворѣ *).

II. Изъ высказаннаго положенія о процессѣ цементации слѣдуетъ, что науглероживаніе желѣза при данной температурѣ (между 700° и 1134°) должно окончиться въ тотъ моментъ, когда желѣзо окажется насыщеннымъ по отношенію цементита.

На діаграммѣ состоянія (фиг. 35) линія SE , показывающая предѣлъ растворимости цементита въ γ -желѣзѣ, опредѣлена проф. *Неуп'омъ* только на протяженіи, обозначенномъ удлинненнымъ пунктиромъ. Дальнѣйшее теченіе этой линіи неизвѣстно. Если соединить точку E , опредѣленную авторомъ при $1,7\%$ C , съ концомъ линіи *Неуп'а*, то получается плавная кривая SE , которая и должна опредѣлять конецъ цементации для различныхъ температуръ.

Для провѣрки положенія неизвѣстной части вѣтви линіи SE были произведены опыты цементации и отжига, имѣвшіе своей цѣлью опредѣлить то максимальное количество связаннаго углерода, которое можетъ

*) Это распаденіе имѣетъ мѣсто при графитообразованіи, а также и при отжигѣ бѣлаго чугуна. Оно совершается тѣмъ быстрее, чѣмъ выше температура и только до тѣхъ поръ, пока имѣется свободный цементитъ. Бѣлый чугунъ послѣ отжига долженъ представлять изъ себя конгломератъ изъ углерода отжига и металлической массы, содержащій въ себѣ столько связаннаго углерода, сколько соответствуетъ предѣлу насыщенія желѣза цементитомъ при температурѣ отжига. Если въ практикѣ наблюдаются случаи, гдѣ ковки отливки содержатъ значительно меньше связаннаго углерода, чѣмъ этого требуетъ діаграмма состоянія, или совсѣмъ не содержатъ его, то это объясняется вліяніемъ кремнія (опыты *Wüst'a* ²⁸), который способствуетъ распаденію карбида, понижая способность желѣза растворять его, а также непосредственнымъ выгораніемъ карбида изъ твердаго раствора при окислительномъ отжигѣ (теорія *Hadfield'a* ²⁹). Распаденію карбида способствуетъ, повидимому, уменьшеніе давленія среды, на что указываютъ опыты отжига чугуна въ безвоздушномъ пространствѣ (*Wüst* ³⁰).

образоваться въ желѣзѣ путемъ цементациі его элементарнымъ углеродомъ. При этомъ для подтвержденія высказанныхъ положеній интересно было прослѣдить различныя формы цементациі, а именно: внѣшнюю цементацию—при помощи цементирующаго вещества (углерода) и внутреннюю—посредствомъ графита въ сѣромъ чугунѣ и посредствомъ углерода отжига—въ бѣломъ отожденномъ чугунѣ,—въ послѣднемъ случаѣ для провѣрки предѣла распадаенія свободного цементита.

Поэтому для опытовъ цементациі были взяты слѣдующіе матеріалы:

- 1) Шведское желѣзо (*N. E.*): $C = 0,041\%$,
- 2) Бѣлый шведскій чугунъ (*S. R.*): $C = 3,746\%$; граф. = 0% ;
- 3) Сѣрый мелкографитистый чугунъ, полученный изъ предыдущаго бѣлаго путемъ переплавки: *) $C = 3,674\%$; граф. = $2,263\%$ и связ. $C = 1,411\%$.

Опыты цементациі производились въ горизонтальной печи *Heraeus*'а. Результаты опытовъ сведены въ слѣдующую таблицу IV: См. таб. IV на стр. 43.

Въ опытахъ № 36—41 производилась цементациа (графитомъ) желѣзныхъ цилиндриковъ ($d = 8 \text{ mm.}$, $h = 20 \text{ mm.}$), помѣщенныхъ въ графитовые тигли. Эти опыты не дали положительныхъ результатовъ. Они лишь показали, что цементациа при условіяхъ опытовъ идетъ очень медленно и что она тѣмъ сильнѣе, чѣмъ выше температура цементациі **).

Въ опытахъ 42—43 былъ примѣненъ костяной уголь, и цементациі подвергались одновременно всѣ три матеріала. Въ этихъ двухъ опытахъ цементациа цилиндриковъ оказалась также незначительной, несмотря на 24-часовой нагрѣвъ, и поэтому опыты съ цилиндриками были оставлены. Опытъ 42 показалъ, что цементитъ бѣлаго чугуна не разложился при 1080° даже послѣ 3-хъ часового нагрѣва, это, въ согласіи съ опытами *Tiemann's*'а ⁽³¹⁾, указываетъ, что распадѣніе цементита ниже 1100° идетъ медленно. Въ опытѣ 43 послѣ 24-хъ часового нагрѣва цементитъ распался, и какъ показало микроскопическое изслѣдованіе, весь безъ остатка, при чемъ количество связаннаго углерода получилось по анализу равнымъ $1,607\%$, что согласно линіи *SE*, соотвѣтствуетъ растворимости цементита въ желѣзѣ при 1080° .

*) При переплавкѣ намѣренно былъ ускоренъ интервалъ затвердѣванія и замедлено послѣдующее охлажденіе, вслѣдствіе чего графитъ получился въ видѣ тонкихъ и мелкихъ пластинокъ.

**) Вліяніе температуры на скорость цементациі подробно изслѣдовали *Giolitti* и *Carnavalli* (*Giess.-Zeit.* 1909 № 1 и 2).

ТАБЛИЦА IV.

Опытъ №	Материалъ.	Продолжитель- ность опыта въ часахъ.	Темпе- ратура опыта T° C.	А н а л и з ъ.			Способъ охла- жденія.	Примѣчанія.
				Общій С. %	Гра- фитъ. %	Связ. С. %		
36	N. E.	1	1050	—	—	—	Охлаждены медленно.	Нецементированъ.
37	N. E.	3	1040—50	—	—	—		Немного цементированъ съ краю.
38	N. E.	17	1040—50	—	—	—		Цементированъ съ краю.
39	N. E.	1	1100	—	—	—		Немного цементированъ съ краю.
40	N. E.	3	1100—05	—	—	—		” ” ”
41	N. E.	24	1100—10	—	—	—		Цементация не проникла до середины.
42	N. E. S. R. G. R.	3	1080—90	— — 3,672	— — 2,084	— — 1,592	З а к а л е н ы.	Немного цементированъ съ краю.
	N. E.			0,559	—	—		Цементитъ не разложился.
43	S. R.			3,726	2,119	1,607		Цементированъ только съ краю.
	G. R.	24	1080—90	—	—	—		Полное разложене цементита. Обго;ѣль съ краевъ.
44	N. E.	1	1115—20	1,635	—	1,635	З а к а л е н ы.	При опытахъ цементации № 41—51 (со стружками) микроскопическое изслѣдованіе пробъ не могло быть произведено.
45	N. E. G. R.	3	1115—20	1,659 3,672	— 2,021	1,659 1,651		
46	N. E.	5	1110—20	1,661	—	1,661		
47	N. E.	3	940—50	1,213	—	1,213		
48	N. E.	8	940—50	1,258	—	1,258		
49	N. E.	13	940—50	1,257	—	1,257		
50	N. E.	15	1020—30	1,455	—	1,455		
51	N. E.	15	1060—70	1,595	—	1,595		
63	S. R.	1/4	1135	3,531	1,818	1,713		Цементитъ разложился, начало плавленія.

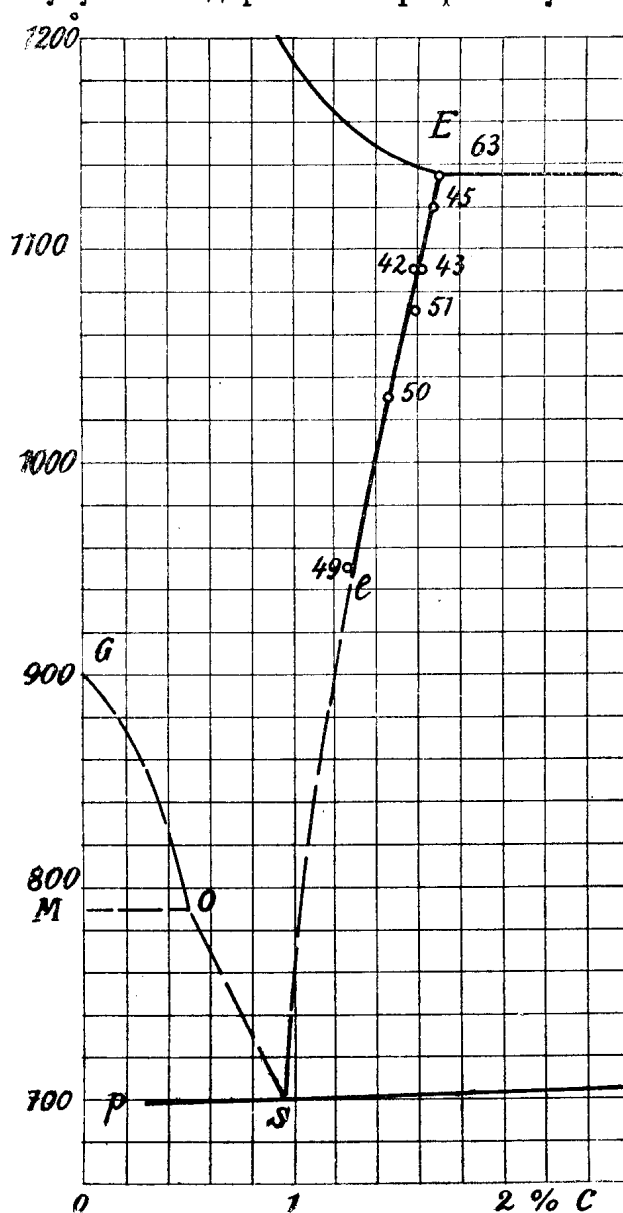
Въ опытахъ 44—51 для ускоренія процесса цементации примѣнялась смѣсь и 60% сахарнаго угля и 40% углекислаго барія и цементованію подвергались желѣзныя стружки*).

Эти опыты показали, что (въ условіяхъ опытовъ) цементация при 940° — 950° достигаетъ своего предѣла въ теченіе 8 часовъ (опыты 46—48), такъ какъ при цементации въ продолженіи 13 часовъ количество поглощеннаго углерода не увеличилось. Цементация при температурѣ 1115° — 1120° заканчивается черезъ три часа (опыты 44—46). Опытъ 50 и 51, какъ контрольные, были произведены продолжительностью въ 15 час., но и при этихъ условіяхъ количество поглощеннаго углерода оказалось соответствующимъ линіи *SE*.

Въ опытахъ 42 (*G. R.*) и 45 (*G. R.*) цементация произошла главнымъ образомъ насчетъ графита чугуна: содержаніе графита уменьшилось, количество связаннаго углерода (1,411%) возросло: въ первомъ случаѣ до 1,592% и во второмъ до 1,651%. Эти два опыта въ сравненіи съ опытами 36—41 показали, что внутренняя цементация идетъ значительно быстрѣе внешней, что и понятно, такъ какъ цементирующее вещество—графитъ въ первомъ случаѣ распределенъ по всей массѣ металла.

Наконецъ, опыты 43 (*S. R.*) и 63 (изъ слѣдующей серіи) удостовѣрили: 1), что распаденію подвергается только свободный цементитъ: въ опытѣ 43 (*S. R.*) количество оставшагося въ чугунѣ связаннаго углерода (цементита) соответствуетъ предѣлу насыщенія желѣза цементитомъ при данной температурѣ, и 2) что распаденіе цементита происходитъ гораздо быстрѣе при высокихъ температурахъ (1135°), чѣмъ при болѣе низкихъ, на примѣръ (1080°).

Результаты опытовъ № 42, 43, 45, 46, 49, 50, 51 изображены графически на фиг. 41,



Фиг. 41.

*) исключая опыта 45 (*G. R.*), въ которомъ, какъ и въ опытѣ 42 (*G. R.*) чугунъ былъ въ видѣ цилиндрика указанныхъ размѣровъ.

изъ которой видно, что точки, представляющія количество углерода, поглощеннаго желѣзомъ при цементациі, расположились по кривой, которая практически точно является продолженіемъ кривой *Se*, послѣдняя же по опытамъ *Heyn*'а представляетъ линію предѣла растворенія цементита въ γ —желѣзѣ.

Результаты описанныхъ опытовъ, подтверждая высказанное положеніе о ходѣ процесса цементациі, находятся въ согласіи съ изслѣдованіи *Royston*'а⁽³²⁾, который подвергая внутренней цементациі при температурѣ 1030° ковкій чугуны и производя при той же температурѣ отжигъ бѣлаго чугуна получилъ въ обоихъ случаяхъ содержаніе связаннаго углерода, равное 1,50%. Они, однако, значительно отличаются отъ результатовъ опытовъ другихъ изслѣдователей, напимѣръ, *Charpy* и *Grenet*⁽³³⁾, *Heyn* и *Bauer*⁽³⁴⁾, *Charpy*⁽³⁵⁾, *Benedicks*⁽³⁶⁾ и *Hadfield*⁽²⁹⁾.

По даннымъ перечисленныхъ авторовъ (кромѣ *Hadfield*'а), растворимость элементарнаго углерода меньше, по даннымъ *Hadfield*'а больше, чѣмъ въ опытахъ автора.

Относительно изслѣдованій *Charpy* и *Grenet*, *Heyn*'а и *Bauer*'а необходимо указать, что матеріалы, которыми они пользовались, содержали значительное количество кремнія, который, какъ извѣстно, понижаетъ растворимость цементита въ желѣзѣ, поэтому полученныя ими данныя не могутъ служить для опредѣленія линіи *SE*.

Въ опытахъ *Charpy*⁽³⁵⁾ не указаны условія опытовъ. Необходимость снятія передъ анализомъ въ опытахъ (а) слоя въ 2 mm толщиной позволяетъ предположить, что во время нагрѣва произошло окисленіе (обезуглероживаніе). О такомъ окисленіи упомянуто при описаніи опытовъ серіи *b*. Такъ какъ при окислительномъ отжигѣ по тесріи *Hadfield*'а выгораетъ непосредственно цементитъ, то можно предположить, что окисленіе въ опытахъ уменьшило содержаніе связаннаго углерода въ чугуны, вслѣдствіе чего „растворимость графита въ желѣзѣ при 1000°“ получилась только въ 1,00% *C*.

Benedicks не опредѣлялъ въ своихъ опытахъ растворимость графита въ желѣзѣ аналитически. Для температуры въ 910° $\pm$ 10° онъ считаетъ ее по виду структуры равной отъ 0,90% до 1,20% *C*. Послѣдняя цифра близко подходитъ къ даннымъ автора.

Наконецъ, по опредѣленію *Hadfield*'а растворимость цементита въ желѣзѣ при 960° равна 1,63% *C*, что значительно превышаетъ данныя автора. Однако, едва ли эта цифра правильна: *Hadfield* цементировалъ сталь съ 1,64% *C* въ древесномъ углѣ при температурѣ 960°. По окончаніи цементациі содержаніе связаннаго углерода въ стали

не измѣнилось, откуда *Hadfield* заключаетъ, что 1,63% C (данное анализа послѣ цементации) и есть предѣлъ насыщенія желѣза цементитомъ. Если, однако, принять во вниманіе, что сталь съ 1,64% C при температурѣ 960° можетъ состоять изъ аустенита, насыщеннаго цементитомъ при данной температурѣ и *избыточнаго* цементита, не вошедшаго въ растворъ, то естественно, что количество углерода, не могло быть увеличено цементацией. Анализъ же стали не могъ дать истинной величины растворимости цементита въ аустенитѣ, такъ какъ въ количество углерода 1,63% вошло неизвѣстное количество углерода цементита, оставшагося въ избыткѣ.

IV. Теорія плавлення и затвердѣванія желѣзо-углерод-сплавовъ.

Послѣ всѣхъ вышеизложенныхъ опытовъ, имѣвшихъ своею цѣлью провѣрку діаграммы состоянія желѣзо-углерод сплавовъ, отысканіе недостающихъ въ ней линій и разсмотрѣніе явленій цементаци и отжига, какъ процессовъ участвующихъ въ плавленіи и затвердѣваніи чугуна и стали, представляется возможнымъ перейти къ изслѣдованію самихъ процессовъ плавления и затвердѣванія.

По настоящее время въ литературѣ извѣстны двѣ теоріи плавленія и затвердѣванія чугуна: теорія *Heun*'а и теорія *Goerens*'а.

Эти двѣ теоріи согласуются другъ съ другомъ въ разсмотрѣніи процесса плавления и затвердѣванія бѣлаго чугуна. Оба названныхъ автора признають этотъ процессъ обратимымъ, вслѣдствіе чего они принимаютъ, что температуры плавления и затвердѣванія бѣлаго чугуна совпадаютъ другъ съ другомъ.

По отношенію къ сѣрому чугуну обѣ теоріи хотя и признають процессы плавления и затвердѣванія сѣраго чугуна необратимыми, но совершенно различно излагають самый ходъ этихъ процессовъ.

а) Теорія *Heun*'а.

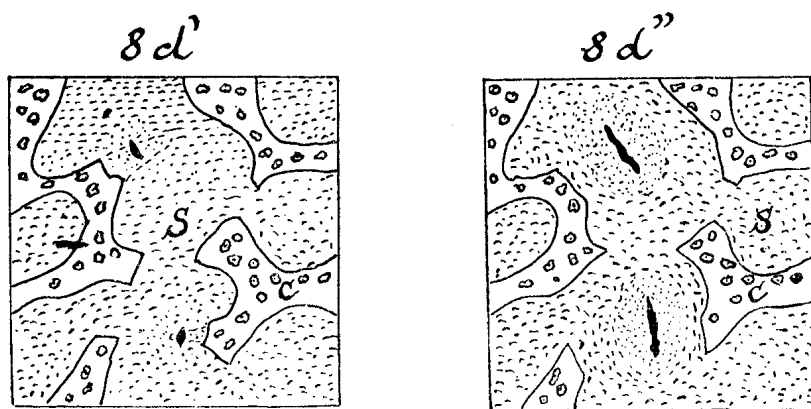
Проф. *Heun* (³⁷) предложилъ въ 1906 году объясненіе процессовъ плавления и затвердѣванія бѣлаго и сѣраго чугуновъ и въ 1907 году въ работѣ совместно съ *Bauer*'омъ (³⁴) развилъ высказанныя ранѣе положенія, подкрѣпивъ ихъ экспериментальными данными.

Въ работѣ 1906 года *Heun* слѣдующимъ образомъ излагаетъ процессы затвердѣванія чугуновъ.

Бѣлый чугунъ затвердѣваетъ съ переохлажденіемъ, слѣдуя діаграммѣ состоянія, т. е. первоначально выдѣляются смѣшанные кристаллы (случай гипоэвтектического чугуна), затѣмъ затвердѣваетъ при 1130° эвтектика: смѣшанные кристаллы + цементитъ, далѣе изъ смѣшанныхъ кристалловъ выдѣляется вторичный цементитъ и наконецъ, при 700° образуется перлитъ.

Сѣрый же чугунъ обнаруживаетъ значительныя отклоненія отъ теоретическаго хода затвердѣванія, вслѣдствіе образованія графита: при затвердѣваніи его сначала выдѣляются смѣшанные кристаллы, затѣмъ при температурѣ $1130^{\circ}(t_2)$ затвердѣваетъ эвтектика: смѣшанные кристаллы + цементитъ. Въ виду же того, что цементитъ какъ

свободный, такъ и находящийся въ растворѣ не подвергается разложению только при температурахъ t_x^*), высшихъ чѣмъ t_2 , то существованіе его при температурахъ низшихъ t_2 возможно только вслѣдствіе переохлажденія, которое предотвращаетъ его отъ распада на графитъ и желѣзо (бѣлые чугуны). Это распадѣніе (т. е. графитовыдѣленіе) можетъ быть полнымъ или частичнымъ, если переохлажденіе при помощи какого-нибудь фактора (*Anreiz*) будетъ уничтожено. *Неун* предполагаетъ, что разрушеніе переохлажденія, т. е. начало графитовыдѣленія происходитъ при температурѣ ниже t_2 , т. е. *послѣ затвердыванія эвтектики*, и изображаетъ этотъ моментъ рисункомъ 8 d' (фиг. 42): въ массѣ мартенсита (*S*) появляются два зародыша (*Keim*) графита.



Фиг. 42.

При дальнѣшемъ пониженіи температуры эти маленькія пластинки графита растутъ, *вытягивая углеродъ изъ окружающаго ихъ мартенсита*; вслѣдствіе этого вокругъ нихъ образуется площадка бѣднаго углеродомъ желѣза (рис. 8 d''). Наростаніе пластинокъ графита продолжается до температуры 700^0 (а быть можетъ и еще ниже).

Въ работѣ 1907 года *Неун*, подтверждая вышеизложенныя положенія, останавливается болѣе подробно на процессахъ плавленія чугуновъ, иллюстрируя ихъ діаграммой, представленной на фиг. 43.

Неун ⁽⁹⁾ различаетъ двѣ системы:

устойчивую *b*: желѣзо + графитъ
и неустойчивую *a*: желѣзо + карбидъ.

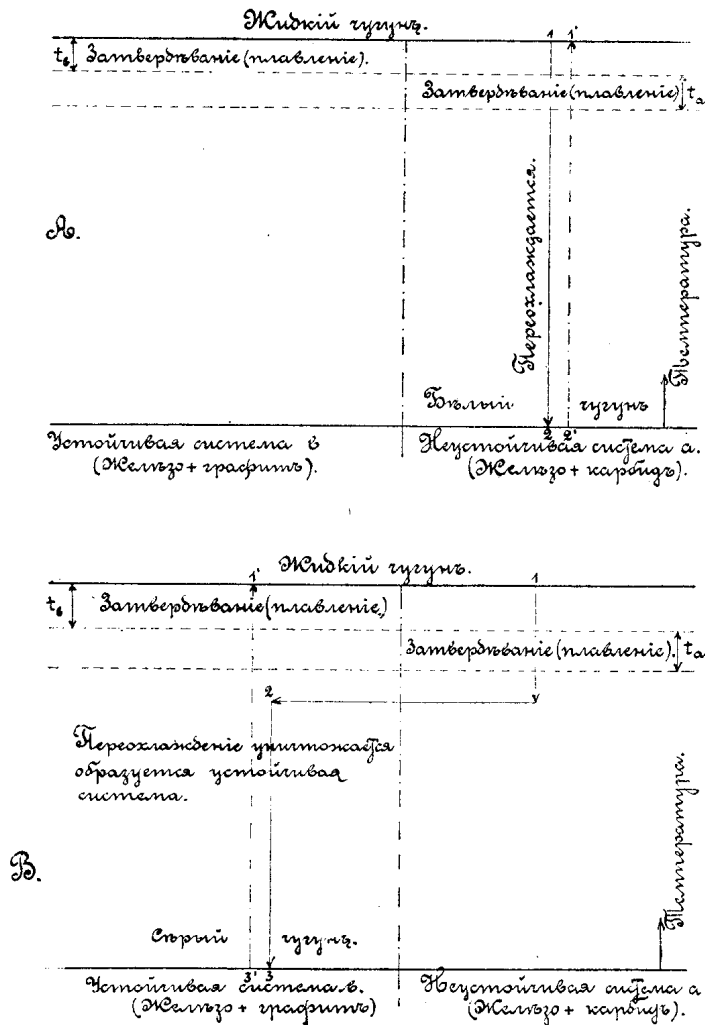
Сѣрый чугунъ представляетъ изъ себя устойчивую систему, бѣлый—неустойчивую.

Процессы плавленія и затвердѣванія согласно діаграммѣ фиг. 43 происходятъ слѣдующимъ образомъ:

Жидкій чугунъ долженъ былъ бы затвердѣть въ области температуръ t_b въ видѣ устойчивой системы *b*. „Однако при этой температу-

*) См. (37) стр 1389.

рѣ t_b обстоятельства, повидимому, неблагоприятны для выдѣленія графита, поэтому чугуны переохлаждаются и затвердѣваютъ въ нѣсколько



Фиг. 43.

турѣ, т. е. они будутъ обратимыми.

Если же послѣ затвердѣванія чугуна въ неустойчивую систему появится факторъ, который уничтожитъ переохлажденіе, то затвердѣваніе, (съ графитовыдѣленіемъ) пойдетъ по сплошной стрѣлкѣ 1—2—3 (фиг. 43 B), въ результатѣ чего получится устойчивая система б—сѣрый чугунъ.

Плавленіе сѣраго чугуна будетъ происходить по пунктирной стрѣлкѣ 3'—1', т. е. цѣликомъ въ области устойчиваго равновѣсія, такъ какъ нѣтъ никакихъ основаній для того, чтобы сѣрый чугунъ перешелъ въ область неустойчиваго равновѣсія, а потому температура плавленія сѣраго чугуна (область t_b) будетъ выше температуры его затвердѣванія (t_a), что и согласуется съ данными практики.

Существенными чертами вышеизложенной теоріи *Неун*'а являются слѣдующія:

1) Плавленіе и затвердѣваніе бѣлаго чугуна слѣдуетъ діаграммѣ состоянія.

ниже лежащей области температуръ t_a въ видѣ неустойчивой системы а". Если теперь при температурахъ ниже области t_a не появится фактора, способнаго уничтожить переохлажденіе, то чугунъ затвердѣетъ въ видѣ бѣлаго, а процессъ затвердѣванія изобразится на фиг. 43 (A) сплошной стрѣлкой 1—2. Если такой чугунъ нагрѣвать, и если во время нагрѣванія не наступитъ перехода въ устойчивую систему, то чугунъ расплавится, слѣдуя пунктирной стрѣлкѣ 2'—1', при чемъ процессы затвердѣванія и плавленія будутъ происходить при одной и той же темпера-

2) Плавление и затвердѣваніе сѣраго чугуна отклоняется отъ нея вслѣдствіе графитовыдѣленія.

3) Графитовыдѣленіе начинается *послѣ* затвердѣванія эвтектики смѣшанные кристаллы + цементитъ, является слѣдствіемъ уничтоженія переохлажденія при помощи нѣкотораго фактора и оканчивается около 700°.

4) Пластинки графита зарождаются въ смѣшанныхъ кристаллахъ (мартенситъ) и растутъ насчетъ углерода послѣднихъ.

5) Эвтектика: смѣшанные кристаллы + цементитъ, повидимому, совсемъ не принимаетъ участія въ графитообразованіи или же участвуетъ въ немъ косвенно, отдавая свой цементитъ черезъ толщину кристалловъ пластинкамъ графита.

Изложенная теорія, не освѣщая достаточно ясно разныхъ сторонъ процессовъ плавленія и затвердѣванія чугуновъ, возбуждаетъ, по мнѣнію автора, сомнѣніе въ правильности нѣкоторыхъ своихъ положеній, такъ какъ:

- 1) она не подтверждена въ надлежащей мѣрѣ экспериментально,
- 2) не принимаетъ во вниманіе двухъ существенныхъ факторовъ: цементации и скорости нагрѣва (и охлажденія), несомнѣнно вліяющихъ на процессы плавленія и затвердѣванія чугуновъ,
- и 3) такъ какъ опытные изслѣдованія *Goerens*'а и автора по вопросу о графитообразованіи, находятся въ противорѣчій съ пунктами 3, 4 и 5, утверждающими, что *графитъ зарождается въ мартенситѣ послѣ затвердѣванія* эвтектики, цементитъ которой только *косвенно* участвуетъ въ образованіи пластинокъ графита.

b) Теорія *Goerens*'а.

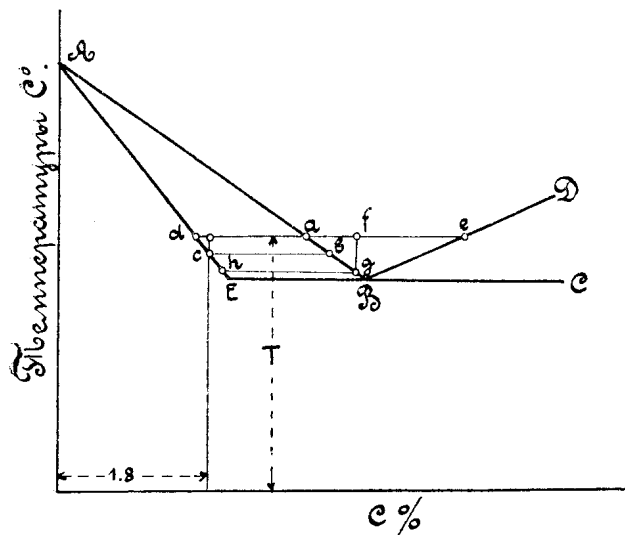
Проф. *Goerens* рассматриваетъ процессъ плавленія и затвердѣванія бѣлаго чугуна, какъ обратимый и протекающій теоретически правильно. Полученіе бѣлаго чугуна (въ чистыхъ желѣзо-углерод-сплавахъ) возможно, однако, только при условіи быстрого охлажденія, которое препятствуетъ распаденію цементита на составныя части: желѣзо и графитъ.

Если же охлажденіе идетъ медленно, то цементитъ, выдѣляющійся во время затвердѣванія эвтектики (а также первичный цементитъ, выдѣляющійся по линіи *BD*), подвергается распаденію и, въ зависимости отъ скорости охлажденія, получается или сѣрый, или половинчатый чугунъ.

Такимъ образомъ, согласно теоріи *Goerens*'а, *графитовыдѣленіе есть распаденіе цементита* и, главнымъ образомъ, цементита эвтектики, такъ какъ распаденіе первичнаго цементита даетъ графитъ въ

формѣ такъ называемой „спѣли.“ Графитовыдѣленіе поэтому *совпадаетъ съ интерваломъ затвердѣванія эвтектики*, и, чѣмъ этотъ интервалъ продолжительнѣе, чѣмъ, слѣдовательно, охлажденіе медленнѣе, тѣмъ полнѣе совершается графитовыдѣленіе, тѣмъ грубѣе, т. е. больше по величинѣ, получаютъ пластинки графита. Если распадение цементита въ періодъ затвердѣванія эвтектики, несмотря на медленное охлажденіе, не произошло полностью, то возможно распадение его и послѣ окончанія затвердѣванія эвтектики, но тогда продуктомъ распадения будетъ углеродъ въ формѣ углерода отжига.

Для процесса плавления сѣраго чугуна *Goerens* предлагаетъ слѣдующее объясненіе (фиг. 44):



Фиг. 44.

Металлическая масса сѣраго чугуна представляетъ изъ себя сталь, по этому температура плавленія чугуна должна зависѣть отъ количества содержащагося въ немъ связаннаго углерода.

Положимъ, что имѣется чугунъ съ 1,8 % связаннаго углерода. При нагрѣваніи такого чугуна онъ начнетъ плавиться въ точкѣ *c*, т. е. въ

точкѣ пересѣченія ординаты состава его металлической массы съ линіей *AE*. Съ этого момента онъ вступаетъ въ область *ABE*, въ которой смѣшанные кристаллы находятся въ равновѣсіи съ богатой углеродомъ жидкой фазой. При незначительномъ повышеніи температуры, напримѣръ, до T^0 , однородная твердая масса распадается на жидкую фазу съ $a\%$ C и на смѣшанные кристаллы съ $d\%$ C. Такъ какъ при температурѣ T^0 жидкая фаза можетъ растворить до $e\%$ C, то она будетъ имѣть стремленіе растворять графитъ, образуя при этомъ карбидъ. Вслѣдствіе этого создавшееся для температуры T^0 равновѣсіе нарушится; оно можетъ возстановиться только въ томъ случаѣ, если смѣшанные кристаллы тоже будутъ измѣнять свой составъ до тѣхъ поръ, пока они не окажутся въ равновѣсіи съ жидкой фазой новаго состава.

Если предположить, что жидкая фаза *a* растворитъ въ себѣ углеродъ до содержанія его въ $f\%$, то съ жидкостью такого состава могутъ находиться въ равновѣсіи только смѣшанные кристаллы, содержащіе $h\%$ C, что ясно изъ графическаго построенія, сдѣланнаго на фиг. 44.

Такимъ образомъ, для восстановленія равновѣсія, нарушеннаго тѣмъ, что жидкая фаза растворила нѣкоторое количество графита, смѣшанные кристаллы должны увеличить содержаніе углерода, растворивъ часть карбида, заключающагося въ жидкой фазѣ. Вслѣдствіе этого жидкая фаза станетъ бѣднѣе углеродомъ и получитъ снова возможность растворить нѣкоторое количество графита и т. д.

Такой кругооборотъ будетъ повторяться до тѣхъ поръ, пока для данной температуры не установится нѣкоторое равновѣсное состояніе.

Само собою понятно, что чѣмъ меньше сѣрый чугуны будетъ содержать связаннаго углерода, тѣмъ выше будетъ лежать точка c , т. е. тѣмъ выше будетъ температура плавленія даннаго чугуна, что и согласуется съ опытными изслѣдованіями.

Въ основѣ изложенной теоріи плавленія сѣраго чугуна лежитъ предположеніе, что для установленія равновѣсія между смѣшанными кристаллами и жидкой фазой температура сплава должна то опускаться, то подыматься. Если принять во вниманіе, что насыщеніе жидкой фазы углеродомъ отъ a до f не можетъ, какъ это предполагаетъ *Goerens*, совершаться при *постоянной* температурѣ, такъ какъ жидкій сплавъ въ данномъ случаѣ находится въ области ABD , т. е. въ области диваріантнаго равновѣсія, то размахи колебанія температуры должны быть больше, чѣмъ на это указываетъ *Goerens*, а это едва-ли отвѣчаетъ дѣйствительности. Кромѣ того, въ теоріи *Goerens*'а не принята во вниманіе скорость нагрѣванія, которая не можетъ не отражаться на ходѣ внутренней цементации. Оба эти обстоятельства заставляютъ сомнѣваться, чтобы плавленіе сѣраго чугуна дѣйствительно совершалось такъ, какъ это предполагаетъ *Goerens*.

Теорія *Heun*'а и особенно *Goerens*'а даютъ много важныхъ указаній для уясненія процессовъ плавленія и затвердѣванія чугуновъ. Онѣ, однако, въ нѣкоторыхъ своихъ положеніяхъ не подтверждены экспериментально, онѣ высказываютъ предположенія, которыя едва-ли имѣютъ мѣсто въ дѣйствительности, онѣ, наконецъ, не принимаютъ во вниманіе вліянія скорости нагрѣва въ процессѣ плавленія сѣрыхъ чугуновъ. Все это вмѣстѣ взятое лишаетъ эти теоріи ихъ полной приложимости для разъясненія нѣкоторыхъ вопросовъ въ процессахъ плавленія и затвердѣванія чугуновъ и требуетъ дальнѣйшаго изученія упомянутыхъ процессовъ.

Съ означенной цѣлью авторомъ были произведены слѣдующіе опыты.

с) Опытное изслѣдованіе процесса плавленія чугуновъ.

Изслѣдованіе измѣненія структуры и химическаго состава бѣлаго и сѣраго чугуновъ при постепенномъ нагрѣваніи ихъ вплоть до рас-

плавления было произведено при помощи метода закалки. Обстановка опытовъ была такая же, какъ и при опредѣленіи линіи AE ; пробы (для выполненія химическаго анализа), вѣсили 10 gr.

Матеріалы, примѣненные для опытовъ, были слѣдующаго состава:

Бѣлый шведскій чугуны:

$C = 3,746\%$; $Si = 0,032\%$; $Mn = 0,18\%$; $P = 0,024\%$ и $S = 0,0076\%$
и сѣрый чугуны:

общее $C = 3,674\%$ и граф. = $2,263\%$

полученный переплавкой*) бѣлаго чугуна указаннаго состава.

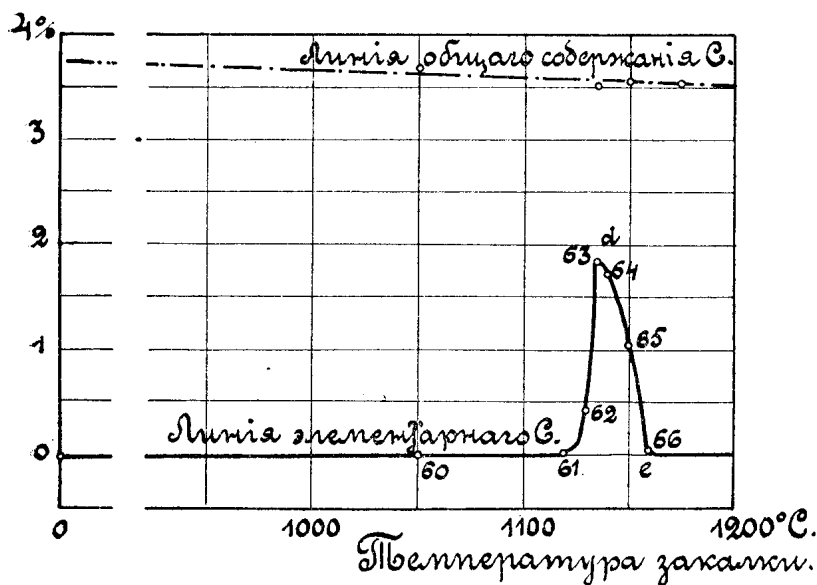
Продолжительность нагрѣва пробъ при различныхъ температурахъ была установлена на основаніи предыдущихъ опытовъ автора ⁽¹⁵⁾ при изслѣдованіи процесса графитовыдѣленія.

Всѣ пробы послѣ закалки были отшлифованы и изслѣдованы подъ микроскопомъ и затѣмъ въ нихъ было опредѣлено химическимъ анализомъ общее содержаніе углерода и графита.

Данныя и результаты опытовъ сведены въ таблицу V: См. таб. V на стр. 54.

Результаты опытовъ изображены также графически на фиг. 45 и 46

Кривая фиг. 45 представляетъ измѣненіе содержанія графита въ



Фиг. 45.

сѣромъ чугуны при медленномъ нагрѣвѣ его вплоть до расплавления. Эта кривая съ несомнѣнностью указываетъ, что количество графита постепенно убываетъ, т. е. что во время процесса нагрѣванія и плавления чугуна происходитъ внутренняя цементация. Изъ фиг. 45

видно также, что при скорости нагрѣванія, имѣвшей мѣсто въ опытахъ, металлическая масса чугуна не мѣняетъ своего состава вплоть до 1000° . Начиная съ этой температуры, наблюдается цементирующее

*) См. своску на стр. 42.

ТАБЛИЦА V.

	Опыт №	Температура пробы въ моментъ закали T° C.	Продолжительность нагрева при T° въ минутахъ.	А н а л и з ъ.			Фигура №	Структура закаленныхъ пробъ.
				Общій C %	Гра- фитъ %	Свя- занный C %		
Ч у г у н ъ и р ѣ з ѣ к ѣ	52	1000	30	3,593	2,212	1,381		Мартенситъ и графитъ.
	53	1070	25	—	2,011	—		„ „
	54	1120	20	3,498	1,794	1,704		Аустенитъ и графитъ.
	55	1130	15	—	1,643	—	47	X-структура и графитъ.
	56	1140	12	—	1,485	—		X-структура, графитъ и ледебуритъ.
	57	1150	12	3,506	0,726	2,780	48	Количество ледебурита увеличилось.
	58	1160	10	—	Слѣды	—		Бѣлый чугуны.
	59	1175	10	3,496	Нѣтъ	3,496		„ „
Б ѣ л ѣ н ѣ и р ѣ з ѣ к ѣ	60	1050	40	3,621	Нѣтъ	3,621		Бѣлый чугуны.
	61	1120	20	—	Слѣды	—		„ „
	62	1130	15	—	0,420	—		„ „
	63	1135	15	3,531	1,818	1,713	49	X-структура и элем. углеродъ.
	64	1140	12	—	1,741	—		X-структура, элем. углеродъ и ледебуритъ.
	65	1150	12	3,560	1,024	2,536	50	Количество ледебурита увеличилось.
	66	1160	10	—	Слѣды	—		Бѣлый чугуны.
	67	1175	10	3,561	Нѣтъ	3,561		„ „

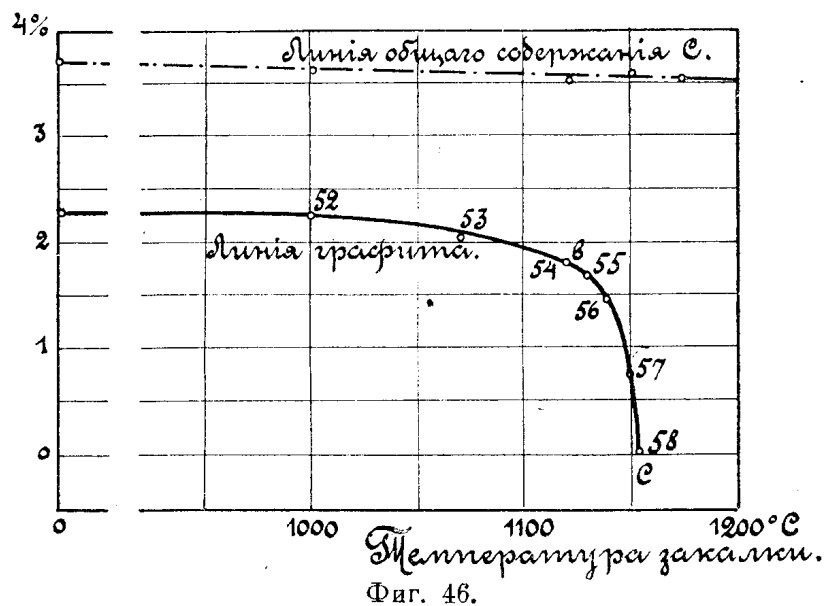
дѣйствіе графита*), которое проявляется тѣмъ сильнѣе, чѣмъ выше температура, достигая своего *maximum*'а между 1120° — 1150° .

Фиг. 47 (опытъ 55) представляет строеніе сѣраго чугуна передъ началомъ плавленія. Чугунъ состоитъ изъ маленькихъ пластинокъ графита, лежащихъ въ основной массѣ, напоминающей собою аустенитъ. Структура этой массы, представляющая собою однородные кристаллы, пронизанные правильно расположенными тонкими коричневаго цвѣта иглами, была названа въ предшествующей работѣ *Goerens*'а и автора (15) „чисто аустенитовой“. Въ виду того, однако, что эта структура значительно отличается отъ недавно опубликованныхъ *Maurer*'омъ (38) структуръ нормального аустенита, и въ тоже время непохожа ни на одинъ изъ извѣстныхъ уже структурныхъ элементовъ желѣзо-углерод-сплавовъ, — она въ дальнѣйшемъ будетъ именоваться X структурой.

Фиг. 48 (опытъ 57) показываетъ строеніе сѣраго чугуна въ періодъ плавленія ($T_{\text{зак.}} = 1150^{\circ}$). Характерная структура сѣраго чугуна пропала. Въмѣсто нея на фиг. 48 видны смѣшанные кристаллы и ледебуритъ, т. е. структура бѣлаго чугуна.

Анализъ пробы опыта 58 далъ слѣды графита, что указываетъ на окончаніе при температурѣ около 1160° внутреннего процесса цементации.

Итакъ, настоящая серія опытовъ доказываетъ, что при плавленіи сѣраго чугуна идетъ внутренній процессъ цементации графитомъ. Образование цементита и раствореніе его въ γ -желѣзѣ совершается какъ въ области твердыхъ растворовъ, т. е. въ площади *AE S G A* на фиг. 35 (опыты 52—55), такъ и во время періода плавленія, когда чугунъ находится въ ΔABE (опыты 56—58).



Фиг. 46.

Изслѣдованіе процесса плавленія бѣлаго чугуна показало, что въ условіяхъ опытовъ цементитъ бѣлаго чугуна при температурѣ, близкой къ эвтектической (1134°) распадается на свои составныя части. Это явленіе наглядно изображаетъ фиг. 46. На ней видно, что линія,

*) Понятно, что цементация должна проявляться тѣмъ больше, чѣмъ медленнѣе идетъ нагрѣваніе. Возможно, что при болѣе медленномъ чѣмъ въ опытахъ нагрѣвѣ цементующее дѣйствіе графита начинается ниже 1000° .

представляющая содержание элементарного углерода въ бѣломъ чугуна дѣлаетъ при 1120° рѣзкій скачекъ вверхъ, т. е. что до 1120° бѣлый чугунъ не содержалъ элементарного углерода, а, начиная съ этой температуры, химическій анализъ обнаружилъ появленіе элементарного углерода.

Какъ показали опыты, распадѣніе цементита совершается очень быстро въ интервалѣ 1120° — 1135° .

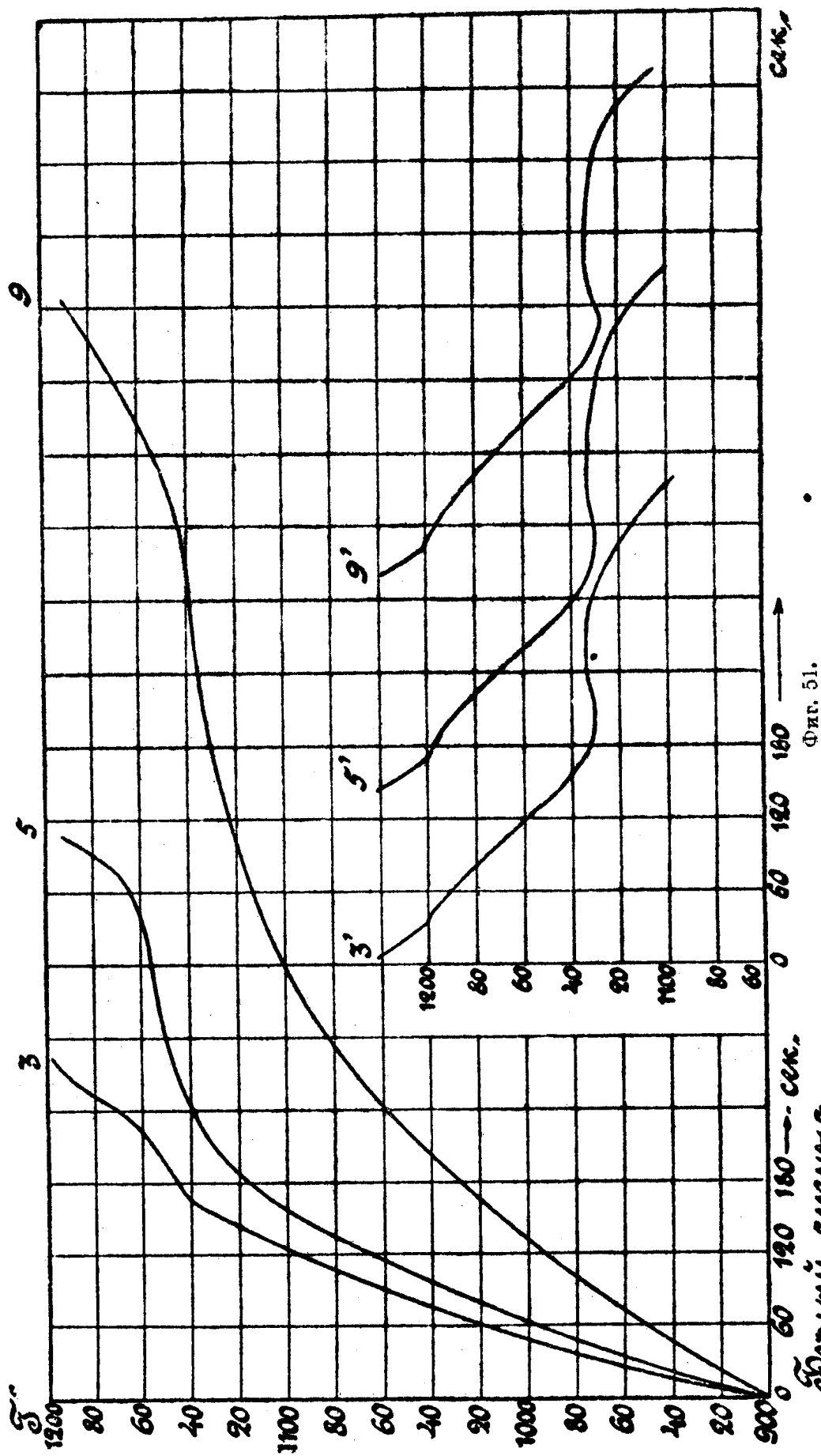
При 1135° (опытъ 63), т. е. при температурѣ начала плавленія (эвтектической), весь избыточный цементитъ разложился, такъ какъ количество связаннаго углерода въ чугуна ($1,713\%$) соотвѣтствуетъ предѣлу растворенія цементита въ γ —железѣ при эвтектической температурѣ. Такимъ образомъ, передъ началомъ плавленія бѣлый чугунъ представляетъ изъ себя смѣсь изъ кристалловъ X—структуры и элементарнаго углерода (графита или углерода отжига), какъ это подтверждаетъ фиг. 49, т. е. *переходитъ въ стадію сѣраго чугуна*, послѣ чего уже начинается процессъ плавленія. Естественно, что въ дальнѣйшемъ процессъ плавленія бѣлаго чугуна не можетъ отличаться отъ сѣраго, такъ какъ явленія внутренней цементации должны быть въ томъ и другомъ случаѣ одни и тѣже. Это подтверждаетъ и видъ вѣтви *de* кривой (фиг. 46), которая подобна соотвѣтствующей части *cb* кривой сѣраго чугуна на фиг. 45. Объ этомъ говоритъ и структура чугуна на фиг. 50 (опытъ 65, $T_{\text{зак.}} = 1150^{\circ}$), которая ничѣмъ не отличается отъ структуры сѣраго чугуна, изображенной на фиг. 48. ($T_{\text{зак.}} = 1150^{\circ}$).

Итакъ, вторая серія опытовъ даетъ указаніе на то, что при плавленіи бѣлаго чугуна въ зависимости отъ скорости нагрѣва можетъ имѣть мѣсто распадѣніе цементита (частичное или полное). Надо предполагать, что при медленномъ нагрѣвѣ чугуна въ технической плавкѣ такое распадѣніе цементита совершается, а потому бѣлый чугунъ при плавленіи проходитъ стадію сѣраго чугуна и самый процессъ плавленія не является обратимымъ, какъ это предполагаютъ теоріи *Heun*'а и *Goerens*'а.

Изъ предыдущихъ опытовъ выяснилось, что передъ плавленіемъ и въ періодъ плавленія чугуна совершается внутренняя цементация. Такъ какъ процессъ цементации требуетъ для своего совершенія опредѣленнаго промежутка времени, то не можетъ подлежать сомнѣнію, что скорость нагрѣва чугуна должна вліять на процессъ плавленія чугуна въ томъ смыслѣ, что плавленіе чугуна, должно начинаться при тѣмъ болѣе низкой температурѣ, чѣмъ медленнѣе идетъ нагрѣваніе.

Для провѣрки этого положенія были произведены слѣдующіе опыты плавленія чугуна съ различной скоростью.

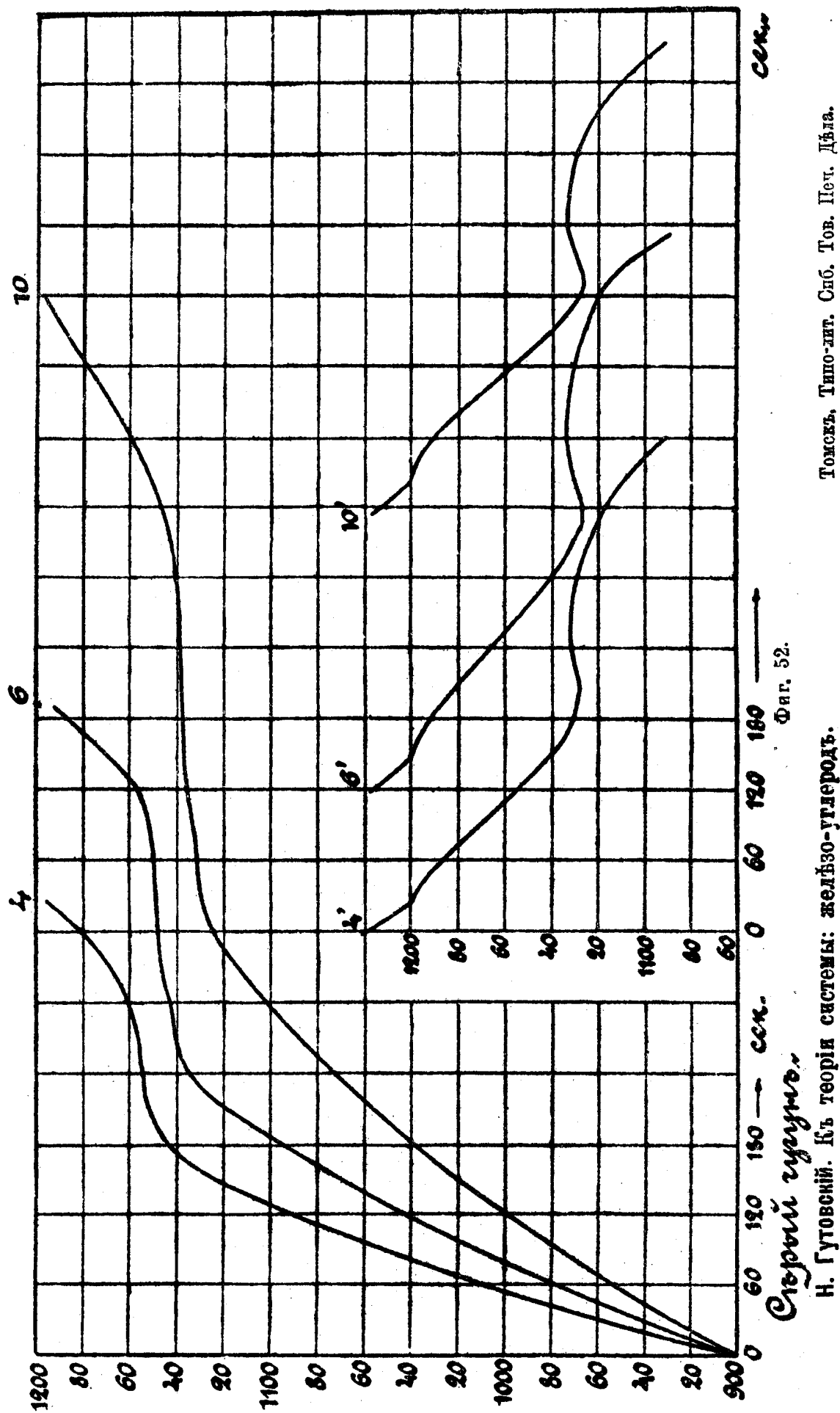
Таблица II.



Н. Гутковский. Къ теоріи системы: желѣзо-углеродъ.

Томскъ, Типо-лит. Слѣб. Тов. Печ. Дѣла.

Таблица III.



Томскъ, Типо-лит. Сиб. Тов. Печ. Дѣла.

Въ криптолевуую печь, (описанную на стр. 14), нагрѣтую до нѣкоторой постоянной, но различной въ различныхъ опытахъ температуры, помѣщался тигель съ мелкоиздробленнымъ бѣлымъ чугуномъ, указаннаго выше (стр. 53) состава. Температура печи (1200° , 1300° , 1400° , 1500° и 1600°), остававшаяся неизмѣнной во время опыта снятія кривой нагрѣванія, обуславливала опредѣленную скорость процесса плавленія. Послѣ того какъ плавленіе оканчивалось, тигель изъ печи вынимался, помѣщался въ подогревѣтый до 500° трипель и съ чугуна снималась кривая охлажденія.

Вслѣдъ за этимъ съ того же чугуна, который вслѣдствіе переплавки дѣлается сѣрымъ*), при этой же температурѣ печи снималась кривая нагрѣванія и затѣмъ кривая охлажденія.

На фиг. 51 и 52 представлены характерныя кривыя, полученныя при этихъ опытахъ, данныя о которыхъ помѣщены въ таблицѣ VI.

ТАБЛИЦА VI.

Кривая №	Нагрѣваніе.						Охлажденіе.			
	Скорость нагрѣванія въ интервалѣ 900° — 1100° C въ секундахъ на 100° .		Температура начала плавленія $^{\circ}$ C.		Продолжительность эвтектической остановки въ секундахъ.		Начало затвердѣванія $^{\circ}$ C.		Температура эвтектической остановки $^{\circ}$ C.	
	Бѣлый чугунъ.	Сѣрый чугунъ.	Бѣлый чугунъ.	Сѣрый чугунъ.	Бѣлый чугунъ.	Сѣрый чугунъ.	Бѣлый чугунъ.	Сѣрый чугунъ.	Бѣлый чугунъ.	Сѣрый чугунъ.
1	45	—	1145	—	76	—	1194	—	1134	—
2	—	57	—	1150	—	158	—	1198	—	1135
3	61	—	1141	—	68	—	1200	—	1133	—
4	—	64	—	1149	—	172	—	1199	—	1134
5	80	—	1139	—	226	—	1198	—	1132	—
6	—	93	—	1144	—	240	—	1200	—	1134
7	90	—	?	—	216	—	1201	—	1134	—
8	—	105	—	1134	—	240	—	1198	—	1136
9	177	—	?	—	410?	—	1200	—	1134	—
10	—	148	—	1134	—	390	—	1199	—	1132

*) Въ чемъ убѣждались развитіемъ королька.

наго углерода равняется a ‰^{**}). Разность $(p-a)^0/0$ представляет содержание графита.

Такой чугунъ необходимо разсматривать какъ сталь съ a ‰ C , пронизанную пластинками графита. Если бы графитъ не оказывалъ при высокихъ температурахъ цементирующаго дѣйствія, то начало плавленія разсматриваемаго чугуна произошло бы въ точкѣ пересѣченія ординаты a съ линіей AE (теорія *Goerens'a*). Если бы графитъ и въ дальнѣйшемъ не оказывалъ вліянія, то мы имѣли бы случай плавленія стали, протекающій теоретически правильно, какъ это было изложено на стр. (случай I). Но при нагрѣваніи сѣраго чугуна фактически имѣетъ мѣсто внутренняя цементация, поэтому фигуративная точка состава металлической массы чугуна будетъ перемѣщаться по вертикали вверхъ только до нѣкоторой точки b , начиная съ которой составъ металлической массы чугуна будетъ измѣняться вслѣдствіе внутренней цементации, и фигуративная точка состава пойдетъ по одному изъ путей обозначенныхъ цифрами: 1, 2 n . Положеніе точки b и кривыхъ: 1, 2 n зависитъ отъ скорости нагрѣванія. Чѣмъ скорость нагрѣванія больше, тѣмъ выше лежитъ точка b , тѣмъ круче путь $b-n$, тѣмъ выше температура начала плавленія чугуна, представляющая изъ себя точку пересѣченія одного изъ путей $b-n$ съ линіей AE .

Каковъ бы ни былъ составъ металлической массы сѣраго чугуна (или вообще состава чугуна), всегда можно предположить такую скорость нагрѣванія, при которой фигуративная точка состава будетъ передвигаться по нѣкоторому пути, пересѣкающему линію AE въ точкѣ E , т. е. *начало плавленія будетъ совпадать съ эвтектической температурой* (1134^0), а потому утвержденіе предыдущихъ теорій, что сѣрый чугунъ всегда плавится при температурѣ высшей, чѣмъ бѣлый, теоретически неправильно.

Съ того момента, когда фигуративная точка перейдетъ въ треугольникъ ABE (положимъ по пути $b-2$), металлическая масса чугуна начнетъ плавиться, т. е. произойдетъ распадѣніе ея на твердую фазу (смѣшанные кристалы) состава f ‰ C и жидкую фазу состава k' ‰ C . Въ дальнѣйшемъ процессъ плавленія не можетъ итти, какъ у стали, т. е. по вертикали вверхъ, вслѣдствіе присутствія лишней твердой фазы—графита, проявляющаго свое цементирующее дѣйствіе.

Всѣ кривыя нагрѣванія сѣраго чугуна показали отчетливо остановку съ горизонтальнымъ участкомъ. Такая остановка свидѣтель-

^{**}) Количество связаннаго углерода въ чугунахъ колеблется. Оно часто бываетъ менѣе $0,9$ ‰, что, однако, не вліяетъ на сущность предлагаемаго объясненія процесса плавленія.

ствуешь о томъ, что при плавлении сѣраго чугуна происходитъ нѣкоторый процессъ при постоянной температурѣ, теченіе котораго возможно предположить лишь въ томъ случаѣ, если составъ принимающихъ въ немъ участіе фазъ остается постояннымъ. Слѣдовательно, на горизонтальномъ участкѣ кривыхъ нагрѣванія составъ фазъ: жидкой k' , твердой f и графита не мѣняется, *измѣняются лишь ихъ количества.*

Графически этотъ періодъ процесса плавленія изобразится тѣмъ, что фигуративная точка состава будетъ передвигаться по горизонтали отъ f къ e , и это движеніе будетъ совершаться до тѣхъ поръ, пока одна изъ фазъ, а именно графитъ, не израсходуется, т. е. *пока не окончится внутренняя цементация.* Последнее совершится въ точкѣ e , соотвѣтствующей исходному составу чугуна ($p\%$ углерода). Начиная отсюда, процессъ плавленія пойдетъ теоретически правильно по вертикали ed вверхъ. Температура окончанія плавленія чугуна опредѣлится пересѣченіемъ ординаты состава его съ линіей AB , т. е. точкой g .

Такимъ образомъ, въ плавленіи сѣраго чугуна слѣдуетъ различать три періода:

- 1) цементация твердаго металла,
- 2) образованіе жидкой фазы путемъ цементации,
- 3) собственно плавленіе.

Въ первомъ періодѣ движеніе фигуративной точки состава металлической массы происходитъ отъ a до f , во второмъ отъ f до e и въ третьемъ отъ e до g .

Теченіе процесса внутренней цементации въ первомъ періодѣ обусловливаетъ собою температуру (начала) плавленія чугуна, которая является, такимъ образомъ, для чугуна одного и того же состава *величиной переменнѣйшей, зависящей отъ скорости нагрѣванія.*

Температура конца плавленія сѣраго чугуна зависитъ отъ совокупности теченій второго и третьяго періодовъ, а такъ какъ въ теченіи этихъ періодовъ возможны нѣкоторыя отклоненія отъ описаннаго хода, то и температура конца плавленія сѣраго чугуна даннаго состава является также *величиной непостоянной.*

На самомъ дѣлѣ, въ теченіи второго періода происходитъ образованіе жидкой фазы путемъ цементации. Это происходитъ, надо полагать, такъ, что пластинка графита науглероживаетъ окружающій ее смѣшанный кристаллъ (состава f') до тѣхъ поръ, пока онъ не достигнетъ состава жидкости фазы k , послѣ чего смѣшанный кристаллъ плавится. При этомъ нѣкоторыя пластинки графита могутъ оказаться

окруженными только жидкимъ металломъ, а тогда возможно, что онѣ, вслѣдствіе малаго удѣльнаго вѣса, всплывутъ на поверхность и выдѣлятся въ формѣ спѣли*). Каждая такая пластинка, всплывавшая на поверхность уменьшаетъ содержаніе углерода въ чугуна, поэтому фигуративная точка состава при движеніи отъ f вправо не дойдетъ до точки e : третій періодъ начнется *раньше*, и температура конца плавленія будетъ лежать *выше* точки g , т. е. не будетъ уже опредѣляться точкой пересѣченія линіи AB съ ординатой исходнаго состава чугуна.

Возможны и такіе случаи, гдѣ третій періодъ плавленія будетъ отсутствовать:

Безъ нарушенія хода плавленія (если не считать образованія спѣли) это будетъ имѣть мѣсто, на примѣръ, для чугуна состава k^{**}) (и правѣе k). Для этого чугуна второй періодъ плавленія (движеніе отъ точки f вправо) можетъ закончиться какъ разъ въ точкѣ k' , т. е. съ окончаніемъ второго періода совпадаетъ и конецъ плавленія.

Съ нарушеніемъ описаннаго хода плавленія это можетъ быть въ томъ случаѣ, если первый періодъ (для чугуна состава p^{***}), окончится въ какой нибудь точкѣ f'' . Тогда конецъ второго періода произойдетъ въ точкѣ g' , т. е. лѣвѣе ординаты состава p . Третій періодъ будетъ отсутствовать. Начиная съ точки g' , чугунъ будетъ находиться въ области жидкихъ сплавовъ, а потому перемѣщеніе фигуративной точки его состава вплоть до окончанія внутренней цементации на счетъ оставшагося графита пойдетъ по нѣкоторому пути $g's'$. Конецъ внутренней цементации долженъ находиться въ точкѣ s' , но такъ какъ на пути $g's'$ несомнѣнно будетъ имѣть мѣсто выдѣленіе спѣли, то положеніе точки s' является неопредѣленнымъ.

Указанное выше явленіе выдѣленія спѣли можетъ служить объясненіемъ общеизвѣстнаго факта отбѣливанія (обезуглероживанія) сѣраго чугуна при повторной переплавкѣ.

Принимая во вниманіе все сказанное о процессѣ плавленія сѣраго чугуна, необходимо высказать заключеніе, что температуры начала и конца плавленія сѣраго чугуна являются зависимыми отъ количества связаннаго углерода въ чугуна, отъ скорости нагрѣва и отъ неподдающагося учету вліянія—образованія спѣли. *Температура начала и конца плавленія чугуна одного и того же состава могутъ мѣняться въ зависимости отъ двухъ послѣднихъ факторовъ.*

*) Пластинки спѣли могутъ либо остаться какъ таковыя, либо сгорѣть, что чаще и бываетъ.

**) въ предположеніи, что первый періодъ плавленія пойдетъ по пути $b-f$.

***) Количество химически связаннаго углерода предположено равнымъ a' .

2) Плавленіе бѣлаго чугуна.

Процессъ плавленія бѣлаго чугуна не отличается значительно отъ только что рассмотрѣннаго хода плавленія сѣраго чугуна. При медленномъ нагрѣвѣ, который имѣетъ мѣсто въ технической плавкѣ, должно происходить, какъ это показали опыты, распадентіе цементита*) передъ началомъ плавленія, т. е. бѣлый чугунъ принимаетъ структурныя формы сѣраго чугуна.

Если плавится бѣлый чугунъ состава $p\%$ C (фиг. 53), то фигуративная точка его состава будетъ передвигаться при нагрѣваніи по ординатѣ p вверхъ вплоть до нѣкоторой точки c . Въ этой точкѣ начнется распадентіе свободного цементита, вслѣдствіе чего бѣлый чугунъ раздѣлится на металлическую массу съ нѣкоторымъ содержаніемъ связаннаго углерода (точка d) и элементарный углеродъ. При дальнѣйшемъ нагрѣвѣ начнется внутренній процессъ цементациі, вслѣдствіе котораго фигуративная точка состава пойдетъ по нѣкоторому пути, проведенному въ видѣ наклонной кривой изъ точки d . Когда эта кривая пересѣчетъ линію AE , начнется процессъ плавленія, и дальнѣйшій ходъ его будетъ совершаться *такъ же*, какъ и въ сѣромъ чугунѣ.

Вслѣдствіе того, что скорость нагрѣванія оказываетъ вліяніе на положеніе точекъ c и d и на теченіе внутренней цементациі перваго періода, *начало температуры плавленія бѣлаго чугуна* такъ же, какъ и сѣраго чугуна, *зависитъ отъ скорости нагрѣванія*, о чемъ и свидѣлствуютъ кривыя нагрѣванія фиг. 51. Однако это вліяніе не должно сказываться рѣзко, такъ какъ составъ металлической массы (положеніе точки d) при нормальныхъ скоростяхъ нагрѣванія не можетъ сильно отклоняться отъ точки E . При медленномъ нагрѣвѣ точка d можетъ совпадать съ точкой E , т. е. температура плавленія бѣлаго чугуна совпадетъ съ температурой затвердѣванія его, что часто и наблюдается (*Heyn, Goerens*).

Что касается температуры окончанія плавленія бѣлаго чугуна, то она въ виду указанныхъ соображеній будетъ опредѣляться точкой пересѣченія ординаты состава чугуна (p) съ линіей AB , если, конечно, въ теченіе второго періода не произойдетъ нарушеній процесса плавленія (выдѣленіе спѣли).

*) Вопросъ о томъ, происходитъ ли при нѣкоторой большей скорости нагрѣва плавленіе бѣлаго чугуна безъ распадентія цементита, остается открытымъ. По мнѣнію автора, распадентіе цементита (частичное или полное) всегда должно имѣть мѣсто, такъ какъ скорость нагрѣва технически невозможно значительно увеличить противъ той, которая была въ опытахъ. Плавленіе безъ разложенія возможно, однако, въ присутствіи примѣсей, напримѣръ *Mn*.

Изъ разсмотрѣнія процесса плавленія бѣлаго чугуна вытекаетъ, что *этотъ процессъ такъ же, какъ и процессъ плавленія сѣраго чугуна, необратимый.*

3) Процессы затвердѣванія.

Что касается процессовъ затвердѣванія бѣлаго и сѣраго чугуновъ, то въ объясненіи ихъ авторъ всецѣло присоединяется къ теоріи проф. *Goerens'a*.

Если (чистый) чугунъ затвердѣваетъ (охлаждается) быстро, то цементитъ не распадается, процессъ затвердѣванія слѣдуетъ діаграммѣ состоянія: получается бѣлый чугунъ: $Fe_c + Fe_3C$.

Если чугунъ того же самаго состава затвердѣваетъ медленно, то свободный, выдѣляющійся въ періодъ затвердѣванія ледебурита, цементитъ, распадается—происходитъ графитовыдѣленіе — и чугунъ получается сѣрымъ $(Fe_c + Fe_3C) + C$.

Въ гипозвтектическихъ чугунахъ графитъ является продуктомъ распада цементита эвтектики (ледебурита): смѣшанные кристаллы $+ Fe_3C$. Въ виду того, что форма и расположеніе пластинокъ графита напоминаютъ собою эвтектическую структуру, что побудило нѣкоторыхъ изслѣдователей, несмотря на отсутствіе къ этому экспериментальныхъ данныхъ, считать такой графитъ эвтектическимъ, авторъ предлагаетъ называть графитъ, происшедшій отъ распада ледебурита, *псевдоэвтектическимъ* графитомъ.

Въ гиперэвтектическихъ чугунахъ графитъ образуется:

1) Вслѣдствіе распада первичнаго, выдѣляющагося по линіи *BD* цементита. Этотъ графитъ предлагается назвать *псевдопервичнымъ* графитомъ.

2) Вслѣдствіе распада цементита ледебурита (псевдоэвтектический графитъ).

Псевдопервичный графитъ часто появляется въ формѣ спѣли. По предположенію проф. *Goerens'a* это происходитъ слѣдующимъ образомъ: образовавшіяся вслѣдствіе распада первичнаго цементита сравнительно крупныя пластинки окружены первоначально продуктомъ своего распада $3 Fe$ и такимъ образомъ могутъ плавать въ жидкомъ металлѣ. Но окружающее ихъ желѣзо постепенно науглероживается и расплавляется, поэтому пластинки графита, освободившіяся отъ своей оболочки, поднимаются вслѣдствіе малаго удѣльнаго вѣса вверхъ и выдѣляются изъ чугуна въ видѣ спѣли.

Процессъ образованія спѣли долженъ имѣть своимъ слѣдствіемъ измѣненіе состава чугуна въ сторону уменьшенія общаго содержанія

углерода. Какъ показали опыты автора для опредѣленія линіи BD при переплавкѣ маленькихъ количествъ гиперэвтектического сѣраго чугуна (въ лодочкѣ) всегда получается чугунъ близкій къ эвтектическому составу, что и подтверждаетъ вышесказанное. Образование спѣли, какъ во время плавленія, такъ и во время затвердѣванія и сгорания ея, ясно наблюдались во время этихъ опытовъ.

Образование спѣли можетъ, наоборотъ, послужить причиной и мѣстнаго увеличенія количества углерода.

Если затвердѣвающий чугунъ покрылся коркой, то пластинки спѣли не выходятъ изъ чугуна, а скопляются у его поверхности. Такое скопление пластинокъ (иногда вмѣстѣ съ ихъ оболочкою) имѣетъ мѣсто и у стѣнокъ тигля. Происходитъ какъ бы явленія *ликвиди графита*, которое имѣетъ своимъ слѣдствіемъ мѣстное увеличеніе содержанія углерода въ сплавѣ и нарушеніе нормальной его структуры*).

Согласно изложенному ходу затвердѣванія сѣраго чугуна количество связаннаго углерода въ немъ, въ случаѣ полного распада цементита, теоретически должно соответствовать предѣлу насыщенія желѣза цементитомъ при эвтектической температурѣ, т. е. количественно равняться $1,7\%$ C . Между тѣмъ въ дѣйствительности количество связаннаго углерода вообще меньше, а въ техническихъ сѣрыхъ чугунахъ оно бываетъ и меньше $0,9\%$, (эти чугуны заключаютъ въ своей структурѣ свободный ферритъ). Послѣднее обстоятельство находитъ свое объясненіе въ слѣдующемъ.

При распаденіи цементита продуктъ распаденія $3Fe$ можетъ полностью насытиться углеродомъ только при условіи очень медленнаго охлажденія. Практически же охлажденіе идетъ быстрѣе, чѣмъ этого требуютъ теоретическія условія, а потому $3Fe$ не успѣваетъ насытиться до своего предѣла, и чугунъ содержитъ меньше $1,7\%$ связаннаго углерода и больше, чѣмъ это требуется по теоріи, графита. Неполнотѣ насыщенія способствуютъ нѣкоторыя примѣси и особенно кремній, поэтому въ графитистыхъ, а слѣдовательно и кремнистыхъ чугунахъ количество связаннаго углерода незначительно, что и обуславливаетъ образование свободного феррита, который имѣетъ стремленіе выдѣляться вокругъ включеній вообще, а въ данномъ случаѣ вокругъ пластинокъ графита.

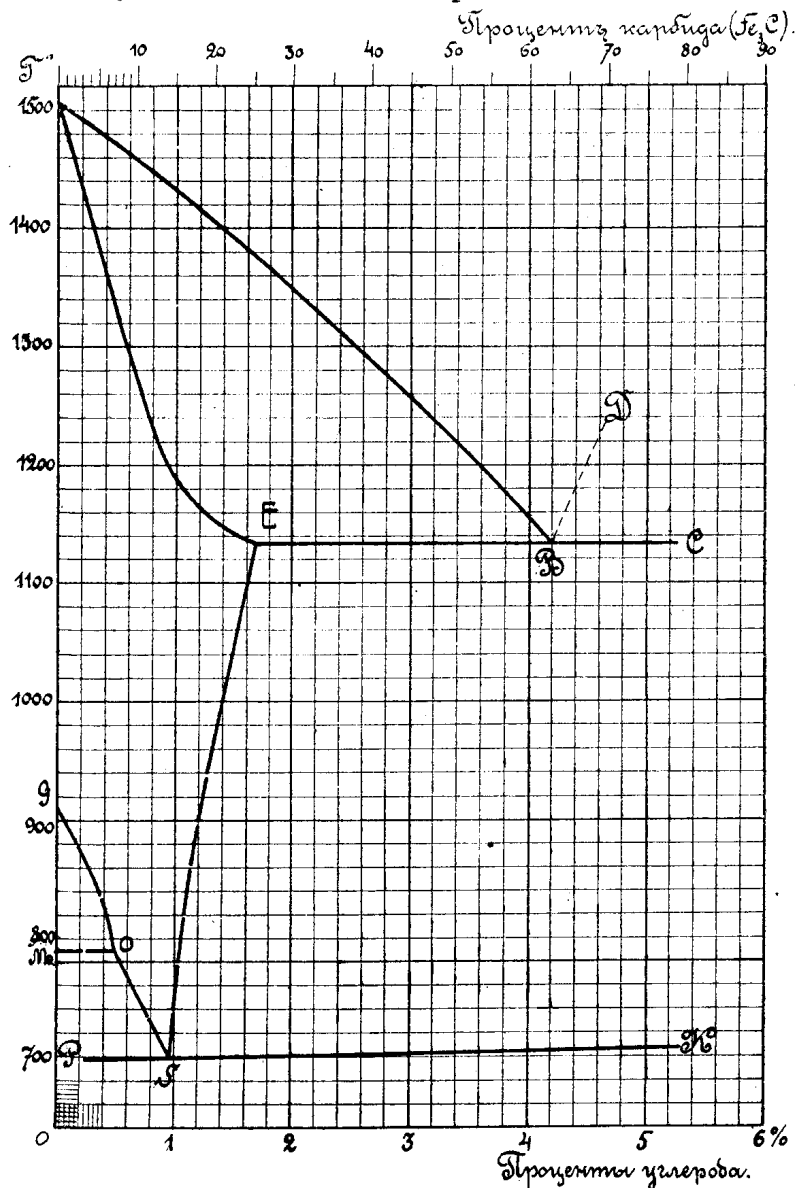
Въ заключеніе авторъ считаетъ возможнымъ упомянуть о двухъ опытахъ (изъ серіи опытовъ для опредѣленія линій BD), которые иллюстрируютъ процессъ графитовыдѣленія согласно теоріи одной діаграммы:

*) Повидимому такое мѣстное скопленіе углерода представляетъ образецъ чугуна въ работѣ Goerens'a (11) на фиг. 107, являющейся примѣромъ *псевдоэвтектической* структуры сѣраго чугуна.

2) Были приготовлены два сплава съ 4,611% С и съ 4,513% С. Изъ нихъ первый былъ охлажденъ медленно, а второй быстро. Въ первомъ (фиг. 55) видны крупныя пластинки графита, во второмъ (фиг. 56) кристаллы цементита. Сравненіе величины и взаимнаго положенія кристалловъ цементита и пластинокъ графита на обѣихъ фигурахъ говоритъ за то, что вторыя, повидимому, произошли изъ первыхъ.

V. **Заклученіе.**

Результаты настоящей работы заключаются слѣдующемъ:



Фиг. 57.

1) Путемъ термическаго анализа провѣрены линіи *AB*, *EC* и *PK* діаграммы состоянія желѣзо-углерод сплавовъ.

2) При помощи способа закалки положеніе линіи AE (при болѣ низкихъ температурахъ, чѣмъ это до сихъ поръ принималось).

3) Точка *E* на основании термических и микроскопических исследований установлена при 1.7% *C*. Пункт *B*—при 4,2% *C* и эвтектическая температура—при 1134°.

4) При помощи опытовъ цементации установлена верхняя часть линіи *SE*.

5) На основаніи данныхъ первыхъ четырехъ пунктовъ діаграмма состоянія желѣзоуглерод-сплавовъ имѣетъ видъ, представленный на фиг. 57.

На основаніи этой діаграммы составлена слѣдующая таблица (табл. VII) теоретическихъ температуръ затвердѣванія желѣзо-углерод-сплавовъ.

ТАБЛИЦА VII.

Содержаніе углерода %.	Начало затвердѣванія °C.	Конецъ затвердѣванія °C.
Чистое желѣзо по Stansfield'у.	1505	—
0,5	1472	1329
1,0	1433	1187
1,5	1393	1142
2,0	1348	1134
2,5	1303	1134
3,0	1257	1134
3,5	1209	1134
4,0	1156	1134
4,2	1134	1134
4,5	?	1134

6) На основаніи опытовъ установлено, 1) что скорость нагрѣванія имѣетъ вліяніе на температуру начала плавленія чугуновъ, 2) что во время процесса плавленія совершается внутренняя цементация и 3) что въ бѣломъ чугуѣ передъ началомъ плавленія происходитъ распадѣніе свободного цементита

и 7) предложена новая теорія плавленія чугуновъ.

Конецъ 1-й части.

Томскъ 21 Мая 1912 г.

ТАБЛИЦА МИКРОФОТОГРАФИЙ.

Фигура.	Опытъ.	Сплавъ.	Проба.	Температура закали T° C.	° C.	П р и м ѣ ч а н і я.
7	—	I	—	—	0,577	Охлажденъ медленно.
8	—	II	—	—	1,071	„ „
9	—	III	—	—	1,632	„ „
10	—	IV	—	—	1,762	„ „
11	—	V	—	—	2,165	„ „
12	—	VI	—	—	2,795	„ „
13	—	VII	—	—	3,677	„ „
14	—	VIII	—	—	4,626	„ „
15	—	IX	—	—	4,940	„ „
24	—	—	9	1120	1,762	—
25	—	—	4	1167	1,762	—
26	—	—	15	1130	1,632	—
27	—	—	13	1154	1,632	—
28	—	—	13	1154	1,682	—
29	—	—	25	1150	1,071	—
30	—	—	21	1228	1,071	—
31	—	—	29	1318	0,577	—
32	—	—	29	1318	0,577	—
33	—	—	21 и 29	—	—	Протравлена пикратомъ натрія.
34	—	—	27	1365	0,577	—
36	—	—	—	—	—	Вдоль и поперекъ шлифа эвтектики (ледебурита).
37	—	—	—	—	1,762	—
38	—	—	—	—	2,006	—
47	55	—	—	1130	—	—
48	57	—	—	1150	—	—
49	63	—	—	1135	3,531	—
50	65	—	—	1150	3,560	—
54	—	—	—	—	5,307	—
55	—	—	—	—	4,611	Охлаждена медленно.
56	—	—	—	—	4,513	Закалена.

Перечень литературных источниковъ, на которые сдѣланы ссылки въ работѣ*).

- 1) *Heyn und Bauer*. Metallographie ч. I и II Изд. Goeschel (1909).
- 2) *A. Findlay*. Einführung in die Phasenlehre (1907). Leipzig.
- 3) *Roberts-Austen*. Fifth Report of the alloys Research Committee. The Metallographist II стр. 186.
- 4) *B. Roozeboom*. Stahl und Eisen vom Standpunkte der Phasenlehre. Z. f. phys. Chemie т. 34, 1900 стр. 437.
- 5) *Carpenter und Keeling*. The range of solidification and critical range of iron-carbon alloys. Journ. of the Iron and Steel Inst. 1904 I стр. 224.
- 6) *F. Wüst*. Beitrag zum Kenntniss der Eisenkohlenstofflegierungen höheren Kohlenstoffgehaltes. Metallurgie 1906 стр. 1.
- 7) *C. Benedicks*. Ueber das Gleichgewicht und die Erstarrungsstrukturen des systems Eisen-Kohlenstoff. Metall. 1906 стр. 393.
- 8) *Stanfield*. The present position of the solution theorie of carburised iron. Journ. of the Ir. a. st. Inst. 1900, II, стр. 317.
- 9) *Heyn*. Labile und metastabile Gleichgewichte der Eisenkohlenstofflegierungen. Z. f. Elektrochemie, 1904, стр. 491.
- 10) *G. Charpy*. Sur le diagramme d'équilibre des alliages fer carbon. Comp.-rend. 1905, 141, стр. 948.
- 11) *Goerens*. Ueber den augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse der Erstarrungs-und Erkaltingsprozesse der Eisenkohlenstofflegierungen. Metall. 1906, стр. 175 и 1907, стр. 137, 173.
- 12) *Ruer*. Metallographie in der elementaren Darstellung (1907). стр. 212.
- 13) *Howe*. Das Zustandsdiagramm des Eisen-Kohlenstoffs. Metall. 1909, стр. 65.
- 14) *Bumtorff*. Теорія сплавовъ (1909) С.-Петербургъ.
- 15) *Goerens und Gutowsky*. Experimentelle Studie über den Erstarrungs-und Schmelzvorgang bei Roheisen. Metall. 1908, стр. 137.
- 16) *F. Wüst*. Beitrag zum Einfluss des Phosphors auf das System Eisen-Kohlenstoff. Metall. 1908, стр. 76.
- 17) *Goerens*. Einführung in die Metallographie (1906). Halle.
- 18) *Tammann*. Kristallisieren und Schmelzen (1903) Leipzig.
- 19) *B. Roozeboom*. Heterogene Gleichgewichte т. II (1904). Braunschweig.

*) Въ текстѣ работы надъ фамиліями изслѣдователей поставлены номера, подъ которыми въ настоящемъ перечнѣ приведено названіе работы изслѣдователя и мѣсто появленія ея въ печати.

20) *Gutowsky*. Experimentelle Untersuchung über den Erstarrungs- und Schmelzvorgang bei technischem Roheisen. Metall. 1908, стр. 463.

21) *Heyn*. Bericht über die mikroskopische Untersuchung der vom Sonderausschuss für Eisenlegierungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes hergestellten Legierungen. Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. 1904, стр. 355.

22) *Carpenter*. Der Erstarrungspunkt des Eisens. Metall. 1908, стр. 679.

23) *Müller*. Ueber die Darstellung des Elektrolyteisens, dessen Zusammensetzung und thermische Eigenschaften. Metall. 1909, стр. 145.

24) *Tammann*. Ueber die Anwendung der thermischen Analyse. Z. f. anorg. Ch. 47 (1905) стр. 289.

25) *Stanspield*. The burning and overheating of steel. Journ. of the Ir. a. St. Inst. 1903, II, стр. 433.

26) *Margueritte*. Cémentation du fer par le charbon et par l'oxyde de carbone. Compt.-rend. 59 (1864) стр. 726.

27) *P. Charpy*. Note of cémentation. Ir. and Steel Magaz. 1904, стр. 305.

28) *Wüst und Schlosser*. Der Einfluss von Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Schwefel und Phosphor auf die Bildung der Tempermkohle im Eisen. Stahl u. Eisen, 1904, стр. 1120.

29) *Hadfield*. Die physikalisch-chemischen Vorgänge, welche mit der Entkohlung von Eisenkohlenstofflegierungen verknüpft sind. Metall. 1909, стр. 358.

30) *F. Wüst*. Ueber Theorie des Glühfrischens. Metall. 1908, стр. 7.

31) *Tiemanns*. The temperatures limits for the Separation of graphite from martensite in pur cast-iron. Metallogr. X (1901) стр. 319.

32) *Royston*. The relation of carbon to iron at high temperatures. Journ. of the Ir. a. St. Inst. 1897, I, стр. 166.

33) *Charpy et Grenet*. Sur l'équilibre des systemes fer-carbone. Bull. de la Soc. de l'encm. p. l'ind. nation. 1902 стр. 399.

34) *Heyn und Bauer*. Zur Metallographie des Roheisens. St. u. Eisen, 1907 r. стр. 1568.

35) *G. Charpy*. Sur la solubité du Graphit dans le fer. Rev. de Métall., 1908, стр. 77.

36) *Benedicks*. Ueber die Löslichkeit des Graphits im Eisen. Metall. 1908, стр. 41.

37) *Heyn*. Metallographische Untersuchung für Giessereiwesen. St. u. Eisen, 1906, стр. 1295.

38) *Maurer*. Untersuchung über das Härten und Anlassen von Eisen und Stahl. Metall. 1909, стр. 33.

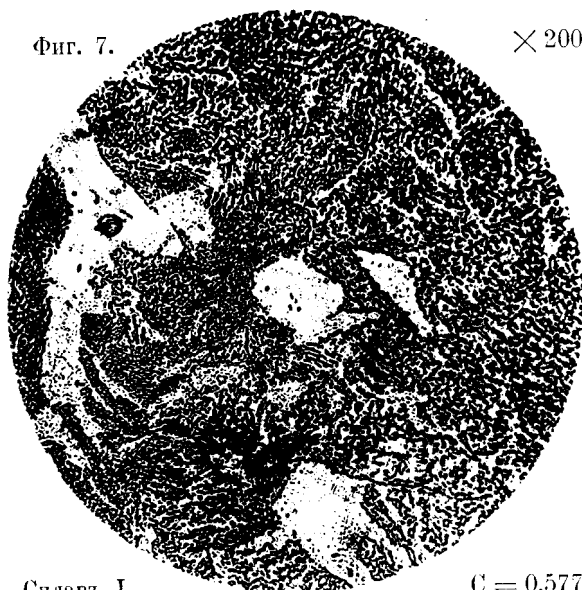
ОПЕЧАТҚИ.

Стран.	Строка.	Напечатано.	Слѣдуетъ.
4	7 св.	также	такъ же
5	20 св.	слѣдуетъ	олѣдуетъ
7	5 св.	B. Roozeboom	B. Roozeboom
10 и 14	1 и 3 св.	Goereus	Goerens
17	9 св.	" "	" "
17	12 св.	это	что
29	11 св.	точ о	точно
31	11 св.	эвтектику,	эвтектики
37	1 св.	Stansfield'a	Stansfield'a
39	17 св.	диффундировать	диффундировать-
41	6 св.	содержать	содержать
44	6 св.	46—48	47—49
48	6 св.	час чнымъ	частичнымъ
50	19 св.	цементации	цементации
50	13 св.	теоретически	теоретически.
52	12 св.	ислѣдованіями	исслѣдованіями.
53	5 св.	фиг. 45	фиг. 46
55	4 св.	46	45
55	10 св.	важительно	значительно
58	6 св.	они	онѣ
58	9 св.	плавленія	плавленіе
59	3 св.	чугунъ	чугунъ
59	10 св.	стр.	стр. 4
61	3 св.	всплывавшая	исплывшая
61	15 св.	периода	періода
62	6 св.	принимаетъ	принимаетъ.

Н. Гутовскій. Къ теоріи системы: желѣзо-углеродъ.

Фиг. 7.

× 200

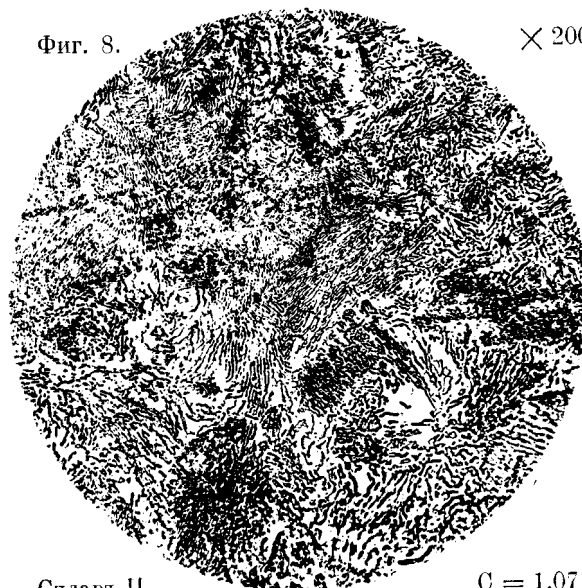


Сплавъ I.

C = 0,577%

Фиг. 8.

× 200

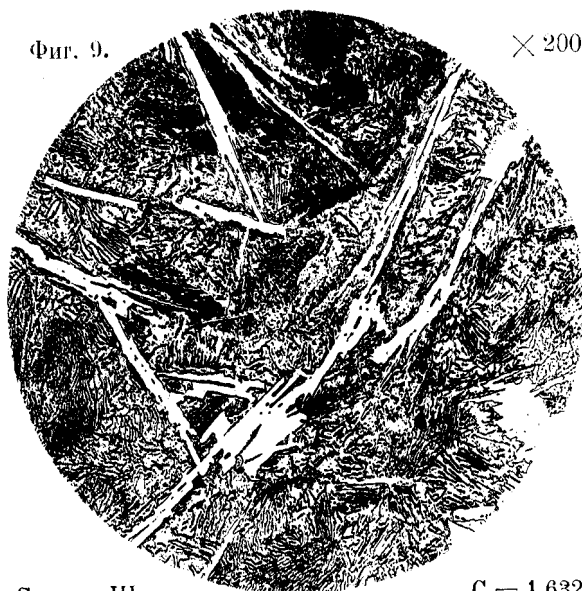


Сплавъ II.

C = 1,071%

Фиг. 9.

× 200

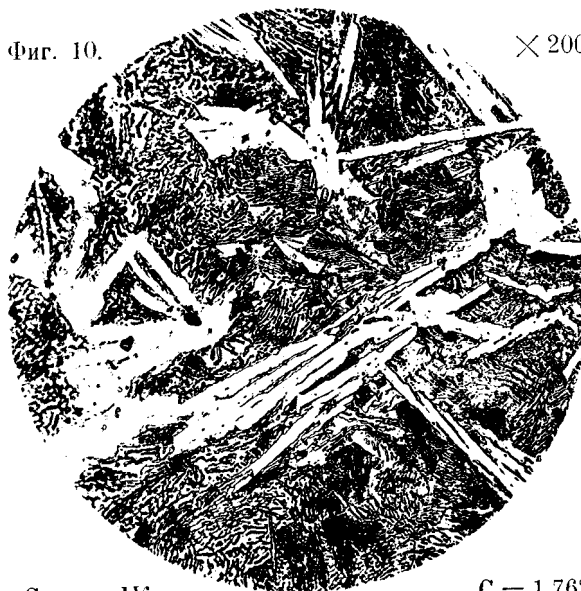


Сплавъ III.

C = 1,632%

Фиг. 10.

× 200

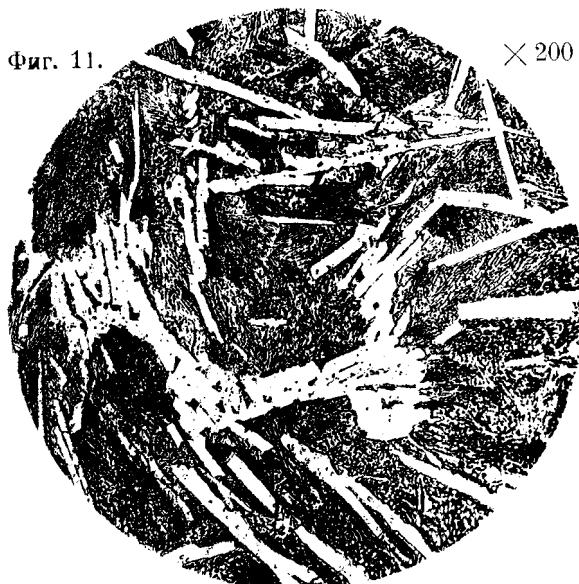


Сплавъ IV.

C = 1,762%

Фиг. 11.

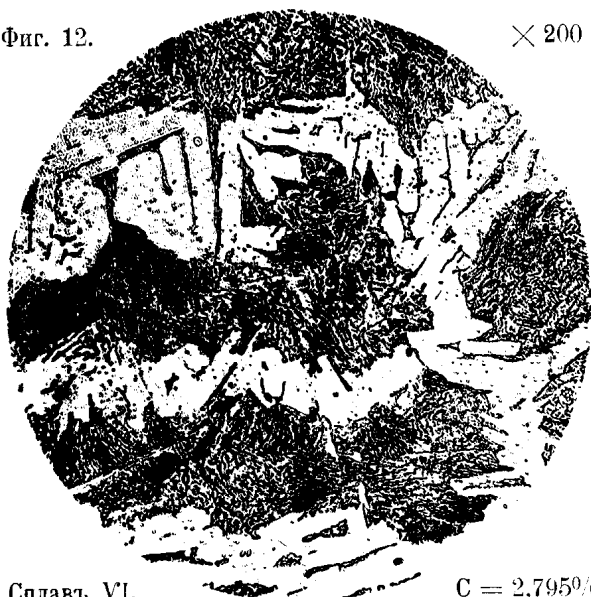
× 200



Н. Гутовскій Къ теоріи системы: желѣзо-углеродъ.

Фиг. 12.

× 200

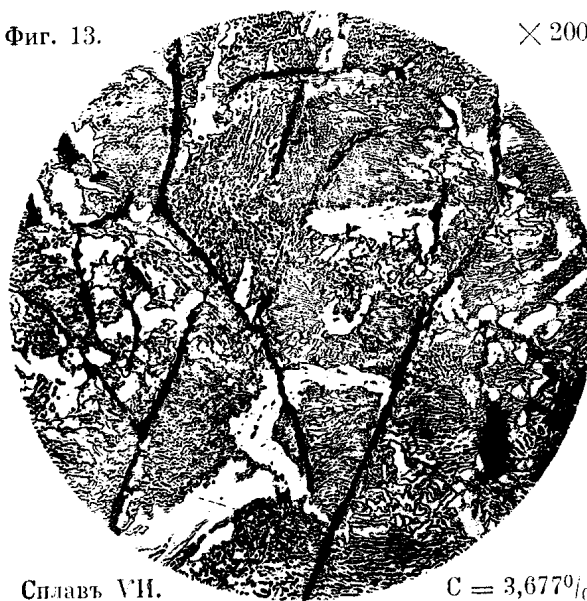


Сплавъ VI.

C = 2,795%

Фиг. 13.

× 200

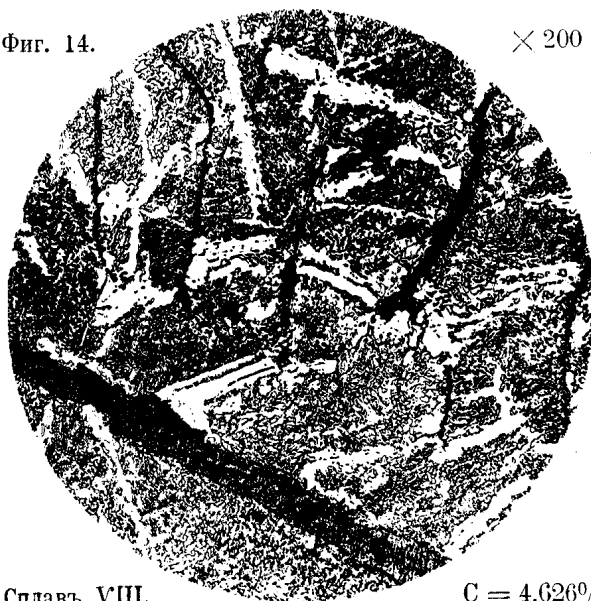


Сплавъ VII.

C = 3,677%

Фиг. 14.

× 200

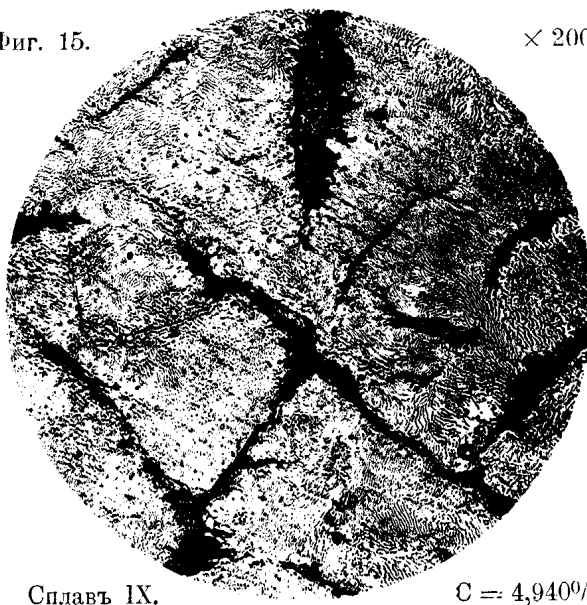


Сплавъ VIII.

C = 4,626%

Фиг. 15.

× 200

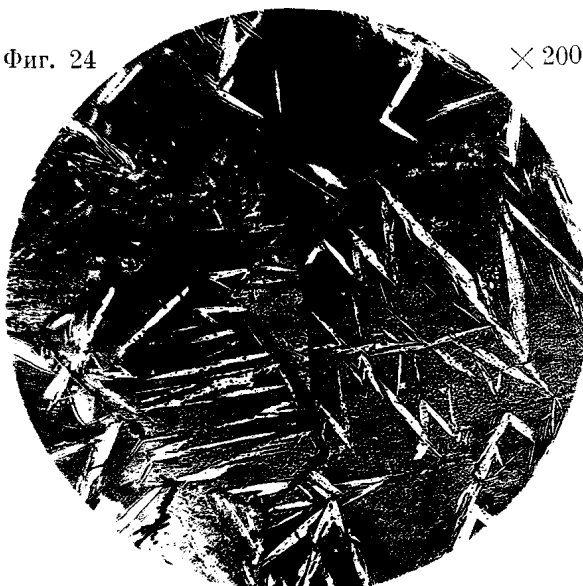


Сплавъ IX.

C = 4,940%

Фиг. 24

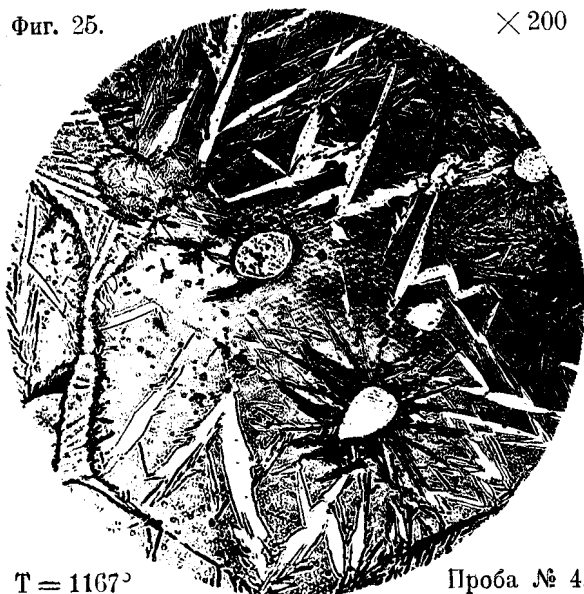
× 200



Н. Гутовскій. Къ теоріи системы: желѣзо-углеродъ.

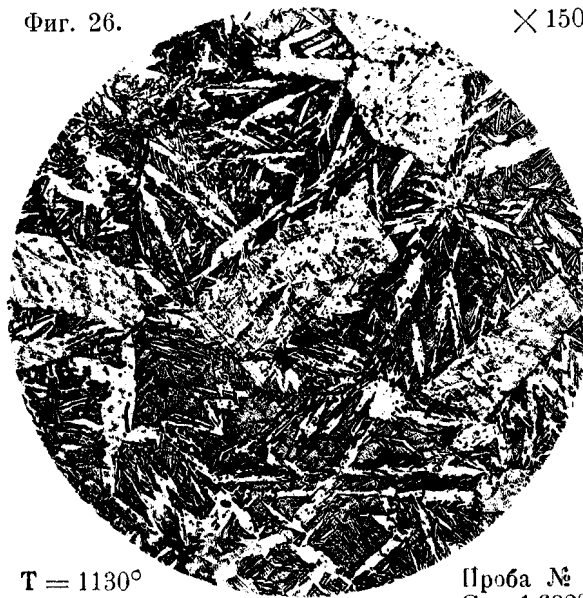
Фиг. 25.

× 200

 $T = 1167^{\circ}$ Проба № 4.
 $C = 1,762\%$

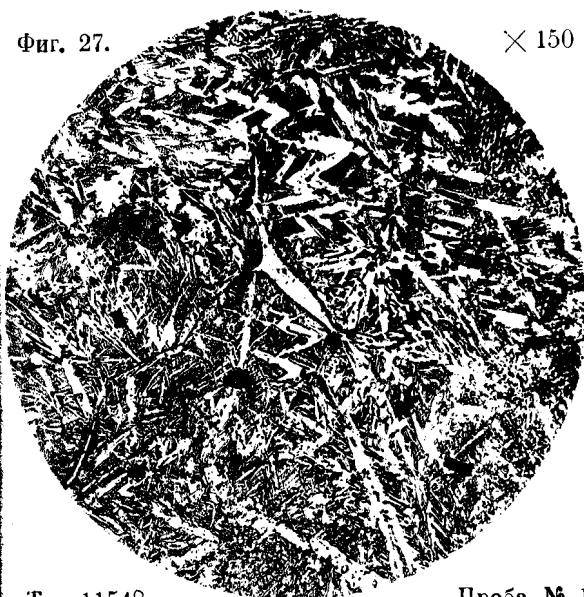
Фиг. 26.

× 150

 $T = 1130^{\circ}$ Проба № 15
 $C = 1,632\%$

Фиг. 27.

× 150

 $T = 1154^{\circ}$ Проба № 13.
 $C = 1,632\%$

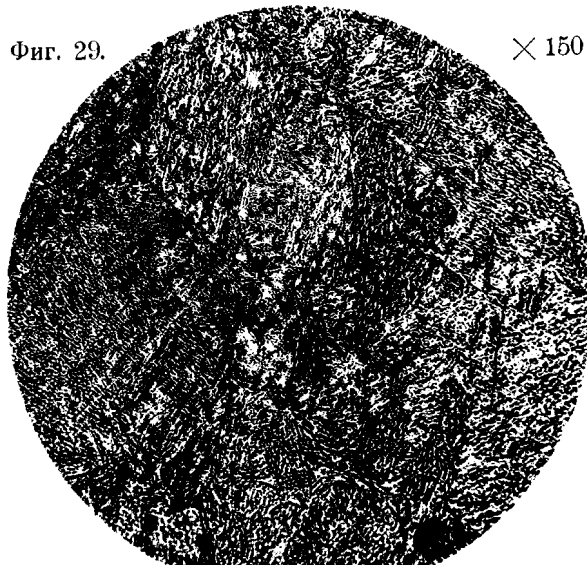
Фиг. 28.

× 800

 $T = 1154^{\circ}$ Проба № 13.
 $C = 1,632\%$

Фиг. 29.

× 150



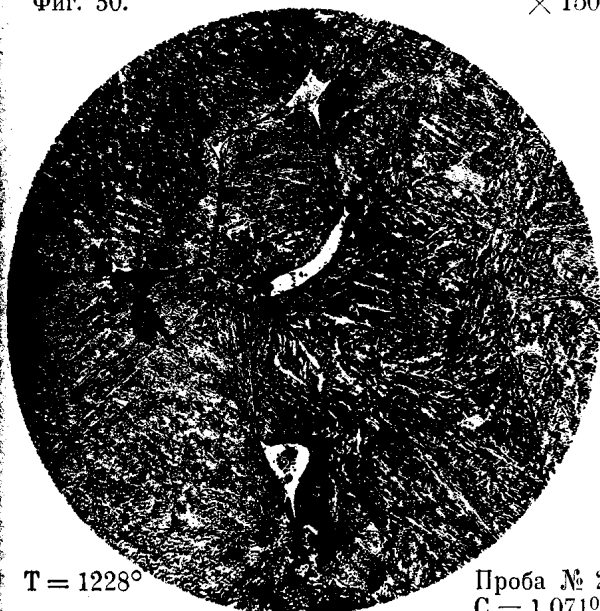
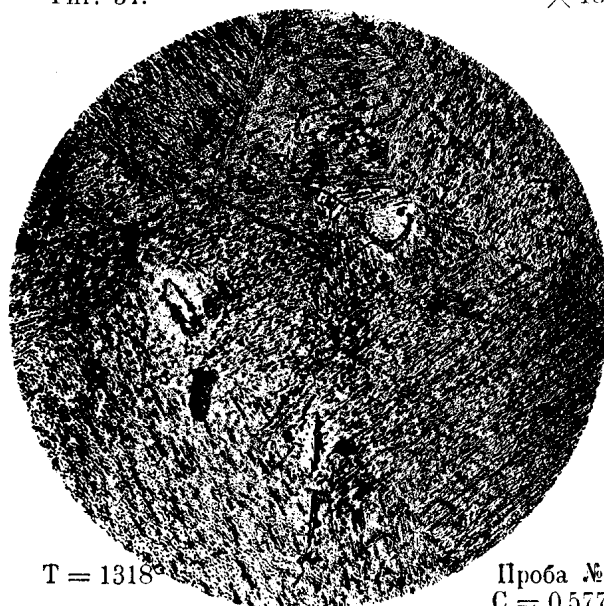
Н. Гутовскій. Къ теоріи системы: желѣзо-углеродъ.

Фиг. 30.

× 150

Фиг. 31.

× 150

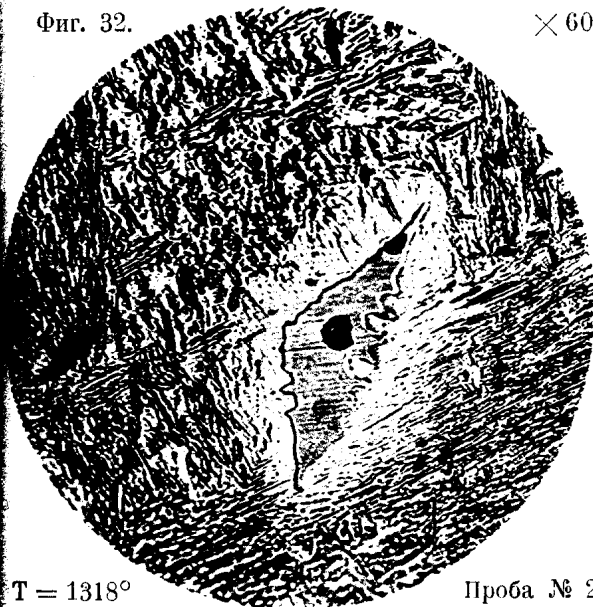
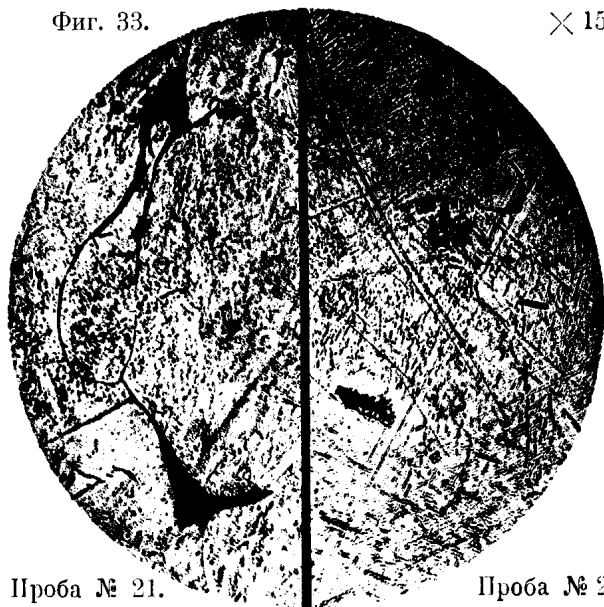
 $T = 1228^{\circ}$ Проба № 21.
 $C = 1,071\%$  $T = 1318^{\circ}$ Проба № 29.
 $C = 0,577\%$

Фиг. 32.

× 600

Фиг. 33.

× 150

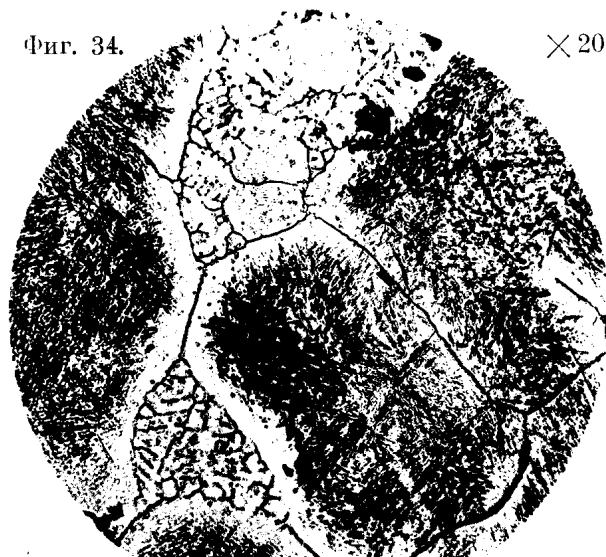
 $T = 1318^{\circ}$ Проба № 29. Проба № 21.
 $C = 0,577\%$ 

Проба № 29

Протравлены пикратомъ натрія.

Фиг. 34.

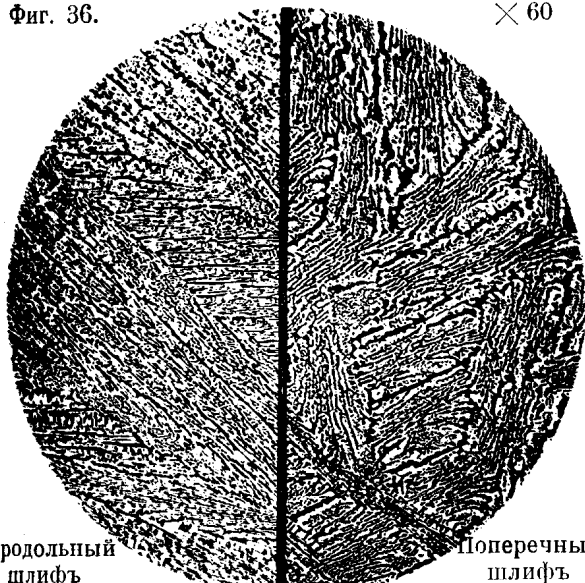
× 200



Н. Гутовскій. Къ теоріи системы: желѣзо-углеродъ.

Фиг. 36.

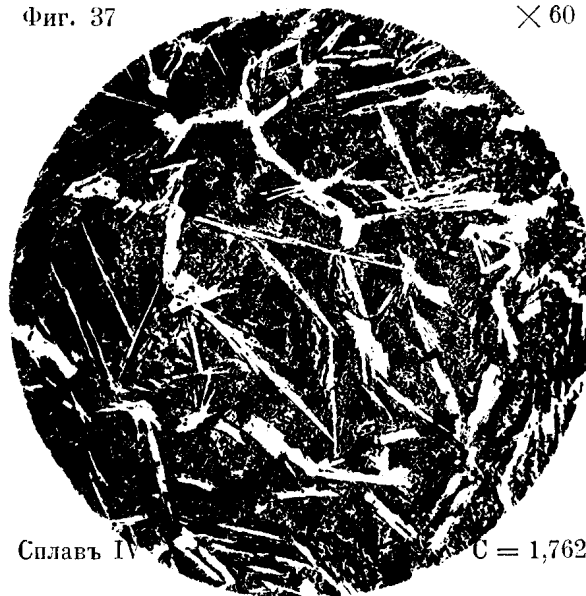
× 60

Продольный
шлифъПоперечный
шлифъ

эвтектики (ледебурита) съ 4,20% С.

Фиг. 37

× 60

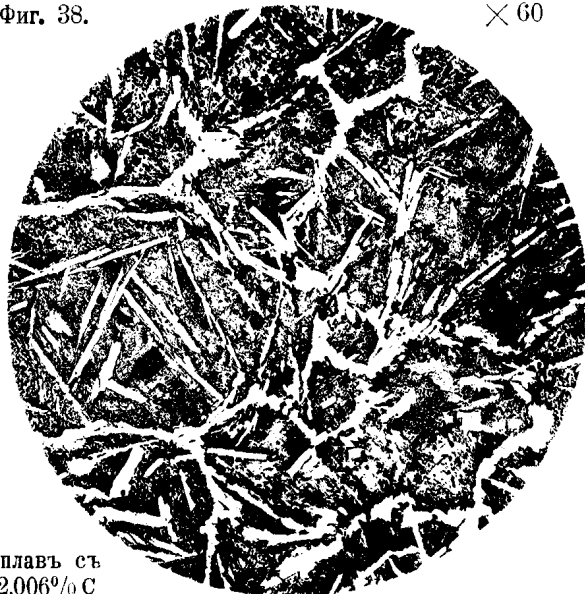


Сплавъ I

C = 1,762%

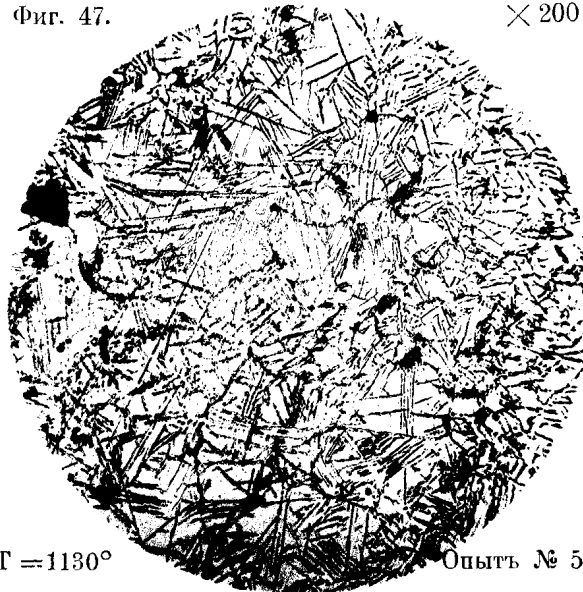
Фиг. 38.

× 60

Сплавъ съ
2,006% С

Фиг. 47.

× 200

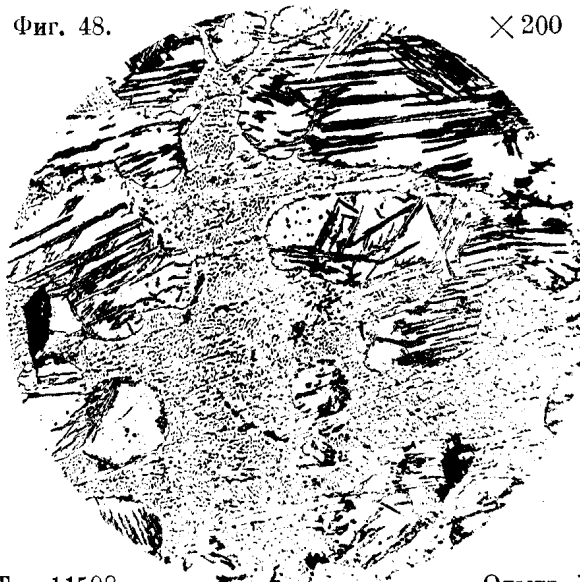


T = 1130°

Опытъ № 55.

Фиг. 48.

× 200



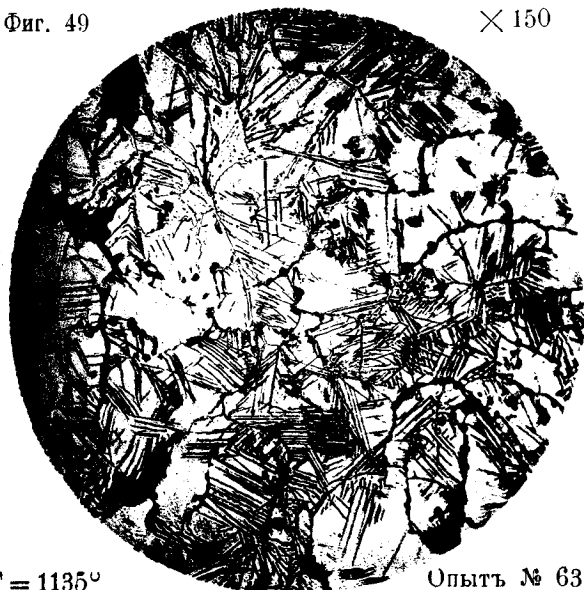
T = 1130°

Опытъ № 57

Н. Гутовскій. Къ теоріи системы: желѣзо-углеродъ.

Фиг. 49

× 150

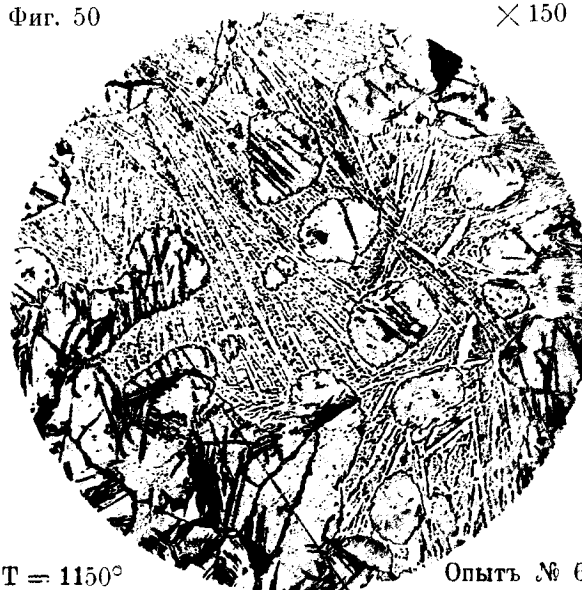


$T = 1135^{\circ}$

Опытъ № 63

Фиг. 50

× 150

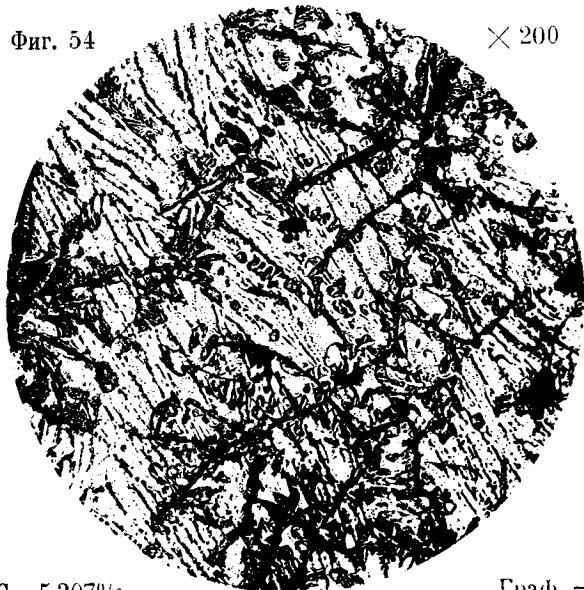


$T = 1150^{\circ}$

Опытъ № 65

Фиг. 54

× 200

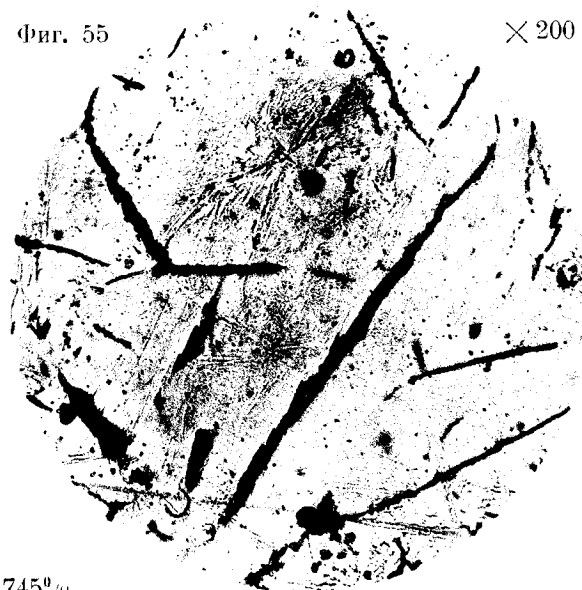


$C = 5,307\%$

Граф. = 1,745%

Фиг. 55

× 200



Охлаждена медленно
 $C = 4,611\%$

Фиг. 56

× 200

