

РАБОТЫ ПО ЖЕЛЕЗНЫМ СПЛАВАМ

Н. Н. Курнаков



Н. Н. Курнаков

Н. Н. Курнаков и Н. И. Коренев исследовали систему железо-хром. Эта система представляет значительный интерес в теоретическом отношении. Многие исследователи — Трайшке, Тамман¹, Обергоф-Фери Эссер², Эдкок³, И. Миркин и др.⁴ — считали, что сплавы железа с хромом образуют непрерывный ряд твердых растворов. Вевер и Йеллинггаус⁵ на основании рентгенографических и дилатометрических исследований установили существование интерметаллического соединения состава FeCr.

Н. Н. Курнаков и Н. И. Коренев⁶ подтвердили существование интерметаллического соединения состава FeCr, исследуя сплавы железа с хромом методами твердости, электропроводности и термического анализа. На рис. 1 изображена изотерма твердости, на рис. 2 — изотерма электросопротивления отожженных сплавов. Дальнейшие исследования этой системы путем изучения магнитных свойств (определение точек Кюри и магнитной индукции) подтвердили существование превращений в области 40—60 ат. % хрома.

На рис. 3 показана диаграмма равновесия системы железо—хром по Е. Байн и Р. Эборн⁷.

Система железо—хром имеет важное значение для промышленности, так как сплавы железа с хромом и углеродом входят в состав феррохрома (являющегося лигатурой для введения в сталь хрома) и весьма ответственных марок стали, легированных хромом и другими элементами.

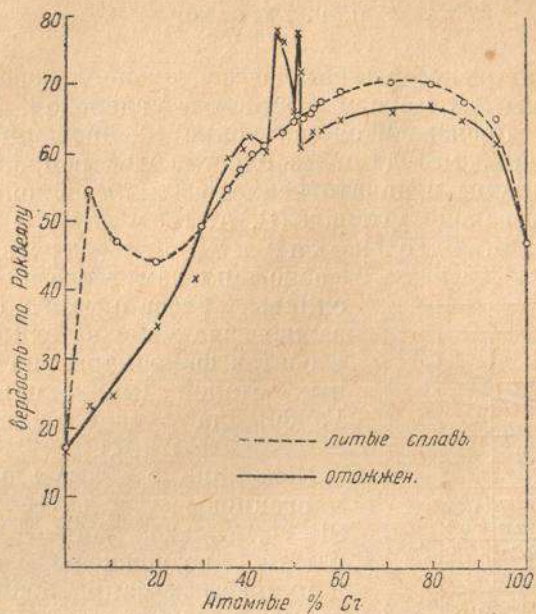


Рис. 1. Изотермы твердости литых и отожженных сплавов системы Fe—Cr.

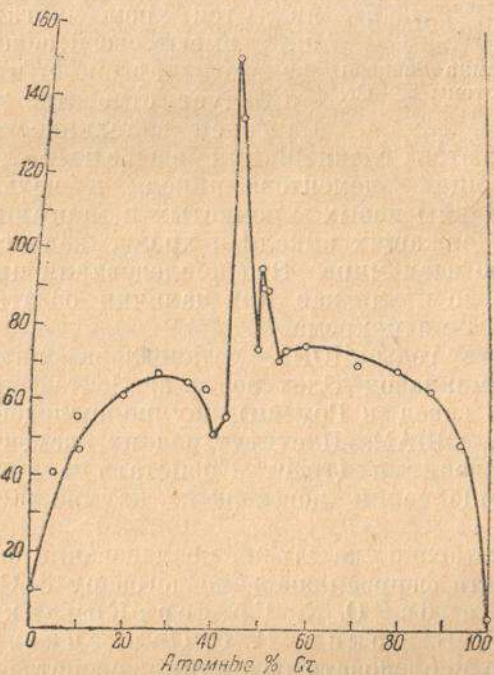


Рис. 2. Изотермы электросопротивления отожженных сплавов системы Fe—Cr.

Другим не менее важным объектом исследования являются сплавы железа с марганцем и углеродом. В настоящее время производится изучение двойной системы железо—марганец методами твердости, электропроводности и микроструктуры и начато исследование тройной системы: железо—марганец—углерод (В. А. Немиллов, Н. Н. Курнаков, Ф. Н. Рыбинский и Д. Л. Кудрявцев). Подобно сплавам железа с хромом,



Рис. 3. Диаграмма Байна и Эборна для системы Fe—Cr.

Следует отметить, что хром и марганец в технических сплавах железа являются главнейшими заместителями дорогих легирующих элементов: никеля и вольфрама. Работы по созданию новых хромистых и марганцевых марок стали, не содержащих никеля и хрома, ведутся в настоящее время во всем мире. Эти исследования представляют особый интерес и для нас при наличии богатых месторождений марганца и хрома.

В последние годы ИОНХ установлена связь с различными заводами: завод „Электросталь“, Зестафонский ферромарганцевый завод (в Грузии), научно-исследовательскими институтами (ВИАМ, Институт редких элементов) и другими учреждениями (трест Спецсталь и др.), выразившаяся в выполнении договорных научно-исследовательских работ.

Среди них можно указать на исследование физико-химических свойств ферросплавов (по договору со Спецсталью): Н. Н. Курнаков, О. К. Грачева-Коненко и Е. Я. Зарвин, Г. Б. Бокий, Г. С. Савченко). Эта работа имела целью исследовать различные свойства ферросплавов: удельный вес, твердость, электропроводность, теплопроводность, микро- и макроструктуру и др. Наблюдения

сплавов железа с марганцем имеют важное значение в технике, входя в состав ферромарганца и различных сталей (марганцевая сталь Гадфильда с содержанием $Mn = 12-14\%$ и др.).

Новейшие сорта стали: среднемарганцевые стали ($C = 0,25-0,35$, $Si = 0,15-0,25$, $Mn = 1,4-2,8\%$), дающие возможность увеличения допускаемых напряжений на 50% против углеродистых, и марки, называемые хромансил (сплав, легирующими элементами которого являются хром, марганец и кремний), имеют своей основой сплавы

проводились на образцах сплавов ферросилиция, ферромарганца, ферровольфрама и др., отобранных на Челябинском, Запорожском, Зестафонском, Тифлисском, Караглисском (Армения) и других заводах. Некоторые образцы представляют в кристаллографическом и химическом отношении исключительный интерес.

Образец ферромарганца, взятый для исследования из музея Зестафонского завода, представляет штуф (рис. 4), состоящий из больших прекрасно образованных кристаллов.



Рис. 4. Ферромарганец Зестафонского завода

Рис. 5. Силикомарганец Тифлисского завода

Каждый кристалл выступает одной вершиной наружу, другие вершины обычно скрыты. Вследствие этого кристаллы приобретают псевдоромбоэдрический габитус.

Все грани кристаллов покрыты ступеньками, параллельными ребрам кристалла. Гониометрические изменения кристаллов показали, что 2 угла приблизительно равны 90° , а третий — около 77° . Таким образом кристаллы с точностью до $1-2^\circ$ должны быть отнесены к ромбической сингонии.

Форма кристаллов в действительности является параллелепипедом, представляющим собой комбинацию ромбической призмы (110) с пинакоидом (001).

По данным химического анализа, вследствие высокого содержания кремния, сплав следует считать силикомарганцем, а не ферромарганцем.

Химический анализ показал следующее содержание
(в %)

Углерод	Кремний	Марганец	Железо	Фосфор	Примечание
3,68	8,75	74,30	13,25	—	Анализ ИОНХ Анализ Зеста- фонского завода
—	8,64	70,86	14,31	0,40	

Силикомарганец Тифлисского завода 1935 г. (рис. 5) характеризуется наличием тонких, длинных игольчатых кристаллов. Кристаллы, измеренные на гониометре, показали развитие только гексагональной призмы. Точность измерений была $\pm 0^{\circ}01'$.

На основании этих данных кристаллы можно отнести к гексагональной сингонии.

Химический анализ дал следующее содержание (в %)

	Углерод	Кремний	Марганец	Железо
Наружные игольчатые кристаллы, отобранные под микроскопом	0,43	20,20	52,58	19,14
Материнское вещество плитки	0,79	16,80	64,62	17,34

Кристаллографическое исследование игольчатых кристаллов силикомарганца 1933 г. установило их гексагональный облик. Никаких граней, кроме призматических, не наблюдалось. Угол призмы отличается от 60° на $\pm 0^{\circ}01'$. Кристаллы хорошо измерялись. Они могут быть отнесены к фазе переменного состава $(Mn, Fe)_3(C, Si)$. Эти наблюдения согласуются с литературными данными Спенсера⁸, указывающего, что кристаллы Mn_3C всегда имеют игольчатую форму псевдогексагональной призмы с углами $59^{\circ}22' - 59^{\circ}50'$ и $60^{\circ}15' - 60^{\circ}29'$. Те же кристаллы Fe_3C , содержащие 30% Mn, обладают шероховатыми призмами с углами между ними $59^{\circ} - 61^{\circ}$.

Мэллард⁹ говорит, что кристаллы Mn_3C с 17—45% Fe дают псевдогексагональные призмы с углом, очень мало отличающимся от 60° .

Макро- и микроструктура различных марок феррохрома сильно изменяется в зависимости от содержания углерода в сплаве. На рис. 6 показана макроструктура так называемого безуглеродистого феррохрома с содержанием $C = 0,15\%$, $Si = 0,85$, $Cr = 57,82\%$, имеющего крупные прекрасно образованные кристаллы.

С увеличением содержания углерода в сплаве макроструктура резко изменяется, и сплав становится мелко-



Рис. 6. Безуглеродистый феррохром



Рис. 7. Углеродистый феррохром



Рис. 8. Микроструктура феррохрома Челябинского завода



Рис. 9. Микроструктура феррохрома Запорожского завода

зернистым (рис. 7). Анализ сплава: $C = 4,50$, $Si = 0,60$, $Cr = 53,2\%$. Микроструктура различных марок феррохрома показана на рис. 9,10.

На рис. 8 изображен феррохром Челябинского завода. $C = 1,57$, $Si = 2,05$, $Cr = 52,97\%$.

На рис. 9 показан феррохром Запорожского завода. $C = 1,02$, $Si = 0,94$, $Cr = 57,7\%$.

Из сравнения их видно, что количество двойных карбидов железа и хрома, образующих кружевную „гипюрную“ сетку шлифа уменьшается с уменьшением содержания углерода в сплаве.

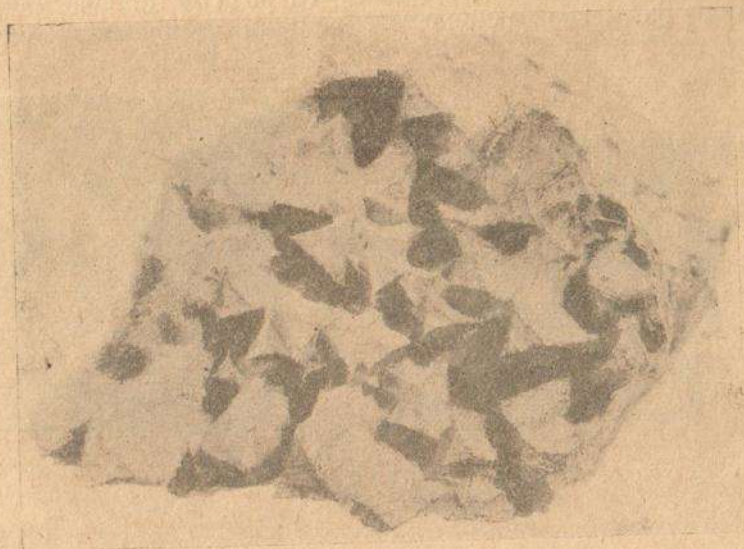


Рис. 10. 45% ферросилиций Челябинского завода

Образец 45% ферросилиция Челябинского завода ферросплавов (рис. 10) представлял собой кусок плотного серого вещества, оканчивающийся сверху большими кристаллами в форме тригональных призм. Сечение кристаллов — равно-сторонний треугольник, что дает возможность отнести кристаллы к тригональной сингонии.

Химический анализ кристаллов столбчатых тригональных призм 45% ферросилиция дал следующее:

Название образца	Кремний	Железо	Алюминий
45% ферросилиций Челябинского завода 1935 г.	45,27	51,40	0,70
45% ферросилиций Запорожского завода 1935 г. № 1	45,3	51,5	1,35
45% ферросилиций Запорожского завода 1935 г. № 2	45,32	51,55	2,12

Два других образца 45% ферросилиция Запорожского завода ферросплавов (взяты в 1935 г. под № 1 и № 2) были вполне аналогичны образцу 45% ферросилиция Челябинского завода. Образец № 1 представлял собой штуф, заканчивающийся вверху тригонально призматическими кристаллами. Образец № 2 имел аналогичные кристаллы, образованные менее ясно.

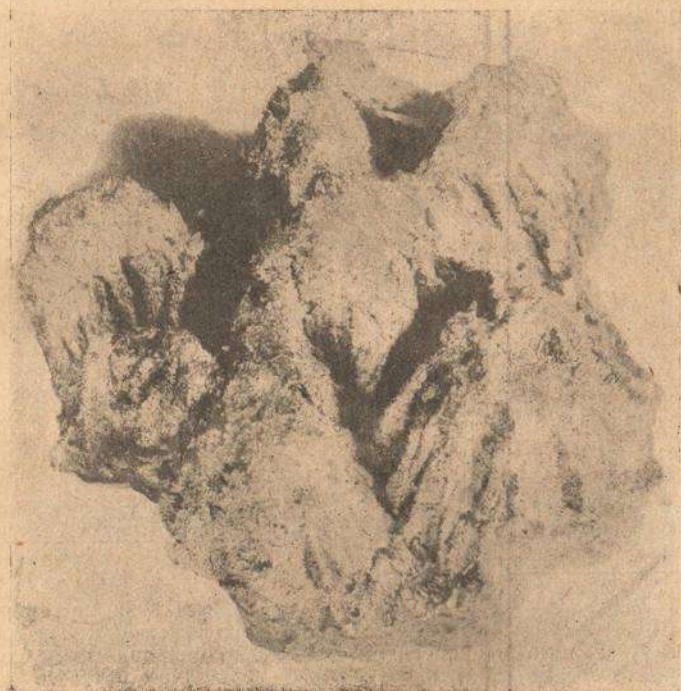


Рис. 11. 45% ферросилиций Запорожского завода столбчатой структуры

Близкое совпадение результатов химического анализа 45% ферросилиция различных заводов в отношении главных составных частей: железа и кремния, дает возможность предполагать, что описанные кристаллы, повидимому, являются силицидом железа типа FeSi_2 , на который указывает Лэбо¹⁰; сингулярная точка этого соединения находится за пределами фазы.

Существование соединения состава FeSi_2 подтверждается последними работами Фрагмена¹¹ (рентгенографическое исследование) и Бэделя¹² (магнитный анализ).

На рис. 11 показана друза столбчатых тригональных

кристаллов 45% ферросилиция Запорожского завода, напоминающих морские звезды.

А. Т. Григорьев¹³ исследовал сплавы палладия с железом методами плавкости, твердости, микроструктуры и температурного коэффициента электросопротивления.

Исследования показали, что сплавы палладия с железом при застывании образуют непрерывный ряд твердых растворов; диаграмма плавкости имеет пологий минимум около 50% от Pd.

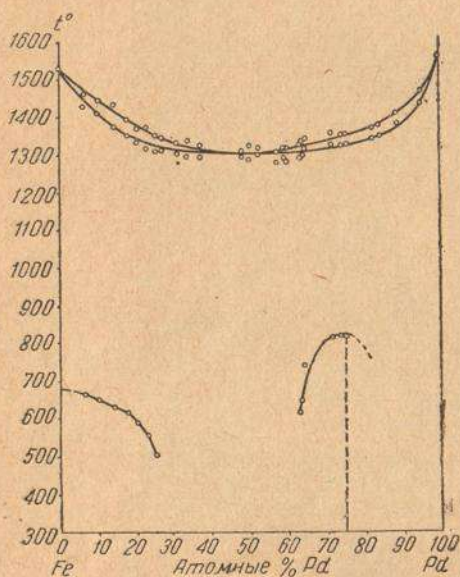


Рис. 12. Диаграмма плавкости системы Fe—Pd.

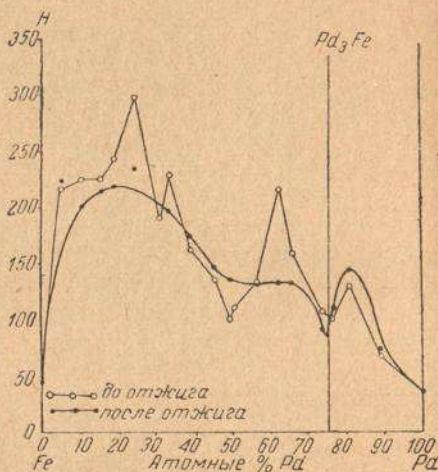


Рис. 13. Диаграмма твердости по Бринеллю литых и отожженных сплавов для системы Fe—Pd

При дальнейшем понижении температуры на кривых охлаждения появляются две группы остановок, которые указывают на два рода превращений, сопровождающихся значительным термическим эффектом. Особенно большое выделение тепла наблюдается в сплавах, богатых железом; с повышением содержания палладия температура превращения быстро понижается. Здесь имеет место, повидимому, переход железа из одной модификации в другую.

Вторая группа остановок выражена несколько слабее, но все же наблюдается вполне отчетливо для сплавов, богатых палладием. Температурный максимум (810°) кривой приходится на сплав, близкий по составу к химическому соединению: Pd₃Fe.

В согласии с данными термического анализа на кривых твердости по Бринеллю и температурного коэффициента

электросопротивления наблюдается соответствующая сингулярная точка. Диаграммы плавкости и твердости по Бринеллю изображены на рис. 12 и 13.

К этой группе работ относится исследование Н. И. Коренева „О сплавах марганца с медью“, изучавшего возможность получения ковкого марганца, который имеет большое значение для промышленности.

Из трех известных кристаллических модификаций металлического марганца α -Mn, β -Mn и γ -Mn лишь последний, полученный электролизом, обладает ковкостью¹⁴, которую теряет, примерно через 14 дней, переходя в α -Mn.

По Ишивара¹⁵ аллотропические превращения металлического марганца α -Mn \rightleftharpoons β -Mn и β -Mn \rightleftharpoons γ -Mn происходят соответственно при 840 и 1100°.

Работы С. Ф. Жемчужного, Г. Г. Уразова и А. Рыковского¹⁶ показали, что сплавы меди с марганцем образуют непрерывный ряд твердых растворов, причем диаграмма имеет минимум около 33% Mn.

Электропроводность и твердость сплавов марганца с медью была изучена С. Ф. Жемчужным и В. К. Петрашевичем¹⁷, которые нашли, что хрупкость металлического марганца исчезала от прибавления небольших количеств меди или никеля. В результате ими было получено небольшое количество „ковкого марганца“.

Н. И. Коренев, исследовавший сплавы марганца с медью методами твердости, электропроводности и микроструктуры, установил, что вязкость сплавов марганца с медью (с содержанием 48—95% Mn) зависит от термической обработки. Для получения ковких сплавов отжиг сплавов должен производиться в определенных температурных интервалах (для содержаний Mn = 48—75% около 750—800°, а для Mn = 75—95% при 800—1100°).

Растворимость марганца в меди достигает:

При 800°	49,27% Mn
„ 690°	34,25% Mn
„ 400°	25—26% Mn

Совместное присутствие алюминия, железа и кремния в сплавах меди с марганцем производит неблагоприятное действие на обрабатываемость сплавов.

Электросопротивление сплавов меняется в зависимости от условий термической обработки. Особенно значительные изменения наблюдаются у сплавов с содержанием марганца выше 50%.

Температурный коэффициент электросопротивления находится в зависимости от термической обработки и скорости охлаждения, значительно изменяясь для сплавов с содержанием марганца выше 50%.

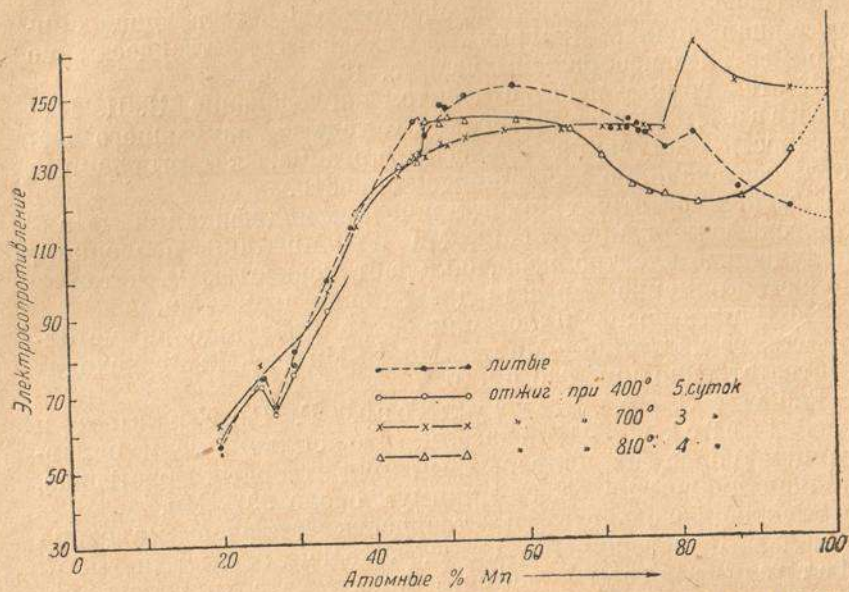


Рис. 14. Изогерма электросопротивления литых и отожженных сплавов для системы Fe—Cu

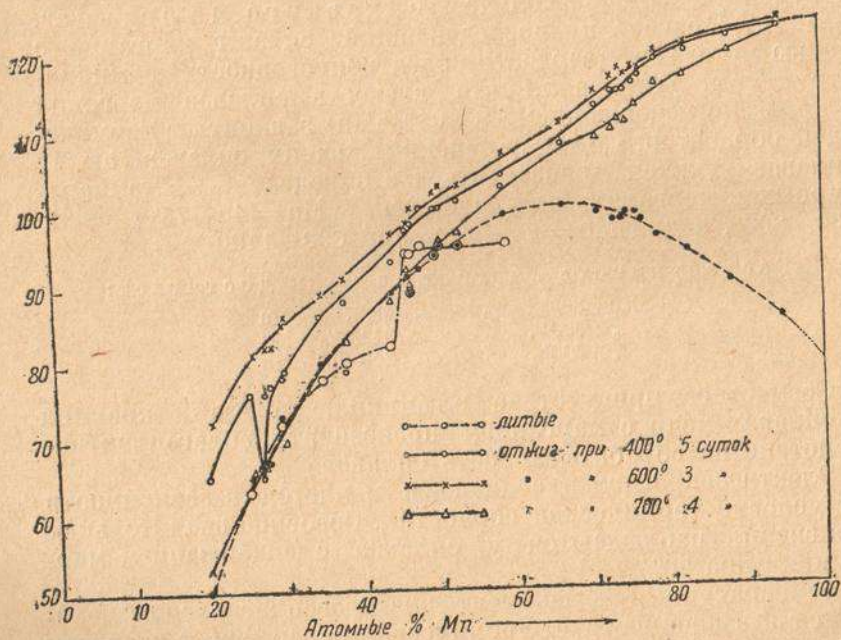


Рис. 15. Изогерма твердости по Бринеллю литых и отожженных при различных температурах сплавов для системы Fe—Cu

Данные исследования дают возможность предполагать вероятное существование химического соединения состава Cu_2Mn , образующегося в результате распада α -твердого раствора марганца в меди. Для изготовления марганцовых сплавов с содержанием марганца до 48—50%, обладающих высоким электросопротивлением, необходимо: отсутствие примесей, вызывающих хрупкость (например алюминия), и отжиг сплавов при 700—750°.

На рис. 14 изображена изотерма электросопротивления, а на рис. 15—изотерма твердости для системы Fe—Cu.

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. f. Anorg. Ch., **55**, (1907), 403.
2. Stahl u. Eisen, **47** (1927), 2021.
3. Journ. of Iron and Steel Inst. **121** (1931) 99.
4. Качественная сталь № 5—6 (1933).
5. Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch. **13**, (1931), 143.
6. Изв. ин-та физ.-хим. ан-за V, **10**, (1936).
7. National metals handbook (1933), 1452.
8. Min. Magaz. London **13** (1903), 296.
9. Bull. Soc. Mineral. Paris, **2** (1878), 47.
10. Comptes Rendus, **131**, 583.
11. Jern. kontoret Ann. (1923), 121. Jour. of Iron and Steel Inst. **114** (1932), 396.
12. Comtes Rendus (1933), 262.
13. Изв. по изучен. платины и др. благород. металл., в. 8.
14. Шенк—Физ.-химия металлургич. процессов (1935).
15. Sc. Rep. Tok. Imp. Univ. **4**, (1930), 25.
16. Изв. С.П.Б. Политехв. ин-та, **8**, (1907).
17. Изв. Российск. Академии Наук **4**, (1917), 863.