

С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский

Внутреннее окисление и азотирование сплавов

С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский

Внутреннее окисление и азотирование сплавов



Москва «Металлургия» 1979

УДК 669.018.298 : 536.42+621.785.532

Рецензент канд. техн. наук *Е. П. Дanelия*

УДК 669.018.298 : 536.42+621.785.532

Кипарисов С. С., Левинский Ю. В. Внутреннее окисление и азотирование сплавов. М., «Металлургия», 1979. 200 с.

Рассмотрен один из современных методов получения дисперсно-упрочненных сплавов — внутреннее насыщение низколегированных сплавов кислородом и азотом. Приведен подробный анализ условий насыщения. Содержатся сведения о внутреннем окислении сплавов на основе меди, серебра, железа, никеля, молибдена, вольфрама, платины и внутреннем азотировании сплавов на основе молибдена, вольфрама, железа и других металлов, а также о термической стабильности дисперсной структуры и свойствах сплавов после насыщения.

Книга рассчитана на научных работников, конструкторов и инженеров, специализирующихся в области металлургии и металловедения, а также может быть полезна студентам и аспирантам металлургических вузов. Ил. 54. Табл. 47. Библиогр. список: 173 назв.

К $\frac{31103-133}{040(01)-79}$ 121—79 2704070000

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	3
ГЛАВА I. ТЕОРИЯ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ	5
Общие положения	5
Механизм и кинетика внутреннего окисления	7
ГЛАВА II. ВНУТРЕННЕЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ	71
Матрицы сплавов, легирующие элементы и условия внутреннего окисления	71
Внутреннее окисление сплавов на основе меди	75
Внутреннее окисление сплавов на основе серебра	103
Внутреннее окисление сплавов на основе железа	137
Внутреннее окисление сплавов на основе никеля	143
Внутреннее окисление сплавов на основе молибдена	153
Внутреннее окисление сплавов на основе вольфрама	157
Внутреннее окисление сплавов на основе тантала	161
Внутреннее окисление сплавов на основе платины	165
Внутреннее окисление сплавов на основе палладия	169
ГЛАВА III. ВНУТРЕННЕЕ АЗОТИРОВАНИЕ СПЛАВОВ	173
Матрицы сплавов, легирующие элементы и условия внутреннего азотирования	173
Внутреннее азотирование сплавов на основе молибдена	176
Внутреннее азотирование сплавов на основе хрома и вольфрама	182
Внутреннее азотирование сплавов на основе железа и никеля	185
ГЛАВА IV. ВНУТРЕННЕЕ НАСЫЩЕНИЕ СПЛАВОВ УГЛЕРОДОМ, ВОДОРОДОМ, СЕРОЙ И ДРУГИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ	188
Библиографический список	192

ВВЕДЕНИЕ

В решениях XXV съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР указано на необходимость дальнейшей разработки и широкого внедрения материалов повышенного качества. Внутреннее насыщение сплавов является современным и прогрессивным методом получения дисперсноупрочненных материалов, обладающих высокой жаропрочностью.

Внутреннее окисление, т. е. образование дисперсных окисных частиц легирующего элемента в матрице за счет растворенного в ней кислорода, обнаружили как явление, сопутствующее внешнему окислению (окислению с образованием поверхностных окисных слоев), более 40 лет назад. Сначала к этому явлению отнесли как к вредному, но неизбежному последствию окисления сплавов в определенных условиях. И только много позднее, особенно в связи с успехами в развитии техники электронной микроскопии, обратили внимание на то, что образующиеся в результате внутреннего окисления частицы окислов легирующего элемента могут иметь размеры порядка 100—200 Å и, что еще более важно, могут сохранять эти размеры длительное время при высоких температурах благодаря их малой растворимости в матрице.

С этого времени внутреннее окисление рассматривают как один из основных методов дисперсного упрочнения материалов. Для того чтобы превратить этот метод, обладающий большими потенциальными возможностями, в промышленную технологию изготовления изделий из дисперсноупрочненных сплавов, необходимо было решить ряд достаточно сложных теоретических вопросов. Работы в этом направлении были начаты в различных странах в 50—60-е годы и успешно развиваются вплоть до настоящего времени.

Многие из теоретических вопросов, такие как кинетика внутреннего окисления; зависимость размера окисных частиц от состава сплава, условий окисления и расстояния от внешней поверхности; структура, форма и когерентность окисных частиц — решены уже в такой степени, что можно дать практические рекомендации по разработке оптимальной технологии изготовления полу-

фабрикатов и изделий из дисперсноупрочненных материалов методом внутреннего окисления. Метод внутреннего окисления используют в промышленных масштабах для получения жаропрочных дисперсноупрочненных сплавов на основе меди, платины, серебра и других металлов.

Расширению областей применения внутреннего окисления препятствуют два его основных недостатка, которые до последнего времени считали непреодолимыми и относили к коренным порокам метода. Во-первых, малочисленность подверженных внутреннему окислению сплавов, обусловленная малым числом инертных по отношению к кислороду металлов, которые могут служить матрицей сплавов. Во-вторых, ограниченность глубины внутреннего окисления, вызванная замедлением продвижения фронта реакции и увеличением размера частиц по мере удаления от внешней поверхности.

Намечены пути и предприняты первые шаги для преодоления и этих недостатков. Проблему расширения круга сплавов решили не путем поиска новых неокисляющихся металлов, а заменой кислорода на другой высокоподвижный и активный по отношению к легирующему металлу элемент, например азот, углерод, водород, фосфор, серу и т. д. Такой подход переводит внутреннее окисление в частный случай более общего метода внутреннего насыщения и во много раз расширяет круг сплавов, поддающихся дисперсному упрочнению этим методом.

Проблему увеличения толщины изделий, упрочненных внутренним окислением, можно решить при помощи методов порошковой металлургии. В этом случае внутреннему окислению подвергают частицы порошка сплава, а затем из этих частиц прессованием и спеканием получают дисперсноупрочненные изделия любой формы и размеров. Одним из возможных путей решения этой проблемы является внутреннее окисление тонких листов и последующая совместная прокатка таких листов или соединение их другими методами (например, сваркой). Перспективно также использование тонкой фольги и проволоки, упрочненных внутренним окислением, в слоистых и волокнистых композиционных материалах.

ГЛАВА 1 ТЕОРИЯ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Внутреннее окисление является частным случаем внутреннего насыщения. Однако практически все положения теории внутреннего насыщения рассмотрены на примере внутреннего окисления. Учитывая, что полученные результаты можно перенести на любой другой случай внутреннего насыщения, и стремясь упростить обозначения и избежать в них путаницы, термин «внутреннее насыщение» заменили «внутренним окислением» и в качестве активного агента везде, где можно, рассматривали только кислород.

Внутреннее окисление состоит из следующих стадий:

- 1) диффузии молекул кислорода к поверхности металла;
- 2) адсорбции молекул кислорода на поверхности металла;
- 3) диссоциации молекул кислорода на атомы;
- 4) диффузии атомов кислорода в твердой фазе;
- 5) реакции атомов кислорода с атомами легирующего элемента и выделения образующихся окислов. Наиболее медленной, а следовательно, и определяющей скорость всего процесса является четвертая стадия.

Для успешного проведения процесса внутреннего окисления необходимо выполнить следующие условия:

1. Матрица металлического сплава должна хотя бы в небольших количествах растворять кислород.

2. Скорость диффузии кислорода должна быть больше скорости диффузии легирующего элемента в матрице сплава, в противном случае атомы легирующего элемента будут диффундировать к поверхности сплава и образовывать на ней окисные слои, препятствующие проникновению кислорода внутрь сплава.

3. Для образования тонкодисперсных выделений окислов необходимо, чтобы легирующий элемент находился в сплаве в твердом растворе. Если он сконцентрирован в отдельных выделениях второй фазы, в результате окисления могут возникать крупные частицы окислов.

4. Окисел легирующего элемента должен обладать гораздо большей свободной энергией образования по сравнению с окислом металла матрицы.

5. Содержание легирующего элемента в сплаве должно быть не настолько велико, чтобы создавались условия для образования на поверхности сплава сплошного окисного слоя.

6. Давление кислорода в газовой фазе должно быть меньше равновесного давления разложения низшего окисла металла матрицы, чтобы на поверхности сплава не возникало сплошного слоя окисла металла матрицы.

7. Температура должна быть достаточно высокой для обеспечения быстрой диффузии кислорода.

Если на поверхности сплава не образуется сплошной окисный слой, структура сплава после внутреннего окис-

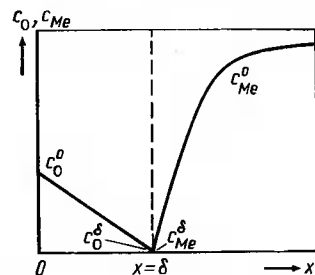


Рис. 1. Распределение концентрации кислорода c_O и легирующего элемента c_{Me} в сплаве после внутреннего окисления

ющего элемента, тоньше выделения окислов и ближе фронт реакции к поверхности насыщения.

Распределение концентрации кислорода и легирующего элемента по толщине образца можно представить в виде схемы (рис. 1). На поверхности фронта реакции ($x=\delta$) кислород реагирует с находящимся в твердом растворе легирующим элементом и происходит выделение окислов. В связи с этим примыкающие к фронту реакции области сплава обедняются кислородом и легирующим элементом. Между поверхностью сплава ($x=0$) и фронтом реакции возникает перепад концентрации кислорода $c_O^0 - c_O^\delta$, а между фронтом реакции и

объемом сплава — перепад концентрации легирующего элемента $c_{Me}^0 - c_{Me}^\delta$. Под влиянием этих перепадов концентрации происходит направленный диффузионный поток атомов кислорода и легирующего элемента к фронту реакции. До тех пор пока поток атомов кислорода к фронту реакции превосходит поток атомов легирующего элемента, происходит образование окисных частиц и перемещение фронта реакции внутрь образца.

Скорость перемещения фронта реакции зависит от диффузионной подвижности и растворимости кислорода в металле матрицы, количества образующихся окислов и скорости их выделения. Как правило, лимитирующим звеном этих процессов является диффузия кислорода.

Величина выделившихся частиц зависит от следующих факторов: 1) концентрации легирующего элемента в сплаве (чем выше концентрация, тем грубее выделившиеся окислы); 2) свободной энергии образования окисла (чем выше свободная энергия образования, тем мельче частицы); 3) температуры процесса (чем выше температура окисления, тем крупнее частицы окисла); 4) расстояния от поверхности окисления (с увеличением расстояния размер частиц увеличивается); 5) структуры исходного сплава (в поликристаллических сплавах происходит выделение окислов по границам зерен и их укрупнение).

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ

Скорость перемещения фронта внутреннего окисления

В тех случаях, когда фронт внутреннего окисления представляет собой резкую границу между зоной внутреннего окисления и неокисленным сплавом, можно экспериментально измерить скорость продвижения фронта и ее зависимость от расстояния до поверхности образца, температуры, концентрации легирующего элемента и других параметров внутреннего окисления. В большинстве практически важных случаев скорость продвижения фронта обратно пропорциональна его расстоянию от поверхности образца, т.е. фронт реакции продвигается в глубь образца по параболическому закону [1—3].

Наиболее полное решение задачи о скорости продвижения фронта внутреннего окисления применительно к медным сплавам дано в работе [1].

Если предположить, что скорость подвода кислорода из газовой фазы к внешней поверхности образца, скорость его адсорбции и диссоциации молекул не лимитируют скорость внутреннего окисления, т. е. предположить, что концентрация растворенного на поверхности сплава кислорода c_0^0 (см. рис. 1) в течение всего процесса остается постоянной, тогда задача сведется к решению уравнений, описывающих диффузию в твердом теле.

В работе [1] эта задача решена составлением баланса массы кислорода, продиффундировавшего через единицу поверхности образца за время $d\tau$. Для того чтобы за это время фронт реакции продвинулся внутрь сплава на расстояние dx , необходимо определенное количество кислорода dm , которое складывается из нескольких частей:

$$dm = dm_1 + dm_2 + dm_3 + dm_4. \quad (1)$$

Количество кислорода dm_1 , необходимое для окисления легирующего элемента, находящегося между поверхностями $x=\delta$ и $x=\delta+dx$, можно рассчитать следующим образом.

Концентрация легирующего элемента в сплаве является функцией координаты и времени $c_{Me} = c_{Me}(x, \tau)$ и удовлетворяет второму уравнению Фика:

$$\partial c_{Me} / \partial \tau = D_{Me} \partial^2 c_{Me} / \partial x^2, \quad (2)$$

где D_{Me} — коэффициент диффузии легирующего элемента в сплаве. Граничные условия:

$$\left. \begin{aligned} c_{Me} &= c_{Me}^0 \text{ при } x = \infty; \\ c_{Me} &= c_{Me}^\delta \text{ при } x = \delta. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Подробное экспериментальное исследование внутреннего окисления медных сплавов показало [1], что

$$\delta^2 / \tau = k_\delta = \text{const}. \quad (4)$$

Если c_{Me} зависит только от величины $x / \sqrt{\tau} = \varepsilon$, введя обозначения

$$dc_{Me} / d\varepsilon = y, \quad d^2 c_{Me} / d\varepsilon^2 = dy / d\varepsilon = y', \quad (5)$$

уравнение (2) можно записать в виде

$$-y\varepsilon / (2\tau) = D_{Me} y' / \tau \quad (6)$$

или, после умножения на τ / D_{Me} :

$$y' + \varepsilon y / (2D_{Me}) = 0. \quad (7)$$

Решение этого дифференциального уравнения первого порядка получили в виде

$$dc_{Me} / d\varepsilon = y = A' \exp \left[-\varepsilon^2 / (4D_{Me}) \right]. \quad (8)$$

Полагая $A' = A \sqrt{\pi D_{Me}}$ и интегрируя повторно, получили

$$c_{Me} = \text{Aerf} \left(\frac{\varepsilon}{2\sqrt{D_{Me}}} \right) + B = \text{Aerf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Me}\tau}} \right) + B. \quad (9)$$

Из первого граничного условия (3) следует, что если при $x \rightarrow \infty$ $x / (2\sqrt{D_{Me}\tau})$ тоже стремится к бесконечности, то, поскольку $\text{erf}(\infty) = 1$:

$$A + B = c_{Me}^\infty. \quad (10)$$

Из второго граничного условия (3) следует

$$A \text{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_{Me})} + B = c_{Me}^\delta. \quad (11)$$

Если

$$1 - \text{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_{Me})} \neq 0,$$

из уравнений (10) и (11) можно вычислить постоянные A и B :

$$A = \frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^\delta}{1 - \text{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_{Me})}}; \quad B = \frac{c_{Me}^\delta - c_{Me}^0 \text{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_{Me})}}{1 - \text{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_{Me})}}$$

Отсюда получили выражение для концентрации легирующего элемента в сплаве

$$\begin{aligned} c_{Me} &= \frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^\delta}{1 - \text{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_{Me})}} \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Me}\tau}} \right) + \\ &+ \frac{c_{Me}^\delta - c_{Me}^0 \text{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_{Me})}}{1 - \text{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_{Me})}}. \end{aligned} \quad (12)$$

Для расчета количества кислорода dm_1 получили

$$dm_1 = -\frac{O}{Me} \int_0^{\infty} \frac{\partial c_{Me}}{\partial \tau} d\tau dx, \quad (13)$$

где O/Me — отношение кислорода к металлу (по массе) в окисле легирующего металла во внутренней зоне окисления.

Значение $\partial c_{Me}/\partial \tau$ в интеграле (13) определили дифференцированием уравнения (12):

$$\frac{dc_{Me}}{d\tau} = -\frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^{\delta}}{1 - \operatorname{erf} \sqrt{k_{\delta}/(4D_{Me})}} \frac{\exp[-x^2/(4D_{Me}\tau)]}{2\sqrt{\pi D_{Me}\tau^3}}.$$

В результате интегрирования получили

$$\begin{aligned} -\int_0^{\infty} \frac{\partial c_{Me}}{\partial \tau} d\tau dx &= \frac{(c_{Me}^0 - c_{Me}^{\delta}) d\tau}{1 - \operatorname{erf} \sqrt{k_{\delta}/(4D_{Me})}} \times \\ &\times \int_0^{\infty} \frac{x}{2\sqrt{\pi D_{Me}\tau^3}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{Me}\tau}\right) dx = \\ &= \frac{(c_{Me}^0 - c_{Me}^{\delta}) d\tau}{1 - \operatorname{erf} \sqrt{k_{\delta}/(4D_{Me})}} \sqrt{\frac{D_{Me}}{\pi\tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{Me}\tau}\right). \end{aligned} \quad (14)$$

При дифференцировании выражения $\delta^2 = k_{\delta}\tau$ получили

$$d\tau/\sqrt{\tau} = 2d\delta/\sqrt{k_{\delta}}.$$

Окончательно

$$\begin{aligned} dm_1 &= 2 \frac{O}{Me} \frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^{\delta}}{1 - \operatorname{erf} \sqrt{k_{\delta}/(4D_{Me})}} \sqrt{\frac{D_{Me}}{\pi k_{\delta}}} \times \\ &\times \exp\left(-\frac{k_{\delta}}{4D_{Me}}\right) d\delta, \end{aligned} \quad (15)$$

а количество кислорода dm_2 , дополнительно растворяющееся за время $d\tau$ в неокисленном сплаве (за фронтом внутреннего окисления), равно

$$dm_2 = \int_0^{\infty} \frac{dc_O}{d\tau} d\tau dx, \quad (16)$$

где концентрация кислорода $c_O(x, \tau)$ удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\partial c_O/\partial \tau = D_O \partial^2 c_O/\partial x^2. \quad (17)$$

При граничных условиях:

$$\begin{cases} c_O = 0 & \text{при } x = \infty; \\ c_O = c_O^{\delta} & \text{при } x = \delta, \end{cases} \quad (18)$$

где D_O — коэффициент диффузии кислорода в сплаве.

Уравнение (17) и условия (18) аналогичны уравнению (2) и условиям (3), поэтому решение для $c_O(x, \tau)$ можно при соответствующих заменах получить из уравнения (12):

$$c_O = \frac{c_O^{\delta} \{1 - \operatorname{erf} [x/(2\sqrt{D_O\tau})]\}}{1 - \operatorname{erf} \sqrt{k_{\delta}/(4D_O)}}.$$

Дифференцируя по τ и интегрируя по x , получили

$$\begin{aligned} dm_2 &= \int_0^{\infty} \frac{\partial c_O}{\partial \tau} d\tau dx = \int_0^{\infty} \frac{c_O^{\delta} x}{1 - \operatorname{erf} \sqrt{k_{\delta}/(4D_O)}} \times \\ &\times \frac{\exp[-x^2/(4D_O\tau)]}{2\sqrt{\pi D_O\tau^3}} d\tau dx = \frac{c_O^{\delta} d\tau}{1 - \operatorname{erf} \sqrt{k_{\delta}/(4D_O)}} \times \\ &\times \sqrt{\frac{D_O}{\pi\tau}} \exp\left(-\frac{\delta^2}{4D_O\tau}\right). \end{aligned} \quad (19)$$

Количество кислорода, дополнительно растворившегося за время $d\tau$ в зоне внутреннего окисления (перед фронтом внутреннего окисления), равно

$$dm_3 = \int_0^{\delta} \frac{dc_O}{d\tau} d\tau dx.$$

Концентрация кислорода c_O удовлетворяет дифференциальному уравнению (17) при граничных условиях:

$$\begin{cases} \bar{c}_0 = c_0^\delta \text{ при } x = 0; \\ c_0 = c_0^\delta \text{ при } x = \delta, \end{cases} \quad (20)$$

где c_0 зависит только от $x/\sqrt{\tau}$.

Как и при определении dm_1 , получили

$$c_0 = A \operatorname{erf} \left[x / (2 \sqrt{D_0 \tau}) \right] + B.$$

В силу граничных условий

$$B = c_0^0; \quad A \operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_0)} + B = c_0^\delta;$$

$$A = \frac{c_0^\delta - c_0^0}{\operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_0)}}.$$

Таким образом

$$c_0 = \frac{c_0^\delta - c_0^0}{\operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_0)}} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{D_0 \tau}} \right) + c_0^0. \quad (21)$$

Пользуясь выражениями

$$\frac{\partial c_0}{\partial \tau} = \frac{c_0^\delta - c_0^0}{\operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_0)}} \cdot \frac{x \exp [-x^2 / (4D_0 \tau)]}{2 \sqrt{\pi D_0 \tau^3}}$$

$$\text{и } d\tau / \sqrt{\tau} = 2d\delta / \sqrt{k_\delta},$$

получили

$$\begin{aligned} dm_3 &= \int_0^\delta \frac{\partial c_0}{\partial \tau} d\tau dx = \frac{(c_0^0 - c_0^\delta) d\tau}{\operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_0)}} \times \\ &\times \int_0^\delta \frac{x \exp [-x^2 / (4D_0 \tau)]}{2 \sqrt{\pi D_0 \tau^3}} dx = \\ &= - \frac{(c_0^0 - c_0^\delta) d\tau}{\operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_0)}} \sqrt{\frac{D_0}{\pi \tau}} \left[1 - \exp \left(-\frac{\delta^2}{4D_0 \tau} \right) \right] = \\ &= \frac{2(c_0^0 - c_0^\delta)}{\operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_0)}} \sqrt{\frac{D_0}{\pi k_\delta}} \left[1 - \exp \left(-\frac{k_\delta}{4D_0} \right) \right] d\delta. \quad (22) \end{aligned}$$

И, наконец, количество кислорода dm_4 , расходуемого на окисление легирующего элемента в зоне внутреннего

окисления (перед фронтом внутреннего окисления), определили следующим образом.

Концентрация легирующего элемента в зоне внутреннего окисления удовлетворяет диффузионному уравнению (2) с граничными условиями:

$$\begin{cases} c_{Me} = c'_{Me} \text{ при } x = 0; \\ c_{Me} = c_{Me}^\delta \text{ при } x = \delta. \end{cases} \quad (23)$$

Сравнение с расчетом dm_3 показало, что решение для c_{Me} , удовлетворяющее условиям (23), можно получить из уравнения (21), подставляя c'_{Me} , c_{Me}^δ и D_{Me} вместо c_0^0 , c_0^δ и D_0 .

Дифференцируя по τ и интегрируя по x , получили (аналогично расчету dm_1)

$$\begin{aligned} dm_4 &= - \frac{0}{Me} \int_0^\delta \frac{\partial c_{Me}}{\partial \tau} d\tau dx = 2 \frac{0}{Me} \times \\ &\times \frac{c_{Me}^\delta - c'_{Me}}{\operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_{Me})}} \sqrt{\frac{D_{Me}}{\pi k_\delta}} \left[1 - \exp \left(-\frac{k_\delta}{4D_{Me}} \right) \right] d\delta. \quad (24) \end{aligned}$$

Таким образом, общее количество кислорода, продиффундировавшего за время $d\tau$ с поверхности внутрь образца, равно

$$\begin{aligned} dm &= \left\{ 2 \frac{0}{Me} \frac{c_{Me}^\delta - c'_{Me}}{1 - \operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_{Me})}} \sqrt{\frac{D_{Me}}{\pi k_\delta}} \times \right. \\ &\times \exp \left(-\frac{k_\delta}{4D_{Me}} \right) + \frac{2c_0^\delta}{1 - \operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_0)}} \sqrt{\frac{D_0}{\pi k_\delta}} \times \\ &\times \exp \left(-\frac{k_\delta}{4D_0} \right) + 2 \frac{c_0^0 - c_0^\delta}{\operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_0)}} \sqrt{\frac{D_0}{\pi k_\delta}} \times \\ &\times \left[1 - \exp \left(-\frac{k_\delta}{4D_0} \right) \right] + 2 \frac{0}{Me} \frac{c_{Me}^\delta - c'_{Me}}{\operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_{Me})}} \times \\ &\times \left. \sqrt{\frac{D_{Me}}{\pi k_\delta}} \left[1 - \exp \left(-\frac{k_\delta}{4D_{Me}} \right) \right] \right\} d\delta; \quad dm = Ad\delta. \quad (25) \end{aligned}$$

Кроме того, общее количество кислорода dm , проникающего за время $d\tau$ через поверхность $x=0$, должно удовлетворять первому закону Фика:

$$dm = -D_O (\partial c_O / \partial x)_{x=0} d\tau,$$

где c_O — концентрация кислорода, определяемая по формуле (21).

С учетом равенства

$$\frac{\partial c_O}{\partial x} = \frac{c_O^\delta - c_O^0}{\operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_O)}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_O \tau}\right) / \sqrt{\pi D_O \tau}$$

и соотношения (4) получили

$$\begin{aligned} dm &= \frac{D_O (c_O^0 - c_O^\delta) \exp(-x^2 / 4D_O \tau)}{\operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_O)} \cdot \sqrt{\pi D_O \tau}} d\tau = \\ &= \frac{D_O (c_O^0 - c_O^\delta)}{\delta \operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_O)}} \sqrt{\frac{k_\delta}{\pi D_O}} d\tau. \end{aligned} \quad (26)$$

Приравнявая выражения (25) и (26), получили

$$Ad\delta = \frac{D_O (c_O^0 - c_O^\delta)}{\delta \operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_O)}} \sqrt{\frac{k_\delta}{\pi D_O}} d\tau,$$

откуда, интегрируя от 0 до $\delta = \sqrt{k_\delta \tau}$, получили

$$\frac{\delta^2}{\tau} = \frac{2D_O (c_O^0 - c_O^\delta)}{A \operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_O)}} \sqrt{\frac{k_\delta}{\pi D_O}}. \quad (27)$$

Выражение (27) можно значительно упростить без заметной потери точности расчетов. Прежде всего в большинстве случаев внутреннего окисления можно принять концентрации c'_{Me} , c^δ_{Me} и c^δ_O равными нулю.

Для медных сплавов входящее в состав уравнения (15) выражение

$$\frac{2}{1 - \operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_{Me})}} \sqrt{\frac{D_{Me}}{\pi k_\delta}} \exp\left(-\frac{k_\delta}{4D_{Me}}\right) \quad (28)$$

при значениях $k_\delta / D_{Me} > 10$ почти линейно зависит от D_{Me} / k_δ .

Замена выражения (28) на выражение

$$1 + 1,68 D_{Me} / k_\delta \quad (29)$$

при $k_\delta / D_{Me} > 10$ приводит к ошибке $< 1\%$. В работе [4] показано, что если коэффициент 1,68 в выражении (29) заменить на 2,0, то при $k_\delta / D_{Me} > 100$ это дает лучшее приближение, а при $k_\delta / D_{Me} < 100$ худшее.

При указанных упрощениях получили:

$$\begin{aligned} dm_1 &= c_{Me}^0 (O/Me) (1 + 1,68 D_{Me} / k_\delta) d\delta; \\ dm_2 &= 0; \quad dm_3 = c_0 / 2 d\delta; \quad dm_4 = 0. \end{aligned} \quad (30)$$

При расчете dm_3 уменьшение концентрации от c_O^0 до c_O^δ приняли линейным.

Теперь вместо выражения (25) получили:

$$\begin{aligned} dm &= Ad\delta = \left[\frac{c_0}{2} + c_{Me}^0 (O/Me) (1 + 1,68 D_{Me} / k_\delta) \right] d\delta; \\ A &= c_0 / 2 + c_{Me}^0 (O/Me) (1 + 1,68 D_{Me} / k_\delta). \end{aligned} \quad (31)$$

Для упрощения уравнения (27) разложили интеграл ошибок Гаусса в ряд:

$$\begin{aligned} \operatorname{erf}(\alpha) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha \exp(-y^2) dy = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha \left(1 - y^2 + \frac{y^4}{2!} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{y^6}{3!} + \dots \right) dy = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\alpha - \frac{\alpha^3}{3} + \frac{\alpha^5}{5 \cdot 2!} - \frac{\alpha^7}{7 \cdot 3!} + \dots \right). \end{aligned}$$

Полагая $(k_\delta / 4D_O) = \beta^2$, получили

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{k_\delta / (\pi D_O)}}{\operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_O)}} &= \beta \left(\beta - \frac{\beta^2}{3} + \frac{\beta^5}{5 \cdot 2!} - \frac{\beta^7}{7 \cdot 3!} + \dots \right)^{-1} = \\ &= \left(1 - \frac{\beta^2}{3} + \frac{\beta^4}{5 \cdot 2!} - \frac{\beta^6}{7 \cdot 3!} + \dots \right)^{-1}. \end{aligned}$$

При малых β^2 ($\beta^2 < 1/4$ при $k_\delta / D_O < 1$) ими можно пренебречь.

Тогда

$$\frac{\sqrt{k_\delta / (\pi D_O)}}{\operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / (4D_O)}} \approx \frac{1}{1 - \beta^2 / 3} \approx 1 + (1/12) (k_\delta / D_O).$$

Таким образом, выражение

$$\frac{2D_O c_O^0}{A \operatorname{erf} \sqrt{k_\delta / 4D_O}} \sqrt{\frac{k_\delta}{\pi D_O}}$$

ЗНАЧЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ВНУТРЕННЕЙ (δ_1) И ВНЕШНЕЙ (δ_2) ЗОН
ОКИСЛЕНИЯ МЕДНЫХ СПЛАВОВ ЧЕРЕЗ 100 ч ОКИСЛЕНИЯ [1]

Легирующий элемент	Концентрация элемента, % (по массе)	Температура, °C	δ_1 , см	δ_2 , см
Al	0,03	750	0,042 (0,038)	0,093 (0,061)
	0,045	750	0,041 (0,047)	0,017 (0,013)
	0,45	875	0,120 (0,107)	0,072 (0,097)
	0,45	1000	0,314 (0,247)	0,235 (0,260)
Be	0,018	1000	0,323 (0,249)	1,031 (0,923)
Si	0,076	750	0,042 (0,028)	0,048 (0,032)
	0,18	760	0,041 (0,032)	0,028 (0,028)
	0,18	875	0,120 (0,110)	0,110 (0,126)
	0,59	750	0,040 (0,029)	0,012 (0,014)
	0,59	875	0,124 (0,080)	0,048 (0,068)

можно заменить выражением

$$(2D_O c_O^0/A) \left[1 + \frac{1}{12} (k_\delta/D_O) \right].$$

Из уравнения (27) получили:

$$\delta^2/\tau = (2D_O c_O^0/A) \left[1 + \frac{1}{12} (k_\delta/D_O) \right]. \quad (32)$$

Решая уравнение (32) относительно A и приравнявая полученное значение выражению (31), получили

$$-\frac{2D_O c_O^0}{k_\delta} \left[1 + (1/12) (k_\delta/D_O) \right] = \frac{c_O^0}{2} + c_{Me}^0 \frac{O}{Me} (1 + 1,68 D_{Me}/k_\delta), \quad (33)$$

откуда

$$\frac{\delta^2}{\tau} = \frac{2D_O c_O^0 - 1,68 c_{Me}^0 D_{Me} O/Me}{c_{Me}^0 (O/Me) + c_O^0/3}. \quad (34)$$

Неточность этого выражения не превосходит 1%, если

$$D_O c_O^0 O / (D_{Me} c_{Me}^0 Me) > 5.$$

В случаях, когда эта величина < 5 , следует пользоваться более точными уравнениями (19) и (22).

В табл. 1 сопоставлены экспериментальные данные (в скобках) и значения, вычисленные по уравнению (34) для внутреннего окисления медных сплавов [1]. Под внешней зоной окисления понимают слой сплошного поверхностного слоя окислов. Согласование экспериментальных и расчетных значений хорошее.

Более простой и более общий вывод уравнения для скорости продвижения фронта внутреннего окисления при иных, чем в работе [1], предположениях и упрощениях дан в работе [3].

Если принять, что мольный объем сплава до и после внутреннего окисления одинаков, свободная энергия образования окисла легирующего элемента настолько велика, что растворимостью его элементов в металле матрицы можно пренебречь, а скорость выпадения частиц велика, и все окисные частицы выпадают на фронте реакции, распределение концентрации кислорода c_O и

легирующего элемента c_{Me} в теле полубесконечных размеров будет соответствовать схеме, приведенной на рис. 1 (c_O — максимальная растворимость кислорода в металле матрицы в условиях эксперимента; c_{Me}^0 — концентрация легирующего элемента в исходном сплаве).

Согласно второму закону Фика:

$$\partial c_O / \partial \tau = D_O \partial^2 c_O / \partial x^2; \quad (35)$$

$$\partial c_{Me} / \partial \tau = D_{Me} \partial^2 c_{Me} / \partial x^2, \quad (36)$$

где D_O и D_{Me} — коэффициенты диффузии кислорода и легирующего элемента в металле матрицы.

Для начальных и граничных условий:

$$c_O = c_O^0 \quad \text{для } x = 0 \quad \tau \geq 0; \quad (37)$$

$$c_O = 0 \quad \text{для } x = \delta \quad \tau > 0; \quad (38)$$

$$c_{Me} = 0 \quad \text{для } x = \delta \quad \tau > 0; \quad (39)$$

$$c_{Me} = c_{Me}^0 \quad \text{для } x \geq 0 \quad \tau = 0 \quad (40)$$

уравнения (35) и (36) имеют решения:

$$c_O(x, \tau) = c_O^0 \left\{ 1 - \frac{\operatorname{erf} [x / (2 \sqrt{D_O \tau})]}{\operatorname{erf}(\gamma)} \right\}, \quad 0 \leq x \leq \delta; \quad (41)$$

$$c_{Me}(x, \tau) = c_{Me}^0 \left\{ 1 - \frac{\operatorname{erfc} [x / (2 \sqrt{D_{Me} \tau})]}{\operatorname{erfc} (\gamma \sqrt{D_O / D_{Me}})} \right\}, \quad \delta \leq x \leq \infty. \quad (42)$$

Перемещение фронта реакции во времени определяется уравнением

$$\delta = 2\gamma \sqrt{D_O \tau}. \quad (43)$$

Величину γ определяют следующим образом. В соответствии с первым законом Фика для $x=\delta$ имеем

$$-D_O (\partial c_O / \partial x)_{x=\delta} = \nu D_{Me} (\partial c_{Me} / \partial x)_{x=\delta}, \quad (44)$$

где $\nu = O/Me$ — отношение кислорода к легирующему элементу (по массе) в образующемся окисле.

Подставляя уравнения (41) и (42) в уравнение (44), получили:

$$\frac{c_O^0}{\nu c_{Me}^0} = \frac{e^{\gamma^2} \operatorname{erf} \gamma}{\sqrt{D_O / D_{Me}} e^{\gamma^2 D_O / D_{Me}} \operatorname{erfc} (\gamma \sqrt{D_O / D_{Me}})}. \quad (45)$$

При выполнении условий

$$\gamma \ll 1 \text{ и } \gamma \sqrt{D_O / D_{Me}} \gg 1 \quad (46)$$

с учетом свойств erf функции получили:

$$\operatorname{erf} \gamma \approx 2\gamma / \sqrt{\pi}; \quad (47)$$

$$\operatorname{erfc} (\gamma \sqrt{D_O / D_{Me}}) \approx e^{-\gamma^2 D_O / D_{Me}} / (\sqrt{\pi} \gamma \sqrt{D_O / D_{Me}}). \quad (48)$$

Подставляя выражения (47) и (48) в формулу (45), получили:

$$\gamma = \sqrt{c_O^0 / (2\nu c_{Me}^0)}. \quad (49)$$

Отсюда следует, что условия (46) предполагают выполнение неравенства

$$D_{Me} / D_O \ll c_O^0 / c_{Me}^0 \ll 1. \quad (50)$$

Если неравенство (50) выполняется, после подстановки выражения (49) в формулу (44) получили выражение для скорости перемещения фронта внутреннего окисления:

$$\delta = \sqrt{2c_O^0 D_O \tau / (\nu c_{Me}^0)}. \quad (51)$$

Из уравнения (51) следует, что скорость перемещения фронта внутреннего окисления не зависит от коэффициента диффузии легирующего элемента. В соответствии с этим в каждом элементарном объеме сплава после внутреннего окисления находится одинаковое количество окисла, определяемое содержанием легирующего элемента в сплаве.

Следует отметить, что последнее положение является следствием принятых допущений и выполняется только тогда, когда можно пренебречь величиной D_{Me} . Строго говоря, в зоне внутреннего окисления концентрация окисла ($c_{ок}$) будет всегда больше концентрации легирующего элемента в исходном сплаве.

Концентрацию окисла (при $\nu=1$) в зоне внутреннего окисления можно определить по следующей формуле [4]:

$$c_{ок} = \frac{D_{Me} (\partial c_{Me} / \partial x)_{x=\delta}}{\partial \delta / \partial \tau} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} c_{Me}^0 \frac{\sqrt{D_{Me} / D_O} \exp(-\gamma^2 D_O / D_{Me})}{\gamma [1 - \operatorname{erf} (\gamma \sqrt{D_{Me} / D_O})]}. \quad (52)$$

Если для функции ошибок использовать аппроксимацию

$$\frac{\exp(-y^2)}{y \operatorname{erf} y} = \frac{\sqrt{\pi}}{2y^2} \text{ для } y \ll 1;$$

$$\frac{\exp(-y^2)}{y(1 - \operatorname{erf} y)} = \sqrt{\pi} \left(1 + \frac{1}{2y^2} \right) \text{ для } y \gg 1,$$

из уравнения (52) получается простое выражение для расчета концентрации окисла в зоне внутреннего окисления

$$c_{ок} = c_{Me}^0 (1 + c_{Me}^0 D_{Me} / c_O^0 D_O). \quad (53)$$

В случае, если условия (46) не выполняются, но выполняются условия

$$\gamma \ll 1 \text{ и } \gamma \sqrt{D_O / D_{Me}} \ll 1, \quad (54)$$

из уравнений (45) и (47) следует

$$\gamma \approx \sqrt{\pi D_O / D_{Me}} c_O^0 / (2\nu c_{Me}^0). \quad (55)$$

В свою очередь из этого соотношения следует, что условия (54) выполняются, если

$$\sqrt{D_0} c_0^0 \ll \sqrt{D_{Me}} c_{Me}^0; \quad (56)$$

$$D_0 c_0^0 \ll D_{Me} c_{Me}^0. \quad (57)$$

Практически во всех реальных сплавах $D_0 \gg D_{Me}$, поэтому условие (56) выполняется во всех случаях, когда выполняется условие (57). Тогда условия (54) можно записать в виде

$$c_0^0/c_{Me}^0 \ll D_{Me}/D_0 \ll 1. \quad (58)$$

Из уравнений (43) и (55) следует

$$\delta = \sqrt{\pi c_0^0 D_0 / \tau} / (\sqrt{c_{Me}^0} D_{Me}). \quad (59)$$

В этом случае скорость перемещения фронта внутреннего окисления определяется не только скоростью диффузии кислорода, но и скоростью диффузии легирующего элемента. В соответствии с этим количество окисла в зоне внутреннего окисления не будет оставаться постоянным.

Если f — мольная доля окисла MeO_v в двухфазной зоне внутреннего окисления, V — мольный объем сплава, то f/V — число молей окисла MeO_v в единице объема. В этом случае на образце с внешней поверхностью q для перемещения за время $d\tau$ фронта внутреннего окисления на $d\delta$ потребуется $(f/V) q d\delta$ число молей окисла на единицу объема. Это число молей равно числу молей легирующего элемента, поступающего за время $d\tau$ на поверхность $x = \delta$:

$$(D_{Me} q/V) (\partial c_{Me}/\partial x)_{x=\delta} d\tau.$$

Приравнявая числа молей окисла MeO_v и используя выражения (42) и (43), получили:

$$f\gamma = \frac{c_{Me}^0}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D_{Me}}{D_0} \right)^{1/2} \frac{\exp(-\gamma^2 D_0/D_{Me})}{\operatorname{erfc}(\gamma \sqrt{D_0/D_{Me}})}. \quad (60)$$

В первом предельном случае, соответствующем условиям (54), мольная доля f окисла MeO_v в двухфазной зоне равна мольной доле легирующего элемента в исходном сплаве.

Если условия (54) не выполняются и $D_0 c_0^0 \ll D_{Me} c_{Me}^0$, то $f > c_{Me}^0$, что приводит к обогащению зоны внутреннего окисления легирующим элементом.

При выполнении условий (54) скорость перемещения фронта внутреннего окисления полностью определяется температурой, зависимостью коэффициента диффузии кислорода от температуры и растворимостью кислорода в металле матрицы.

Температурные зависимости коэффициента диффузии и растворимости выражаются уравнениями:

$$D_0 = D_{0,0} \exp(-Q_1/RT);$$

$$c_0^0 = c_{0,0}^0 \exp(-Q_2/RT),$$

где Q_1 — энергия активации диффузии кислорода в металл матрицы; Q_2 — теплота растворения кислорода в металле матрицы.

Из уравнения (51) получили

$$\delta^2 \sqrt{c_{Me}^0} / (2\tau) = c_0^0 D_0. \quad (61)$$

Подставляя в уравнение (61) значения D_0 и c_0^0 , получили

$$\delta^2 \sqrt{c_{Me}^0} / (2\tau) = D_{0,0} c_{0,0}^0 \exp[-(Q_1 + Q_2)/RT] \quad (62)$$

$$\text{или } \ln(\delta^2/\tau) = -A/T + B, \quad (63)$$

где A и B — константы, не зависящие от температуры, причем $A = Q_1 + Q_2$.

Из уравнения (63) следует, что хотя диффузия кислорода и является лимитирующей стадией процесса внутреннего окисления, энергия активации этого процесса, определяемая по температурной зависимости скорости продвижения фронта внутреннего окисления, равна сумме энергии активации диффузии кислорода в металл матрицы и теплоты растворения кислорода.

Справедливость уравнений (51) и (63) подтвердилась при изучении внутреннего окисления большого числа сплавов.

Уравнение (63) описывает температурную зависимость скорости внутреннего окисления только в тех случаях, когда окисляемый сплав можно рассматривать как однородную изотропную среду. Реально эти условия выполняются только у низколегированных сплавов при высокой температуре окисления. В этом случае в основном имеет место объемная диффузия кислорода и легирующего элемента, и выпадение дисперсных частиц окислов происходит равномерно в объеме всего сплава. При низких температурах, а также при высоком содер-

жаний легирующего элемента большой вклад начинает вносить диффузия по границам зерен и преимущественное выделение окисных частиц на границах. При окислении медных сплавов такие явления становятся заметными в области температур 600—750° С. Окисление при 750—1000° С достаточно точно описывается уравнением (63).

Одновременное внешнее и внутреннее окисление сплавов

В определенных условиях окисление сплавов может приводить к одновременному образованию поверхностной сплошной пленки окислов (внешнее окисление) и зоны внутреннего окисления. Среди всех случаев одновременного внешнего и внутреннего окисления представляет особый интерес рассмотреть следующие три: 1) внешний окисный слой состоит практически только из окислов металла матрицы, а окислы легирующего элемента выделяются только в зоне внутреннего окисления; 2) внешний окисный слой и дисперсные выделения в зоне внутреннего окисления представляют собой окислы легирующего элемента; 3) во внешнем окисном слое находятся окислы металла матрицы и легирующего элемента, в зоне внутреннего окисления — окислы легирующего элемента.

Первый случай реализуется, когда давление кислорода в газовой среде выше равновесного давления разложения окисла металла матрицы (т.е. происходит окисление металла матрицы) и когда выполняются условия (46). В этом случае на поверхности образца будет образовываться слой окислов металла матрицы, под которым будет находиться зона внутреннего окисления с дисперсными окислами легирующего элемента. Внешний окисный слой и зона внутреннего окисления будут распространяться внутрь образца по параболическому закону. При соблюдении условий (46) в зонах внешнего и внутреннего окисления будет одинаковое количество окислов легирующего элемента, соответствующее его концентрации в исходном сплаве.

Одновременное образование внешней и внутренней зон окисления подробно рассмотрено на примере медных сплавов в работе [1].

Вывод уравнения скорости роста внешней и внутренней зон аналогичен приведенному выше выводу уравне-

ния скорости продвижения фронта внутреннего окисления. Схема распределения концентраций кислорода, легирующего элемента и металла матрицы для первого случая одновременного внешнего и внутреннего окисления показана на рис. 2.

Для упрощения расчетов примем следующие допущения. Концентрация кислорода на фронте внутреннего окисления и в неокисленной зоне равна нулю, что достаточно точно соблюдается, если легирующий элемент обладает большим сродством к кислороду. Присутствие окислов в зоне внутреннего окисления не влияет на внешнее окисление. На поверхности образуются только окислы металла матрицы. Концентрации кислорода в зонах внешнего и внутреннего окисления и металла матрицы во внешнем окисном слое уменьшаются по линейному закону.

Концентрации легирующего элемента на фронте внутреннего окисления c_{Me}^{δ} и на фронте раздела внешний окисел — зона внутреннего окисления c_{Me}' равны нулю.

Учитывая параболический закон роста суммарной толщины зоны окисления $P = \sqrt{k_p \tau}$ и уравнения (30) можно определить количество кислорода, потребляемое на поверхности $x = \delta$ за время $d\tau$:

$$\frac{O}{Me} c_{Me}^0 (1 + 1,68 D_{Me}/k_p) dP. \quad (64)$$

Количество кислорода, поставляемого путем диффузии, приближенно равно

$$D_O (\partial c_O / \partial x) d\tau = D_O (c_O^0 / \delta) d\tau, \quad (65)$$

где δ — толщина зоны внутреннего окисления.

Ниже определены соотношения между протяженностью различных областей (см. рис. 2). Обозначили че-

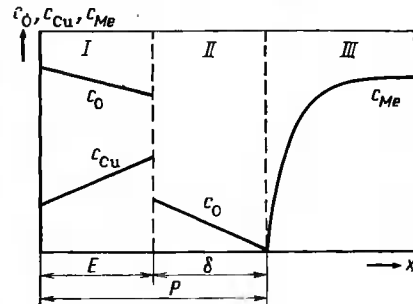


Рис. 2. Распределение концентрации кислорода c_O , легирующего элемента c_{Me} и меди c_{Cu} в зонах внешнего (I) и внутреннего (II) окисления и в неокисленном сплаве (III)

рез E толщину внешнего окисного слоя, образующегося при окислении слоя меди (здесь и далее в качестве металла матрицы рассматривали медь) толщиной V до закисы меди (в соответствии с выбранными условиями окись меди не образуется). Если σ — частное от деления произведения плотности закисы меди и удвоенной атомной массы меди на произведение плотности меди и молекулярной массы закисы меди, то $V = E\sigma$. Ввиду параболического роста толщины окисных слоев можно записать

$$\left. \begin{aligned} E^2 &= k_E \tau; \quad \delta^2 = k_\delta \tau; \quad V = \sigma \sqrt{k_E \tau}; \\ \delta &= \sqrt{k_\delta \tau}. \end{aligned} \right\} \quad (66)$$

Отсюда с учетом рис. 2 следует:

$$\left. \begin{aligned} P &= \sqrt{k_P \tau} = V + \delta = \sigma \sqrt{k_E \tau} + \delta = \\ &= \sigma \sqrt{k_E \delta / \sqrt{k_\delta}} + \delta = (\sigma \sqrt{k_E} + \sqrt{k_\delta}) \delta / \sqrt{k_\delta}; \\ k_P &= (\sigma \sqrt{k_E} + \sqrt{k_\delta})^2. \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

Из выражений (64), (65) и (67) получили

$$\begin{aligned} \frac{D_O c_O^0}{\delta} d\tau &= (O/Me) c_{Me}^0 (1 + 1,68 D_{Me}/k_P) \times \\ &\times \frac{\sigma \sqrt{k_E} + \sqrt{k_\delta}}{\sqrt{k_\delta}} d\delta \end{aligned} \quad (68)$$

или

$$\begin{aligned} D_O c_O^0 \tau &= \delta^2 / 2 O / Me c_{me}^0 (1 + 1,68 D_{Me}/k_P) \times \\ &\times (1 + \sigma \sqrt{k_E/k_\delta}); \end{aligned} \quad (69)$$

$$\delta^2 / \tau = 2 c_O^0 D_O / \alpha, \quad (70)$$

$$\text{где } \alpha = (O/Me) c_{Me}^0 (1 + 1,68 D_{Me}/k_P) (1 + \sigma \sqrt{k_E/k_\delta}). \quad (71)$$

Для расчета скорости перемещения внешнего слоя окислов определили массу меди, которая должна продиффундировать через слой закисы меди. Эта масса меди состоит в основном из двух частей.

1. Количество меди dm_1 , необходимое для увеличения толщины слоя закисы меди на величину dV , которое

происходит за время $d\tau$. Концентрация меди в сплаве до начала окисления равна $1 - c_{Me}^0$, поэтому

$$dm_1 = (1 - c_{Me}^0) dV. \quad (72)$$

2. Количество меди, образующейся при выделении кислорода из слоя закисы меди в зону внутреннего окисления:

$$dm_2 = (2O/Me) (c_O^0 D_O / \delta) d\tau. \quad (73)$$

Используя выражение (66) и дифференцируя уравнение (70) по τ , определили общее количество меди dm , перенесенное через слой окислов

$$\begin{aligned} dm &= dm_1 + dm_2 = \\ &= [(1 - c_{Me}^0) \sigma + (2O/Me) \alpha \sqrt{k_\delta/k_E}] dE. \end{aligned} \quad (74)$$

Это количество меди можно определить и по концентрации меди на обеих граничных поверхностях закисы меди

$$dm = [(c'_{Cu} - c_{Cu}^0)/E] D_{Cu} d\tau. \quad (75)$$

Приравнявая выражения (74) и (75) и интегрируя, получили

$$E^2 / \tau = [2 (c'_{Cu} - c_{Cu}^0)] D_{Cu} / \beta, \quad (76)$$

$$\text{где } \beta = (1 - c_{Me}^0) + 2 (O/Me) \alpha \sqrt{k_\delta/k_E}.$$

Рассчитанные по уравнениям (70) и (76) и измеренные экспериментально [1] размеры зон внешнего и внутреннего окисления хорошо согласуются.

При наличии и отсутствии внешнего окисного слоя толщина зоны внутреннего окисления растет по параболическому закону. Константы парабол и их температурные зависимости в обоих случаях примерно одинаковые.

Как следует из уравнений (70) и (76), константы скорости внешнего (k_E) и внутреннего (k_δ) окисления уменьшаются с увеличением содержания легирующего элемента в исходном сплаве. Однако величина k_δ гораздо более чувствительна к содержанию легирующего элемента, чем величина k_E (рис. 3).

Необходимым условием реализации *второго случая*, когда внешний слой и зона внутреннего окисления со-

держат только окислы легирующего элемента, является выполнение неравенства $\mu_O^I < \mu_O^{OK}$, где μ_O^I и μ_O^{OK} — химические потенциалы кислорода в газовой и окисной металлической фазах соответственно.

Другие условия постепенного перехода от дисперсного выделения окислов в объеме металла матрицы к образованию сплошного окисного слоя подробно рассмотрены в работе [3]. Очевидно, что при $D_{Me}/D_O > 1$ легирующий элемент будет накапливаться в сплошном поверхностном окисном слое. Однако и при $D_{Me}/D_O < 1$

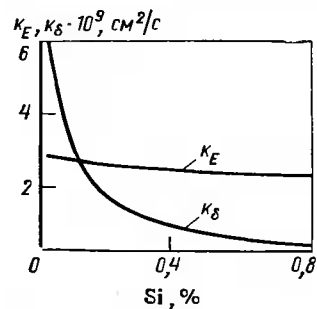


Рис. 3. Зависимость констант скорости роста от содержания кремния в медном сплаве [1]

возможны случаи образования сплошного поверхностного слоя окислов.

Как уже было указано раньше при анализе уравнения (58), если не выполняются условия (52), зона внутреннего окисления обогащается легирующим элементом. В случае выполнения условий (55) даже при малом содержании легирующего элемента в исходном сплаве мольная доля окисла f в зоне внутреннего окисления может быть существенно повышена и появится

возможность к совместному росту окисных частиц, их срастанию и образованию сплошного окисного слоя.

Из уравнений (58) и (53) следует

$$f/c_{Me}^0 = (2\nu/\pi) [c_{Me}^0 D_{Me}/(c_O^0 D_O)]. \quad (77)$$

Степень обогащения зоны внутреннего окисления окислом f/c_{Me}^0 тем больше, чем выражение в квадратных скобках в уравнении (77) больше 1.

Переход от выделения отдельных окисных частиц к сплошному окисному слою можно ожидать в том случае, если объемная доля $g = f(V_{MeO}/V)$ достигнет критического значения g^* , где V_{MeO} и V — мольные объемы окисла легирующего элемента и сплава соответственно.

Из уравнения (77) при условии $g = g^*$ можно определить мольную долю легирующего элемента в исход-

ном сплаве c_{Me}^0 , при которой можно ожидать образования сплошного окисного слоя:

$$c_{Me}^0 > [\pi g^* c_O^0 D_O V / (2\nu D_{Me} V_{MeO})]^{1/2}. \quad (78)$$

Из уравнения (78) следует, что при очень малой растворимости кислорода в металлической матрице минимальная концентрация легирующего элемента в исходном сплаве, при которой может происходить образование сплошного окисного слоя, довольно мала. Действительно, если $(D_O/D_{Me}) = 10$; $c_O^0 = 10^{-8}$; $g^* = 0,2$; $\nu = 1$ и $(V_{MeO}/V) = 2$, то $c_{Me}^0 = 0,004$. Переход от внутреннего к внешнему окислению в целом будет происходить при тем более высоких концентрациях легирующего элемента в исходном сплаве, чем выше растворимость кислорода в металле матрицы. Так, серебро растворяет гораздо больше кислорода, чем золото, поэтому при одной и той же атомной концентрации легирующего элемента серебряные сплавы могут образовывать зоны внутреннего окисления, а золотые — внешнего [3].

Если концентрация легирующего элемента велика и $D_O/D_{Me} > 1$, возможен случай, когда в начальный период окисления образуется только внешний окисный слой, а затем наблюдается появление и зоны внутреннего окисления. Это объясняется тем, что после появления окисного слоя на границе его с матрицей устанавливается состояние, когда произведение растворимости $c_O c_{Me}$ близко к равновесному. Со временем концентрация легирующего элемента c_{Me} на этой границе станет достаточно малой, так как легирующий элемент ввиду его малой подвижности будет запаздывать с выравниванием концентрации. Кислород же, наоборот, будет распространяться на большую глубину. Поэтому на некотором расстоянии от границы окисел — матрица произведение растворимости $c_O c_{Me}$ может превысить равновесную величину, и создадутся условия, необходимые для выпадения дисперсных окисных частиц. Такие явления наблюдались на сплавах медь — палладий и медь — платина [5].

Третий случай, когда внешний окисный слой состоит из окислов матрицы и легирующего элемента, а за внешним слоем распространяется зона внутреннего окисления, представляет комбинацию первых двух случаев. Термодинамические условия в третьем случае позволяют

окисляться металлу матрицы. Кинетические условия делают возможным обогащение зоны внутреннего и внешнего окисления легирующим элементом. При соответствующих условиях окисления и составе сплава можно наблюдать следующую картину. В начальный период окисления на поверхности сплава образуется плотный слой, состоящий в основном из окислов металла матрицы, а в зоне внутреннего окисления выпадают дисперсные частицы окислов легирующего элемента. С течением времени оба слоя распространяются внутрь сплава, но зоны внутреннего и внешнего окисления все более обогащаются легирующим элементом. Наконец, концентрация легирующего элемента на границе зона внешнего окисления — зона внутреннего окисления становится настолько большой, что возникают условия, необходимые для образования плотного слоя окислов легирующего элемента. Этот случай представляет особый интерес, если сплошная пленка окислов легирующего элемента из-за малой диффузионной подвижности в ней кислорода и металла служит диффузионным барьером и препятствует росту окисных слоев.

Экспериментально такой случай наблюдался при окислении сплавов медь — алюминий и медь — бериллий при 250°С [6]. Сначала сплав окислялся с относительно высокой скоростью, сравнимой со скоростью окисления чистой меди, но затем в пределах 24—48 ч скорость окисления падала до таких малых величин, которые можно объяснить только наличием сплошной бездефектной пленки окислов легирующих элементов.

Внутреннее окисление при переменных температуре и давлении кислорода

Выше было рассмотрено внутреннее окисление в условиях постоянных во времени коэффициентов диффузии кислорода D_O и легирующего элемента D_{Me} , а также концентрации кислорода на поверхности сплава c_O^0 . Эти величины в процессе окисления можно изменять, задавая переменные значения температуры и давления кислорода, так как коэффициенты диффузии являются функцией температуры, а концентрация кислорода на поверхности сплава — функцией температуры и давления кислорода:

$$D_O = D_O(T); \quad D_{Me} = D_{Me}(T); \quad c_O^0 = c_O^0(T, p_{O_2}). \quad (79)$$

Изменяя температуру и давление кислорода и тем самым величины D_O , D_{Me} и c_O^0 , можно регулировать скорость продвижения фронта внутреннего окисления, переходить от условий внутреннего окисления к условиям одновременного внутреннего и внешнего окисления.

Данный метод позволяет после определенного времени остановить фронт внутреннего окисления и путем диффузии подать к этой фиксированной в образце поверхности в каждые последующие моменты времени одно и то же количество кислорода и легирующего элемента, точно соответствующее образованию окислов легирующего элемента. С течением времени на неподвижном фронте внутреннего окисления образуется и растет сплошной слой окислов легирующего элемента, толщина которого зависит только от времени. Такой процесс наблюдали для системы серебро — индий [7, 8].

Как уже было показано ранее, на фронте внутреннего окисления должно выполняться условие равенства потоков кислорода и легирующего элемента. Это условие в соответствии с уравнением (44) и с учетом уравнения (79) можно записать в виде

$$-D_O(T) [dc_O^0(T, p_{O_2})/dx]_{x=\delta} = vD_{Me}(T) [dc_{Me}/dx]_{x=\delta}. \quad (80)$$

Если выполняются условия (46), после предварительного окисления при постоянных значениях температуры $T=T_0$ и давления кислорода $p_{O_2}=p_{O_2}^0$ через время $\tau=\tau_0$ фронт внутреннего окисления продвинется на расстояние

$$\delta_0 = [2c_O^0(T_0, p_{O_2}^0) D_O(T_0) \tau_0 / (v c_{Me}^0)]^{1/2}. \quad (81)$$

Распределение кислорода в зоне внутреннего окисления, точно описываемое уравнением (41), при выполнении условий (46) достаточно точно аппроксимируется линейной зависимостью, поэтому уравнение (80) можно записать в виде

$$-D_O(T) [c_O(T, p_{O_2})/\delta_0] = vD_{Me}(T) [dc_{Me}/dx]_{x=\delta_0}. \quad (82)$$

После предварительного окисления можно задаться таким изменением температуры и давления кислорода во времени (при наличии известных температурных зависимостей коэффициентов диффузии и растворимости кислорода), при котором фронт внутреннего окисления

будет оставаться на месте при любых значениях времени $\tau > \tau_0$ (рис. 4).

Чтобы фронт внутреннего окисления оставался неподвижным, градиент концентрации легирующего элемента $\partial c_{Me}/\partial x$ в точке $x = \delta$ должен удовлетворять уравнению (82) и второму закону Фика:

$$\left[\partial c_{Me} / \partial \tau \right]_{x=\delta_0} = D_{Me} [T(\tau) \times \left[\partial^2 c_{Me} / \partial x^2 \right]_{x=\delta_0} \quad (83)$$

при граничных условиях

$$c_{Me}(\delta_0, \tau) = 0 \text{ для } \tau > \tau_0. \quad (84)$$

Из уравнения (42) получили

$$c_{Me}(x, \tau_0) = c_{Me}^0 [1 - \operatorname{erfc}(x/P) / \operatorname{erfc}(\delta_0/P)], \quad (85)$$

$$\text{где } P = 2 [D_{Me}(T) \tau_0]^{1/2}.$$

Авторы работы [8] уравнение (83) упростили и привели к виду

$$\left. \begin{aligned} \left[\partial c_{Me} / \partial x \right]_{x=\delta_0} &= c_{Me}^0 \exp(y^2/L) (P^2 + 4\tau_1)^{1/2}, \\ \text{где } L &= \operatorname{erfc}(\delta_0/P) \exp(\delta_0^2/P^2); \\ \tau_1 &= \int_{\tau_0}^{\tau} D[T(\tau)] d\tau; \quad y = \frac{2\delta_0}{P} \left(\frac{\tau_1}{P^2 + 4\tau_1} \right). \end{aligned} \right\} \quad (86)$$

Подставляя уравнения (81), (86) и температурные зависимости коэффициентов диффузии и растворимости кислорода в уравнение (82), можно получить в качестве переменных только время, температуру и давление кислорода, а при постоянном давлении кислорода — только время и температуру.

При нагревании образца после предварительного окисления в соответствии с расчетной зависимостью температуры от времени (при $p_{O_2} = \text{const}$) на фиксированной поверхности $x = \delta_0$ будет нарастать сплошной слой

окислов легирующего элемента. Скорость роста этого слоя определяется уравнением

$$\kappa = \frac{V_{MeO}}{V} \int_0^{\tau} D_{Me} [T(\tau)] \left[\frac{\partial c_{Me}}{\partial x}(\tau) \right]_{x=\delta_0} d\tau, \quad (87)$$

где V_{MeO} — объем окислов легирующего элемента на один атом легирующего элемента; V — мольный объем металла матрицы.

В работе [8] для сплавов серебра с индием при различных условиях предварительного внутреннего окисления рассчитаны при помощи ЦВМ температурно-временные программы нагрева образцов, при которых удовлетворялись приведенные выше условия (рис. 5).

Как показали последующие исследования образцов, проведенные при помощи электронного микроскопа, на границе между зоной внутреннего окисления и неокисленным сплавом, действительно выпадал слой окислов индия. Толщина этого слоя хорошо согласуется с расчетами по уравнению (87), о чем свидетельствуют данные, приведенные в табл. 2.

Проводя внутреннее окисление в условиях переменных температуры и давления кислорода, можно не только замедлять или останавливать фронт внутреннего окисления, но и изменять направление его движения на противоположное. При изменении направления движения фронта внутреннего окисления в структуре зоны внутреннего окисления появляются полосы, наблюдение за которыми позволяет судить о кинетике этого процесса [4, 7, 9].

Появление полос в зоне внутреннего окисления может быть обусловлено и простым периодическим колебанием температуры при постоянном давлении кислорода. Резкое изменение температуры приводит к изменению отношения D_{Me}/D_O и, следовательно, к изменению количест-

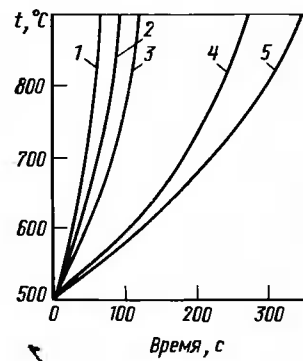


Рис. 5. Программы нагрева образцов сплава Ag—In, предварительно окисленных при 500°С в течение 2 ч (1, 2, 3) и 6 ч (4, 5). Мольная доля индия N_{In} в образцах: 1 — 0,0658; 2 и 4 — 0,077; 3 и 5 — 0,0874

ЗАВИСИМОСТЬ ТОЛЩИНЫ СПЛОШНОГО СЛОЯ ОКИСЛОВ ИНДИЯ
ОТ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЙ ОКИСЛЕНИЯ [8]

Мольная доля In в сплаве	Время пред- варительного окисления при 500° С, ч	$\delta_0 \cdot 10^3$, см	$\%_{\text{расч}} \cdot 10^5$, см	$\%_{\text{изм}} \cdot 10^5$, см	Степень пассивации, %
0,0658	2	2,37	3,7	5,5	5
0,077	2	2,19	5,0	7	30—50
0,077	6	3,79	8,9	—	80
0,0874	2	2,05	5,6	—	100
0,0874	6	3,56	10	—	100

ва выделяющихся на фронте внутреннего окисления окислов которое можно определить по уравнению [4]:

$$\frac{\Delta c_{\text{ок}}}{c_{\text{ок}}} \approx \frac{(Q_{\text{Me}} - Q_{\text{O}}) D_{\text{Me}}}{RT^2 v^2} \frac{dT}{dT}, \quad (88)$$

где Q_{Me} и Q_{O} — энергии активации при диффузии легирующего элемента и кислорода соответственно; v — скорость продвижения фронта внутреннего окисления.

Ниже рассмотрен процесс внутреннего окисления сплава при постоянной температуре и переменном давлении кислорода [7].

Образец предварительно окислили при давлении кислорода $p_{\text{O}_2}^0$ в течение времени τ_0 . За это время фронт внутреннего окисления продвинулся на расстояние δ_0 . После этого давление кислорода уменьшили до значения p_{O_2}' , что снизило концентрацию растворенного на поверхности кислорода со значения c_{O}^0 до значения $c_{\text{O}}'^0$.

При выполнении условий (46) после предварительного окисления глубина зоны внутреннего окисления и распределение в образце концентрации кислорода и легирующего элемента будут заданы уравнениями (51), (41) и (42) соответственно. Для упрощения расчетов приняли, что концентрация легирующего элемента после предварительного окисления описывается не уравнением (42), а условиями

$$c_{\text{Me}} = 0 \text{ при } x < \delta_0 \quad \tau = 0;$$

$$c_{\text{Me}} = c_{\text{Me}}^0 \text{ при } x > \delta_0 \quad \tau' = 0,$$

где τ' — время повторного окисления.

В период предварительного окисления профиль кривой распределения легирующего элемента определялся в основном почти полным связыванием легирующего элемента в окислы на фронте внутреннего окисления. При повторном окислении в связи с уменьшением значения c_{O}^0 до $c_{\text{O}}'^0$ резко сокращается приток кислорода к фронту внутреннего окисления, поэтому легирующий элемент начинает распространяться в зону внутреннего окисления. При полном отсутствии притока кислорода распределение легирующего элемента описывается следующим уравнением:

$$c_{\text{Me}} = c_{\text{Me}}' \{1 - \operatorname{erf} [(\delta_0 - x)/2 (D_{\text{Me}} \tau')^{1/2}]\}. \quad (89)$$

Для трех последовательных этапов повторного окисления τ_0' , τ_1' и τ_2' распределение концентрации легирующего элемента показано на рис. 6.

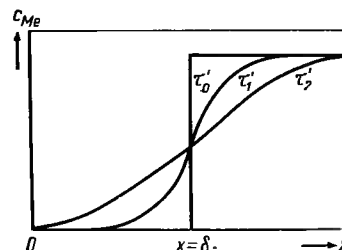


Рис. 6. Схема распределения концентрации легирующего элемента, соответствующая уравнению (89)

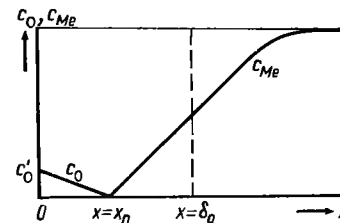


Рис. 7. Распределение концентраций кислорода c_{O} и легирующего элемента c_{Me} в момент τ_n поворота фронта внутреннего окисления

В реальных условиях поток кислорода не равен нулю, и часть диффундирующего в зону внутреннего окисления легирующего элемента переходит в окислы. В месте выпадения окислов концентрация легирующего элемента будет близка к нулю и возникнет новый фронт внутреннего окисления, движущийся в направлении от $x = \delta_0$ к внешней поверхности образца. При $\tau' = \tau_n$ фронт достигнет расстояния $x = x_n$, остановится и изменит направление движения на обратное к центру образца. При этом скорость движения фронта внутреннего окисления

будет меньше, чем при предварительном окислении, так как $c_{O'}^0 < c_{O'}^0$.

На рис. 7 кривая концентрации легирующего элемента для $x > \delta_0$ соответствует уравнению (89), а при $x_n < x < \delta_0$ концентрация c_{Me} линейно изменяется от 0 до $c_{Me}^0/2$. Концентрация кислорода при $0 < x < x_n$ линейно изменяется от $c_{O'}^0$ до 0. Линейная аппроксимация $c_{Me}(x)$ в области $x_n < x < \delta_0$ является оправданной вследствие того, что левые части кривых, приведенных на рис. 6, соответствуют переходу кислорода встречного потока в окислы легирующего элемента.

Так как в момент поворота фронта внутреннего окисления его скорость равна нулю, в соответствии со вторым законом Фика

$$\frac{\partial c_{Me}}{\partial \tau} = D_{Me} \frac{\partial^2 c_{Me}}{\partial x^2} = 0 \text{ при } x = x_n, \quad \tau = \tau_n; \quad (90)$$

$$\frac{\partial c_O}{\partial \tau} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} = 0 \text{ при } x = x_n, \quad \tau = \tau_n. \quad (91)$$

Обозначили x^* расстояние от первоначального положения фронта внутреннего окисления до точки поворота $x^* = \delta_0 - x_n$, тогда потоки кислорода и легирующего элемента при $x = x_n$ и $\tau = \tau_n$ соответственно равны:

$$j_O = -D_O (\partial c_O / \partial x)_{x=x_n} = D_O [c_{O'}^0 / (\delta_0 - x^*)]; \quad (92)$$

$$j_{Me} = D_{Me} (\partial c_{Me} / \partial x)_{x=x_n} = D_{Me} c_{Me}^0 / (2x^*). \quad (93)$$

Из уравнения (93) с учетом $(\partial c_{Me} / \partial x)_{x=x_n} = (\partial c_{Me} / \partial x)_{x=\delta}$ получили

$$x^* = c_{Me}^0 / 2 \left(\frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \right)_{x=\delta_0; \tau=\tau_n}. \quad (94)$$

Значение $(\partial c_{Me} / \partial x)_{x=\delta_0; \tau=\tau_n}$ определили дифференцированием уравнения (89), после чего

$$x^* = (\pi D_{Me} \tau_n)^{1/2}. \quad (95)$$

Подставляя значение x^* из уравнения (95) в уравнения (90) и учитывая равенство (44), получили

$$D_O \{c_{O'}^0 / [\delta_0 - (\pi D_{Me} \tau_n)^{1/2}]\} = v D_{Me} c_{Me}^0 / [2 (\pi D_{Me} \tau_n)^{1/2}]. \quad (96)$$

Из уравнения (96) получили

$$\tau_n = \frac{\delta_0^2}{\pi D_{Me} [1 + 2c_{O'}^0 D_O / v c_{Me}^0 D_{Me}]^2}. \quad (97)$$

Подставили значение τ_n из уравнения (97) в формулу (95)

$$x^* = \frac{\delta_0}{1 + 2c_{O'}^0 D_O / v c_{Me}^0 D_{Me}}. \quad (98)$$

Экспериментально справедливость приведенных выше расчетов проверена на сплаве серебро—индий [7]. Сплав серебра с 3,45 и 6,60% (ат.) индия после предварительного окисления в атмосфере воздуха при 550°С в течение 2 мин отжигали различное время при пониженном давлении кислорода при этой же температуре. После этого при помощи металлографического анализа определяли отношение x^*/δ_0 (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

ЗАВИСИМОСТЬ ОТНОШЕНИЯ x^*/δ_0 ОТ УСЛОВИЙ ПОВТОРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДЛЯ СПЛАВОВ СЕРЕБРО—ИНДИЙ [7]

Содержание индия, % (ат.)	Давление кислорода при окислении p_{O_2} , мм рт. ст.	Время окисления, ч	x^*/δ_0	
			расчетное	экспериментальное
3,45	10 ⁻¹	6	0,17	0,15
5,60	10 ⁻²	10	0,51	0,50
3,45	10 ⁻³	17	0,67	0,60
3,45	10 ⁻⁴	20	0,87	0,80

Зависимость величины окисных частиц от глубины зоны внутреннего окисления

Экспериментально установлено, что величина окисных частиц, выпадающих на фронте внутреннего окисления, увеличивается по мере увеличения времени окисления и продвижения фронта внутрь образца. Одно из первых теоретических обоснований зависимости величины окисных частиц от глубины зоны внутреннего окисления дано в работе [10]. В этой работе принят следующий механизм процесса внутреннего окисления.

Концентрация кислорода c_O и легирующего элемента c_{Me} сплава задается решением системы диффузионных уравнений (35) и (36), однако граничные условия (38) и (39) заменены на следующие:

$$c_O = c_O^M \text{ для } x = \delta, \quad (99)$$

$$c_{Me} = c_{Me}^M \text{ для } x = \delta. \quad (100)$$

С учетом условий (99) и (100) система уравнений (35)–(36) имеет решение:

$$c_O(x, \tau) = c_O^0 - [(c_O^0 - c_O^M)/\operatorname{erf} \gamma] \operatorname{erf} [x/(2\sqrt{D_O \tau})], \quad 0 \leq x \leq \delta; \quad (101)$$

$$c_{Me}(x, \tau) = c_{Me}^0 \frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^M}{\operatorname{erfc}(\gamma \sqrt{D_O/D_{Me}})} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Me} \tau}}\right), \quad \delta \leq x \leq \infty. \quad (102)$$

Согласно работе [10], образование зародышей на фронте внутреннего окисления происходит по следующей схеме.

Непосредственно перед началом образования зародышей в точке $x = X$ схема распределения концентраций c_O и c_{Me} показана на рис. 8, а. В предыдущий момент времени зародыши выпадали в точке $x = X'$. В этой точке концентрации c_{Me} и c_O уменьшились до c'_{Me} и c'_O , определяемых условием

$$c'_O c'_{Me} = PR, \quad (103)$$

где PR — произведение растворимости окисла легирующего элемента.

К моменту завершения выделения частиц в точке X' произведение концентраций $c_O c_{Me}$ в точке X достигает значения $c_O^M c_{Me}^M$, и начинается выделение частиц.

Так как концентрация c_{Me} относительно велика, ее изменение намного больше уменьшения c_O . Этому моменту соответствует рис. 8, б. Затем концентрация c_{Me} выравнивается (рис. 8, в), поступающий к фронту реакции кис-

лород уже полностью не переходит в окисел, и c_O начинает увеличиваться, а кривая $c_O(x)$ в области точки $x = X$ сглаживается. Распределение концентраций c_O и c_{Me} в точке $x = X$ становится аналогичным распределению концентраций в точке $x = X'$ (см. рис. 8, а), и процесс выделения частиц повторяется.

На основе рассмотренной модели составили баланс массы на единицу поверхности фронта внутреннего окисления при его продвижении на $\Delta X = X - X'$. Для этого приравняли количество легирующего элемента, находящегося между поверхностями X и X' и поступающего за время $\Delta \tau$ к фронту реакций, количеству кислорода, поступающего к поверхности X' за то же время $\Delta \tau$. Для простоты приняли $\nu = 1$ и не учитывали количество кислорода в зоне $X' - X$ и количество элементов, покинувших эту зону за время $\Delta \tau$.

Количество легирующего элемента в зоне $X' - X$ составляет:

$$m_1 \approx (c_{Me}^M - c'_{Me}) \Delta X. \quad (104)$$

Количество легирующего элемента, поступающего за время $\Delta \tau$ к поверхности X , равно:

$$m_2 \approx D_{Me} (\partial c_{Me} / \partial x) |_{x=X} \Delta \tau. \quad (105)$$

Количество кислорода, поступающего за $\Delta \tau$ к поверхности X' , равно

$$m_3 \approx -D_O (\partial c / \partial x) |_{x=X'} \Delta \tau. \quad (106)$$

Учитывая уравнения (104)–(106), получили

$$-D_O (\partial c_O / \partial x) |_{x=X'} \Delta \tau = (c_{Me}^M - c'_{Me}) \Delta X + D_{Me} (\partial c_{Me} / \partial x) |_{x=X} \Delta \tau. \quad (107)$$

После дифференцирования уравнений (101) и (102) получили:

$$\frac{\partial c_O}{\partial x} \bigg|_{x=X'} = -\frac{c_O - c_O^M}{\operatorname{erf} \gamma} \exp(-\gamma^2) \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi X'}}; \quad (108)$$

$$\frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \bigg|_{x=X} = \frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^M}{\operatorname{erfc}(\gamma \sqrt{D_O/D_{Me}})} \exp\left(-\frac{D_O}{D_{Me}} \gamma^2\right) \frac{2D_O \gamma}{\sqrt{\pi D_{Me} X}}. \quad (109)$$

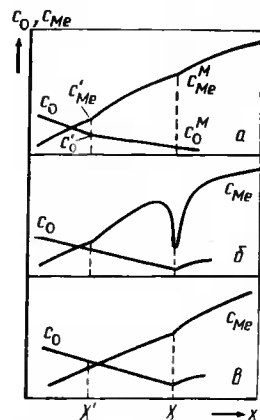


Рис. 8. Распределение концентраций кислорода c_O и легирующего элемента c_{Me} в зоне выпадения частиц

Если принять, что выполняются условия (46) и (50), а также учесть, что $c_O^M \ll c_O^0$, уравнения (108) и (109) упрощаются:

$$\left. \frac{\partial c_O}{\partial x} \right|_{x=X'} \approx -\frac{c_O^0}{X'}; \quad (110)$$

$$\left. \frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \right|_{x=X} \approx 2\gamma^2 \frac{D_O (c_{Me}^0 - c_{Me}^M)}{D_{Me} X}. \quad (111)$$

Из уравнений (108), (110) и (111) получили

$$D_O \frac{c_O}{X'} \Delta \tau = (c_{Me}^M - c_{Me}') \Delta X + 2D_O \gamma^2 \frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^M}{X} \Delta \tau. \quad (112)$$

Дифференцируя уравнение (61), подставляя полученное значение $dx/d\tau$ вместо $\Delta x/\Delta \tau$ в уравнение (112) и пренебрегая различием в расстоянии от внешней поверхности до X' и X , получили

$$\gamma^2 \approx c_O^0 / [2(c_{Me}^0 - c_{Me}')]. \quad (113)$$

Полученное выражение совпадает с уравнением (49) при $c_{Me}^0 \gg c_{Me}'$.

Как показано в работе [11], для случая роста частиц, контролируемого диффузией, среднее расстояние между частицами $Z(X)$ практически равно расстоянию X между двумя соседними точками выделения частиц:

$$Z(X) \approx (\Delta X)^{-3} = (X/\Delta X)^3 / X^3. \quad (114)$$

Для расчета ΔX с использованием уравнений (35) и (36) приняли, что в точке $x=X$ произведение концентрации $c_O^M c_{Me}^M$ достигает максимума. Таким образом

$$\left. \frac{\partial}{\partial x} (c_O c_{Me}) \right|_{x=X} = \left. \frac{\partial c_O}{\partial x} \right|_{x=X} c_{Me}(X) + \left. \frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \right|_{x=X} c_O(X) = 0. \quad (115)$$

Так как по определению $c_{Me}(X) = c_{Me}^M$ и $c_O(X) = c_O^M$,

$$-\frac{c_O^M}{(\partial c_O / \partial x)_{x=X}} = \frac{c_{Me}^M}{(\partial c_{Me} / \partial x)_{x=X}}. \quad (116)$$

Градиент $(\partial c_{Me} / \partial x)_{x=X}$ задан уравнением (111), а градиент $(\partial c_O / \partial x)_{x=X}$ можно приравнять градиенту $(\partial c_O / \partial x)_{x=X'}$, вычисляемому по уравнению (110), если пренебречь количеством легирующего элемента, находящимся слева от точки X' .

Для кривой c_{Me} между X' и X в первом приближении можно записать:

$$c_{Me}(x) = c_{Me}^M + \left. \frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \right|_{x=X} (x - X); \quad X' \leq x \leq X. \quad (117)$$

Из уравнений (117), (113) и (111) получили:

$$\frac{c_{Me}^M - c_{Me}'}{\Delta X} \approx \left. \frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \right|_{x=X} = \frac{D_O}{D_{Me}} c_O^0 \frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^M}{c_{Me}^0 - c_{Me}'} \cdot \frac{1}{X}. \quad (118)$$

Отсюда первое уравнение для определения $X/\Delta X$:

$$\frac{X}{\Delta X} = \frac{D_O}{D_{Me}} c_O^0 \frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^M}{(c_{Me}^0 - c_{Me}') (c_{Me}^M - c_{Me}')}. \quad (119)$$

Для расчета кривой $c_O(x)$ в пределах $X' < x < X$ записали выражение для потока кислорода справа от X'

$$-D_O \left. \frac{\partial c_O}{\partial x} \right|_{x=X'+\varepsilon} = -D_O \left. \frac{\partial c_O}{\partial x} \right|_{x=X'-\varepsilon} - D_{Me} \left. \frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \right|_{x=X'+\varepsilon}. \quad (120)$$

Из уравнений (120), (110) и (118) получили

$$j_O^0 = -D_O \left. \frac{\partial c_O}{\partial x} \right|_{x=X'+\varepsilon} = D_O \frac{c_{Me}^M - c_{Me}'}{c_{Me}^0 - c_{Me}'} \cdot \frac{c_O^0}{X}. \quad (121)$$

Для расчета градиента концентрации кислорода в точке X непосредственно перед началом выделения частиц необходимо решить уравнение

$$\partial j_O / \partial \tau = D_O (\partial^2 j_O / \partial x^2) \quad (122)$$

при начальных и граничных условиях:

$$\left. \begin{aligned} j_O &= 0 \text{ для } \tau = \tau', \quad x > X'; \\ j_O &= j_O^0 \text{ для } \tau \geq \tau', \quad x = X'. \end{aligned} \right\} \quad (123)$$

Для $x=X$ это решение имеет вид

$$j_O(x, \tau - \tau') = j_O^0 \operatorname{erf} (\Delta X / [2\sqrt{D_O(\tau - \tau')}]). \quad (124)$$

Величина $\tau - \tau'$ представляет собой время, необходимое для продвижения фронта внутреннего окисления от X' до X . Учитывая уравнение (121), получили

$$\tau - \tau' = [(c_{Me}^0 - c_{Me}') / (D_O c_O^0)] X \Delta X. \quad (125)$$

Подставляя выражение (125) в уравнение (124), получили аргумент функции ошибок

$$\frac{\Delta X}{[2\sqrt{D_O(\tau - \tau')}]^2} = \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{c_O^0}{(c_{Me}^0 - c'_{Me})} \right] \cdot \left(\frac{\Delta X}{X} \right) \right\}^{1/2}. \quad (126)$$

Выражение (126) намного меньше единицы.

Следовательно:

$$\left. \frac{\partial c_O}{\partial x} \right|_{x=X'+\varepsilon} \approx \left. \frac{\partial c_O}{\partial x} \right|_{x=X} = -\frac{J_O^0}{D_O} = -\frac{c_{Me}^M - c'_{Me}}{c_{Me}^0 - c'_{Me}} \cdot \frac{c_O^0}{X}. \quad (127)$$

Из уравнения (127) аналогично выражению (117) получили

$$c_O(x) = c'_O + \left. \frac{\partial c_O}{\partial x} \right|_{x=X+\varepsilon} (x - X'); \quad X' \leq x \leq X. \quad (128)$$

Таким образом, второе уравнение для определения $X/\Delta X$ имеет вид

$$\frac{X}{\Delta x} = \left(\frac{c_O^0}{c'_O - c_O^M} \right) \left(\frac{c_{Me}^M - c'_{Me}}{c_{Me}^0 - c'_{Me}} \right). \quad (129)$$

Наконец, подставляя уравнения (118) и (127) в выражение (116), получили третье уравнение

$$X/\Delta X = (c_O^0/c_O^M) [c_{Me}^M/(c_{Me}^0 - c'_{Me})]. \quad (130)$$

Эти три уравнения вместе с четвертым уравнением (103) могут служить для определения четырех неизвестных величин c'_O , c'_{Me} , c_O^M и c_{Me}^M по измеренному числу частиц при известных значениях c_O^0 , c_{Me}^0 , PP , D_O и D_{Me} .

Величины D_O , D_{Me} , c_O^M и c_{Me}^M зависят только от температуры и не зависят от X и c_O^0 . Кроме того, $X/\Delta X$ не зависит от X . Поэтому, принимая во внимание уравнение (114), можно записать

$$Z(X) = \beta [(c_O^0)^3/X^3], \quad (131)$$

$$\text{где } \beta = [(1/c_O^0)(X/\Delta X)]^3 \quad (132)$$

является функцией только D_O/D_{Me} , c_{Me}^0 , PP , c_O^M , c_{Me}^M .

Если выполняются условия (46), количество окислов в зоне внутреннего окисления одинаково и соответствует содержанию легирующего элемента в исходном сплаве. Тогда, принимая во внимание, что

$$Z = (4\pi/3) r^3 = V c_{Me}^0, \quad (133)$$

для сферических частиц радиуса $r(X)$ получили

$$r(X) = \left(\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{V c_{Me}^0}{\beta} \right)^{1/3} \left(\frac{X}{c_O^0} \right), \quad (134)$$

где V — мольный объем окисла легирующего элемента.

В соответствии с уравнениями (114) и (131) число частиц в единице объема Z становится бесконечно большим при $X \rightarrow 0$. Однако на самом деле существует верхний предел $Z_{\max}$, определяемый выражением

$$Z_{\max} \approx N_L c_{Me}^0 / i^*, \quad (135)$$

где N_L — число Лошмидта; i^* — число молекул в зародыше критического размера.

Уравнение (131) характеризует зависимость числа частиц в единице объема от c_O^0 и X . Экспериментальная проверка при относительно больших значениях X показала удовлетворительную точность этого уравнения [10, 12]. Однако по уравнению (131) невозможно вычислить абсолютную величину Z ввиду неопределенности β .

Попытка расчета абсолютной величины Z сделана в работе [12]. Для числа частиц в единице объема принято выражение, полученное в работе [13]:

$$Z(X) \approx \frac{(c_O^0)^3}{\frac{4\pi}{3} v(V)^{1/2} (2c_{Me}^0)^{3/2} c_O^M} \left(\frac{d \ln J}{d \ln c_O} \right)_{c_O=c_O^M} \frac{1}{X^3}, \quad (136)$$

где J — скорость зарождения частиц.

Это уравнение выведено исходя из предположения контролируемого диффузией роста частиц и периодичности выделения частиц на фронте внутреннего окисления [13].

Все параметры уравнения (136) можно определить экспериментально, исключая величину $(\partial \ln J / \partial \ln c_O)_{c_O=c_O^M}$, которую можно рассчитать с привлечением некоторых положений теории зарождения капель из пересыщенных растворов. В соответствии с уравнением Френкеля скорость зарождения частиц из пересыщенных растворов составляет:

$$J = N_A \Phi(i^*) [f/(2\pi kT)]^{1/2} \exp [-(\Delta F/i^*)/(kT)], \quad (137)$$

где N_A — число молекул в единице объема окисла легирующего элемента; $\Phi(i^*)$ — число этих молекул, конденса-

сирующихся в единицу времени на поверхности критических зародышей, содержащих i^* молекул; ΔF — свободная энергия образования зародышей.

Свободная энергия образования критических зародышей $\Delta F(i^*)$ определяется уравнением

$$\Delta F(i^*) = (4\pi/3) \sigma r^2(i^*) = [16\pi/(3R^2 T^2)] \sigma^3 V^3 (1/\ln^2 \Gamma), \quad (138)$$

где пересыщение Γ при температуре T равно:

$$\Gamma = c_O^M c_{Me}^M / (PP). \quad (139)$$

Величину f определяют из условия:

$$f = - \left. \frac{\partial^2 \Delta V}{\partial i^2} \right|_{i=i^*} = \frac{R^4 T^4 \ln^4 \Gamma}{32\pi N_L^2 \sigma^3 V^2}, \quad (140)$$

Диффузионный поток $\theta(i^*)$ к поверхности сферических частиц равен:

$$\Phi(i^*) = 4\pi r(i^*) D_O c_O^M N_L, \quad (141)$$

$$\text{где } r(i^*) = 2\sigma V / (RT \ln \Gamma). \quad (142)$$

В рассматриваемом случае на поверхность зародышей будут осаждаться атомы кислорода и легирующего элемента. Однако, так как эти атомы осаждаются в стехиометрическом отношении, в уравнении (141) использована концентрация кислорода, которая существенно меньше концентрации легирующего элемента и поэтому лимитирует скорость всего процесса.

Так как $N_A = c_O^M N_L$, подставляя выражения (138), (140) и (141) в уравнение (137), получили

$$J = N_L^{3/2} (RT/\sigma)^{1/2} D_O (c_O^M)^2 \ln \Gamma \times \\ \times \exp \{ [-16\pi N_L / (3R^2 T^2)] \sigma^3 V^2 / (\ln \Gamma)^3 \}. \quad (143)$$

В условиях метастабильного равновесия $\ln J = 0$, поэтому

$$0 = \ln \left[N_L^{3/2} \left(\frac{RT}{\sigma} \right)^{1/2} D_O (c_O^M)^2 \right] + \ln (\ln \Gamma_M) - \\ - \frac{16\pi N_L}{3R^2 T^2} \sigma^3 V^2 \frac{1}{(\ln \Gamma_M)^2}. \quad (144)$$

Для расчета пересыщения использовали выражение (116). Из уравнений (111), (113) и (117) получили;

$$\frac{c_{Me}^M - c'_{Me}}{\Delta X} = \left. \frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \right|_{x=X} = \\ = \frac{D_O}{D_{Me}} \cdot \frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^M}{2(c_{Me}^0 - c'_{Me})} \cdot \frac{c_O^0}{X}. \quad (145)$$

Подставляя уравнения (127) и (145) в уравнение (116), получили

$$(c_O^M/2) (D_O/D_{Me}) = c_{Me}^M [(c_{Me}^M - c'_{Me}) / (c_{Me}^0 - c_{Me}^M)]. \quad (146)$$

Так как $c_{Me}^0 \gg c_{Me}^M \gg c'_{Me}$, из уравнений (145) и (146) получили выражения:

$$c_{Me}^M \approx c_{Me}^0 / [1 + (X/\Delta X) (D_{Me}/D_O) (2c_{Me}^0/c_O^0)]; \quad (147)$$

$$c_O^M \approx 2c_{Me}^M c_O \Delta X / (c_{Me}^0 X). \quad (148)$$

Максимальное значение произведения растворимостей можно оценить следующим способом, не требующим знания величины ΔX [14].

Если количеством связанного в окисле кислорода и легирующего элемента пренебречь, кривые концентрации являются решениями системы диффузионных уравнений (35) и (36) при следующих начальных и граничных условиях:

$$\left. \begin{aligned} c_O &= c_O^0 & \text{при } x=0, \quad \tau > 0; \\ c_O &= 0 & \text{при } x > 0, \quad \tau = 0; \\ c_{Me} &= 0 & \text{при } x=0, \quad \tau > 0; \\ c_{Me} &= c_{Me}^0 & \text{при } x > 0, \quad \tau = 0. \end{aligned} \right\} \quad (149)$$

Этими решениями будут:

$$c_O(x, \tau) = c_O^0 \operatorname{erfc} \left[x / (2 \sqrt{D_O \tau}) \right]; \quad (150)$$

$$c_{Me}(x, \tau) = c_{Me}^0 \operatorname{erf} \left[x / (2 \sqrt{D_{Me} \tau}) \right]. \quad (151)$$

Если стехиометрические коэффициенты выпадающего окисла равны 1, произведение растворимостей равно

$$c_O c_{Me} = c_O^0 c_{Me}^0 \left\{ \operatorname{erf} \left[x / (2 \sqrt{D_O \tau}) \right] \right\} \times \\ \times \operatorname{erf} \left[x / (2 \sqrt{D_{Me} \tau}) \right]. \quad (152)$$

Максимальное значение произведения растворимостей получили, приравняв нулю производную $(c_{O c_{Me}})'$:

$$\begin{aligned} & \operatorname{erfc} \left[x_M / (2 \sqrt{D_O \tau}) \right] \exp \left[-x_M^2 / (4 D_{Me} \tau) \right] - \\ & - (D_{Me} / D_O)^{1/2} \operatorname{erf} \left[x_M / (2 \sqrt{D_{Me} \tau}) \right] \times \\ & \times \exp \left[-x_M^2 / (4 D_O \tau) \right] = 0. \end{aligned} \tag{153}$$

Это уравнение можно решить численными методами относительно величины

$$k_s = x_M / \sqrt{\tau}. \tag{154}$$

Если допустить, что k_s и, следовательно, $c_O^M c_{Me}^M$ остаются постоянными, подставляя найденное значение k_s в уравнение (152), получили максимальное произведение растворимостей.

Чтобы убедиться в применимости уравнения (136) для расчета числа частиц в единице объема, провели следующую проверку. Измерив величину ΔX как расстояние между двумя соседними частицами, при помощи уравнений (147), (148) и (139) или уравнений (152) и (153) рассчитали пересыщение Γ . Подставив полученное значение в уравнение (144), вычислили σ . Затем дифференцированием уравнения (143) получили $(\partial \ln J / \partial \ln c_O)_{c_O=c_O^M}$ и рассчитали $\Delta X / X$. Сравнение расчетных и экспериментальных значений показало хорошее их соответствие (табл. 4).

Число частиц в единице объема можно рассчитать, приняв минимальные допущения и получив систему уравнений, решение которой возможно только числен-

ными методами. Такой расчет авторы выполнили с Б. Г. Разумейко и С. Н. Смирновым.

Ниже рассмотрена схема распределения концентрации кислорода c_O , легирующего элемента c_{Me} и их произведения по глубине окисляемого тела (рис. 9). Концентрация кислорода c_O уменьшается от значения c_O^0 на поверхности тела до нуля, концентрация легирующего элемента c_{Me} уменьшается от значения c_{Me}^0 в центре тела до c'_{Me} на его поверхности. Величина c'_{Me} в течение всего периода окисления остается постоянной и определяется выражением

$$c'_{Me} c_O^0 = PR. \tag{155}$$

Произведение концентраций $c_O c_{Me}$ на поверхности тела в течение всего окисления равно PR . По мере увеличения расстояния от поверхности это произведение увеличивается, достигает максимума, а затем падает до нуля. Образование окислов происходит во всех случаях, когда выполняется условие

$$c_O c_{Me} > PR. \tag{156}$$

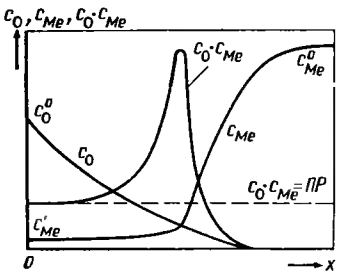


Рис. 9. Распределение c_O , c_{Me} и $c_O c_{Me}$ по глубине насыщаемого тела

ТАБЛИЦА 4
ЗНАЧЕНИЯ $\Delta X / X$ ДЛЯ СПЛАВОВ МЕДЬ — КРЕМНИЙ [12]

Содержание кремния в сплаве, %	Температура, °K	$(\Delta X / X) \times 10^4$ (экспер.)	$\Gamma \cdot 10^{-12}$	σ , эрг/см ²	$\partial \ln J / \partial \ln c_O$	$(\Delta X / X) \times 10^4$ (расч.)
0,067	928	4,6	5100	1430	5,72	1,86
0,067	998	6,32	260	1490	6,28	2,99
0,15	998	7,5	130	1555	6,31	3,32
0,27	998	5,7	9,2	1350	6,48	1,51
0,15	1073	5,6	5,2	1440	7,38	3,59
0,27	1073	9,6	5,1	1465	7,38	4,86

Причем под образованием окислов в данном случае следует понимать образование новых зародышей и осаждение их на уже имеющихся частицах.

Скорость образования окислов на поверхности сплава равна нулю, так как на поверхности $c_O c_{Me} = PR$. По мере увеличения расстояния от поверхности скорость образования окислов увеличивается, достигая наибольшего значения в максимуме кривой $c_O c_{Me}$, а затем падает до нуля в точке $c_O c_{Me} = PR$. При определенном соотношении физических констант и условий окисления максимум на кривой $c_O c_{Me}$ может оказаться очень острым, причем его положение будет соответствовать фронту внутреннего окисления и подавляющее количество окисла будет выпадать в точке, соответствующей этому максимуму.

Задача сводится к точному описанию функций $c_O(x, \tau)$, $c_{Me}(x, \tau)$ и $c_O(x, \tau)$, $c_{Me}(x, \tau)$.

Ниже рассмотрена краевая задача, описывающая процесс. Масса кислорода, приходящегося на единицу поверхности за время $d\tau$, равна

$$dm_1 = -D_O (\partial c_O / \partial x) d\tau, \quad (157)$$

а за промежуток времени $\tau_2 - \tau_1$

$$m_1 = -D_O \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{\partial c_O}{\partial x} d\tau. \quad (158)$$

В результате выделения окислов на участке dx за время $d\tau$ поглотится кислорода:

$$dm_2 = F_O [x, \tau, c_O(x, \tau), c_{Me}(x, \tau)] dx d\tau, \quad (159)$$

где F_O — функция, описывающая поглощение кислорода в единице объема.

В интегральной форме

$$m_2 = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \int_{X_1}^{X_2} F_O dx d\tau. \quad (160)$$

Изменение массы растворенного в матрице кислорода на участке $X_1 - X_2$ при изменении концентрации на Δc_O равно

$$m_3 = \int_{X_1}^{X_2} \Delta c_O dx. \quad (161)$$

Составили уравнение баланса массы кислорода на участке $X_1 - X_2$ за промежуток времени $\tau_2 - \tau_1$:

$$D_O \int_{\tau_1}^{\tau_2} \{ [\partial c_O(X_2, \tau) / \partial x] - [\partial c_O(X_1, \tau) / \partial x] \} d\tau - \int_{\tau_1}^{\tau_2} \int_{X_1}^{X_2} F_O dx d\tau = \int_{X_1}^{X_2} [c_O(x, \tau_2) - c_O(x, \tau_1)] dx. \quad (162)$$

Применяя теоремы о среднем и о конечных прираще-

ниях и переходя к пределу $X_1, X_2 \rightarrow x$ и $\tau_1, \tau_2 \rightarrow \tau$, получили

$$\partial c_O / \partial \tau = D_O (\partial^2 c_O / \partial x^2) - F_O [x, \tau, c_O(x, \tau), c_{Me}(x, \tau)], \quad (163)$$

аналогично для легирующего элемента

$$\partial c_{Me} / \partial \tau = D_{Me} (\partial^2 c_{Me} / \partial x^2) - F_{Me} [x, \tau, c_O(x, \tau), c_{Me}(x, \tau)]. \quad (164)$$

В итоге задача сводится к получению для полубесконечного пространства решений $c_O(x, \tau)$ и $c_{Me}(x, \tau)$ для системы уравнений (163) и (164), удовлетворяющих условиям:

$$\left. \begin{aligned} c_O &= 0 \text{ при } \tau = 0, x > 0; \\ c_O &= c_O^0 \text{ при } \tau \geq 0, x = 0; \\ c_{Me} &= c_{Me}^0 \text{ при } \tau = 0, x > 0; \\ c_{Me} &= c'_{Me} \text{ при } \tau > 0, x = 0. \end{aligned} \right\} \quad (165)$$

Принимая в первом приближении, что скорость образования окисла прямо пропорциональна пересыщению, получили:

$$F_O = \begin{cases} A_O [c_O(x, \tau) c_{Me}(x, \tau) - PP]; & A_O (c_O c_{Me} - PP) \geq 1; \\ 0; & A_O (c_O c_{Me} - PP) < 1; \end{cases} \quad (166)$$

$$F_{Me} = \begin{cases} A_{Me} [c_O(x, \tau) c_{Me}(x, \tau) - PP]; & A_{Me} (c_O c_{Me} - PP) \geq 1; \\ 0; & A_{Me} (c_O c_{Me} - PP) < 1, \end{cases} \quad (167)$$

где A_O и A_{Me} — константы (при постоянном составе выделяющегося окисла $A_O = v A_{Me}$).

Константы A_O и A_{Me} можно оценить теоретически [см, например, уравнение (143)] или по экспериментально измеренной скорости выделения окисла в начальный момент окисления при известных значениях PP , c_O^0 и c_{Me}^0 .

Получив численными методами решение системы уравнений (163) и (164) при условиях (165), можно оценить число выделившихся в единице объема частиц, используя при этом одну из разобранных выше гипотез о зависимости числа частиц от пересыщения.

Появление полос Лизеганга при внутреннем окислении

Полосы Лизеганга обнаружили в конце прошлого века сначала в жидких, а затем в твердых растворах. Эти полосы представляют собой периодические выделения мелких частиц второй фазы. В частности, после внутреннего окисления при появлении полос Лизеганга сплав представляет собой чередующиеся полосы матрицы и тонких окисных частиц.

Основная причина появления закономерной периодичности при выделении второй фазы заключается в том, что зародыши этой фазы образуются при строго определенном пересыщении, а скорость роста уже образовавшихся зародышей очень велика, что приводит к быстрому снижению произведения концентраций составляющих второй фазы до равновесного значения. Если концентрация элементов, образующих вторую фазу, продолжает возрастать, на определенном расстоянии от уже выделившегося слоя вновь наступает необходимое пересыщение и процесс повторяется (см. рис. 8).

Основной характеристикой структуры с полосами Лизеганга является расстояние ΔX между двумя соседними полосами, которое зависит от удаленности от внешней поверхности. Экспериментально установлено [15], что

$$(X_n + \Delta X_n)/X_n = X_{n+1}/X_n = k, \quad (168)$$

где k — константа (коэффициент Яблжинского), зависящая от состава сплава, температуры, концентрации кислорода на внешней поверхности и других параметров.

При внутреннем окислении величина k близка к единице ($k-1 \approx 10^{-3}$), поэтому удобнее пользоваться коэффициентом интервалов S :

$$S = k - 1 = \Delta X_n/X_n. \quad (169)$$

Определение коэффициента S является конечной целью всех теоретических расчетов для структур с полосами Лизеганга.

Первый теоретический анализ условий появления полос Лизеганга выполнен в работе [16]. В этой работе рассмотрена диффузия двух элементов A и B из двух полубесконечных пространств. Решение системы диффузионных уравнений при условии, что в начальный момент $\tau=0$ для $x<0$ концентрация $A=a_0$ и для $x>0$ концентрация $B=b_0$ и с течением времени на фронте реакции $x=X$, движущимся со скоростью

$$X = \gamma \cdot 2 \sqrt{D\tau}, \quad (170)$$

где для простоты принято, что $D_A = D_B = D$, образуется нерастворимое соединение $A_{\nu_A} B_{\nu_B}$, имеет вид

$$\begin{aligned} a &= 0,5 (a_0 - b_0) - 0,5 (a_0 + b_0) \operatorname{erf} [x/(2\sqrt{D\tau})]; \\ a &= 0; \\ x &< X; \} \\ x &> X; \} \end{aligned} \quad (171)$$

$$\begin{aligned} b &= -0,5 (a_0 - b_0) + 0,5 (a_0 + b_0) \operatorname{erf} [x/(2\sqrt{D\tau})]; \\ b &= 0; \\ x &> X; \} \\ x &< X. \} \end{aligned} \quad (172)$$

Константу γ в уравнении (170) определяют из отношения

$$[1 - \operatorname{erf}(\gamma)]/[1 + \operatorname{erf}(\gamma)] = b_0/a_0. \quad (173)$$

Величина γ положительна при выполнении условия $a_0 > b_0$.

В работе [16], как и в рассмотренных выше работах [10, 12], при определении зависимости $Z(x) = f(X)$ принят скачкообразный механизм продвижения фронта реакции. На расстоянии ΔX от фронта реакции через время $\Delta\tau$ после начала выпадения предыдущего слоя частиц наступает пересыщение, необходимое для возникновения зародышей. Происходит быстрое выделение зародышей частиц новой фазы, произведение концентраций падает, а затем снова постепенно увеличивается, до-

ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ J_A , G И H

v_A	v_B	J_A	G	H	v_A	v_B	J_A	G	H
1	1	0,37	0,20	0,928	3	1	0,14	0,36	411,00
1	2	0,65	0,090	0,306	2	3	0,52	0,13	0,116
2	1	0,20	0,31	10,80	3	2	0,26	0,27	12,80
1	3	0,89	0,042	12,90					

стигая необходимого пересыщения на расстоянии X от выпавшего слоя частиц, и процесс повторяется снова.

С использованием уравнений (171) и (172) в работе [16] получено следующее выражение:

$$S = \left\{ \frac{(J^{2v_A} \pi^{1/2(v_A+v_B)} [\exp(\gamma^2)]^{(v_A+v_B)} K_M)}{G^{v_A} \gamma^{(3v_A+v_B)} (a_0 + b_0)^{(v_A+v_B)}} \right\}^{1/(2v_A+v_B)} \quad (174)$$

где K_M — произведение концентраций, при котором происходит выделение частиц;

$$\left. \begin{aligned} J &= \Delta X / 2\sqrt{D\Delta\tau}; \\ G &= (1/2 + J^2) [1 - \operatorname{erf}(J)] - J\sqrt{\pi} \exp(-J^2). \end{aligned} \right\} \quad (175)$$

Уравнение (174) можно применить для расчета коэффициента S в случае внутреннего окисления только в первом приближении из-за неполного соответствия начальных и граничных условий схеме внутреннего окисления.

Большинству случаев внутреннего окисления в более полной мере отвечают начальные и граничные условия (37)–(40). Решения (41) и (42) диффузионных уравнений (35) и (36), удовлетворяющие этим условиям, использованы в работе [17] для определения коэффициента S :

$$\begin{aligned} S &= \left[\frac{(D_O^{3v_A} D_{Me}^{v_B})^{1/2} K_M}{H \gamma^{(3v_A+v_B)} (F_{Me}^0)^{v_B} (E_{O}^0 - F_{Me}^0)} \right]^{1/(2v_A+v_B)} = \\ &= \left[\frac{(D_O^{3v_A} D_{Me}^{v_B})^{1/2} K_M}{H \gamma^{(3v_A+v_B)} (F_{Me}^0)^{(v_A+v_B)} [1 + (D_{Me}/D_O)^{1/2}]^{v_A}} \right]^{1/(2v_A+v_B)} \end{aligned} \quad (176)$$

$$\text{где } E = \frac{v_B \exp(-\gamma^2/D_O)}{\operatorname{erf}(\gamma/\sqrt{D_O})}; \quad (177)$$

$$F = \frac{v_A \exp(-\gamma^2/D_{Me})}{\operatorname{erf}(\gamma/\sqrt{D_{Me}})}; \quad (178)$$

$$H = (v_B G)^{v_A} J_A^{-2v_A} \pi^{-(1/2)(v_A+v_B)} \left(\frac{2}{v_A}\right)^{v_B}. \quad (179)$$

Значения коэффициентов J_A , G и H при различных v_A и v_B приведены в табл. 5.

Многочисленные исследования внутреннего окисления сплавов показали, что в сплавах, легированных одним компонентом, полосы Лизеганга появляются очень редко. Гораздо чаще эти полосы появляются в сплавах, легированных двумя компонентами. При этом наиболее благоприятные условия для периодического выделения частиц окислов возникают тогда, когда содержание одного из легирующих элементов (в дальнейшем этот элемент будем называть добавкой), имеющего большее сродство к O_2 , намного меньше другого. Анализ условий появления полос Лизеганга рассмотрен в работе [18].

Приняли, что кислород диффундирует внутрь образца с поверхности $x=0$, где его концентрация постоянна и равна $c_O = c_O^0$. В сплаве имеются легирующий элемент и добавка, концентрации которых c_{Me}^0 и $c_{доб}^0$ соответственно. Добавка имеет большее сродство к кислороду и будет окисляться первой. Если принять, что коэффициенты диффузии легирующего элемента D_{Me} и добавки $D_{доб}$ имеют один порядок и намного меньше коэффициента диффузии кислорода D_O , в сплаве будут образовываться два фронта внутреннего окисления: δ_2 — для окисла добавки и δ_1 — для окисла легирующего элемента ($\delta_2 > \delta_1$). Между δ_1 и δ_2 будет находиться максимум пересыщения по окислу легирующего элемента. Задачей расчета является определение величины коэффициента интервалов S .

Принимая независимой диффузию в сплаве всех трех компонентов, можно записать:

$$\left. \begin{aligned} \partial c_O / \partial \tau &= D_O (\partial^2 c_O / \partial x^2); \\ \partial c_{Me} / \partial \tau &= D_{Me} (\partial^2 c_{Me} / \partial x^2); \\ \partial c_{доб} / \partial \tau &= D_{доб} (\partial^2 c_{доб} / \partial x^2). \end{aligned} \right\} \quad (180)$$

Приняли далее, что легирующий элемент образует окисел MeO_{ν_1} , для которого $(PP)_1 = (c'_O)^{\nu_1} c'_{Me}$, а элемент добавки образует окисел $Me'O_{\nu_2}$, для которого $(PP)_2 = (c''_O)^{\nu_2} c_{доб}$. Начальные и граничные условия для рассматриваемого случая имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} c_O &= c_O^0 & \text{для } \tau \geq 0, x = 0; \\ c_O &= 0 & \text{для } \tau = 0, x > 0; \\ c_{Me} &= c_{Me}^0 & \text{для } \tau = 0, x \geq 0; \\ c_{доб} &= c_{доб}^0 & \text{для } \tau = 0, x \geq 0; \\ c_{Me} &= c_{Me}^0 & \text{для } \tau > 0, x = \infty; \\ c_{доб} &= c_{доб}^0 & \text{для } \tau > 0, x = \infty. \end{aligned} \right\} \quad (181)$$

Приняли, что фронты внутреннего окисления δ_1 и δ_2 перемещаются внутрь сплава в соответствии с уравнениями:

$$\delta_1 = 2\gamma_1 \sqrt{D_O \tau}; \quad (182)$$

$$\delta_2 = 2\gamma_2 \sqrt{D_O \tau}, \quad (183)$$

где γ_1 и γ_2 — константы, которые необходимо определить.

Обозначили $\theta_1 = D_O/D_{Me}$ и $\theta^2 = D_O/D_{доб}$.

Решения уравнения (180), удовлетворяющие условиям (181) — (183), имеют вид: для кислорода

$$c_O(x, \tau) = c_O^0 - [(c_O^0 - c'_O)/\text{erf } \gamma_1] \text{erf} [x/(2\sqrt{D_O \tau})]; \quad x \leq \delta_2; \quad (184)$$

$$c_O(x, \tau) = c'_O - (c'_O - c''_O) \frac{\text{erf} [x/(2\sqrt{D_O \tau})] - \text{erf } \gamma_1}{\text{erf } \gamma_1 - \text{erf } \gamma_2}; \quad \delta_1 \leq x \leq \delta_2; \quad (185)$$

для легирующего элемента

$$c_{Me}(x, \tau) = c_{Me}^0 - [(c_{Me}^0 - c'_{Me})/\text{erfc}(\gamma_1 \sqrt{\theta_1})] \times \times \text{erfc} [x/(2\sqrt{D_{Me} \tau})]; \quad x \geq \delta_1; \quad (186)$$

для добавки

$$c_{доб}(x, \tau) = c_{доб}^0 - [(c_{доб}^0 - c'_{доб})/\text{erfc}(\gamma_2 \sqrt{\theta_2})] \times \times \text{erfc} [x/(2\sqrt{D_{доб} \tau})]; \quad x \geq \delta_2. \quad (187)$$

Константы γ_1 и γ_2 определили из условия равенства потоков кислорода при $x = \delta_1$ и $x = \delta_2$ (с учетом ν_1 и ν_2) потокам добавки и легирующего элемента

$$\begin{aligned} D_O \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right) \Big|_{x=\delta_1+\epsilon} - \frac{\partial c_O}{\partial x} \Big|_{x=\delta_1-\epsilon} &= \nu_1 D_{Me} \times \\ &\times \frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \Big|_{x=\delta_1+\epsilon}; \\ D_O \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right) \Big|_{x=\delta_2+\epsilon} - \frac{\partial c_O}{\partial x} \Big|_{x=\delta_2-\epsilon} &= \nu_2 D_{доб} \frac{\partial c_{доб}}{\partial x} \Big|_{x=\delta_2+\epsilon}; \end{aligned}$$

Из этих условий с учетом (184) — (187) получили:

$$\frac{c_O^0 - c'_O}{\text{erf } \gamma_1} - \frac{c_O^0 - c''_O}{\text{erf } \gamma_2 - \text{erf } \gamma_1} = \nu_1 (c_{Me}^0 - c'_{Me}) \times \times \frac{\exp[-\gamma_1^2(\theta_1 - 1)]}{\theta_1^{1/2} \text{erfc}(\gamma_1 \theta_1^{1/2})}; \quad (188)$$

$$\begin{aligned} \frac{c'_O - c''_O}{\text{erf } \gamma_2 - \text{erf } \gamma_1} - \frac{c''_O}{1 - \text{erf } \gamma_2} &= \\ = \nu_2 (c_{доб}^0 - c'_{доб}) \frac{\exp[-\gamma_2^2(\theta_2 - 1)]}{\theta_2^{1/2} \text{erfc}(\gamma_2 \theta_2^{1/2})}. \end{aligned} \quad (189)$$

Уравнения (188) и (189) служат для вычисления коэффициентов γ_1 и γ_2 . Как показали решения этих уравнений, полученные численными методами, для большинства практических случаев, когда θ_1 и θ_2 велики ($\sim 10^4$), γ_1 и γ_2 относительно малы ($\sim 10^{-2}$). Тогда допустима простая аппроксимация уравнений (188) и (189) с использованием приближений:

$$\text{erf } x \approx 2x/\sqrt{\pi} \quad \text{для } x \ll 1;$$

$$\text{erfc } x \approx \exp(-x^2)/(\sqrt{\pi}x) \quad \text{для } x \geq 2.$$

Если учесть также, что $c''_O \approx 0$, можно написать

$$(c_O^0 - c'_O)/\gamma_1 - c'_O/(\gamma_2 - \gamma_1) = 2\nu (c_{Me}^0 - c'_{Me}) \gamma_1; \quad (190)$$

$$c'_O/(\gamma_2 - \gamma_1) = 2\nu_2 c_{доб}^0 \gamma_2. \quad (191)$$

Заменяя в правой части уравнения (191) γ_2 на γ_1 , $(\gamma_2 - \gamma_1)/\gamma_1 = c'_O/(c^0_O - c'_O) [(v_1(c^0_{Me} - c'_{Me}) + v_2 c^0_O)/(v_2 c^0_O)]$; (192)

$$\gamma_2 \approx \gamma_1 \approx [(c^0_O - c'_O)/[2v_2 c^0_O + 2v_1(c^0_{Me} - c'_{Me})]]^{1/2}. \quad (193)$$

Эти уравнения ниже использованы для вычисления S .

Для того чтобы определить характер окисных выделений в зоне $\delta_1 \leq x \leq \delta_2$, необходимо рассчитать $PP(x) = [c_O(x)]^{v_1} c_{Me}(x)$. При малых концентрациях добавки максимум этого произведения находится, как правило,

в области $\delta_1 \leq x \leq \delta_2$ и превосходит равновесное произведение концентраций PP_1 . Если максимум на кривой $PP(x)$ выражен резко, выделения окислов легирующего элемента займут полосу при $x = x_{\max}$, если максимум размыт, выделения окислов могут носить беспорядочный характер.

В качестве примера ниже рассмотрен сплав серебра с 9% (ат.) Cd и небольшими добавками Al, Be, Mg, Sc или Y. Внутреннее окисление этих сплавов экспериментально и теоретически исследовано в работе [18]. Температурные зависимости констант следующие:

$$c^0_O = 3,34 \cdot 10^{-2} \exp [-11860/(RT)] \text{ мол } O_2 \text{ атм}^{1/2}/(\text{мол. Ag});$$

$$D_O = 3,66 \cdot 10^{-3} \exp [-11000/(RT)] \text{ см}^2/\text{с};$$

$$D_{Cd} = 3,3 \cdot 10^{-1} \exp [-40500/(RT)] \text{ см}^2/\text{с};$$

$$D_{\text{доб}} = D_{Cd}; \quad v_1 = 1; \quad v_2 = 1,5;$$

$$PP_1 = c'_O c'_{Cd} = 3,34 \exp [-44460/RT];$$

$$c^0_O = c^0_{\text{доб}} = 0; \quad c_{Me} \text{ (при } 850^\circ\text{C)} =$$

$$= 2 \cdot 10^{-3} \text{ мол. } O_2 \text{ атм}^{1/2}/(\text{мол. Ag}).$$

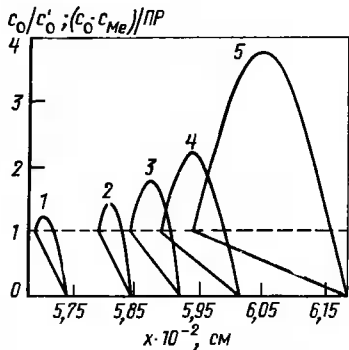


Рис. 10. Расчетные кривые произведения концентраций кислорода и кадмия в области между δ_1 и δ_2 при $D_{Cd} = D_{\text{доб}}$ и различных концентрациях добавки (800°C ; 18 ч); % (ат.):

1 — 0,6; 2 — 0,4; 3 — 0,3; 4 — 0,2; 5 — 0,1

При численном расчете по уравнениям (184) — (187) и (188) — (189) для 800°C и времени окисления 18 ч получили кривые, приведенные на рис. 10.

Как следует из рис. 10, концентрация кислорода между δ_1 и δ_2 падает до нуля практически линейно. При линейной аппроксимации уравнение (185) можно заменить следующим:

$$c_O(x) = c'_O [(\delta_2 - x)/(\delta_2 - \delta_1)]; \quad \delta_1 \leq x \leq \delta_2, \quad (194)$$

где величиной c^0_O пренебрегаем.

Аналогично для легирующего элемента получили

$$c_{Me}(x) = c^0_{Me} + \left. \frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \right|_{x=\delta_1} (x - \delta_1) = c^0_{Me} + f(x - \delta_1)/\delta_1. \quad (195)$$

Точное значение f равно

$$f = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (c^0_{Me} - c'_{Me}) \frac{\exp(-\gamma_1^2 \theta_1)}{\operatorname{erfc}(\gamma_1 \theta_1^{1/2})} \gamma_1 \theta_1^{1/2}. \quad (196)$$

Используя рассмотренные выше приближения для функции ошибок, получили

$$f \approx 2\gamma_1^2 \theta_1 (c^0_{Me} - c'_{Me}). \quad (197)$$

Значение $x_{\max}$, при котором $PP(x)$ имеет максимум, определяется выражением:

$$x_{\max} = (\delta_1 + \delta_2)/2 - c'_{Me} \delta_1/(2f), \quad (198)$$

откуда

$$S = (x_{\max} - \delta_1)/\delta_1 = 1/2 [(\delta_2 - \delta_1)/\delta_1 - c'_{Me}/f] \quad \text{или} \quad S = 1/2 [(\gamma_2 - \gamma_1)/\gamma_1 - c'_{Me}/f]. \quad (199)$$

Используя уравнение (192), получили

$$S \approx \frac{1}{2} \frac{c_O}{c^0_O - c'_O} \frac{v_1 (c^0_{Me} - c'_{Me}) + v_2 c^0_{\text{доб}}}{v_2 c^0_{\text{доб}}} \times \left(1 - \frac{v_2 c^0_{\text{доб}} c'_{Me}}{(c^0_{Me} - c'_{Me}) c'_O} \frac{D_{Me}}{D_O} \right). \quad (200)$$

Сравнение расчетных значений S , полученных по приближенному уравнению (200) и по уравнениям (188) и (189), показало хорошее соответствие, особенно для $D_{Me} \approx D_{\text{доб}}$ и не очень малых значений $c^0_{\text{доб}}$. Кроме того,

установлено, что чем выше отношение $D_{\text{доб}}/D_{\text{Ме}}$, тем быстрее максимум произведения концентраций уменьшается с увеличением концентрации добавки. Это ограничивает область концентрации, в которой добавка может привести к появлению полос Лизеганга.

При исследовании внутреннего окисления некоторых сплавов обнаружено, что в начальный период окислы выпадают в виде полос Лизеганга, а затем происходит беспорядочное выделение частиц [18, 19]. Причина этого явления заключается в относительно высокой скорости диффузии добавки и обеднении ею центральных участков образца. Справедливость этого положения подтверждена исследованием характера внутреннего окисления образцов различной толщины. Чем тоньше образец, тем быстрее сплав должен обедняться элементом добавки, тем меньшую часть от общей глубины зоны внутреннего окисления будет составлять структура, имеющая полосы Лизеганга.

Установлено, что с увеличением толщины образца доля структуры, имеющей полосы Лизеганга, возрастает. Общая глубина зоны внутреннего окисления (l_1 мм) и глубина зоны с полосами Лизеганга (l_2 мм) при внутреннем окислении сплава Ag—9% (ат.) Cd—0,6% (ат.) Be (800°С; 48 ч) составляют соответственно: 0,854 и 0,448 при толщине образца 1,75 мм; 0,900 и 0,575 при толщине образца 2,40 мм; 0,860 и 0,621 при толщине образца 2,90 мм. Отношения l_2/l_1 для образцов указанных толщин составляют 0,52; 0,64 и 0,72 соответственно.

В соответствии с уравнением (200) и экспериментальными данными с увеличением количества добавки коэффициент S уменьшается. Такая зависимость проявляется только в определенных пределах. Ниже минимального значения концентрации добавки полосы Лизеганга не появляются вообще или происходит чередование полос Лизеганга с областями беспорядочного выделения окислов. Выше максимального предела могут образоваться сплошные окисные пленки. Верхний предел, как правило, составляет 1—1,5% (ат.).

Внутреннее окисление двухфазных сплавов

Внутреннее окисление дает максимальный эффект дисперсного упрочнения в том случае, когда легирующий элемент растворен в матрице. Если легирующий элемент находится в сплаве в виде второй фазы (эта фаза

может быть чистым легирующим элементом, твердым раствором легирующего элемента в матрице, интерметаллическим соединением), при внутреннем окислении эта фаза может превращаться в окисел, примерно сохраняя свои размеры, т. е. выделения мелкодисперсных частиц происходить не будет.

Однако внутреннее окисление двухфазных сплавов представляет определенный интерес, так как оно может сопровождать процесс окисления гомогенных твердых растворов в том случае, когда легирующий элемент находится не только во второй фазе, но и растворен в матрице. Внутреннее окисление двухфазных сплавов подробно рассмотрено в работах [20, 21].

Ниже рассмотрен случай, когда легирующий элемент, находящийся во второй фазе, практически нерастворим в матрице. Допустим, что вторая фаза представляет собой пластинки одинаковой толщины b и толщина окисленного слоя этих пластин изменяется по параболическому закону. Поверхность пластин в единице объема сплава S связана с составом сплава соотношением

$$1/2bS = c''_{\text{Ме}} V_{\text{Ме}}/V_{\text{матр}}, \quad (201)$$

где $c''_{\text{Ме}}$ — концентрация легирующего элемента в сплаве; $V_{\text{Ме}}$ и $V_{\text{матр}}$ — атомные объемы легирующего элемента и металла матрицы.

Уменьшение концентрации растворенного в матрице кислорода за счет окисления пластинок второй фазы для $x < \delta$ задается уравнением

$$D_0 d^2 c_O / dx^2 = \nu S (V_A/V_B) \beta^{1/2} (\tau - t)^{-1/2}, \quad (202)$$

где $\beta = 4x^2/t$; t — время, при котором $x = \delta$; $(\tau - t)$ — время, за которое фронт внутреннего окисления переместится от x до $x = \delta$.

При граничных условиях

$$\left. \begin{aligned} c_O &= c_O^0 \text{ для } x = 0; \\ c_O &= 0 \text{ и } dc_O/dx = 0 \text{ для } x = \delta \end{aligned} \right\} \quad (203)$$

уравнение (202) имеет приближенное решение [20] при условии $\tau \leq b_2/(16\beta)$:

$$\delta = 2 (c_O^0 D_0 V_B/V_A \nu \pi S)^{1/2} \beta^{-1/4} \tau^{1/4}. \quad (204)$$

Уравнение (204) справедливо, когда во всем интервале $0 < x < \delta$ нет полностью окисленных пластинок.

Максимальное значение δ , которое можно рассчитать по уравнению (204), равно

$$\delta = b (c_0^0 D_O / 2\pi v c_{Me}'' \beta)^{1/2}. \quad (205)$$

Если легирующий элемент обладает заметной растворимостью в матрице c_{Me}^0 , и если скорость его диффузии в матрице не пренебрежимо мала, перед фронтом внутреннего окисления, на котором $c_{Me}=0$, частицы второй фазы будут растворяться и легирующий элемент, перешедший в раствор, будет переходить на границе $x=\delta$ в окисел. При этом, чем медленнее движется фронт внутреннего окисления, тем больше легирующего элемента будет растворяться в матрице и тем больше в зоне внутреннего окисления будет дисперсных окисных частиц.

Ниже по-прежнему считали, что вторая фаза в сплаве представляет собой пластинки толщиной b и что скорость растворения в единице объема пропорциональна $c_{Me}^0 - c_{Me}$. Если скоростью окисления неразворенных пластинок можно пренебречь, $dc_O/dx = c_O^0/\delta$.

Концентрация легирующего элемента при $x > \delta$ определяется уравнением

$$D_{Me} (\partial^2 c_{Me} / \partial x^2) + Sk (c_{Me}^0 - c_{Me}) = \partial c_{Me} / \partial \tau,$$

где k — константа растворения.

Когда растворение происходит в зоне, глубина которой намного меньше δ , градиент c_{Me} движется к центру образца примерно с той же скоростью, что и фронт внутреннего окисления $v = d\delta/d\tau$. Поэтому правую часть уравнения (205) можно заменить на $-v dc_{Me}/dx$, и это дифференциальное уравнение становится обычным, которое при граничных условиях:

$$\left. \begin{aligned} c_{Me} &= 0 \text{ для } x = \delta; \\ c_{Me} &= c_{Me}^0 \text{ для } x = \infty \end{aligned} \right\} \quad (206)$$

имеет решение

$$1 - c_{Me}/c_{Me}^0 = \exp \{ - [v + (v^2 + 4SkD_{Me})^{1/2}] (x - \delta) / 2D_{Me} \}. \quad (207)$$

При $k=0$ и $c_{Me}^0 = c_{Me}''$ это решение имеет смысл распределения легирующего элемента при внутреннем окислении гомогенного твердого раствора и имеет вид

$$c_{Me}/c_{Me}^0 = 1 - \exp \{ -v (x - \delta) / D_{Me} \}. \quad (208)$$

Вычисляя градиент c_{Me} при $x=\delta$, можно определить количество легирующего элемента, поступающего на фронт внутреннего окисления, которое должно быть равно $c_0^0 D_O / v\delta$, поэтому

$$\frac{1}{2} v c_{Me}^0 [v + (v^2 + 4SkD_{Me})^{1/2}] = (c_0^0 D_O / \delta). \quad (209)$$

Уравнение (209) справедливо при $c_0^0 \ll c_{Me}^0$ и $c_{Me}'' D_{Me} \ll c_0^0 D_O$.

Решение уравнения (209) имеет вид

$$\delta^2 = \delta_\infty^2 \{ 1 - \exp [- 2v c_{Me}^0 D_{Me} Sk \tau / (c_0^0 D_O)] \}, \quad (210)$$

где

$$\delta_\infty = c_0^0 D_O / [v c_{Me}^0 (Sk D_{Me})^{1/2}]. \quad (211)$$

С увеличением времени окисления скорость перемещения δ замедляется и все большее количество легирующего элемента переходит в раствор. Наконец, наступит время τ_h , при котором перед фронтом внутреннего окисления пластинки второй фазы перейдут в раствор:

$$\tau_h = (c_0^0 D_O / 2v c_{Me}^0 D_{Me} Sk) \ln (c_{Me}'' / c_{Me}^0). \quad (212)$$

К этому времени δ достигнет величины δ_h

$$\delta_h = \delta_\infty (1 - c_{Me}^0 / c_{Me}'')^{1/2}. \quad (213)$$

После достижения $\tau = \tau_h$ и $\delta = \delta_h$ гетерогенный сплав окисляется как гомогенный.

В работе [21] рассмотрено внутреннее окисление двухфазных сплавов в условиях, когда толщина окисленного слоя пластинок второй фазы изменяется по линейному закону, диффузия легирующего элемента в матрице пренебрежимо мала и легирующий элемент имеет заметную растворимость в матрице, равную c_{Me}^0 . В соответствии с этой схемой весь поступающий на границу $x=\delta$ кислород связывается в окисел с растворенным в матрице легирующим элементом. При этом на границе $x=\delta$ происходит скачок концентрации c_{Me} от 0 до c_{Me}^0 , а $c_{Me} = c_{Me}^0$ при всех $x > \delta$.

При $x < \delta$ кислород расходуется на окисление пластинок второй фазы. Если константу линейной скорости окисления второй фазы обозначить k , скорость окисления будет равна $kSV_A/V_B = 2k (c_{Me}'' - c_{Me}^0)/b$. Пластины второй фазы полностью окислятся за время

$$\tau_c = b/(2k). \quad (214)$$

Распределение кислорода при $x < \delta$ на первой стадии окисления, когда во внутреннеокисленной зоне еще нет полностью окисленных пластинок, задается уравнением

$$D_O(d^2c_O/dx^2) = 2vk(c''_{Me} - c^0_{Me}) = v(c''_{Me} - c^0_{Me})/\tau_c. \quad (215)$$

На этой стадии

$$c_O = (c^0_O - fx + [vhc^0_{Me}/(2D\tau_c)]x^2), \quad (216)$$

где $h = (c''_{Me} - c^0_{Me})/c^0_{Me}$; f — неизвестная функция времени.

Для $x = \delta$ получили

$$O = c^0_O - f\delta + [vhc^0_{Me}/(2D\tau_c)]\delta^2. \quad (217)$$

Скорость перемещения фронта внутреннего окисления можно выразить через f :

$$v c^0_{Me} d\delta/d\tau = -Ddc_O/dx|_{x=\delta} = Df - (vhc^0_{Me}/\tau_c)\delta. \quad (218)$$

Исключив f из уравнений (217) и (218), получили

$$\delta^2 = \{2c^0_O D_O \tau_c / [v(c''_{Me} - c^0_{Me})]\} [1 - \exp(-h\tau/\tau_c)]. \quad (219)$$

Это уравнение справедливо при $0 \leq \tau \leq \tau_c$.

Если $\tau < \tau_c$, наряду с границей зоны внутреннего окисления $x = \delta$, будет существовать граница $x = \eta$, причем при $0 < x < \eta$ все пластинки второй фазы будут полностью окислены.

В работе [21] получены следующие уравнения для определения η и δ :

$$\eta^2 = [2c^0_O D_O \tau_c / v(c''_{Me} - c^0_{Me})] \{1 - \exp[-h(\tau - \tau_c)/\tau_c]\}; \quad (220)$$

$$\delta^2 = \frac{2c^0_O D_O \tau_c}{v(c''_{Me} - c^0_{Me})} \{2 - \exp(-h\tau/\tau_c) - \exp[-h(\tau - \tau_c)/\tau_c] - [h(\tau - \tau_c)/\tau_c] \exp[-h(\tau - \tau_c)/\tau_c]\}. \quad (221)$$

Уравнения (220) и (221) справедливы при $\tau_c \leq \tau \leq 2\tau_c$. Метод расчета скоростей продвижения η и δ на следующих этапах окисления описан в работе [21].

При $\tau \gg \tau_c$:

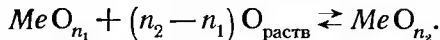
$$\eta^2 = \frac{2c^0_O D_O}{vc''_{Me}} [\tau - 0,5\tau_c (1 + c^0_{Me}/c''_{Me})]; \quad (222)$$

$$\delta^2 = [2c^0_O D_O / vc''_{Me}] [\tau + 0,5\tau_c (1 - c^0_{Me}/c''_{Me})]. \quad (223)$$

Внутреннее окисление с образованием двух окислов легирующего элемента

При внутреннем окислении сплава возможны случаи, когда легирующий элемент образует два или большее число окислов. Ниже рассмотрен частный случай образования двух окислов при следующих упрощениях [20]. Приняли, что легирующий элемент образует два окисла: MeO_{n_1} и MeO_{n_2} ($n_2 > n_1$).

Оксид MeO_{n_1} образуется на фронте внутреннего окисления при $x = \delta$, а оксид MeO_{n_2} — внутри зоны внутреннего окисления в точке $x = \eta$ по реакции



Если предположить, что внутри зон $0 < x < \eta$ и $\eta < x < \delta$ концентрация кислорода изменяется линейно от c^0_O при $x = 0$ до 0 при $x = \delta$ с перегибом в точке $x = \eta$ (в этой точке $c_O = c^0_O$), для скоростей перемещения η и δ справедливы уравнения:

$$D_O c^0_O / (\delta - \eta) = n_1 c^0_{Me} (d\delta/d\tau); \quad (224)$$

$$D_O (c^0_O - c^0_O) / \eta = n_1 c^0_{Me} (d\delta/d\tau) + (n_2 - n_1) c^0_{Me} (d\eta/d\tau). \quad (225)$$

Из уравнений (224) и (225) следует

$$1 + (n_2/n_1 - 1) (d\eta/d\tau) = (c^0_O/c^0_O - 1) (\delta/\eta - 1). \quad (226)$$

Величина $\eta/\delta = d\eta/d\delta = f$ является константой, если $\delta = \eta = 0$ при $\tau = 0$.

Из уравнения (226) получили

$$f = \{[1 + 4m(1 - m)(n_2 - n_1)/n_1]^{1/2} - 1\} / [2m(n_2 - n_1)/n_1], \quad (227)$$

где $m = c^0_O/c^0_O$.

Величины δ и η пропорциональны $\sqrt{\tau}$.

Аналогично уравнение (51) можно записать в виде

$$\delta^2 = [2c_O^0 D_O / (n_{эфф} c_{Me})] \tau \quad (228)$$

с той разницей, что v заменили на $n_{эфф}$, равное

$$n_{эфф} = n_1 (1 - f) / m. \quad (229)$$

Значение $n_{эфф}$ отличается от среднеарифметического между n_1 и n_2 . Например, если $n_2 = 2n_1$ и $m = 0,4$, то $f = 0,5$ и $n_{эфф} = 1,25$, в то время как среднеарифметическое $n = 1,5$.

Рассмотренными выше расчетами можно пользоваться, когда m имеет заметную величину, а первично образующиеся частички окисла MeO_{n_1} настолько малы, что их окисление начинается и заканчивается в точке $x = \eta$.

*Последовательное или одновременное
внутреннее насыщение сплавов
двумя и более элементами*

Ниже рассмотрен сплав, состоящий из матрицы и одного легирующего элемента. Если легирующий элемент имеет гораздо большее по сравнению с матрицей сродство к кислороду, он, как правило, имеет большее сродство и к другим высокоподвижным в матрице элементам, например к азоту, углероду, кремнию, бору и др. Для каждого из легирующих элементов можно составить возрастающий по сродству к нему ряд из элементов насыщения. Так, для титана этот ряд будет выглядеть следующим образом: C, N, O. Это значит, что если сплав, содержащий титан, предварительно подвергнуть внутреннему окислению, а затем внутреннему азотированию, выделившиеся в результате внутреннего окисления частицы не будут реагировать с азотом и выделение нитридных частиц может произойти только за фронтом внутреннего окисления.

Если такой сплав сначала подвергнуть внутреннему азотированию, а затем внутреннему окислению, первоначально выделившиеся нитриды будут превращаться в TiO_2 , а освобождающийся азот будет диффундировать к поверхности образца или в глубь его, образуя за областью внутреннего окисления область внутреннего азотирования.

Все сказанное справедливо только для случая, когда первоначально выделившиеся частицы очень малы и

переход нитрида в окисел совершается очень быстро. Если размер частиц достаточно велик, в результате повторного насыщения могут образоваться сложные соединения.

При последовательном и одновременном насыщениях двумя или более компонентами образуются две или более (по числу насыщающих компонентов) зон, причем ближе к поверхности образца будет находиться зона, содержащая частицы соединения легирующего элемента с тем из элементов насыщения, к которому он имеет большее сродство.

В качестве примера ниже рассмотрены внутреннее азотирование и окисление пластины сплава с одним легирующим элементом В [20]. Приняли, что этот элемент образует нитрид BN_{n_1} и окисел BO_{n_2} , так что при переходе нитрида в окисел на один атом кислорода освобождается n_1/n_2 атомов азота. Обозначили: η — расстояние от поверхности образца до границы между зонами окисления и азотирования и δ — расстояние от поверхности образца до границы зоны азотирования с ненасыщенным сплавом. Диффузию В не учитывали.

При полном азотировании пластины и последующем полном ее окислении все нитридные частицы превратятся в окисные. При этом возможны два предельных случая поведения освобождающегося азота. В первом из них весь азот стремится покинуть образец, во втором — весь азот остается в образце. В первом случае при условии $c_O^0 \ll c_B$ и $c_N = 0$ при $x = 0$ максимальное содержание азота в образце будет находиться на расстоянии $x = \eta$ от поверхности и будет равно $n_1 c_O^0 D_O / n_2 D_N$. Во втором случае для всех x от 0 до η содержание азота будет постоянным и равным

$$c_N = n_1 [n_1 c_O^0 D_O / (2n_2 D_N)]^{1/2}. \quad (230)$$

При частичном первоначальном азотировании пластины на глубину δ_0 глубина последующего внутреннего окисления выражается уравнением

$$\eta = [2c_O^0 D_O \tau / (n_2 c_B)]^{1/2}. \quad (231)$$

Если $D_N \gg c_O D_O / c_B$ и освобождающийся азот не покидает пластину, а полностью расходуется на образование нитридов в точке $x = \delta$, толщина зоны внутреннего азотирования в течение всего процесса внутреннего окисления остается постоянной

$$\delta - \eta = \delta_0. \quad (232)$$

Таким образом, в процессе внутреннего окисления от поверхности в глубь образца растет зона внутреннего окисления, а перед этой зоной к центру образца перемещается зона внутреннего азотирования постоянной толщины, равной толщине предварительно азотированного слоя.

Если в процессе окисления выполняется условие $c_N = 0$ при $x=0$, часть азота будет покидать образец, диффундируя к внешней поверхности через зону внутреннего окисления. Можно строго показать, что в этом случае

$$d\delta/d\tau = (\eta/\delta) (d\eta/d\tau) \quad (233)$$

или после интегрирования

$$\delta^2 = \delta_0^2 + \eta^2 = \delta_0^2 + 2c_O^0 D_O \tau / (n_2 c_B). \quad (234)$$

При одновременном внутреннем окислении и азотировании, когда на поверхности образца c_O^0 и c_N^0 поддерживаются постоянными, фронт внутреннего окисления продвигается в глубь образца со скоростью, определяемой уравнением (231), а атомы азота могут связывать атомы элемента B только за пределами границы $x=\eta$. При этом η и δ пропорциональны $\sqrt{\tau}$, а c_N является функцией $x\tau^{-1/2}$ с перегибом при $x=\eta$:

$$c_N = c_N^0 + A_1 \operatorname{erf} [0,5x (D_N \tau)^{-0,5}] \text{ для } 0 \leq x \leq \eta; \quad (235)$$

$$c_N = A_2 \{\operatorname{erf} [0,5\delta (D_N \tau)^{-0,5}] - \operatorname{erf} [0,5x (D_N \tau)^{-0,5}]\} \\ \text{для } \eta < x < \delta. \quad (236)$$

В уравнениях (235) и (236) три неизвестных A_1 , A_2 и $1/2\delta (D_N \tau)^{-1/2}$. Последнюю величину обозначили p , а величину $1/2\eta (D_N \tau)^{-1/2}$, рассчитываемую по уравнению (231), обозначили m . Величину p рассчитывают, исходя из того, что, во-первых, в уравнениях (235) и (236) значения c_N равны при $x=\eta$; и, во-вторых, различие значений dc_N/dx с обеих сторон от $x=\eta$ вызвано азотом, выделяющимся в результате окисления; и, в-третьих, значения dc_N/dx при $x=\delta$ определяются скоростью перемещения фронта внутреннего азотирования. С учетом этих условий в работе [20] получено

$$pe^{p^2} \cdot \operatorname{erf} p = me^{m^2} \operatorname{erf} m + c_N^0 / c_B n_1 \pi^{1/2}. \quad (237)$$

Из уравнения (237) при известном значении m можно рассчитать p , а следовательно, и δ .

Если не только $c_O^0 \ll c_B$, что является необходимым условием выполнения уравнения (231), но и $c_N^0 \ll c_B$ и $c_O^0 D_O \ll c_B D_N$, тогда m и p очень малы и уравнение (237) упрощается:

$$\delta^2 = (2\tau/c_B) (c_O D_O / n_2 + c_N^0 D_N / n_1). \quad (238)$$

Влияние геометрии образца на внутреннее окисление

Геометрия образца влияет на процесс внутреннего окисления, так как от нее зависят скорости диффузии кислорода и легирующего элемента в матрице. На плоских образцах скорость перемещения фронта внутреннего окисления по мере удаления от внешней поверхности все время убывает по параболическому закону. На цилиндрических и сферических образцах скорость перемещения фронта внутреннего окисления уменьшается по мере удаления от внешней поверхности и, пройдя через минимум, увеличивается по мере приближения к центру образца. При этом не следует путать линейную скорость перемещения фронта внутреннего окисления со скоростью поглощения кислорода единицей поверхности образца, которая на цилиндрических и сферических образцах уменьшается быстрее, чем на плоских образцах.

Как было показано выше, величина дисперсных частиц, а следовательно, прочность, твердость и другие свойства находятся в прямой зависимости от скорости перемещения фронта внутреннего окисления. При внутреннем окислении цилиндрических и сферических образцов величина окисных частиц сначала увеличивается, а затем по мере приближения к центру уменьшается.

При выполнении условий:

$$c_O^0 \ll c_{Me}^0, \quad c_O^0 D_O \gg c_{Me}^0 D_{Me}, \quad v = 1. \quad (239)$$

скорости продвижения фронта внутреннего окисления для цилиндрических и сферических образцов можно описать соответственно следующими уравнениями [4]:

$$-dr/d\tau = c_O^0 D_O / c_{Me}^0 [r \ln R/r]; \quad (240)$$

$$-dr/d\tau = c_O^0 D_O / c_{Me}^0 R [r (R-r)], \quad (241)$$

где r — радиальная координата фронта внутреннего окисления; R — радиус образца.

Эти уравнения недействительны в областях, близких к центрам образцов. Если $c_0^0/c_{Me}^0 = c_{Me}^0 D_{Me}/c_0^0 D_O = 0,01$, что часто встречается на практике, уравнения (240) и (241) дают заметные отклонения от истинных значений при r/R , равном 0,05 и 0,15 соответственно. Время, соответствующее минимальной скорости продвижения, рассчитанное по уравнениям (240) и (241), всегда точно совпадает с экспериментальным. Минимальная скорость продвижения соответствует $r=0,37R$ для цилиндрического и $r=0,5R$ — для сферического образцов.

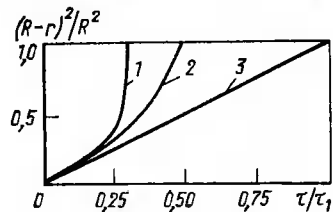


Рис. 11. Относительная скорость внутреннего окисления сферы (1), цилиндра (2) и пластины (3)

Скорости внутреннего окисления сферы радиуса r , цилиндра радиуса r и пластины толщиной $h=2r$ сопоставлены на рис. 11, на котором относительные скорости внутреннего окисления изображены в безразмерных координатах. Причем время полного насыщения τ_1 составляет от времени полного насыщения пластины 0,3 для сферы и 0,5 для цилиндра.

Еще одна особенность внутреннего окисления цилиндрических и сферических образцов заключается в более быстром по сравнению с плоскими образцами обеднении центральной области легирующим компонентом. Если выполняются условия (239), концентрацию выделившегося окисла $c_{ок}$ на различном расстоянии от поверхности можно рассчитать [4] для цилиндрических и сферических образцов соответственно по уравнениям:

$$c_{ок} = c_{Me}^0 \left\{ 1 + [c_{Me}^0 D_{Me}/c_0^0 D_O] \left(1 + 2 \ln \frac{r}{R} \right) \right\}; \quad (242)$$

$$c_{ск} = c_{Me}^0 \left\{ 1 + [c_{Me}^0 D_{Me}/c_0^0 D_O] \left(4 \frac{r}{R} - 3 \right) \right\}. \quad (243)$$

Если принять $(c_{Me}^0 D_{Me}/c_0^0 D_O) = 0,01$, концентрация окисла на расстоянии $r=0,1R$ будет на 4% меньше концентрации окисла на поверхности. Влияние геометрии образца на внутреннее окисление рассмотрено в работе [4], а результаты экспериментов со сплавами меди с хромом и бериллием, а также серебра с марганцем, магнием и бериллием приведены в работах [22, 23].

Уравнения (240) и (241) можно использовать и для расчета скорости внутреннего окисления тел, поверхность которых имеет отрицательный радиус кривизны, например при внутреннем окислении в случае диффузии кислорода из сферических или цилиндрических полостей, находящихся внутри тела.

В частности, при диффузии из сферических полостей (при сохранении постоянного давления кислорода в полости) для условий $(r-R)/R \gg 1$ скорость продвижения фронта внутреннего окисления рассчитаем так [4]

$$r - R = \sqrt[3]{(3c_0^0 D_O/c_{Me}^0) R \tau}. \quad (244)$$

При внутреннем окислении труб одновременно с внешней и внутренней поверхностей «средняя линия» (r_{cp}) в радиальных координатах определяется выражением

$$r_{cp} = R_2 \sqrt{(n-1)/\ln n}, \quad (245)$$

где $n = (R_1/R_2)^2$, а R_1 и R_2 — радиусы внешней и внутренней поверхностей соответственно.

Время полного внутреннего окисления трубы равно:

$$T_{полн} = \left[1 - \frac{n-1}{\ln n} \left(1 - \ln \frac{n-1}{\ln n} \right) \right] \frac{c_{Me}^0 R_2^2}{4c_0^0 D_O}. \quad (246)$$

Для тонких труб $[(n-1) \ll 1]$ со стенкой толщиной d и радиусом R положение средней линии определяется уравнением

$$x_{cp} = (1/2 + 1/24d/R)d, \quad (247)$$

а время полного насыщения:

$$T_{полн} = d^2 c_{Me}^0 \left[\left[8c_0^0 D_O \left(1 + \frac{1}{36} \frac{d^2}{R^2} \right) \right] \right]. \quad (248)$$

Внутреннее окисление пористых сплавов

При внутреннем окислении пористых сплавов можно выделить два предельных случая. В первом случае имеют в виду пористое тело со сквозными, сообщающимися друг с другом и с внешней поверхностью порами, во втором — компактное тело, в котором находятся изолированные замкнутые поры.

Первый случай. Если условия внутреннего окисления таковы, что пористая структура тела (форма, размер, число пор, расстояние между порами) в течение всего

процесса окисления остается неизменной, внутреннее окисление будет проходить одновременно по объему всего тела. Так как практически во всех реальных случаях соотношение размеров тела, диаметра каналов и скорости диффузии в газовой фазе таковы, что последняя не лимитирует процесс в целом, время полного внутреннего окисления всего тела τ_k можно оценить, приравняв толщину слоя внутреннего окисления δ , рассчитанную по уравнениям (51) или (59), к среднему расстоянию h между сквозными каналами пористого тела в случае выполнения условий (46)

$$\tau_k = \nu c_{Me}^0 h^2 / (2c_O^0 D_O); \quad (249)$$

в случае выполнения условий (54)

$$\tau_k = \frac{1}{\pi} [\nu c_{Me}^0 D_{Me} h / (c_O^0 D_O)]^2. \quad (250)$$

Второй случай. Если объем замкнутых пор относительно мал, характеристики пористости тела в процессе окисления не меняются и газ, находящийся в порах, не принимает участия в процессе внутреннего окисления, наличием пор можно пренебречь и скорость внутреннего окисления рассчитывать по уравнениям (51) или (59).

Если газ, находящийся в порах, участвует во внутреннем окислении, а поры в процессе окисления меняют свой размер, процесс внутреннего окисления всего образца можно условно разделить на две части. Во-первых, с поверхности внутрь образца будет распространяться зона внутреннего окисления со скоростью, отличающейся от рассчитанной по уравнениям (51) или (59), так как с течением времени реальная поверхность внутреннего окисления будет уменьшаться за счет зон внутреннего окисления, растущих вокруг каждой поры. Во-вторых, будут расти зоны внутреннего окисления вокруг пор и изменяться размеры самих пор, что более подробно рассмотрено ниже [24].

В обычных условиях давление газа в поре составляет 1—10 атм (для простоты считали, что газ представляет собой чистый кислород), а содержание легирующего элемента 1—2% (по массе), поэтому газа, находящегося в сферической поре, достаточно для образования внутреннеокисленной зоны толщиной $\delta_k \approx (0,01 \div 0,03) r_0$, где r_0 — начальный радиус поры. Ввиду того что величина δ/r_0 мала, кривизной поверхности поры можно пре-

небречь и считать, что в случае выполнения условий (46) скорость распространения фронта внутреннего окисления вокруг поры описывается уравнением (51).

Количество поглощенного из поры кислорода к моменту времени τ равно

$$Q = \delta S \nu S_{Me}^0 = 4\pi r^2 \sqrt{2c_O \nu c_{Me}^0 D_O \tau}, \quad (251)$$

где S — поверхность поры.

Приняв, что концентрация растворенного кислорода на поверхности поры подчиняется закону Сиверса $c_O^0 = k \sqrt{p}$ (k — константа Сиверса; p — давление газа в поре), а процесс диффузии кислорода в сплаве квазистационарен, получили

$$dQ/d\tau = -2\pi r^2 (2k \nu c_{Me}^0 D_O)^{1/2} p^{1/4} \tau^{-1/2}. \quad (252)$$

Количество находящегося в поре кислорода равно

$$Q_1 = 4M\pi r^3 p / (3RT), \quad (253)$$

где M — молекулярная масса кислорода; R — газовая постоянная.

Скорость уменьшения количества кислорода в поре

$$dQ_1/d\tau = (4M\pi r^3 / 3RT) (dp/d\tau) + (4M\pi pr^2 / RT) (dr/d\tau). \quad (254)$$

Приравняв потоки кислорода, рассчитанные по уравнениям (252) и (254), получили

$$dp/d\tau = - [3RT (2\nu c_{Me}^0 D_O k)^{1/2} p^{1/4}] / (2M\tau^{1/2}) - (3p/r) (dr/d\tau). \quad (255)$$

Одновременно с процессом внутреннего окисления будут изменяться размеры поры под действием сил поверхностного натяжения σ , внешнего давления F_0 и давления газа в поре p . Принимая модель вязкого течения материала в однородной изотропной ньютоновской среде, можно записать [24]:

$$dr/d\tau = - (r/2\eta) [(2\sigma/r) + F_0 - p], \quad (256)$$

где η — вязкость сплава; σ — поверхностное натяжение.

В связи с образованием слоя сплава, содержащего дисперсные окислы, эту среду нельзя рассматривать как однородную. Неоднородность среды можно учесть, введя эффективную вязкость, зависящую от времени $\eta(\tau)$. Кроме того, если рассматривать оба процесса, протекающие одновременно, необходимо учесть влияние измене-

ГЛАВА II ВНУТРЕННЕЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ

ния радиуса поры на скорость продвижения фронта внутреннего окисления. Этим влиянием можно пренебречь при выполнении условий

$$\frac{d\delta}{d\tau} \gg \frac{dr}{d\tau}; \quad \frac{2c_{\text{O}}^0 D_{\text{O}}}{(vc_{\text{Me}}^0 \delta)} \gg \frac{r}{2\eta} \left[\left(\frac{2\sigma}{r} \right) + F_0 \right]. \quad (257)$$

При $F_0 = 0$ с учетом, что $\delta \approx 0,01 r_0$, условие (257) выполняется практически при любых реальных значениях радиуса поры.

Таким образом, когда оба процесса протекают одновременно, т. е. при изменении радиуса в пределах $(0,97 \div 0,99) r_0 < r < r_0$ и уменьшении давления от p_0 до нуля, поведение поры будет описываться системой уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dp}{d\tau} &= - \frac{3RT (2vc_{\text{Me}}^0 D_{\text{O}} k)^{1/2} p^{1/4}}{2Mr\tau^{1/2}} - \frac{3p}{r} \frac{dr}{d\tau}; \\ \frac{dr}{d\tau} &= - \frac{r}{2\eta(\tau)} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - p \right). \end{aligned} \right\} \quad (258)$$

Решить эту систему можно численными методами.

После того как весь кислород из поры будет израсходован на образование оксида легирующего элемента, кинетика изменения размеры поры будет описываться уравнением

$$dr/d\tau = - \{ r / [2\eta_1(\tau)] \} (2\sigma/r + F_0), \quad (259)$$

где $\eta_1(\tau)$ — эффективная вязкость; сферическая оболочка вокруг поры, содержащая дисперсные окислы, будет затекать в пору по мере уменьшения ее размеров.

Внутреннее окисление может оказывать заметное влияние на спекание пористых сплавов. При оценке этого влияния можно выделить два предельных случая. В первом случае внутреннее окисление существенно ускоряет усадку. Это происходит, когда начальное давление газа в поре велико и его диффузия затруднена малой подвижностью газа в металле или его малой растворимостью. Во втором случае внутреннее окисление препятствует усадке вследствие образования очень устойчивого против крипа слоя внутреннеокисленного сплава. Этот случай реализуется при малом начальном давлении газа в поре и возможности его легкого удаления растворением в металле.

МАТРИЦЫ СПЛАВОВ, ЛЕГИРУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И УСЛОВИЯ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ

Дисперсионному упрочнению внутренним окислением можно подвергать сплавы, матрицы которых обладают незначительным сродством к кислороду. Наиболее распространенные металлы, которые могут служить матрицами сплавов, пригодных для внутреннего окисления, перечислены в табл. 6. По сведениям, приведенным в табл. 6, для заданной матрицы можно наметить области технологических параметров и ориентировочно определить оптимальные условия внутреннего окисления.

Значения свободной энергии образования низших окислов матричных металлов в стандартных условиях ΔG° (отнесенных к 1 молю кислорода) при комнатной и при повышенных температурах свидетельствуют о том, что идеальными матрицами являются благородные металлы — серебро, платина, золото. Внутреннее окисление сплавов на основе благородных металлов из-за малого сродства матрицы к кислороду во многих случаях можно проводить непосредственно на воздухе.

Значительно большим по сравнению с благородными металлами сродством к кислороду обладают медь, железо, кобальт, никель, а также менее перспективные, с точки зрения дисперсного упрочнения методом внутреннего окисления, и поэтому не рассматриваемые в табл. 6 олово, цинк, свинец и кадмий. Число легирующих элементов этих металлов более ограничено, чем благородных, а внутреннее окисление их можно проводить только в газовых средах, имеющих парциальное давление кислорода < 1 атм.

Такие металлы, как ниобий и вольфрам, а также их аналоги — ванадий, тантал, хром и молибден, можно упрочнить только наиболее термодинамически прочными окислами, а сплавы на их основе можно подвергать внутреннему окислению только в газовых средах с очень малым парциальным давлением кислорода.

Свойство	Cu	Ag	Fe	Ni	Co	Pt	Nb	W
Формула низшего окисла	Cu ₂ O	Ag ₂ O	FeO	NiO	CoO	PtO	NbO	WO ₂
Свободная энергия образования окисла ΔG^0 , ккал/1 моль O ₂ :								
при 298 К	34	2,5	59	50,6	50,4	11	92	127,6
при T_1	21,3	—	40,0	23,7	30,5	—	—	—
при T_2	25,8	—	47,5	33,2	37,4	—	—	—
Максимальная температура внутреннего окисления T_1 , °С	950	900	1200	1200	1200	1400	1500	1800
Минимальная температура внутреннего окисления T_2 , °С	650	500	700	800	800	850	1000	1400
Параметры диффузии кислорода:								
$D_{O \cdot 10^3}$, см ² /с	5	3,66	400	0,95	—	—	4,07	10
Q , ккал/моль	12,5	11,0	39,9	74,4	—	—	22,8	62,4
Коэффициент диффузии $D_{O \rightarrow Me} \times 10^6$:								
при T_1	2,1	32	—	1	—	—	—	$8 \cdot 10^{-3}$
при T_2	$6,0 \cdot 10^{-3}$	2,7	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	$7 \cdot 10^{-5}$
Растворимость кислорода, % (по массе):								
при T_1	0,0105	—	0,001	0,0012	0,013	—	1,0	0,007
при T_2	0,0075	—	0,006	0,0018	0,017	—	0,7	—
Равновесное давление кислорода над окислом, атм:								
при T_1	$1 \cdot 10^{-8}$	—	$1 \cdot 10^{-14}$	—	$1 \cdot 10^{-6}$	—	—	—
при T_2	$1 \cdot 10^{-11}$	400	$1 \cdot 10^{-20}$	—	$1 \cdot 10^{-12}$	—	—	$1 \cdot 10^{-14}$
Температура плавления окисла, °С	1503	460	1641*	2230*	2078	780*	2218	1843

* Температура разложения окисла.

В табл. 6 приведены ориентировочные значения максимальной (T_1) и минимальной (T_2) температур внутреннего окисления сплавов. Эти температуры определяются только физическими свойствами металла матрицы и практически не зависят от природы и количества легирующих элементов. Максимальная температура T_1 определяется температурой плавления матрицы, сохранением в условиях окисления достаточной прочности, отсутствием заметной коагуляции выделившихся окисных частиц, предотвращением взаимодействия с подложкой и другими технологическими факторами. Как следует из этого перечисления, величина T_1 является условной, определяют ее обычно экспериментально.

Минимальная температура внутреннего окисления T_2 определяется разумной минимальной скоростью продвижения фронта внутреннего окисления. Так, например, внутреннее окисление изделий толщиной 200 мкм целесообразно, если время окисления не превышает суток. Толщина зоны внутреннего окисления δ связана со временем соотношением

$$\delta = \sqrt{(2c_0 D_0 / c_{Me}) \tau},$$

поэтому для $\delta = 0,01$ см, $\tau = 24 \times 3600$ с и наиболее реального значения $c_{Me} = 0,1$ г/см³, получили величину $P = c_0 D_0$, называемую коэффициентом проникания, равную

$$P = (0,01)^2 \cdot 0,1 / (2 \cdot 24 \cdot 3600) = 5,6 \cdot 10^{-11} \text{ г/(см} \cdot \text{с)}.$$

Величина $P \approx 1 \cdot 10^{-11}$ г/(см·с) может служить ориентиром при выборе T_2 , а уточняют значение T_2 по данным, приведенным в табл. 7.

Важнейшие и наиболее распространенные легирующие элементы сплавов, упрочняемых внутренним окислением, и некоторые свойства окислов этих элементов приведены в табл. 7. Легирующие элементы расположены в табл. 7 по мере убывания стандартной свободной энергии образования окисла при комнатной температуре. Из табл. 7 видно, что наиболее универсальными и перспективными легирующими элементами являются элементы второй (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), третьей (Sc, Y, La — редкоземельные элементы) и четвертой (Ti, Zr, Hf, Th) групп (Sr и Ba по сродству к кислороду близки к Ca, а редкоземельные элементы к La), а также Al и Si.

Остальные элементы обладают меньшим сродством к кислороду и ими можно легировать не все матричные металлы. Кроме того, при прочих равных условиях легирование этими металлами дает меньший эффект упрочнения, так как в результате внутреннего окисления выделяются окисные частицы большего размера.

ТАБЛИЦА 7

СВОЙСТВА ОКИСЛОВ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Леггирующий элемент	Формула наи-более стой-кого окисла	ΔG_{298}^0 , ккал/1 моль O_2	$T_{пл}$, °C	Плотность, г/см ³	Леггирующий элемент	Формула наи-более стой-кого окисла	ΔG_{298}^0 , ккал/1 моль O_2	$T_{пл}$, °C	Плотность, г/см ³
Ca	CaO	143	2590	3,40	Ta	Ta ₂ O ₅	91	1877	8,73
Y	Y ₂ O ₃	143	2376	4,84	Nb	Nb ₂ O ₅	85	1510	4,95
Th	ThO ₂	140	3300	10,0	Cr	Cr ₂ O ₃	84	2300	5,21
Be	BeO	136	2570	3,03	Zn	ZnO	78	1975	5,60
Mg	MgO	136	2800	3,65	Mn	Mn ₂ O ₃	70	1350	4,94
La	La ₂ O ₃	136	2300	6,51	V	V ₂ O ₅	68	670	3,23
Hf	HfO ₂	126	2790	9,68	In	In ₂ O ₃	66	2000	—
Al	Al ₂ O ₃	126	2047	3,97	Sn	SnO	61	1042	6,45
Zr	ZrO ₂	124	2690	6,56	Fe	FeO	59	1641*	5,70
U	UO ₂	123	2760	10,5	Cd	CdO	55	1099	6,95
Ti	TiO ₂	106	1855	4,24	Cu	Cu ₂ O	34	1503	6,11
Si	SiO ₂	102	1720	2,65					

* Температура разложения окисла.

Основными технологическими параметрами процесса внутреннего окисления изделий заданного состава и толщины являются температура, время и окислительная среда. Температуру и время окисления определяют на основании физических свойств сплава при помощи расчетов, рассмотренных в гл. I. Окислительную среду выбирают, исходя из равновесного давления кислорода над низшим окислом металла матрицы. Сплавы на основе благородных металлов можно подвергать внутреннему окислению на воздухе, если азот не образует с легирующими элементами нежелательных нитридов, или в среде чистого кислорода при давлении до 1 атм. Сплавы на основе меди, железа, никеля, кобальта могут окисляться только в средах с относительно невысоким давлением кислорода (см. табл. 6). Такие условия удобно

создавать, помещая в предварительно вакуумированный объем наряду с насыщаемым изделием низший окисел металла матрицы, который, разлагаясь, будет постоянно поддерживать давление кислорода, равным давлению разложения этого окисла. Сплавы на основе ниобия, вольфрама и их аналогов можно подвергать внутреннему окислению только в средах с настолько низким парциальным давлением кислорода, что такие среды удобнее всего создавать смесями газов определенного состава, например H_2+H_2O и $CO+CO_2$. Такие смеси можно использовать тогда, когда второй их компонент (водород или углерод) не образует нежелательных твердых растворов или соединений (например, гидриды или карбиды).

ВНУТРЕННЕЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ МЕДИ

Внутреннее окисление медных сплавов наряду с серебряными исследовано наиболее подробно. Экспериментально изучено внутреннее окисление сплавов меди более чем с 25 элементами, причем опробованы двойные, тройные и многокомпонентные сплавы.

Основные легирующие элементы медных сплавов, предназначенных для внутреннего окисления, приведены в табл. 8 в порядке уменьшения их сродства к кислороду (см. табл. 7). В этом же порядке при прочих равных условиях можно ожидать уменьшения дисперсности выделяемых в результате внутреннего окисления окисных частиц. В табл. 8 приведены значения растворимости легирующих элементов в меди при максимальной $T_1=950^\circ\text{C}$ и минимальной $T_2=650^\circ\text{C}$ температурах окисления. Эти сведения можно использовать для определения максимального содержания легирующего элемента. Растворимость некоторых элементов, например циркония и хрома, настолько мала, что практически речь может идти только о внутреннем окислении двухфазных сплавов. В таких условиях трудно получить высокодисперсные окисные выделения и достичь большого эффекта упрочнения.

В табл. 8 приведены также параметры диффузии легирующих элементов в меди и значения коэффициента диффузии при температурах T_1 и T_2 . Из табл. 8 видно, что диффузия в меди изучена далеко не для всех воз-

можных легирующих элементов. Сравнение имеющихся значений показало, что они для всех элементов замещения имеют один порядок (10^{-9} см²/с при T_1 и 10^{-11} см²/с при T_2). Очевидно, это справедливо и для легирующих элементов, диффузионная подвижность которых в меди еще не измерена.

ТАБЛИЦА 8
РАСТВОРИМОСТЬ И ДИФфуЗИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕДНЫХ СПЛАВАХ

Легиру- ющий эле- мент	Растворимость в Cu, % (по массе)		D_{iv} , см ² /с	Q , ккал/ /моль	$D_{Me \rightarrow Cu}$, см ² /с	
	при T_1	при T_2			при T_1	при T_2
Ca	<1	<1	—	—	—	—
Y	<1	<1	—	—	—	—
Th	~3	~4	—	—	—	—
Be	1,7	1	$2,32 \cdot 10^{-4}$	28,0	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$7,4 \cdot 10^{-11}$
Mg	2	1	—	—	—	—
La	<1	<1	—	—	—	—
Al	9	7	$1,75 \cdot 10^{-2}$	37,7	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$
Zr	0,15	0,05	—	—	—	—
U	1	1	—	—	—	—
Ti	4,0	1,0	—	—	—	—
Si	4,9	2,5	$3,7 \cdot 10^{-2}$	40,0	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
Nb	0,2	0,7	—	—	—	—
Cr	0,17	0,02	—	—	—	—
Zn	36	25	0,34	45,6	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$5,4 \cdot 10^{-12}$
Mn	40	15	$7,2 \cdot 10^{-6}$	23,2	$5,1 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$
V	0,5	0,8	—	—	—	—
In	17	8	—	—	—	—
Sn	15	4	1,13	45,0	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$
Fe	2,0	0,3	—	—	—	—

Кинетика внутреннего окисления медных сплавов подробно исследована в работе [1]. Скорость перемещения фронта внутреннего окисления в медных сплавах при заданных температуре и концентрации легирующего элемента в основном определяется растворимостью кислорода в меди c_O^0 и коэффициентом диффузии кислорода в меди D_O . В первом приближении в соответствии с уравнением (51) она не зависит от природы легирующего элемента и определяется зависимостью коэффициента проникания $P=D_O c_O^0$ от температуры. В работе [20] на основе усреднения экспериментальных данных большого

числа работ предложена следующая зависимость P для медных сплавов:

$$\lg P = -8625/T - 2,08.$$

При подстановке этой зависимости в уравнение (51) можно приблизительно определить скорость внутреннего окисления, так как величины D_O и c_O^0 зависят от природы и содержания легирующего элемента в сплаве, учитывая также допущения, принятые при выводе уравнения (51). В одинаковых условиях скорости внутреннего окисления различных сплавов могут различаться более чем на порядок.

Точные измерения [1] и расчеты, например по уравнению (34), учитывающие концентрацию легирующего элемента и его коэффициент диффузии, позволяют определить для каждого сплава константу скорости внутреннего окисления $k_\delta = \delta^2/\tau$ и ее зависимость от температуры.

В работе [1] показано, что температурная зависимость k_δ всех исследованных медных сплавов хорошо описывается уравнением Аррениуса (63), а влияние концентрации легирующего элемента можно учитывать уравнением

$$\lg (\delta^2/\tau) c_{Me}^0 = - (a/T) + b, \tag{260}$$

выполняющимся с точностью $\pm 5\%$ при концентрации легирующего элемента в пределах 0,1—1%.

Константы внутреннего окисления и коэффициенты их температурной зависимости, полученные в работе [1] для случая только внутреннего окисления и для одновременного внутреннего и внешнего окисления, приведены в табл. 9, а сравнительная глубина зон внешнего и внутреннего окисления — в табл. 1. С увеличением концентрации легирующего элемента в медных сплавах константы внешнего и внутреннего окисления уменьшаются. Причем, как это показано на сплавах медь—кремний, последняя уменьшается гораздо быстрее (см. рис. 3).

Величина окисных частиц, их распределение по размерам и по глубине зоны внутреннего окисления зависят от состава сплава, способа его приготовления и условий окисления. Экспериментально зависимость величины окисных частиц от перечисленных факторов исследована на сплавах меди с Si, Al, Ti, Cr, Mg, Be [12, 25—30].

КОНСТАНТЫ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДНЫХ СПЛАВОВ
И КОЭФФИЦИЕНТЫ ИХ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ [1]

Легирующий элемент	Концентрация, % (по массе)	Константы уравнения $\lg \delta^2/\tau = -A/T + B$				Константы уравнения $\lg \delta^2/\tau = -a/T + b$		δ^2/τ при 600°C	
		A*	A**	B*	B**	a*	b*	$k_\delta^* \cdot 10^{11}$	$k_\delta^{**} \cdot 10^4$
Al	0,03	12110	11800	4,110	3,614	10350	1,035	—	2,02
	0,06	11580	11680	3,261	3,185	10350	1,035	0,245	1,05
	0,08	11540	11710	3,142	3,053	10350	1,035	—	1,46
	0,17	12160	12020	3,142	2,912	10350	1,035	6,52	0,251
	0,45	11970	10800	2,983	1,215	10350	1,035	—	—
	0,72	12140	12140	2,753	2,015	10350	1,035	—	—
Ba	0,05	10420	10420	2,882	2,762	10400	1,582	5,76	—
	0,10	13480	13480	5,228	4,248	13700	4,432	18,2	0,71
Be	0,018	11150	11150	3,330	3,492	10420	0,542	24,2	2,96
	0,054	14290	14290	4,830	4,487	10420	0,542	6,13	1,39
	0,101	11980	11980	2,652	2,572	10420	0,542	7,74	0,244
Ca	0,01	10080	10080	2,121	1,955	11150	0,974	51,9	2,26
Nb	0,04	10250	10250	2,742	2,681	10210	1,328	8,39	3,20
Ce	0,01	10870	10870	2,984	2,964	10880	1,009	5,05	1,28
Co	0,14	10500	10500	2,842	2,812	11750	2,932	0,071	2,68
Cr	0,08	11910	11910	3,910	3,824	11450	2,557	0,245	0,0145
Fe	0,037	11220	—	3,944	—	10260	1,594	—	—
	0,10	10390	10390	2,509	2,620	10460	1,594	0,419	0,0175
	0,56	10730	10730	2,393	2,072	10260	1,594	9,08	—
	1,52	10630	10630	1,885	1,533	10260	1,594	3,68	—
	2,65	10310	10310	1,288	0,878	10260	1,594	0,470	—
Ga	0,03	15880	15880	7,357	7,135	15930	4,885	—	4,80
Ge	0,02	10210	10210	1,996	1,790	11470	1,543	—	—
In	0,25	11300	11300	3,376	3,274	10710	2,206	3,93	1,69
Li	0,02	10330	10330	2,094	2,011	11450	1,290	6,13	1,07
Mg	0,10	11830	11830	3,453	3,362	11130	1,773	4,24	1,05
Mn	0,033	10980	10710	3,452	2,765	10610	1,640	0,471	0,259
	0,084	—	10610	—	2,708	10610	1,640	—	1,16
	0,22	—	18840	—	2,316	10620	1,640	—	0,616
	0,42	10470	10570	1,778	1,648	10610	1,640	0,612	0,104
	1,55	10500	10570	1,452	1,186	10610	1,640	1,78	0,327
Ni	0,115	11110	11110	3,695	3,660	12840	2,306	12,0	3,48
Ni	5,00	13710	3,510	4,032	—	—	—	—	—
P	0,03	12050	3,703	3,835	12050	11870	2,142	3,62	—
	0,07	11700	2,955	3,274	11700	11870	2,142	—	—
Pb	0,24	11050	1,749	2,050	11050	11870	2,142	2,32	—
	0,03	10610	—	1,115	—	11290	0,150	—	—
Si	0,045	11320	2,614	3,225	10800	11110	1,660	14,8	1,57
	0,076	11110	2,181	2,790	10680	11110	1,660	17,3	3,91
	0,103	11010	2,048	2,481	10720	11110	1,660	27,9	1,53
	0,180	10310	1,914	1,723	10730	11110	1,660	3,38	1,19
	0,30	9725	0,952	0,919	10050	11110	1,660	6,12	0,858
	0,59	9345	0,331	0,407	8950	11110	1,660	5,36	0,816
	0,858	7785	—	1,205	—	11110	1,660	13,3	0,924
	1,93	6570	2,667	2,709	7010	11110	1,660	22,7	0,737
Sn	0,31	11820	3,536	3,665	11820	13550	4,521	3,21	0,751
Sr	0,10	11140	3,444	3,602	11140	13510	4,492	—	—
Ta	0,04	10810	3,000	3,208	10810	10820	1,843	6,50	1,69
Ti	0,05	10430	—	3,010	—	10220	2,849	—	—
V	0,09	13000	4,492	4,633	13000	13200	3,767	24,5	0,772
Zn	0,16	10840	—	3,185	—	12750	3,855	—	3,58
	0,21	12180	3,861	4,049	12180	12750	3,855	21,2	0,522

Легирующий элемент	Концентрация, % (по массе)	Константы уравнения $\lg \delta^2/\tau = -A/T + B$				Константы уравнения $\lg \delta^2/\tau = -a/T + b$		δ^2/τ при 600°C	
		A*	A**	B*	B**	a*	b*	$k_\delta^* \cdot 10^{11}$	$k_\delta^{**} \cdot 10^{10}$
Zr	0,16	11110	2,809	2,955	11110	10430	1,511	—	2,64
Al+Be	0,049+0,003	13600	—	4,534	—	—	—	33,0	0,391
Al+Sn	0,06+0,43	12150	2,132	1,976	12150	—	—	9,51	0,176
Al+Zn	0,13+0,29	10500	0,510	0,991	10500	—	—	0,0362	0,281
Be+Sn	0,02+0,30	13500	3,703	4,357	13500	—	—	7,92	0,267
Be+Sn	0,006+0,493	12380	2,555	2,440	12380	—	—	75,2	0,00522
Be+Zn	0,03+0,952	11040	1,046	1,307	11040	—	—	0,0521	0,0176
Si+Sn	0,085+5,02	12000	2,300	2,342	12000	—	—	16,6	0,0245
Si+Zn	0,085+9,81	11120	1,140	1,337	11200	—	—	3,34	0,0245

* Только внутреннее окисление.

** Для слоя внутреннего окисления под слоем внешнего окисления.

С увеличением температуры окисления с 700 до 1000°C средний размер окисных частиц в сплавах меди с хромом, магнием и титаном увеличивается в 2—3 раза, в сплавах с большим содержанием легирующего элемента выделяются более крупные окисные частицы (рис. 12). При прочих равных условиях размер окисных частиц тем меньше, чем выше сродство легирующего элемента к кислороду. Аналогичные данные получены в работе [28] на сплавах меди с 0,5% (по массе) Ti и 1,1% (по массе) Al. Средняя величина частиц в последней работе измерена двумя методами: непосредственным наблюдением в электронном микроскопе и по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей. В обоих случаях получены хорошо согласующиеся результаты.

Размер окисных частиц увеличивается по мере удаления от поверхности окисления. В работе [29] рассчитан средний размер окисных частиц на сплавах меди с алюминием на различном расстоянии от поверхности после окисления при 1000°C. Средний размер частиц r рассчитан с использованием экспериментальных данных по среднему числу частиц на единице площади шлифа N_s :

$$r = (3f/2\pi N_s)^{1/2},$$

где f — мольная доля окисла в сплаве.

Полученные в работе [29] данные для сплавов меди с алюминием приведены на рис. 13. По мере удаления от поверхности окисления размер частиц увеличивается в три раза, причем чем больше в сплаве алюминия, тем быстрее увеличиваются частицы по мере удаления от поверхности окисления.

Наиболее подробное исследование зависимости величины окисных частиц от глубины зоны внутреннего окисления выполнено в работе [12] на сплавах Cu—Si. В этой работе обнаружено, что в непосредственной близости от фронта внутреннего окисления частицы имеют дендритную фор-

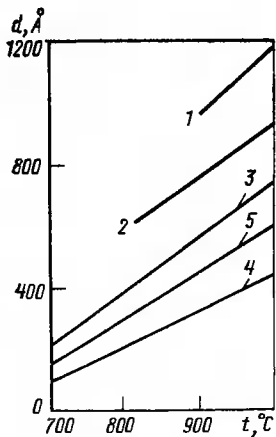


Рис. 12. Изменение среднего размера окисных частиц ($d_{ср}$) на расстоянии 50 мкм от поверхности в зависимости от температуры внутреннего окисления [26] при содержании, % (по массе):

1 — 0,29Cr; 2 — 0,18Cr;
3 — 0,3Mg; 4 — 0,1Mg;
5 — 0,2Ti

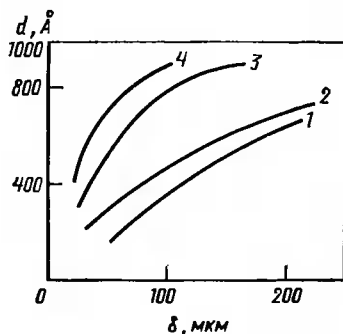


Рис. 13. Зависимость диаметра окисных частиц (d) от расстояния до внешней поверхности (δ) после внутреннего окисления сплавов Cu—Al при 1000°С [29] при содержании Al, % (по массе):

1 — 0,09; 2 — 0,22; 3 — 0,44;
4 — 0,84

му. С течением времени по мере удаления фронта окисления форма частиц становится сферической. Изменение числа частиц в единице объема на разном расстоянии от поверхности после окисления при 655, 725 и 800°С показало, что на достаточно большом расстоянии от поверхности хорошо поддерживается теоретически предсказанная зависимость $Z \approx 1/X^3$, однако при малых и умеренных значениях X наблюдаются очень большие отклонения от этой зависимости.

В табл. 4 сопоставлены рассчитанные из теоретических предпосылок и измеренные экспериментально расстояния между частицами. Как следует из табл. 4, предложенная в работе [12] схема расчета вполне пригодна для определения размера частиц на различном расстоянии от поверхности окисления.

В сплавах Cu—Si даже на одинаковом расстоянии от поверхности окисления наблюдается довольно большой

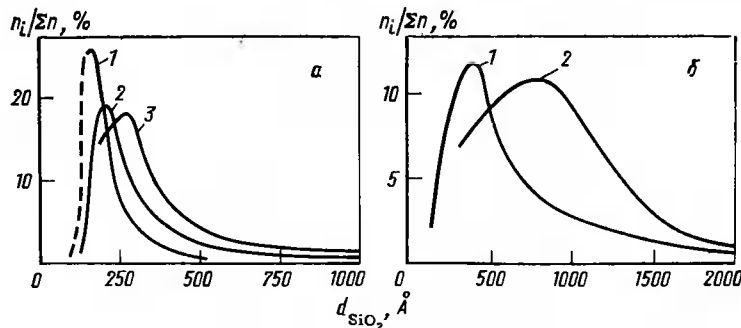


Рис. 14. Распределение частиц SiO_2 по размерам (d_{SiO_2} — диаметр частиц, мкм) после внутреннего окисления при различных температурах сплава Cu—Si на различном расстоянии от поверхности [12]:

а — 725°С, 0,067% (по массе) Si: 1 — 50—80; 2 — 260—380; 3 — 405—580;
б — 800°С, 0,27% (по массе) Si: 1 — 55—80; 2 — 370—570

разброс размера окисных частиц. Как следует из рис. 14, на одинаковом расстоянии от поверхности могут находиться частицы, в четыре раза отличающиеся по величине. С увеличением расстояния от поверхности, температуры окисления и содержания легирующего элемента получены более размытые кривые распределения частиц по размерам.

В работе [30] методами внутреннего окисления и порошковой металлургии получены дисперсноупрочненные сплавы Cu—Si и Cu—Al. Сплавы меди, содержащие 0,01—1,59% (по массе) Si или 0,09—0,77% (по массе) Al, подвергали вакуумной плавке, гомогенизирующему отжигу в гелии, измельчению в мельнице и просеву через сито 20 меш. Полученный порошок окисляли при 450°С заданным количеством кислорода, затем в вакуированной ампуле нагревали при различной температуре до полного внутреннего окисления частиц порошка, а

оставшиеся окисные пленки восстанавливали в водороде при 450° С. Порошок уплотняли вибрацией в медных контейнерах до плотности 50%, контейнеры вакуумировали, заваривали и подвергали экструзии при 760° С.

Размер окисных частиц по толщине прутка был одинаков и зависел только от состава сплава и температуры внутреннего окисления (табл. 10).

ТАБЛИЦА 10
ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ Cu—Si и Cu—Al ПОСЛЕ
ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКОВ

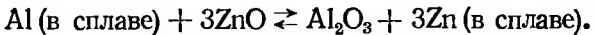
Содержание легирующего элемента, % (по массе)	Температура внутреннего окисления, °С	Объемная доля окисла	Радиус частиц, Å	Среднее расстояние между частицами, мкм
0,01Si	650	0,001	326	54,3
	750	0,001	417	69,5
	950	0,001	1000	166,5
0,07Si	650	0,006	254	5,8
	750	0,006	353	8,1
	950	0,006	628	14,4
0,25Si	750	0,021	261	1,65
	950	0,021	314	1,98
1,59Si	750	0,120	214	0,21
	850	0,120	174	0,17
0,09Al	650	0,004	101	3,21
	750	0,004	152	4,81
	950	0,004	148	4,70
0,23Al	650	0,011	67	0,81
	750	0,011	55	0,66
	950	0,011	47	0,56
0,77Al	750	0,036	59	0,21
	950	0,036	83	0,31

Особенности механизма и кинетики внутреннего окисления сплавов меди с двумя и большим числом легирующих элементов изучены в работах [1, 31—33]. В работе [1] исследовано влияние небольших добавок Be, Al и Si к сплавам Cu—Zn и Cu—Sn. Сродство кислорода к Be, Al и Si гораздо больше, чем к Zn и Sn, поэтому зона внутреннего окисления тройных сплавов состоит из двух слоев. Слой, располагающийся ближе к поверхности, содержит два окисла (окисел металла с большим и окисел металла с меньшим сродством к кислороду). Между этим слоем и основной располагается тонкий слой, содержащий только окисел металла с большим сродством к кислороду. Причины образования двух слоев в зоне внутрен-

него окисления рассмотрены выше. Чем выше сродство металлов к кислороду, тем тоньше становится второй слой, а на таких сплавах, как Cu—Al—Be, зона внутреннего окисления состоит практически из одного слоя.

Добавка в медные сплавы второго легирующего элемента, обладающего более термодинамически стойким окислом по сравнению с окислом основного легирующего элемента, может привести к существенным изменениям условий перехода от внутреннего к внешнему окислению. В двойных сплавах Cu—Zn и Cu—Al этот переход осуществляется при содержании 10—20% (ат.) легирующего элемента в зависимости от глубины зоны и температуры внутреннего окисления. При переходе к внешнему окислению на поверхности образуются окислы ZnO и Al₂O₃. В сплавах Cu с 30% (ат.) Zn внешнее окисление при 775° С не приводит к образованию пленки с хорошими защитными свойствами. Добавка к этому сплаву всего 1,9% (по массе) Al приводит к улучшению стойкости против окисления почти на порядок [32], хотя в двойном сплаве Cu—Al с таким же содержанием Al такого эффекта не наблюдается.

Объяснить этот факт можно тем, что цинк, связывая кислород в окисел, снижает равновесное давление кислорода от 3·10⁻¹⁰ атм (равновесное давление кислорода над Cu₂O при 775° С) до 2,5·10⁻²⁰ атм (равновесное давление кислорода над ZnO при 775° С), уменьшая тем самым скорость проникновения кислорода в сплав и скорость внутреннего окисления алюминия. Атомы алюминия получают большую возможность достигнуть поверхности сплава и восстановить там окись цинка по реакции



В поверхностном слое ZnO постепенно заменяется на Al₂O₃ и стойкость этого слоя против окисления повышается.

При небольшом различии в сродстве к кислороду и относительно небольшом содержании легирующих элементов добавка второго легирующего элемента может приводить к изменению формы и размеров окисных выделений. В работе [31] исследовано влияние добавок до 0,26% (ат.) Ti к сплаву Cu—0,5% (ат.) Al. В двойном сплаве Cu—Al окисные выделения имеют пластинчатую форму, причем частицы размером до 250 Å сохраня-

ют когерентность с матрицей. При добавке в двойной сплав титана частицы приобретают сферическую форму, размер частиц становится более однородным, а сами частицы — более мелкими. Максимальный эффект измельчения окисных выделений наступает при содержании $\sim 0,06\%$ (ат.) Ti, при этом когерентность с матрицей сохраняют частицы размером до $500 \text{ \AA}$. Дальнейшее увеличение содержания титана приводит к увеличению окисных частиц. В тройном сплаве после окисления обнаруживают окислы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и TiO_2 .

В связи с возможностью одновременного упрочнения меди твердорастворным и дисперсноупрочненным механизмами представляет интерес рассмотреть поведение при внутреннем окислении медных сплавов, содержащих элементы со сродством к кислороду, меньшим сродства меди к кислороду. В работе [33] исследовано внутреннее окисление сплава Cu—1% (по массе) Al, содержащего 0,5—1,5% (по массе) Ag, Pd, As и In.

Первые два из этих элементов имеют сродство к кислороду меньшее, чем Cu, последние два — большее, чем Cu, но меньшее, чем Al.

Сплавы, содержащие Ag, Pd и As, имели примерно ту же скорость внутреннего окисления, что и сплав Cu—1% (по массе) Al. В этих сплавах, так же как и в сплаве Cu—1% (по массе) Al, окисные частицы представляли собой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а размер частиц в зависимости от температуры окисления ($680\text{--}950^\circ\text{C}$) составлял $300\text{--}600 \text{ \AA}$. Добавки в сплав Cu—1% (по массе) Al индия резко сокращали скорость внутреннего окисления. При содержании 1% (по массе) In фронт внутреннего окисления вообще не проникал в сплав глубже чем на 30 мкм. При этом в сплаве, кроме Al_2O_3 , выделялся окисел In_2O_3 , который, очевидно, и оказывал пассивирующее действие на процесс внутреннего окисления.

Некоторые легирующие элементы, перспективные с точки зрения термодинамической стойкости окислов, растворяются в меди в очень незначительных количествах. Внутреннее окисление даже насыщенного такими элементами твердого раствора на основе меди не может привести к заметному упрочнению из-за малой объемной доли упрочнителя. Однако остается возможность изменять внутреннее окисление в сплавам, легирующий элемент которых находится во второй фазе. При пра-

вильной организации процесса можно и в этом случае добиться выделения окислов в виде мелкодисперсной фазы и получить заметный эффект упрочнения.

Условия внутреннего окисления двухфазных медных сплавов исследованы на системах Cu—Zr и Cu—Cr [22].

Внутреннее окисление сплавов Cu с 0,3; 0,6 и 1,0% (по массе) Zr исследовано при 900°C [34]. При этой температуре растворимость циркония в меди составляет всего 0,16% (по массе). Избыточный цирконий находился в сплаве в виде мелкодисперсной фазы ZrCu_3 . При внутреннем окислении двухфазных сплавов в зависимости от величины частиц второй фазы, скорости растворения ее в матрице и соотношения подвижностей кислорода и легирующего элемента в матрице возможны два случая. В первом случае окисляются непосредственно частицы второй фазы. В результате количество и размер окисных частиц в сплаве после внутреннего окисления примерно равны количеству и размеру частиц второй фазы в исходном сплаве. Во втором случае вторая фаза перед фронтом внутреннего окисления растворяется в матрице, а на фронте внутреннего окисления легирующий элемент связывается кислородом и выделяется в виде мелкодисперсного окисла.

В исследованных условиях внутреннее окисление происходило в соответствии со вторым случаем. На рис. 15 показано распределение концентрации циркония в сплаве Cu—Zr, рассчитанное, исходя из предположения, что перед фронтом внутреннего окисления все частицы ZrCu_3 растворяются и скорость растворения не лимитирует процесс в целом. Согласно расчету, величина переходной зоны перед фронтом внутреннего окисления составляет 16 мкм. В этой зоне концентрация циркония уменьшается от 0,16% (по массе) практически до нуля.

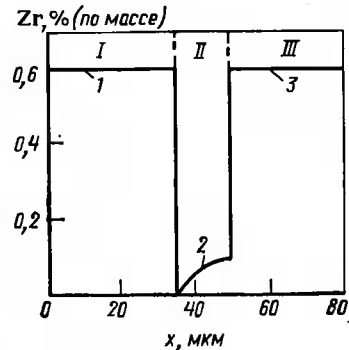


Рис. 15. Распределение циркония в сплаве Cu—0,6% (по массе) Zr после внутреннего окисления в течение 3 ч при 900°C [34]:

I — зона внутреннего окисления; II — переходная зона; III — основная фаза; 1 — цирконий в ZrCu_3 ; 2 — цирконий в ZrCu_3 + цирконий в твердом растворе Cu—Zr

ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ Si, Ti, Zn И Sn В МЕДИ
(ВРЕМЯ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ 64 ч) [35]

Содержа- ние леги- рующего элемента, % (по массе)	Темпера- тура внут- реннего окисления, °C	Глубина зоны внут- реннего окисления, мкм	Расстояние X_0 перед фронтом внут- реннего окис- ления, мкм	Концентрация легирующего элемента в точке X_0 , % (по массе)	$D_{Me-Cu} \cdot 10^{10}$, см ² /с
0,87	725	170	40	0,70	0,118
0,87	875	840	80	0,78	4,05
0,70	725	150	40	0,58	0,256
0,70	875	1150	70	0,62	7,45
1,51	725	102	40	1,34	0,116
1,51	875	608	100	1,27	5,14
1,20	725	200	20	1,10	0,384
1,20	875	1800	60	0,98	18,2
2,16	725	150	20	1,79	0,17
2,16	875	1150	90	1,92	7,82
1,90	725	147	50	1,56	0,293
1,90	875	1240	110	1,28	18,1
3,87	725	90	90	3,12	2,25
3,87	875	821	120	1,90	41,2

Экспериментальная проверка подтвердила справедливость расчетной схемы, однако толщина переходной зоны оказалась в этих условиях равной ~ 2 мкм. Следовательно, кинетика растворения частиц $ZrCu_3$ играет определенную роль в процессе внутреннего окисления.

Частицы $ZrCu_3$ в исходном сплаве имели размер ~ 1 мкм. После внутреннего окисления частицы ZrO_2 имели сферическую форму и размер 200—1000 Å в сплавах с 0,3 и 0,6% (по массе) Zr, 200—5000 Å—в сплавах с 1,0% (по массе) Zr. В последнем случае, возможно, происходит непосредственное окисление частиц $ZrCu_3$.

При внутреннем окислении двухфазных сплавов Cu—Cr, содержащих 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0% (по массе) Cr, обнаружено, что частицы окисла Cr_2O_3 образуются при непосредственном окислении второй фазы [22]. Внутреннее окисление проводили при 700 и 900° C. Растворимость хрома в меди при этих температурах составляет 0,02 и 0,17% (по массе) соответственно. Вторая фаза в сплавах представляла практически чистый хром.

После внутреннего окисления при 900° C в сплавах с 1% (по массе) Cr образовались равномерно распределенные частицы Cr_2O_3 размером $\sim 0,5$ мкм. Среднее расстояние между частицами составляло ~ 1 мкм, а размер частиц Cr_2O_3 примерно соответствовал размеру частиц второй фазы в исходном сплаве. В сплавах с 2% и особенно 3% (по массе) Cr происходят сегрегация частиц Cr_2O_3 и выделение их в виде полос. Это нежелательное явление исчезало при переходе к внутреннему окислению при 700° C.

Несмотря на то что скорость диффузии легирующих элементов, как правило, намного меньше скорости диффузии кислорода в меди, при значительном времени выдержки перед фронтом внутреннего окисления образуется зона, обедненная легирующим элементом. При определенных условиях эта зона может достигать существенной величины и оказывать влияние на свойства образца в целом. Распределение легирующего элемента перед фронтом внутреннего окисления исследовано на сплавах Cu с Si, Ti, Zn и Sn [35].

С использованием уравнения [42] по кривым распределения легирующих элементов перед фронтом внутреннего окисления рассчитаны коэффициенты диффузии легирующих элементов в сплавах с медью при разных температурах (табл. 11).

Исследование скорости внутреннего окисления сплавов меди с различным содержанием Si и Al на поли- и монокристаллических образцах, различно ориентированных к поверхности насыщения, выполнено в работе [35]. Полученные в этой работе данные приведены в табл. 12. При 725° C скорость внутреннего окисления поли- и монокристаллических образцов примерно одинаковая, а при 875° C скорость окисления монокристаллических образцов примерно на 10% меньше скорости окисления поликристаллических. Это объясняется прежде всего различной геометрией поли- и монокристаллических образцов (поликристаллические образцы имели сечение 5×5 мм, а монокристаллические — диаметр 15 мм), а также наличием в поликристаллических образцах границ зерен, облегчающих диффузию.

По данным табл. 12 судить об анизотропии скорости внутреннего окисления не представляется возможным, так как нет систематического различия в глубине зоны внутреннего окисления (разница значений находится в пределах ошибки измерения). Однако можно утверждать, что если анизотропия и существует, она очень мала. В противном случае при окислении монокристаллических сплавов фронт внутреннего окисления прохо-

ТАБЛИЦА 12
ПАРАМЕТРЫ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ НА ПОЛИ- И
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ МЕДНЫХ СПЛАВОВ [35]

Содержа- ние леги- рующего элемента, % (по массе)	Темпера- тура, °C	Время, ч	Глубина зоны, мкм, для образцов			
			поликри- сталли- ческих	монокристаллических		
				(100)	(110)	(111)
Легирование алюминием						
0,41	725	72	190	194	197	190
0,41	875	48	1170	1092	1086	1012
0,82	725	72	122	131	138	145
0,82	875	48	830	184	784	814
1,64	725	72	93	105	99	109
1,64	875	48	580	575	576	574
Легирование кремнием						
0,21	725	72	230	254	244	259
0,21	875	48	1450	1310	1350	1380
0,34	125	72	180	174	176	175
0,34	875	48	1130	1023	1033	1013
0,74	725	72	124	113	119	111
0,74	875	48	775	754	774	735

дил бы с разной скоростью через различно ориентированные относительно внешней поверхности зерна и в целом линия фронта внутреннего окисления оказалась бы ломаной. На самом деле экспериментально установлено, что линия фронта внутреннего окисления всегда прямая и параллельна поверхности насыщения.

Свойства внутреннеокисленных медных сплавов зависят от многих факторов: природы и концентрации легирующих элементов, температуры и среды окисления, формы и размера образцов, предварительной и последующей обработки давлением и термической обработки. Свойства медных сплавов после внутреннего окисления исследованы многими авторами [4, 20, 22, 23, 25—44], однако сопоставимые результаты встречаются редко. Поэтому анализ влияния какого-либо одного из перечисленных факторов на свойства сплавов весьма затруднен и, как правило, можно сделать только общие выводы о направлении изменения свойств при изменении того или иного параметра внутреннего окисления.

Твердость внутреннеокисленных медных сплавов зависит в основном от дисперсности окисных частиц и их количества в единице объема сплава, что связывают с длительностью и температурой внутреннего окисления, количеством легирующего элемента.

При исследовании влияния условий внутреннего окисления и состава на твердость сплавов меди с Be, Ti, Zr [39, 37], а также слож-

нолегированных медных сплавов [37] установлено, что поверхностная твердость незначительно зависит от длительности в пределах 5—30 ч и температуры окисления в пределах 800—950° C (толщина образцов 1,8 мм). Содержание легирующего элемента оказывает более заметное влияние на твердость, причем для каждого элемента существует оптимальное содержание, соответствующее максимальной твердости. Снижение содержания легирующего элемента по отношению к оптимальному приводит к уменьшению числа окисных частиц, а увеличение — к их укрупнению.

На рис. 16 показана зависимость твердости сплавов Cu—Zr и Cu—Be после внутреннего окисления от содержания легирующего элемента [39]. При малых содержаниях легирующего элемента твердость больше в сплавах Cu—Zr, однако максимальная твердость выше у сплавов Cu—Be. Анало-

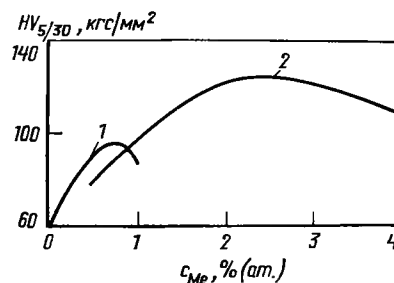


Рис. 16. Влияние содержания циркония (1) и бериллия (2) на твердость меди после внутреннего окисления при 950° C в течение 5,5 ч [39]

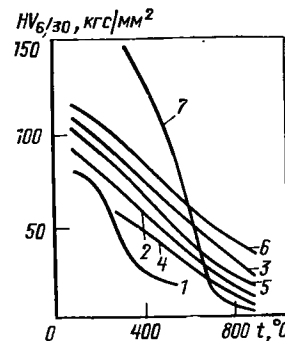


Рис. 17. Зависимость твердости медных сплавов от температуры испытания [37, 39]:

1 — Cu; 2 — Cu—1,37% (ат.) Ti; 3 — Cu—1,91% (ат.) Be; 4 — Cu—0,60% (ат.) Zr; 5 — Cu—0,74% (ат.) Fe—1,27% (ат.) Ti; 6 — Cu—0,35% (ат.) Cr—1,37% (ат.) Ti; 7 — Cu—0,3% (по массе) Fe—0,3% (по массе) Ti; 2—6 — после внутреннего окисления; 7 — после дисперсионного твердения

гичные зависимости получены для сплавов Cu—Ti, Cu—Fe—Ti и Cu—Cr—Ti [37].

Особенно ощутимо внутреннее окисление сказывается на увеличении горячей твердости медных сплавов. На рис. 17 приведены значения поверхностной твердости различных сплавов меди, подвергнутых внутреннему окислению в оптимальных условиях, а также чистой меди и дисперсионно твердеющего сплава Cu—Fe—Ti. Внутреннее окисление приводит к увеличению твердости по сравнению с чистой медью уже при комнатной температуре, но особенно велико увеличение твердости в интервале 300—500° C. Дисперсионно твердеющие сплавы по сравнению с внутреннеокисленными имеют более высокую твердость при температурах до 600° C и более низкую — при 700—900° C.

Преимущество метода внутреннего окисления особенно четко проявляется в тех случаях, когда необходимо сохранение твердости после длительных нагревов при высоких температурах. В этих случаях сказывается высокая стабильность размеров окисных частиц,

выделяющихся в результате внутреннего окисления, и склонность к быстрой коагуляции второй фазы в дисперсионно твердеющих сплавах. В табл. 13 приведены значения твердости медных сплавов при комнатной температуре и 900°С после оптимальных условий дисперсного упрочнения и значения твердости при комнатной температуре после дополнительной выдержки при 900°С в течение 1 ч. Как следует из табл. 13, такая обработка практически не повлияла на твердость внутреннеокисленных сплавов и почти в 4 раза снизила твердость дисперсионно твердеющего сплава.

ТАБЛИЦА 13
СВОЙСТВА ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННЫХ МЕДНЫХ СПЛАВОВ [37]

Состав сплава, % (по массе)	$HV_{к.т.}$ кгс/мм ²	HV_{900} кгс/мм ²	$HV_{к.т.}$ кгс/мм ² (после выдержки при 900°С в течение 1 ч)	ρ , м/(Ом·мм ²)
<i>Внутреннее окисление</i>				
Cu—1Ti	110	18	109	55
Cu—0,6Fe—1Ti	108	13	106	50
Cu—0,3Cr—1,0Ti	125	32	124	50
Cu—0,3Be	118	25	112	54
Cu—0,8Zr	90	20	82	55
<i>Дисперсионное твердение</i>				
Cu—0,3Fe—0,3Ti	170	5	44	30

Твердость медных сплавов после внутреннего окисления зависит от природы легирующего элемента. Чем выше его сродство к кислороду, тем более дисперсны выделения окислов, тем выше эффект твердения. С этой точки зрения, например, Al должен приводить к такому же увеличению твердости, как и рассмотренные выше Be, Ti, Zr. Так, после внутреннего окисления сплава Cu—0,5% Ag—1,0% Al получена твердость HV при температурах испытания 200, 400, 600 и 800°С соответственно 120, 80, 50 и 35 кгс/мм² [38].

Микротвердость внутреннеокисленных образцов уменьшается по мере удаления от внешней поверхности (рис. 18), что объясняется уменьшением скорости продвижения фронта внутреннего окисления и увеличением среднего размера окисных частиц.

Непосредственно перед фронтом внутреннего окисления наблюдается резкий провал в значениях микротвердости. По мере удаления от фронта внутреннего окисления микротвердость постепенно увеличивается до значений микротвердости исходного сплава [35]. Такая форма кривой микротвердости объясняется обеднением меди легирующим элементом перед фронтом внутреннего окисления и полностью совпадает с кривой распределения легирующего элемента перед фронтом внутреннего окисления.

Образцы из медных сплавов, полученные внутренним окислением их порошков, после прессования и спекания имеют равномерную твердость по всему сечению независимо от толщины. При таком ме-

тоде дисперсного упрочнения твердость зависит не только от состава сплава и температуры внутреннего окисления, но и от размера частиц порошка и условий спекания. Если не применять последующей обработки давлением, для получения минимальной пористости необходимы высокие температуры спекания и длительные выдержки. В свою очередь это способствует укрупнению окисных частиц и снижает твердость. Несмотря на специфические особенности, образцы, полученные из внутреннеокисленных порошков по оптимальным режимам прессования и спекания, имеют примерно такую же твердость при нормальной и повышенной температурах, как и образцы, полученные окислением компактных сплавов.

На рис. 19 приведены зависимости твердости от температуры испытания сплавов Cu—Al и Cu—Be, полученных внутренним окислением порошков, последующим прессованием и спеканием.

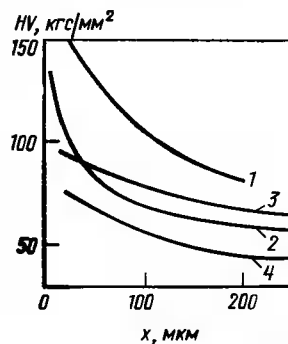


Рис. 18. Распределение твердости по глубине зоны внутреннего окисления сплавов Cu—Al при различных температурах окисления, °С [29]:

1 — 0,84% Al, 800; 2 — 0,84% Al, 1000; 3 — 0,22% Al, 500; 4 — 0,22% Al, 1000

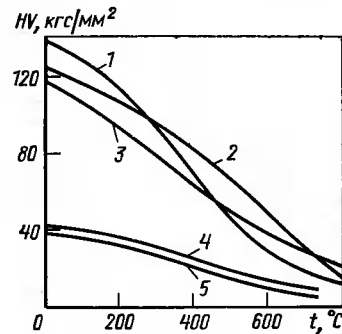


Рис. 19. Зависимость твердости медных сплавов, полученных прессованием и спеканием порошков, окисленных при 1000°С, от температуры испытания [45]:

1 — Cu—0,38% Be; 2 — Cu—0,75% Al; 3 — Cu—0,19% Al; 4 — Cu—0,38% Be (неокисленный сплав); 5 — медь, спекенная при 1000°С

Для сравнения приведены кривые для образцов чистой меди и неокисленного сплава Cu—Be, полученных таким же методом [45].

Внутреннее окисление медных сплавов приводит к резкому увеличению предела прочности, предела текучести, длительной прочности при нормальной и повышенной температурах и снижению пластичности. На все эти свойства, так же как и на твердость, оказывают влияние большое число переменных факторов, главными из которых являются размер окисных частиц и среднее расстояние между ними (рис. 20). При одинаковом содержании легирующего элемента размер окисных частиц после внутреннего окисления увеличивается при переходе от Be к Al и Si. С увеличением объемного содержания окислов прочность увеличивается по кривой с максимумом, причем максимум тем выше и достигается при меньшем содержании окислов, чем выше сродство легирующего элемента к

кислороду. При 800°С эта тенденция проявляется более четко, чем при 20°С. Наличие максимумов на кривых прочности, так же как и на рассмотренных ранее кривых твердости, очевидно, связано с существованием оптимальной концентрации легирующего элемента, приводящей к оптимальному соотношению между размерами окисных частиц и расстоянием между ними. Это содержание даже для

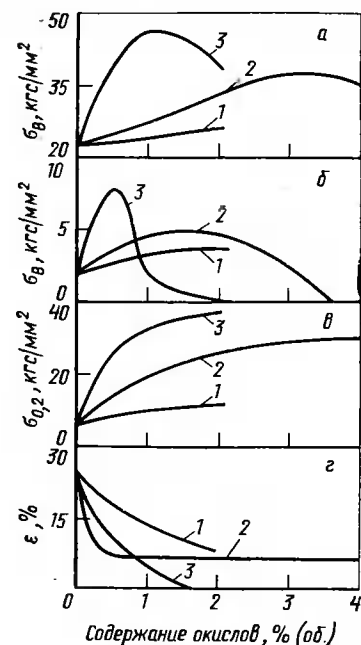


Рис. 20. Влияние объемного содержания окислов на предел прочности проволоки диаметром 0,5 мм при 20°С (а) и 800°С (б), предел текучести (в) и относительное удлинение (г) сплавов Cu—Si (1), Cu—Al (2) и Cu—Be (3) после внутреннего окисления при 950°С [27]

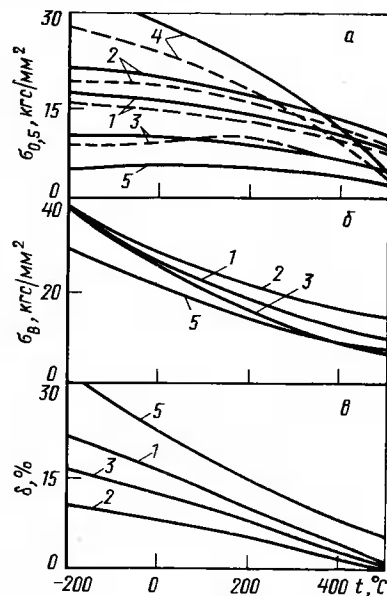


Рис. 21. Зависимость пределов текучести (а), прочности (б) и относительного удлинения (в) от температуры испытания сплавов меди, содержащих, % (по массе) [40]: 1—0,20 Al; 2—0,45 Mg; 3—0,27 Cr; 4—0,22 Be; 5—Cu. Температуры внутреннего окисления, °С: ———— 900; - - - - 1000

сплавов одной системы может зависеть от температуры и времени окисления, геометрии и размеров образцов.

Предел текучести в измеренном интервале объемного содержания окислов монотонно увеличивается. И в данном случае кривые, очевидно, должны иметь максимум, который сдвинут в сторону больших содержаний окислов. Пластичность сплавов резко падает уже при относительно малых содержаниях окислов. Снижение пластичности вызвано, по-видимому, выделением окисных частиц на границах зерен и образованием приграничных зон, свободных от окислов

[46, 47]. Поверхность окисел — металлическая матрица обладает низкой прочностью связи, что способствует образованию трещин на межфазных поверхностях. Известно, что поликристаллические образцы, обладающие низкой пластичностью после внутреннего окисления, имеют тенденцию к межкристаллическому разрушению [48], в то время как монокристаллические образцы после внутреннего окисления относительно пластичны [4].

Влияние внутреннего окисления сплавов меди, % (по массе) [% (объемн.)]: 0,20 Al[0,86 A_2O_3]; 0,45 Mg[1,83 MgO]; 0,27 Cr[0,68 Cr_2O_3] и 0,22 Be [1,83 Be] на предел прочности, предел текучести и относительное удлинение при —196—500°С исследовано в работе [40]. Образцы для испытания механических свойств представляли собой проволоку из перечисленных сплавов диаметром 1,32 мм, подвергнутую сквозному внутреннему окислению при 900 и 1000°С.

Наибольшее увеличение предела текучести, особенно при низких температурах, наблюдается для сплавов, содержащих бериллий (рис. 21). Увеличение температуры внутреннего окисления с 900 до 1000°С дает эффект только для сплавов, содержащих бериллий. Для остальных сплавов результаты получены во всех видах испытаний примерно одинаковые, поэтому они показаны только для предела текучести.

Предел прочности сплавов, содержащих Al, Mg и Cr, увеличивается по сравнению с чистой медью незначительно. Это объясняется, очевидно, тем, что составы сплавов не были оптимальными для упрочнения. Однако даже в этом случае пределы текучести и прочности увеличиваются согласно ряду Cr—Al—Mg—Be, что соответствует увеличению сродства этих элементов к кислороду.

Относительное удлинение исследованных сплавов после внутреннего окисления во всем интервале температур оказалось ниже, чем у чистой меди.

Подробное исследование влияния различных факторов на механические свойства сплавов Cu—Al проведено в работе [29]. При определении предела текучести проволоки разного диаметра, подвергнутых сквозному внутреннему окислению в одинаковых условиях (проволоки после холодного волочения со степенью деформации более 98% окислены при 1000°С), обнаружено, что прочность заметно уменьшается с увеличением диаметра проволоки. Это хорошо коррелирует с изменением размера окисных частиц, который увеличивается с ростом толщины внутреннеокисленного слоя. Однако, если нагартованную проволоку перед внутренним окислением отжечь в аргоне в течение 1 ч при 1000°С, ее предел текучести практически не будет зависеть от диаметра проволоки. Отдельными экспериментами по внутреннему окислению предварительно отожженной и неотожженной проволоки из сплава Cu—0,22% (по массе) Al установлено, что скорость внутреннего окисления и твердость в обоих случаях одинаковы. Разница заключалась в том, что зерна матрицы предварительно отожженной проволоки были гораздо большего размера.

Таким образом, сделано предположение, что предел текучести внутреннеокисленных сплавов определяется двумя факторами: упрочнением зерен матрицы дисперсными окисными частицами и наличием окисных частиц на границах между зернами. Это предположение подтверждено измерением предела текучести проволоки разного диаметра, но содержащих одинаковое число зерен матрицы в

единице объема, и проволоку одного диаметра с разным числом зерен матрицы в единице объема. Кроме того, наблюдения в электронном микроскопе сплава Cu—0,84% (по массе) Al после внутреннего окисления при 1000°С показали, что при средней величине окисных частиц в матрице 800—1200 Å на границах зерен имеются продолговатые частицы длиной в несколько микронов.

Увеличение прочности проволоки с уменьшением их диаметра (после внутреннего окисления проволоки в деформированном состоянии) можно объяснить и тем, что в процессе окисления даже при 1000°С размер зерен матрицы не одинаков и увеличивается от поверхности к центру. Поэтому зерна матрицы проволоки меньшего диаметра после внутреннего окисления были меньшего размера.

Изменение предела текучести и относительного удлинения при 0—500°С проволоки диаметром 0,508 мм

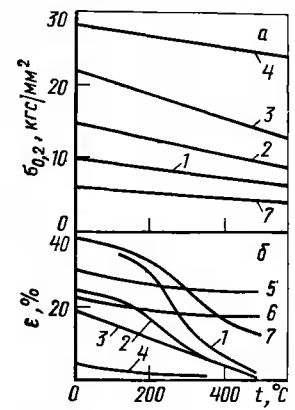


Рис. 22. Зависимость предела текучести (а) и относительного удлинения (б) от температуры испытания сплавов меди, содержащих, % (по массе) [29]:

- 1 — 0,04 Al; 2 — 0,09 Al; 3 — 0,22 Al; 4 — 0,84 Al; 5 — 0,04 Al (внутреннее окисление+отжиг при 400°С); 6 — 0,04 Al (внутреннее окисление+отжиг при 1000°С); 7 — Cu

после внутреннего окисления при 1000°С (без предварительного отжига) показано на рис. 22. С увеличением содержания алюминия до 0,84% (по массе) прочность при всех температурах испытания увеличивается, а относительное удлинение уменьшается. Несмотря на то, что при низких температурах относительное удлинение сплавов с малым содержанием алюминия достаточно велико, при 500°С все сплавы становятся практически хрупкими. Так как хрупкость определяется наличием окисных частиц на границах зерен матрицы, рекристаллизация после внутреннего окисления сдвигает границы зерен таким образом, что ранее находившиеся на границах частицы окислов окажутся внутри зерен. Тем самым причину хрупкости можно устранить. Действительно, после внутреннего окисления

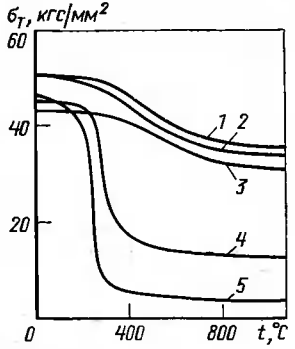


Рис. 23. Зависимость предела текучести от температуры отжига (в течение 1 ч) сплавов меди, содержащих, % (по массе) [29]:

- 1 — 0,44 Al; 2 — 0,22 Al; 3 — 0,09 Al; 4 — 0,04 Al; 5 — Cu

сплавов Cu—0,04% (по массе) Al при 1000°С, последующего холодного волочения со степенью деформации 75% и отжига при 400 и 1000°С пластичность сплава при высокой температуре увеличивается (рис. 22).

Наличие в структуре внутреннеокисленных сплавов дисперсных окисных частиц препятствует развитию процессов рекристаллизации. Так, сплавы Cu—0,09% (по массе) Al и Cu—0,22% (по массе) Al после внутреннего окисления при 1000°С, холодной деформации (50%) и отжига в течение 1 ч при 1000°С рекристаллизовались лишь частично, преимущественно в центральной части образца. Отсутствие полной рекристаллизации даже после высокотемпературного отжига приводит к сохранению большей части упрочнения, приобретенного образцами в процессе холодной деформации. На рис. 23 показано изменение предела текучести образцов сплавов Cu—Al после внутреннего окисления при 1000°С, холодной деформации проволоки диаметром 0,508 мм до диаметра 0,254 мм и отжига. Как следует из рис. 23, только сплав с очень малым содержанием легирующего элемента [0,04% (по массе) Al] после отжига при температурах выше 400°С теряет приобретенное в результате холодной деформации упрочнение и возвращается к значению предела текучести, полученному после внутреннего окисления. Сплавы с содержанием алюминия 0,09% (по массе) и выше сохраняли большую часть упрочнения даже после отжига при 1000°С.

Высокую термическую стабильность размеров окисных частиц и механических свойств наблюдали после отжига при 100—1000°С на внутреннеокисленных сплавах: Cu—0,5% (по массе) Ti; Cu—1,1% (по массе) Al и Cu—0,4% (по массе) Mg [28]. Сплавы, содержащие Ti и Mg, подвергали сквозному внутреннему окислению при 850°С в течение 20 ч, а содержащие Al — при 950°С в течение 16 ч. После внутреннего окисления сплавы отжигали в течение 20 ч в аргоне или в течение 1 ч в водороде. Пределы прочности и текучести, а также относительное удлинение сплавов с Ti и особенно Al практически не изменяются даже после отжигов при 1000°С. Сплав с Mg, начиная с температуры отжига 700°С, в 2—3 раза увеличивает свою пластичность. Различие в поведении сплавов можно объяснить разной склонностью окисных частиц к коагуляции. Средний размер частиц окислов титана и алюминия после внутреннего окисления равен 100 и 400 Å соответственно и практически не изменялся после отжига в течение 20 ч в аргоне при 1000°С [28]. Размер частиц окислов магния после внутреннего окисления, равный 100 Å, увеличивался после отжига при 900°С до 4000 Å.

Отжиг в водороде в течение 1 ч приводил к охрупчиванию сплавов Cu—Mg и Cu—Al при $t_{отж} > 300^\circ\text{C}$ и Cu—Ti при $t_{отж} > 600^\circ\text{C}$. Наряду с появлением хрупкости снижались прочностные свойства. Отжиг при температуре до 900°С в водороде, так же как и в аргоне, практически не приводит к увеличению размеров частиц окислов титана и алюминия. Причина появления хрупкости, по крайней мере для сплавов Cu—Al, заключается в том, что в результате внутреннего окисления на границах зерен матрицы образуются алюминаты CuAlO_4 и CuAl_2O_4 , которые при отжиге в водороде при $t_{отж} > 350^\circ\text{C}$ разлагаются с образованием Al_2O_3 и Cu, что приводит к ослаблению границ зерен.

Представляет интерес одновременное упрочнение меди насыщенном ее твердого раствора и внутренним окиснением. Удачное соче-

ЗНАЧЕНИЯ σ_{100} СПЛАВОВ Cu—Si И Cu—Al ПОСЛЕ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ И ЭКСТРУЗИИ [30]

Содержание легирующего элемента, % (по массе)	Объемная доля окисла, %	Температура внутреннего окисления, °C	Температура испытания, °C	σ_{100} , кгс/мм ²	Относительное удлинение, %	Уменьшение площади сечения, %
---	-------------------------	---------------------------------------	---------------------------	--------------------------------------	----------------------------	-------------------------------

Легирование кремнием

0,01	0,1	650	450	4,4	1	0
0,01	0,1	750	450	3,7	4	3
0,01	0,1	950	450	1,7	6	2
0,01	0,6	650	450	7,4	3	4
0,07	0,6	750	450	6,2	7	5
0,07	0,6	850	450	2,8	4	0
0,25	2,1	750	450	9,5	5	6
0,25	2,1	850	450	—	2	6
1,59	12,0	750	450	10,5	3	2
1,59	12,0	850	450	9,1	3	5
0,01	0,1	950	650	0,5	3	2
0,07	0,6	850	650	0,5	2	0
0,25	2,1	950	650	2,1	3	4
0,09	0,4	850	650	5,3	1	4
0,01	0,1	950	850	0,06	5	0
0,07	0,6	850	850	0,1	5	0
0,25	2,1	950	850	0,2	6	0

Легирование алюминием

0,09	0,4	650	450	10,9	4	13
0,09	0,4	750	450	10,9	4	12
0,09	0,4	850	450	12,0	2	14
0,23	1,1	650	450	21,0	3	11
0,23	1,1	750	450	19,0	2	8
0,23	1,1	850	450	21,8	2	6
0,77	3,5	750	450	25,6	2	10
0,77	3,5	850	450	26,7	2	10
0,23	1,1	950	650	11,2	2	8
0,77	3,5	950	650	14,7	3	8
0,09	0,4	850	850	1,5	1	2
0,23	1,1	850	850	4,2	1	—
0,77	3,5	850	850	5,6	1	1

тание обоих механизмов упрочнения экспериментально осуществлено в работе [38].

Механические свойства (кгс/мм²) медных сплавов [% (по массе)] следующие [38]:

$\sigma_{0,2}$	σ_b	$\sigma_{0,2}$	σ_b
После отжига при 900° C в течение 3 ч		После внутреннего окисления при 850° C в течение 50 ч	
Cu—1 Al	4 20	Cu—1 Al	43 49
Cu—1 Al—0,5 Ag	4 25	Cu—1 Al—0,5 Ag	45 56
Cu—1 Al—0,5 Pd	6 27	Cu—1 Al—0,5 Pd	45 54
Cu—1 Al—0,5 As	5 28	Cu—1 Al—0,5 As	45 49
Cu—1 Al—0,5 In	5 26	Cu—1 Al—0,5 In	38 45

После внутреннего окисления эффект двойного упрочнения получен только на сплавах, содержащих Ag и Pd, сродство к кислороду которых меньше, чем у меди. Следует отметить, что время внутреннего окисления, необходимое для достижения максимальных механических свойств, гораздо больше времени сквозного внутреннего окисления, определяемого металлографическим путем. Дальнейшего улучшения механических свойств таких сплавов можно достичь термомеханической обработкой [38].

Прочностные свойства сплавов Cu—Si и Cu—Al, полученных внутренним окислением порошка с зернами размером меньше 40 меш, последующим прессованием и экструзией, определены в работе [30]. Экструзию проводили при 760° C с коэффициентом экструзии, равным 28. Серию образцов после экструзии отжидали в аргоне в течение 1 ч при 1000° C. Прочность сплавов Cu—Al увеличивалась с повышением содержания алюминия до 0,77% (по массе) [3,5% (объемн.) Al₂O₃] при всех исследованных температурах внутреннего окисления. У сплавов Cu—Si увеличение содержания кремния приводит сначала к увеличению прочности, а затем при 1,59% (по массе) Si [12% (объемн.) SiO₂] к ее уменьшению. Прочность сплавов Cu—Al намного выше прочности сплавов Cu—Si, что объясняется гораздо меньшим размером окисных частиц и расстоянием между частицами в сплавах Cu—Al (см. табл. 11). Отжиг при 1000° C для сплавов Cu—Si приводит к заметному снижению прочности, а для сплавов Cu—Al — к очень незначительному снижению прочности.

Наибольший эффект внутреннего окисления медных сплавов проявляется в увеличении их длительной прочности при высоких температурах. В работе [30] длительная прочность сплавов Cu—Si и Cu—Al в экструдированном после внутреннего окисления состоянии определена при 450, 650 и 850° C (при первых двух температурах испытания проведены на воздухе, при последней — в азоте). Температура внутреннего окисления во всех исследованных случаях мало влияла на длительную прочность (табл. 14).

Сплавы, содержащие 0,01 и 0,07% (по массе) Si, после внутреннего окисления и экструзии имели низкие значения σ_{100}^{450} , σ_{100}^{650} и σ_{100}^{850} , близкие к значениям для чистой меди. Увеличение содержания кремния до 0,25% (по массе) приводило к заметному повышению длительной прочности. Гораздо больший эффект увеличения 100-ч прочности достигнут на сплавах Cu—Al. Во всем изученном интер-

ДЛИТЕЛЬНАЯ ПРОЧНОСТЬ ПРИ 450°С И ДРУГИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Cu—Si И Cu—Al ПОСЛЕ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ, ЭКСТРУЗИИ И ОТЖИГА [44]

Содержание легирующего элемента, % (по массе)	Температура внутреннего окисления, °С	Температура отжига, °С	Время отжига, ч	Степень рекристаллизации, % (объемн.)	σ , кгс/мм ²	Время до разрушения, ч	Относительное удлинение ϵ , %	Уменьшение площади поперечного сечения ϕ , %
---	---------------------------------------	------------------------	-----------------	---------------------------------------	--------------------------------	------------------------	--	---

Легирование кремнием

0,25	750	В экструдированном состоянии			8,5	219,6	5	5
		850	10	16	7,0	196,6	7	6
		850	5	76	7,0	0,12	15	21
		1050	3	100	3,5	108,0	8	14
0,02	750	1050	10	100	3,5	0,38	8	9
					2,8	0,95	16	4
					2,1	13,3	10	5

Легирование алюминием

0,09	650	1050	10	58	8,5	0,03	28	44
			10	58	7,0	0,08	16	25
			10	58	4,6	501,4	—	—
			5	47	11,3	2,0	6	12
			5	47	10,8	38,6	5	8
			5	47	8,5	101,5	5	6
			10	52	11,3	0,65	9	14
			10	52	10,5	2,5	5	11
			20	61	9,1	2,4	5	12
0,23	650	1050	10	51	19,3	0,00	14	21
0,23	650	1050	10	51	15,8	0,033	9	5
0,23	650	1050	10	51	12,6	3,5	4	5

него окисления поли- и монокристаллических образцах сплавов Cu—Si, Cu—Al и чистой меди с рабочей частью диаметром 1,5 мм. Установлено, что внутреннее окисление поликристаллических сплавов Cu—0,3% (по массе) Si, Cu—0,5% (по массе) Al и Cu—0,25% (по массе) Al приводит к уменьшению предела выносливости по сравнению с теми же сплавами, подвергнутыми аналогичной термической обработке в вакууме. Все сплавы в неокисленном состоянии имели меньший предел выносливости, чем чистая медь.

Внутреннеокисленные сплавы разрушались преимущественно по границам зерен. Сплав Cu—0,25% (по массе) Al, показавший наибольшую потерю выносливости после внутреннего окисления, разру-

вале концентрации увеличение содержания алюминия приводило к повышению σ_{100} при всех температурах испытания. Абсолютные значения длительной прочности сплава, содержащего 0,77% (по массе) Al [3,5% (объемн.) Al_2O_3], очень высоки. По 100-ч прочности этот сплав превосходит сплав монель при температуре выше 600°С и хромоникелевую нержавеющую сталь при температуре выше 700°С.

Для выяснения природы высокой жаропрочности внутреннеокисленных сплавов и для получения максимальных значений длительной прочности представляет интерес поведение сплавов после глубокого отжига, приводящего к полной или частичной рекристаллизации экструдированных после внутреннего окисления сплавов, а также после холодной деформации. Исследования проведены [44] на сплавах меди с 0,02 и 0,25% (по массе) Si и 0,09 и 0,23% (по массе) Al, приготовленных таким же способом, как и в работе [30]. После внутреннего окисления порошков, прессования и экструзии окисные

частицы имели размер 300 Å для сплавов Cu—Si и 100 Å — для сплавов Cu—Al. В экструдированных сплавах с малым содержанием окислов наблюдали участки с грубозернистой структурой. Эти участки составляли 2—3% (объемн.). При отжиге в аргоне в течение 1—10 ч при 850—1050°С рекристаллизация сплавов Cu—Si проходила быстрее и в гораздо более полной мере, чем сплавов Cu—Al. При 1050°С сплавы Cu—Si полностью рекристаллизовались после отжига в течение 3 ч, в то время как сплавы Cu—Al даже после отжига в течение 10 ч при этой температуре имели не полностью рекристаллизованную структуру. После отжига образцы подвергали холодной ковке с обжатием 10—20%.

На отожженных и деформированных образцах определяли длительную прочность (табл. 15 и 16). Отжиг сплава с 0,02% (по массе) Si приводил к 100%-ной рекристаллизации. Длительная прочность таких сплавов очень низкая — ниже, чем у чистой меди. У сплавов с алюминием после отжига длительная прочность понижается, но в гораздо меньшей степени, чем у сплавов с кремнием. После холодной деформации на 10—20% длительная прочность сплавов Cu—Si и Cu—Al увеличилась до значений, соответствующих экструдированному состоянию, а иногда и более высоких. Последнее обстоятельство объясняется тем, что в экструдированных сплавах уже имелось небольшое количество рекристаллизованного материала, в то время как отжиг и последующая деформация приводили к равномерно упрочненной структуре.

Так как после высокотемпературного отжига размер окисных частиц особенно в сплавах, содержащих Al_2O_3 , увеличивался очень мало, а длительная прочность значительно уменьшалась, наличие дисперсных окисных частиц является необходимым, но недостаточным условием высокой жаропрочности сплавов. Вторым необходимым условием является наличие определенной дислокационной структуры, которая в рассмотренном случае достигалась холодной деформацией на 10—20%. Очевидно, одновременное выполнение этих условий является необходимым для получения сплавов, обладающих высокой жаропрочностью.

Зависимость длительной прочности при 200°С поли- и монокристаллических сплавов Cu—Al и Cu—Si от температуры внутреннего окисления и размера окисных частиц исследована также в работе [41], а в работе [49] определена усталостная прочность этих сплавов. В работе [49] для получения сравнимых данных испытания на усталость проводили на одинаковых неокисленных и после внутрен-

ДЛИТЕЛЬНАЯ ПРОЧНОСТЬ ПРИ 450°С И ДРУГИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СПЛАВОВ Cu—Si И Cu—Al ПОСЛЕ ВНУТРЕННЕГО
ОКИСЛЕНИЯ, ЭКСТРУЗИИ, ОТЖИГА И КОВКИ [44]

Содержание легирующего элемента, % (по массе)	Температура внутреннего окисления, °C	Температура отжига, °C	Время отжига, ч	Степень рекристаллизации, % (объемн.)	Степень холодной деформации, %	σ , кгс/мм ²	Время до разрушения, ч	ϵ , %	ψ , %
Легирование кремнием									
0,02	750	1050	10	100	25	14,1	0,1	4	1
						10,6	21,3	2	1
						9,8	88,4	2	1
Легирование алюминием									
0,09	650	1050	10	58	10	6,3	3,9	9	7
			10	58	10	6,0	12,4	8	3
			20	71	10	7,7	0,03	9	13
			20	71	10	7,0	5,6	4	5
			20	71	10	5,6	200,6	3	4
0,23	650	1050	10	51	10	23,2	0,08	7	17
					10	22,5	0,08	4	13
					25	21,1	0,00	24	21
					25	17,6	0,00	14	18

шался полностью по границам зерен. Причина снижения выносливости после внутреннего окисления заключается в наличии на границах зерен окисных частиц, способствующих зарождению на границах усталостных трещин.

Монокристаллические сплавы Cu—0,25% (по массе) Al и Cu—0,3% (по массе) Si после внутреннего окисления имели более высокий предел выносливости, чем поликристаллические и даже монокристаллические образцы соответствующих неокисленных сплавов, но все же меньший, чем чистая медь. Уменьшение температуры внутреннего окисления (и уменьшение размера окисных частиц) приводит к увеличению предела выносливости монокристаллических образцов.

При внутреннем окислении сплавов существенно меняется их электрическое сопротивление. Изменение электрического сопротивления происходит по двум причинам. Во-первых, в результате внутреннего окисления выпадают дисперсные окисные частицы, которые искажают кристаллическую решетку матрицы, что в свою очередь приводит к увеличению электрического сопротивления. Во-вторых, во время внутреннего окисления проходит глубокая очистка матрицы от легирующего элемента, что приводит к уменьшению электрического

сопротивления. Известно, что в медных сплавах даже небольшие примеси легирующих элементов, особенно трех- и четырехвалентных металлов, вызывают резкое увеличение электрического сопротивления. Поэтому при внутреннем окислении медных сплавов определяющее влияние, как правило, оказывает вторая причина.

Электрическое сопротивление медных сплавов после внутреннего окисления зависит от природы и количества легирующего элемента, температуры и времени окисления, термической обработки и деформации до и после окисления. Несмотря на большое число переменных факторов, общее представление об изменении электрического сопротивления в процессе внутреннего окисления могут дать обобщенные результаты, приведенные в табл. 17.

ТАБЛИЦА 17

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МЕДНЫХ СПЛАВОВ ПРИ 0°С
ПОСЛЕ ОТЖИГА В ВАКУУМЕ ПРИ 500—950°С И ВНУТРЕННЕГО
ОКИСЛЕНИЯ ПРИ 950°С [4]

Состав сплава, % (по массе)	$R_{\text{отж}} \cdot 10^6$, Ом·см	$R_{\text{ок}} \cdot 10^6$, Ом·см	$\frac{R_{\text{ок}} - R_{\text{отж}}}{R_{\text{отж}}} \cdot 100$ %
Cu—0,75 Mg	2,30	1,72	—25
Cu—0,1 Be	2,08	1,70	—18
Cu—0,6 Be	2,95	1,76	—40
Cu—0,81 Al	3,17	1,78	—44
Cu—1,1 Ti	8,45	1,78	—79
Cu	1,61	1,62	0

Как видно из табл. 17, электрическое сопротивление после внутреннего окисления уменьшается на 20—80% и практически становится равным электрическому сопротивлению чистой меди.

При исследовании внутреннего окисления сплавов Cu—0,1% (по массе) Fe [42] и Cu—1% (по массе) Al—(0,5÷1,5)% (по массе) Ag (Pd) [38] обнаружено явление, заключающееся в продолжении уменьшения электрического сопротивления и после полного сквозного насыщения образцов, регистрируемого металлографическими методами. Образцы сплава Cu—0,1% (по массе) Fe толщиной 0,45 мм после отжига при 800°С имели остаточное электрическое сопротивление (электрическое сопротивление при температуре жидкого гелия) $R_{\text{ост}} = 7,8 \cdot 10^{-9}$ Ом·см, а после внутреннего окисления $R_{\text{ост}} = 1,6 \cdot 10^{-10}$ Ом·см, причем основное уменьшение $R_{\text{ост}}$ произошло после завершения сквозного внутреннего окисления образцов. В работе [42] это явление объясняется происходящей после завершения сквозного насыщения коагуляцией очень мелких частиц окислов.

Изменение электропроводности медных сплавов (толщина образцов 0,2 мм) показано на рис. 24. В исходном состоянии сплавы имели электропроводность, равную 30—40% от электропроводности меди. После внутреннего окисления сплавы в зависимости от содержания Ag и Pd имели электропроводность, равную 50—90% от электропроводности меди, причем очевидно, что сплавы, не содержащие

Ag и Pd, имели бы электропроводность, близкую к электропроводности чистой меди. И в этом случае максимальные значения электропроводности достигнуты за 50 ч, что намного больше времени, необходимого для сквозного внутреннего окисления. Причем время достижения максимальных пределов прочности и текучести этих образцов также составляло 50 ч.

Изменение электропроводности сплавов Cu—Be и Cu—Zr в зависимости от времени внутреннего окисления при 950°С исследовано в работе [39]. В этом случае время достижения постоянного значения электропроводности и время сквозного внутреннего окисления примерно совпадают. Максимальные значения электропроводности после внутреннего окисления уменьшаются по мере увеличения концентрации легирующего элемента. Это уменьшение становится особенно заметным при содержании в сплаве 0,623 и 1,27% (по массе) Be [4,23 и 8,31% (объемн.) BeO].

Изменение электропроводности сплавов Cu—Cr [22] в результате внутреннего окисления примерно такое же, как и у сплавов Cu—Be и Cu—Zr (табл. 18). Во всех случаях электропроводность сплавов с малым содержанием легирующего элемента после внутреннего окисления близка к электропроводности чистой отожженной меди.

После внутреннего окисления медные сплавы могут проявлять склонность к водородной хрупкости. Эта склонность проявляется в тем большей мере, чем меньше сродство легирующего элемента к кислороду и тем самым выше вероятность восстановления окислов водородом. Водородная хрупкость может возникать и в том случае, когда окислы легирующего элемента образуют соединения с окислами меди, например алюминиа-

ты меди. Такие соединения при отжиге в водороде также могут разлагаться и вызывать появление хрупкости [28].

Высокие прочностные свойства и особенно высокая жаропрочность, малая чувствительность к длительным нагревам при высоких температурах, относительно высокая электропроводность делают внутреннеокисленные медные сплавы весьма перспективными для применения в ряде отраслей техники и главным образом в электро-технике.

Изделия из этих сплавов можно применять в качестве электрических контактов {сплавы Cu—Al [50] и Cu—0,1% (по массе) Be [51]}, электродов для точечной электросварки, электрически, механически и термически нагруженных частей диодов, а также кристаллизаторов непрерывной разливки в металлургии. Например, электроды из внутреннеокисленного сплава Cu—0,5% (по массе) Ag—1% (по массе) Al при точечной сварке пластин размерами 6×10×0,8 мм оказались в 7—15 раз более стойкими, чем электроды из дисперсионно твердеющего сплава Cu—Cr [38].

ВНУТРЕННЕЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА

Легирующие элементы и их растворимость в серебре, % (по массе), приведены ниже в порядке уменьшения их сродства к кислороду ¹:

	При T ₁	При T ₂		При T ₁	При T ₂
Y	<1	<1	Cr	<1	<1
Th	~1	~1	Zn	3	25
Be	0,3	0,1	Mn	23	14
Mg	10	45	In	9	21
Al	3	7	Sn	5	13
Zr	<1	<1	Fe	<1	<1
U	0,4	<0,4	Cd	25	43
Ti	6	13	Cu	5	3

Значения максимальной T₁=900°С и минимальной T₂=500°С температур внутреннего окисления выбрали условно по данным экспериментов и расчета коэффициентов проникания. Диффузионная подвижность в сплавах на основе серебра изучена мало, однако сопоставление коэффициентов диффузии легирующих элементов в уже изученных системах позволяет предполагать, что независимо от природы легирующего элемента, коэффи-

¹ В этом же порядке при прочих равных условиях можно ожидать уменьшения дисперсности выделяемых в результате внутреннего окисления частиц. Некоторые свойства окислов легирующих элементов приведены в табл. 8.

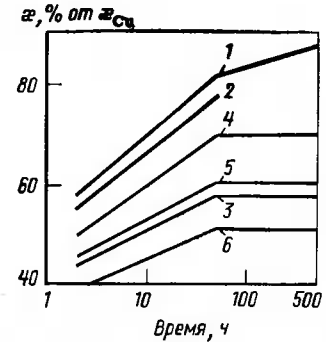


Рис. 24. Зависимость электропроводности (κ) сплавов Cu—1% (по массе) Al от времени внутреннего окисления при 850°С, содержащих, % (по массе) [38]:
1—0,5 Ag; 2—1 Ag; 3—1,5 Ag; 4—0,5 Pd; 5—1,0 Pd; 6—1,5 Pd

ТАБЛИЦА 18

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СПЛАВОВ Cu—Cr [22]

Содержание хрома в сплаве, % (по массе)	Содержание Cr ₂ O ₃ в сплаве после внутреннего окисления, % (объемн.)	κ, (мкОм·см) ⁻¹	
		в отожженном состоянии	после внутреннего окисления при 900°С
Чистая медь	—	—	0,580
0,5	1,25	0,401	0,574
2,0	2,5	0,367	0,664
2,0	5,0	0,429	0,438
3,0*	7,5	0,420	0,378

* Окислен не полностью.

циент его диффузии в серебре составит 10^{-9} — 10^{-8} см²/с при 900° С и 10^{-13} — 10^{-12} см²/с при 500° С.

Подвижность легирующих элементов в сплавах на основе серебра характеризуется следующими параметрами, например для магния, индия и кадмия соответственно: D_0 равно 0,18, 0,44 и 0,33 см²/с; Q равно 42900, 40400 и 40500 ккал/моль; $D_{Me \rightarrow Ag}$ при T_1 равно $1,8 \cdot 10^{-9}$, $1,3 \cdot 10^{-8}$ и $1 \cdot 10^{-8}$ см²/с (также $1 \cdot 10^{-8}$ для олова и $1 \cdot 10^{-9}$ для меди), а при T_2 равно $1,4 \cdot 10^{-13}$, $1,6 \cdot 10^{-12}$ и $1,3 \cdot 10^{-12}$ см²/с.

Выше приведены легирующие элементы, для которых хотя бы ориентировочно известна их растворимость в серебре. Круг этих элементов, очевидно, можно расширить за счет кальция, редкоземельных элементов, элементов группы V периодической системы и др., имеющих большее сродство к кислороду по сравнению с серебром (см. табл. 7).

В первом приближении скорость внутреннего окисления сплавов на основе серебра независимо от природы и количества легирующего элемента можно определить по уравнению (51). Для расчета по этому уравнению необходимо знать коэффициент проникания $P = D_0 c_0^0$, где D_0 — коэффициент диффузии кислорода в серебре; c_0^0 — растворимость кислорода в серебре.

В работе [20] на основе анализа экспериментальных данных предложена следующая усредненная температурная зависимость P , см²/с:

$$\lg P = -4997/T - 3,61.$$

Истинная скорость внутреннего окисления сплавов на основе серебра может отличаться от рассчитанной по уравнению (51) на порядок и более в связи с тем, что D_0 и c_0^0 зависят от природы и концентрации легирующего элемента и, кроме того, допущения, принятые при выводе уравнения (51), не всегда реализуются на практике. Более точные расчеты можно выполнить при наличии эмпирических уравнений, полученных при исследовании кинетики внутреннего окисления сплавов серебра с различными легирующими элементами. Такие исследования выполнены на сплавах серебра более чем с 20 элементами, причем изучены двойные, тройные, четверные и более сложнелегированные сплавы.

В работе [52] изучена кинетика внутреннего окисления двойных сплавов серебра, содержащих 0,5% (ат.):

Mg, Al, Ca, Ti, Cr, Zr, Cd, La, Ce и Hf. При всех исследованных температурах (500—900° С) скорость роста зон внутреннего окисления для всех сплавов подчинялась параболическому закону $\delta^2 = k_\delta \tau$. Значения констант скорости внутреннего окисления k_δ для предварительно деформированных и отожженных в инертной атмосфере сплавов приведены в табл. 19.

ТАБЛИЦА 19
 КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ СЕРЕБРА [52]

Легирующий элемент	Константы скорости внутреннего окисления $k_\delta \cdot 10^8$, мм ² /ч, при различных температурах, °С				
	500	600	700	800	900
Mg	0,79	2,41	7,4	19,6	33,8
Al	0,48	1,96	6,72	13,2	33,8
Ca	1,44	3,6	8,84	28,2	45,7
Ti	0,9	2,03	5,18	11,0	20,6
Cr	3,02	8,28	19,6	48,0	76,0
Zr	0,96	3,02	9,22	21,0	39,8
Cd	0,53	2,5	8,28	19,6	48,0
La	0,84	2,84	7,06	16,9	26,4
Ce	0,08	16,9	39,02	72,3	—
Hf	0,63	1,91	5,02	9,12	19,9

Безокислительный отжиг деформированных сплавов перед внутренним окислением снижает скорость окисления сплавов, содержащих Al и Mg, увеличивает ее при легировании Ca, Cd, La и Ce и практически не влияет на нее при легировании Ti, Cr, Zr и Hf.

Сплавы серебра с различным содержанием Be, Li, Mg и Mn исследованы в работе [53]. Образцы размера 2×20×20 мм после холодной деформации и высокотемпературного отжига в защитной атмосфере нагревали на воздухе при давлении 1 атм при 600 и 800° С в течение 1—111 ч. Скорость внутреннего окисления, определенная металлографическим методом, во всех случаях изменялась по параболическому закону. Константы скорости внутреннего окисления приведены ниже.

Константы скорости внутреннего окисления $k_\delta \cdot 10^2$, мм²/ч, сплавов серебра с различными легирующими элементами, % (по массе), следующие [53]:

	При 600° С	При 800° С		При 600° С	При 800° С
0,11 Be	—	30	1,7 Mg	0,13	0,65
0,11 Li	1,5	15	0,5 Mn	0,68	14
1,25 Li	0,25	—	0,73 Mn	0,45	7,1
0,25 Mg	1,3	11	0,87 Mn	0,35	4,8
0,62 Mg	0,6	2,3	4,0 Mn	0,059	1,4

Из приведенных данных видно, что с увеличением содержания легирующего элемента скорость внутреннего окисления заметно уменьшается.

В аналогичных условиях (при 600 и 800°С и давлении воздуха 1 атм) подвергали внутреннему окислению холоднодеформированные сплавы серебра с магнием и алюминием [54]. Результаты, полученные для сплавов серебра с магнием, хорошо согласуются с данными работ [52, 53, 54].

Константы скорости внутреннего окисления $k_6 \cdot 10^2$, мм²/ч, сплавов серебра с Mg и Al, % (по массе), следующие [54]:

	При 600° С	При 800° С		При 600° С	При 800° С
0,18 Mg	0,511	1,61	0,82 Mg	0,182	0,214
0,23 Mg	0,692	1,80	0,08 Al	0,295	13,6
0,48 Mg	0,320	1,20	0,26 Al	0,0195	1,62

Подробное исследование температурной зависимости скорости внутреннего окисления (температура 600—900°С, окисление на воздухе при $p=1$ атм), выполненное на деформированных образцах размерами 5×5×3 мм из сплавов серебра с магнием и алюминием, % (ат.) [55], привело к определению констант в уравнении $\lg k_6 = A/T + B$, мкм²/ч:

	A	B		A	B
0,60Mg	3,20·10 ³	7,86	0,25Al	4,0·10 ³	8,65
1,00Mg	3,50·10 ³	8,00	1,00Al	4,25·10 ³	8,47
1,35Mg	4,25·10 ³	8,37	1,50Al	4,50·10 ³	8,50
2,65Mg	4,40·10 ³	8,36			

С увеличением давления кислорода его растворимость в серебре увеличивается в соответствии с законом Сиверта $c_0^0 = k\sqrt{p_{O_2}}$, где c_0^0 — равновесная концентрация кислорода в серебре; p_{O_2} — давление кислорода. Так как скорость перемещения фронта внутренне-

го окисления зависит от c_0^0 [см. уравнение (51)], она должна зависеть и от p_{O_2} .

Влияние давления кислорода на скорость внутреннего окисления сплавов серебра с 0,1 и 0,31% (по массе) Al исследовано в работе [56]. Холоднодеформированные образцы толщиной 2 мм подвергали внутреннему окислению при 600—850°С и давлении кислорода 0,21—11 атм с выдержкой в течение до 4 ч. Во всех случаях при фиксированных значениях температуры и давления кислорода кривая скорости внутреннего окисления имела параболический характер. Зависимость константы скорости внутреннего окисления от температуры, давления кислорода и концентрации алюминия можно выразить уравнением:

$$\lg k_6 = 2,541 - 4880/T + 0,5 \lg p_{O_2} - \lg c_{Al}, \quad (261)$$

где k_6 — константа скорости внутреннего окисления, мм²/ч; p_{O_2} — давление кислорода, мм рт. ст., c_{Al} — концентрация алюминия, % (ат).

Уравнение (261) действительно для сплавов с концентрацией алюминия 0—2% (ат). При более высоком содержании алюминия, как это показано в работе [57], в сплавах в процессе внутреннего окисления возникают пассивирующие пленки, препятствующие дальнейшему окислению и приводящие к отклонению от уравнения (51).

Зависимость скорости внутреннего окисления от температуры, давления кислорода и концентрации легирующего элемента определена также для сплавов серебра с редкоземельными элементами [58]. Сплавы серебра, содержащие 0,045—0,42% (ат.) Ho, Y, La, Ce, Cd и Er, прокатывали в лист толщиной 1—2 мм, отжигали в водороде и затем окисляли при 500—800°С и давлении кислорода 20—640 мм рт. ст. Влияние температуры и давления кислорода на скорость внутреннего окисления изучено на примере сплавов серебра с гольмием. Концентрационная зависимость константы скорости внутреннего окисления определена для сплавов серебра с гольмием и эрбием. Оказалось, что константа скорости внутреннего окисления обратно пропорциональна концентрации редкоземельного элемента, причем константы пропорциональности для обоих сплавов имеют одинаковое значение.

Для сплавов серебра с гольмием получено эмпирическое уравнение зависимости константы скорости внутреннего окисления ($\text{см}^2/\text{с}$) от температуры $T(\text{K})$, давления кислорода p_{O_2} (мм рт. ст.) и концентрации гольмия c_{Ho} [% (ат.)]

$$\lg k_8 = -2,07 - 5660/T + 0,5 \lg p_{\text{O}_2} - \lg c_{\text{Ho}}. \tag{262}$$

Сравнение уравнения (262) с термодинамическими расчетами дает основание полагать, что содержание кислорода в окиси гольмия зависит от температуры окисления.

Кинетика внутреннего окисления сплавов серебра с Y, La, Ce, Gd и Er исследована менее подробно. Установлено, что поведение сплавов, содержащих 0,53% (ат.) Y, 0,20% (ат.) Gd и 0,32% (ат.) Er аналогично поведению сплавов серебра с гольмием. В сплавах, содержащих по 0,21% (ат.) La и Ce, зоны внутреннего окисления вообще не обнаружены, очевидно в связи с тем, что из-за больших размеров атомов эти элементы гораздо менее растворимы в серебре.

Кинетика внутреннего окисления сплавов серебра с кадмием изучена в среде кислорода и воздуха при давлении 1 атм [52, 59, 60] и при переменном, в том числе и повышенном давлении кислорода [61–63].

Внутреннее окисление сплава серебра с 8,27% (по массе) Cd исследовано при 700–850°С и давлении кислорода 0,21–11 атм на деформированных образцах толщиной 2 мм [61]. Скорость внутреннего окисления во всех случаях изменялась по параболической кривой. Константы скорости внутреннего окисления при различных значениях температуры и давления кислорода приведены в табл. 20.

ТАБЛИЦА 20

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ СЕРЕБРА С 8,27% (ПО МАССЕ) Cd [61]					
Температура, °С	Давление кислорода, атм	$k_8 \cdot 10^2, \text{мм}^2/\text{ч}$	Температура, °С	Давление кислорода, атм	$k_8 \cdot 10^2, \text{мм}^2/\text{ч}$
700	0,21	0,513	800	3	7,30
	1	1,05		6	10,9
	3	2,57		11	15,2
	6	3,25	850	0,21	2,38
	11	4,83		1	5,84
800	0,21	1,45		3	12,4
	1	3,57		6	17,3

Зависимость константы скорости внутреннего окисления от температуры и давления кислорода подчиняется рассмотренным выше закономерностям. Константы температурной зависимости скорости внутреннего окисления для сплавов с 8,27% (по массе) Cd при разном давлении кислорода, атм, следующие:

p_{O_2}	A	B	p_{O_2}	A	B
0,21	4810	2,66	3	4920	3,47
1	5380	3,56	6	5100	3,78

При окислении сплавов серебра с 4,6; 8,9; 13,4 и 17,6% (по массе) Cd, прокатанных в лист толщиной 3 мм, обнаружено, что в воздухе при давлении 1 атм константа скорости внутреннего окисления при 600, 700 и 800°С уменьшается в зависимости от содержания кадмия по параболическому закону [62]. Окисление тех же сплавов в кислороде при давлении 1 атм происходит с несколько большей скоростью. Увеличение давления кислорода до 6 атм приводит к изменениям константы скорости внутреннего окисления (рис. 25).

При 600°С увеличение давления кислорода до 3 атм приводит к увеличению константы скорости внутреннего окисления всех сплавов, дальнейшее увеличение давления снижает скорость внутреннего окисления. Перегибы на кривых зависимости константы скорости внутреннего окисления от давления кислорода наблюдаются и при 700°С. Причем с увеличением содержания кадмия точки перегиба смещаются в сторону большего давления кислорода. При 800°С перегибов на кривых нет, однако наклон этих

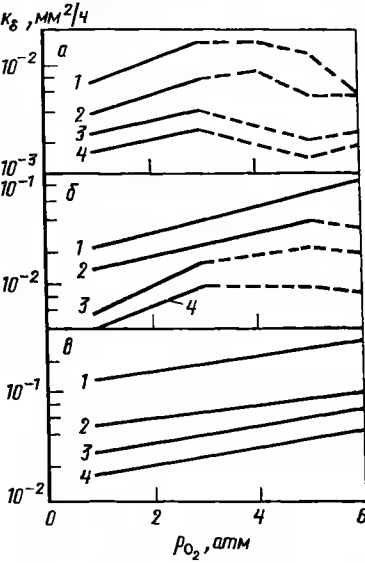


Рис. 25. Влияние давления кислорода на константу скорости внутреннего окисления при 600 (а), 700 (б) и 800°С (в) сплавов серебра с кадмием, % (по массе) [62]: 1 — 4,6; 2 — 8,9; 3 — 13,4; 4 — 17,6

кривых увеличивается с повышением содержания кадмия.

Кинетика внутреннего окисления сплавов серебра с 5—20% (по массе) Cd при давлении кислорода до 4 атм и 600—800°С исследована также в работе [63]. Кроме уже описанных закономерностей, в этой работе определено распределение кадмия по толщине образцов после внутреннего окисления и показано, что в центре образцов возникает обедненная кадмием зона, толщина которой зависит от содержания кадмия, температуры окисления, общей толщины образца и давления кислорода. Такая же обедненная легирующим элементом зона обнаружена и после внутреннего окисления сплава серебра с 0,20% (по массе) Be [64].

Кинетика окисления сплавов серебро—медь изучена на образцах, содержащих 1—20% (по массе) Cu [65]. Образцы представляли собой деформированные и отожженные в защитном газе пластины толщиной 2 мм. Окисление проводили на воздухе и в кислороде при давлении 1,2—3 атм и 600—900°С. Поведение сплавов при окислении определяется в основном их составом. Однофазные твердые растворы меди в серебре [максимальная растворимость меди в серебре при эвтектической температуре 779°С составляет 8,8% (по массе)] преимущественно подвержены внутреннему окислению. В зоне внутреннего окисления внутри зерен серебра выпадают частицы окисла CuO размером 0,5—0,50 мкм. Прилегающие к границам области зерен оказываются обедненными медью, а на границах зерен выделяются крупные частицы окиси меди. В зоне внутреннего окисления, непосредственно прилегающей к фронту окисления, наряду с частицами окиси CuO наблюдаются частицы закиси Cu₂O.

Гетерогенные сплавы, содержащие 10—20% (по массе) Cu, окисляются с образованием внешней пленки окиси меди. Под этой пленкой находится зона внутреннего окисления, содержащая частицы окиси меди размером до 200 мкм.

Для всех исследованных сплавов толщина окисленного слоя изменялась по параболическому закону. С увеличением содержания меди скорость окисления уменьшается. С переходом в двухфазную область на кривых зависимости константы скорости окисления от содержания меди наблюдается перелом, вызванный по-

явлением поверхностного слоя окислов. На графике температурной зависимости константы скорости окисления переход от одно- к двухфазным сплавам характеризуется изменением угла наклона прямых в координатах $\lg k_d - 1/T$. С увеличением давления кислорода значение константы скорости окисления увеличивается. При одном и том же давлении скорость внутреннего окисления в кислороде выше, чем на воздухе.

Данные работы [65] находятся в качественном соответствии с данными работ [66, 67].

В процессе внутреннего окисления сплавов серебро—медь на фронте реакции внутреннего окисления выпадают частицы закиси меди, которые затем в зоне внутреннего окисления дополнительно окисляются и переходят в окись меди. Теоретический расчет процесса внутреннего окисления при образовании двух окислов легирующего элемента приведен в гл. I. Для сплавов серебро—медь последовательное образование двух окислов меди изучено в работе [68]. Результаты теоретического расчета констант скорости внутреннего окисления для этого случая, выполненного в работе [68] с использованием термодинамических данных, приведены в табл. 21. Обозначения в табл. 21 и далее приняли те же, что и в уравнениях (224) — (228). Как следует из расчета, при низких температурах $f \approx 1$ и $\delta \approx \eta$, т. е. закись меди существует в очень тонком слое вблизи фронта внутреннего окисления. С увеличением температуры значение f и, следовательно, слой, содержащий окись меди, уменьшаются.

ТАБЛИЦА 21
 КОНСТАНТЫ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ
 СЕРЕБРО — МЕДЬ [68]

Температура, °С	m ($p_{O_2}=0,2$ атм)	f ($p_{O_2}=0,2$ атм)	$n_{эфф}$ ($p_{O_2}=0,2$ атм)	f ($p_{O_2}=1$ атм)	$n_{эфф}$ ($p_{O_2}=1$ атм)
300	$1,06 \cdot 10^{-7}$	1,0	1,0	1,0	1,0
400	$8,19 \cdot 10^{-6}$	0,99998	0,99998	0,99999	0,99999
500	$2,00 \cdot 10^{-4}$	0,99960	0,99960	0,99982	0,99982
600	$2,30 \cdot 10^{-3}$	0,99542	0,99543	0,99795	0,99795
700	$1,58 \cdot 10^{-2}$	0,96938	0,96885	0,98608	0,98617
800	$7,47 \cdot 10^{-2}$	0,86895	0,87754	0,937727	0,93924
900	$2,68 \cdot 10^{-2}$	0,62663	0,69633	0,80282	0,82226
950	$4,68 \cdot 10^{-1}$	0,44093	0,59721	0,69079	0,73859

При 1025°С на воздухе ($p_{O_2}=0,2$ атм) окись меди становится нестабильной. Значение $n_{эфф}$ не зависит от состава и с увеличением температуры непрерывно изменяется от 1 (только CuO) до 1/2 (только Cu₂O).

Проверка теоретических расчетов проведена на сплаве серебра в 1,5% (по массе) Си. Образцы представляли собой деформированные и отожженные в аргоне пластины толщиной 2 мм [68]. Окисление проводили на воздухе ($p=1$ атм) при 500—900°С. Некоторые из полученных результатов приведены в табл. 22. Сопоставление данных, приведенных в табл. 21 и 22, показало, что расчеты лишь качественно соответствуют экспериментам. Величины $\delta/\sqrt{\tau}$, $\eta/\sqrt{\tau}$ и f остаются постоянными при данной температуре (не зависят от времени), f с увеличением температуры уменьшается.

ТАБЛИЦА 22

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ ВНУТРЕННЕГО
ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА СЕРЕБРА С 1,5% (ПО МАССЕ) Си [68]

Температура, °С	Время окис- ления, ч	$\delta/\sqrt{\tau}$, мкм/ч ^{1/2}	$\eta/\sqrt{\tau}$, мкм/ч ^{1/2}	f	Температура, °С	Время окис- ления, ч	$\delta/\sqrt{\tau}$, мкм/ч ^{1/2}	$\eta/\sqrt{\tau}$, мкм/ч ^{1/2}	f
500	1	31	31	1	800	1	250	240	0,96
	9	31,7	31,7	1		9	246,5	225	0,91
	16	31,5	31,5	1		16	262,5	235,5	0,90
600	1	75	75	1	900	1	485	428,5	0,86
	9	69,5	69,5	1		9	265,5	414,5	0,89
	16	70,3	70,3	1		16	269,5	447	0,95
700	1	119	114	0,96					
	9	134	132,5	0,99					
	16	136,5	131	0,96					

Причина расхождения экспериментальных и расчетных значений заключается в том, что реальный процесс оказался значительно сложнее по сравнению с идеальной моделью, на основе которой были выведены уравнения (224)—(228). В идеальной модели не учтены нестехиометричность окислов, наличие переходной зоны одновременного существования обоих окислов, скорость превращения закиси в окись меди и т. д.

Несмотря на относительную условность, расчет позволяет в целом правильно оценить направление процесса. На рис. 26 приведены расчетные кривые зависимости константы $c_{Cu} \delta^2/\tau$ от температуры для случаев, когда $n=1, 0,5$ и $n_{эфф}$.

Внутреннему окислению могут подвергаться не только гомогенные твердые растворы легирующих элементов в серебре, но и двухфазные сплавы. При окислении двухфазных сплавов необходимым условием выделения тонкодисперсных окисных частиц является полное растворение второй фазы перед фронтом внутреннего окисления. Теоретически этот случай рассмотрен в гл. I, а экспериментально — в гл. II на примере внутреннего окисления двухфазных сплавов медь — цирконий. Внутреннее окисление двухфазных сплавов серебра изучено на примере сплавов серебро — бериллий [69]. На сплавах, содержащих 1,08; 1,65; 1,8; 4,0 и 4,3% (ат.) Ве (растворимость Ве в Ag составляет 3,5% (ат.) при 860°С и <1% (ат.) при 600°С), исследовано влияние температуры, давления кислорода, содержания второй фазы и времени окисления на растворение второй фазы перед фронтом внутреннего окисления и выделение дисперсных частиц окиси бериллия.

Величина выделяющихся на фронте внутреннего окисления частиц зависит от расстояния между этим фронтом и внешней поверхностью, или, что то же самое, от скорости продвижения фронта. Как было показано в гл. I, число частиц в единице объема сплава обратно пропорционально кубу расстояния от внешней поверхности, а размер частиц прямо пропорционален этому расстоянию.

Зависимость числа частиц в единице объема сплава от расстояния до внешней поверхности эксперименталь-

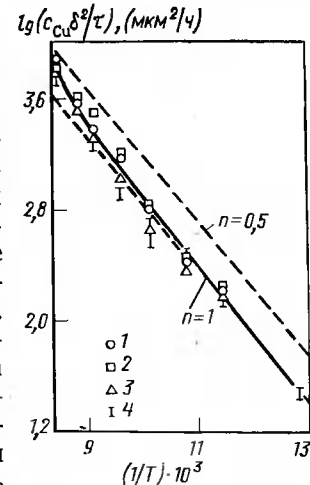


Рис. 26. Зависимость константы $c_{Cu} \cdot \delta^2/\tau = 2c_{O_2}^0 D_O/n$ сплавов серебро — медь от температуры (пунктирные линии — расчетные, точки — экспериментальные значения) [65, 68]. Содержание меди, % (по массе): 1 — 1 [65]; 2 — 2 [65]; 3 — 3 [65]; 4 — 1,5 [68]

но изучена на примере внутреннего окисления сплава серебра с 1% Cd ($9,3 \cdot 10^{-4}$ мол. Cd/см³) [10]. Окисление проводили при 850°С на монокристаллах сплава размерами 7×10×15 мм. Давление кислорода составляло 10^{-2} —760 мм рт. ст. Приведенные на рис. 27 кривые соответствуют трем различным концентрациям кислорода на поверхности сплава (трем различным пар-

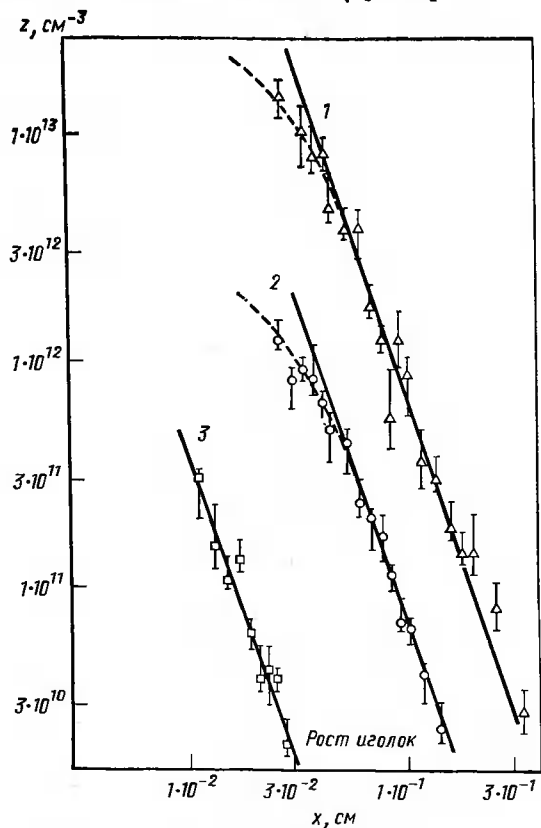


Рис. 27. Зависимость числа частиц CdO в 1 см³ сплава Ag—1% (по массе) Cd после внутреннего окисления при 850°С от расстояния до поверхности образца [10]. Концентрация кислорода на поверхности сплавов, мол. О, см³:

1 — $3,30 \cdot 10^{-5}$; 2 — $1,48 \cdot 10^{-5}$; 3 — $3,17 \cdot 10^{-6}$

циальным давлениям кислорода в атмосфере внутреннего окисления). Прямые линии имеют теоретический наклон 3, хорошо также соблюдается предсказанная теор-

рией пропорциональность Z величине $(c_0^0)^3$. Отклонение числа частиц от теоретического при приближении к внешней поверхности объясняется ростом крупных частиц за счет растворения более мелких. В непосредственной близости от поверхности число частиц в 1 см³ не было измерено из-за малого их размера. Окисные частицы малого размера имели сферическую форму. С увеличением размера форма частиц изменялась на игольчатую.

Так как размер частиц изменяется с расстоянием от поверхности только потому, что с расстоянием уменьшается скорость продвижения фронта внутреннего окисления, возникает возможность получить окисные частицы одинакового размера по всей толщине окисляемого образца, если удастся в течение всего насыщения сохранить постоянной скорость продвижения фронта внутреннего окисления. Последнее можно достичь непрерывным изменением давления кислорода. Такая возможность была экспериментально осуществлена в работе [70] на сплавах серебра с магнием.

Сплавы серебра с 1,0; 2,0; 3,0 и 6,0% (ат.) Mg прокатали в пластины толщиной 0,25 мм и отжигали в аргоне при 900°С. Внутреннее окисление проводили при переменном давлении кислорода, которое рассчитывали, исходя из постоянной скорости продвижения фронта внутреннего окисления. Процесс вели до полного насыщения образцов. Начальное давление кислорода в различных опытах 25—250 мм рт. ст.

В сплавах с 3 и 6% (ат.) Mg после внутреннего окисления наблюдались выделения крупных окисных частиц и окисных пленок при всех исследованных скоростях окисления. В сплавах с 1 и 2% (ат.) Mg окисные частицы очень малы и в некоторых случаях неразличимы в электронном микроскопе. В частности, окисные частицы в образце с 2% (ат.) Mg после внутреннего окисления со скоростью $4,5 \cdot 10^{-5}$ см/с удалось обнаружить при увеличении в 20 000 раз только после дополнительного отжига в аргоне в течение 1—288 ч при 900°С. Сравнительные измерения свойств сплавов после окисления при постоянных давлении кислорода и скорости окисления косвенным образом подтвердили, что в первом случае размер частиц увеличивается по мере удаления от поверхности образца, а во втором случае остается постоянным.

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ
СЕРЕБРО — ПАЛЛАДИЙ — МАГНИЙ [0,3% (ПО МАССЕ) Mg] [74]

Содержание палладия, % (по массе)	Константа скорости внутреннего окисления, $k_8 \cdot 10^3$, мм ² /ч, при °C			
	600	700	800	900
0	17,8	51,3	158,4	398,1
1	12,6	39,8	131,8	316,2
10	2,6	11,2	50,1	158,5
20	0,48	2,8	12,6	44,7
30	0,2	1,3	6,9	26,3

Большой практический интерес представляет внутреннее окисление многокомпонентных сплавов серебра, так как именно такие сплавы чаще всего применяются в технике. В связи со спецификой процессов внутреннего окисления даже небольшая добавка каждого нового элемента в сплав приводит, как правило, не только к количественному изменению скорости окисления, но и к качественным изменениям — меняется размер и форма выделяющихся окислов, появляется периодичность в расположении частиц, происходит перераспределение числа частиц, выделившихся в объеме зерен и по их границам и т. д.

При внутреннем окислении сплавов серебро — медь введение небольших [до 1% (по массе)] добавок никеля препятствует выделению крупных окисных частиц по границам зерен сплава [65]. Дополнительное легирование сплавов серебро — магний Ni, Zr и Au приводит к уменьшению скорости внутреннего окисления при 700°С до 30% и к изменению текстуры зерен основы сплава [71].

Внутреннее окисление четверных сплавов серебра исследовано в работе [72]. Образцы толщиной 1,5 мм в деформированном состоянии окисляли на воздухе при 600, 700 и 800°С (табл. 23).

ТАБЛИЦА 23

ПАРАМЕТРЫ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ ЧЕТВЕРНЫХ СПЛАВОВ
СЕРЕБРА [72]

Номер сплава	Содержание легирующих элементов, % (по массе)	Константы скорости внутреннего окисле- ния $k_8 \cdot 10^3$, см ² /с, при °C			Константы уравнения $k_8 = A' \exp(-Q/RT)$	
		600	700	800	$A' \cdot 10^4$, см ² /с	Q , ккал/моль
1	0,47 Pd—0,21 Ni	42	150	430	1410	22,4
2	0,48 Pd—0,22 Ni—0,028 Mg	12	37	117	197	20,9
3	0,50 Pd—0,15 Ni—0,050 Mg	7	26	67	97	20,7
4	0,55 Pd—0,17 Ni—0,100 Mg	6	24	58	45	19,6
5	0,52 Pd—0,13 Ni—0,220 Mg	4	21	47	21	19,3
6	0,50 Pd—0,20 Ni—0,704 Y	9	27	59	347	18,4
7	0,48 Pd—0,21 Ni—0,0872 Zr	12	38	94	188	20,9
8	0,40 Pd—0,14 Ni—0,028 La	16	43	128	122	19,6
9	0,44 Pd—0,27 Ni—0,048 Mn	18	32	81	92	20,1
10	0,41 Pd—0,20 Ni—0,015 Ce	35	133	410	1040	22,2

Во всех случаях скорость внутреннего окисления изменялась по параболическому закону.

Введение добавок в сплав Ag—Pd—Ni снижает скорость внутреннего окисления. Эффективность тормозящего действия возрастает в следующем порядке: Ce, La, Zr, Mg, Mn.

При исследовании внутреннего окисления сплавов Ag—Mg—Ni—Au, Ag—Mg—Ni—Zr и Ag—Mg—Zr установлено [73], что увеличение содержания любого легирующего элемента способствует уменьшению скорости внутреннего окисления при 500—800°С, а введение никеля, кроме того, существенно уменьшает размер выделяющихся окисных частиц.

Влияние добавок 0,1—0,5% (по массе) Mg на внутреннее окисление двойных сплавов серебро — палладий [0—99,7% (по массе) Pd] изучено в работе [74]. Константы скорости внутреннего окисления некоторых сплавов приведены в табл. 24. С увеличением содержания палладия до 30% (по массе) скорость внутреннего окисления быстро падает. Сплавы, содержащие свыше 40% (по массе) Pd, окисляются преимущественно по границам зерен. Увеличение содержания от 0,1 до 0,5% (по массе) Mg в сплаве серебра с 20% (по массе) Pd уменьшает скорость внутреннего окисления при 700, 800 и 900°С.

Внутреннее окисление сплавов, содержащих свыше 0,35% (по массе) Mg при 800—900°С, сопровождается грубыми выделениями окиси магния по границам зерен и в приграничном объеме.

Дополнительное введение легирующих элементов не всегда приводит к уменьшению скорости внутреннего окисления. При небольших добавках кальция к сплавам серебро—кадмий скорость внутреннего окисления увеличивается (табл. 25).

ТАБЛИЦА 25

ГЛУБИНА ЗОНЫ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ В СПЛАВАХ
СЕРЕБРО — КАДМИЙ — КАЛЬЦИЙ (ТОЛЩИНЫ ОБРАЗЦОВ 2,5 мм,
ТЕМПЕРАТУРА ОКИСЛЕНИЯ 800° С) [75]

Содержание легирующих элементов, % (по массе)		Глубина зоны внутреннего окисления, мм, в зависимости от времени окисления, сутки		
Cd	Ca	1	2	4
9,0	—	0,629	0,882	>1,2
9,0	0,5	0,762	1,002	>1,2
12,5	—	0,495	0,705	0,964
12,5	0,04	0,569	0,780	1,076
12,5	0,06	0,602	0,845	1,177
12,5	0,08	0,627	0,868	1,2
12,5	0,10	0,632	0,894	1,2
19,0	—	—	0,480	0,681
19,0	0,06	—	0,552	0,795

Как следует из табл. 25, добавки кальция ко всем сплавам серебро—кадмий увеличивают скорость окисления. Более того, даже при постоянном содержании кадмия [12,5% (по массе)] увеличение содержания кальция от 0,04 до 0,10% (по массе) также повышает скорость окисления. Однако эта тенденция не беспредельна. При относительно большом содержании кальция [0,5% (по массе)] на границах зерен появляются выделения крупных окисных частиц, которые начинают тормозить процесс внутреннего окисления. Положительная роль относительно небольших добавок кальция проявляется не только в увеличении скорости окисления, но и в существенном измельчении выпадающих из раствора частиц окиси кадмия.

Небольшие добавки третьего элемента можно использовать для направленного изменения формы окисных частиц основного легирующего элемента. В сплавах серебро—кадмий наблюдается выделение сферических и игольчатых частиц окиси кадмия. Добавка 0,1—0,2% (по массе) Ni в сплав серебра с 9% (по массе) Cd приво-

дит к измельчению частиц окиси кадмия и выделению их преимущественно в сферической форме. К обратному действию приводят добавки к этому сплаву 1—3% (по массе) Zn. В этом случае выделяются иглообразные частицы окислов цинка и кадмия [60]. Влияние добавок олова в сплав серебра с 9% (по массе) Cd на механизм выделения частиц окиси кадмия, их размер и морфологию изучено в работе [76]. В некоторых случаях добавка третьего элемента в сплавы на основе серебра вызывает появление полос Лизеганга.

Полосы Лизеганга подробно исследованы на сплавах серебро—кадмий с небольшими добавками третьего элемента (как правило, содержание третьего элемента в 10—100 раз меньше содержания кадмия). В работе [19] в качестве добавок к сплаву серебра с 9% (по массе) Cd опробовано 35 элементов. Только пять из этих элементов (Al, Mg, Be, Sc, Y) приводили к образованию после внутреннего окисления полос Лизеганга. Полосы Лизеганга наряду с беспорядочно расположенными окисными частицами возникают также в сплавах Ag—Cd—La и Ag—Cd—Nd.

Сплавы Ag—9% Cd с небольшими добавками Al, Mg, Be, Sc и Y были подвергнуты внутреннему окислению при 800° С. Как показал металлографический анализ, общая глубина зоны внутреннего окисления при наличии третьего элемента в большинстве случаев несколько возрастает (табл. 26). В сплавах, содержащих Mg, Be, Si и Y, зона внутреннего окисления состоит из двух областей. Ближе к поверхности образца расположена область с полосами Лизеганга, а ближе к фронту внутреннего окисления—область с беспорядочно расположенными окисными частицами. По мере увеличения концентрации добавки относительная доля области, имеющей полосы Лизеганга, увеличивается в то время, как общая толщина зоны внутреннего окисления уменьшается.

Основная характеристика структуры, имеющей полосы Лизеганга,—коэффициент Яблжинского, равный $k = x_{n+1}/x_n$, зависит от природы и концентрации элемента добавки. Небольшое влияние на него оказывает кристаллографическая ориентация зерен матрицы по отношению к направлению фронта внутреннего окисления (разброс значений k в последней графе табл. 26 вызван измерениями на зернах матрицы различной ориентации), а так-

ТАБЛИЦА 26

ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРЫ СПЛАВА Ag—9% (ПО МАССЕ) Cd
С РАЗЛИЧНЫМИ ДОБАВКАМИ ПОСЛЕ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ
ПРИ 800°С [19]

Элемент до- бавки	Содержа- ние добав- ки, % (по массе)	Время окисления, ч	Глубина области, имеющей полосы Лизеганга, мм	Общая глубина зоны внут- реннего окисления, мм	$k=x_n+1/x_n$
Без добавок	—	48	—	0,80	—
То же	—	96	—	1,14	—
Al	0,05	48	0,82	0,82	1,0083—1,0090
Be	0,05	48	0,54	0,86	1,0042—1,0049
Be	0,10	48	0,67	0,84	2,0034—1,0035
Be	0,15	48	0,75	0,75	1,0024—1,0031
Mg	0,10	96	0,75	1,26	1,0029—1,0041
Mg	0,3	96	0,95	1,26	1,0038—1,0042
Si	0,2	96	1,08	1,27	1,0076—1,0077
Y	0,1	96	1,12	1,40	1,0107—1,0015

же давление кислорода. Если сплав, содержащий 0,15% (по массе) Be, окисляли не на воздухе, а в кислороде ($p=1$ атм), k изменялся от 1,0024—1,0031 до 1,0013—1,0015.

К выделению полос Лизеганга приводят добавки элементов, которые обладают следующими свойствами [19]:

- 1) атомный радиус элемента должен быть меньше 1,6 Å;
- 2) окислительный потенциал должен быть выше 1,66 В;
- 3) элемент должен растворяться в серебре в условиях внутреннего окисления. Перечисленные условия являются необходимыми, но недостаточными. Так, например, литий обладает всеми перечисленными свойствами, но его добавки к сплаву серебра с 9% (по массе) Cd не вызывают появления полос Лизеганга.

Количественное влияние различных факторов на формирование структуры сплавов Ag—Cd с добавками Al, Be, Mg и Y после внутреннего окисления изучено в работе [18]. Развитые в этой работе теоретические представления (см. гл. 1) получили убедительное экспериментальное подтверждение. В частности, показано, что в полном соответствии с уравнениями (182) и (193) скорость продвижения фронта внутреннего окисления уменьшается с увеличением содержания кадмия. С уве-

личением концентрации добавок коэффициент k уменьшается, а при одном и том же содержании добавок этот коэффициент увеличивается в ряду Be, Mg, Al, Y, т. е. с увеличением атомного номера элемента. Этот результат также согласуется с теоретическими предпосылками, если предположить, что коэффициенты диффузии добавок в серебре обратно пропорциональны их атомному номеру. Влияние температуры, концентрации кадмия и давления кислорода (до $p_{O_2}=2,8$ атм) также соответствует теоретическим расчетам.

Полосы Лизеганга образуются также при внутреннем окислении четверных сплавов Ag—(0,2—0,27)% (по массе) Mg—(0,15—0,25)% (по массе) Ni—(1,8—2,0)% (по массе) Au и Ag—(0,2—0,3)% (по массе) Mg—(0,1—0,25)% (по массе) Ni—(0,1—0,4)% (по массе) Zr. В аналогичных условиях окисления в тройном сплаве Ag—Mg—Zr полосы Лизеганга не обнаружены. В отличие от работ [18, 19] полосы Лизеганга в сплавах Ag—Mg—Ni—Au и Ag—Mg—Ni—Zr появлялись только после длительного окисления и на расстоянии 1,5 мм от поверхности образцов (общая толщина образцов 10 мм). Очевидно, это связано с тем, что в исходном сплаве содержание легирующих элементов превышало предельное значение, при котором возможно образование полос Лизеганга. По мере продвижения фронта внутреннего окисления в глубь образца концентрация легирующих элементов перед фронтом окисления уменьшается из-за их встречной диффузии и обогащения ими зоны внутреннего окисления. В определенный момент эта концентрация может достигнуть критического значения и начнется образование полос Лизеганга.

При помощи микрорентгеноспектрального анализа и электронной микродифракции установлено, что полосы Лизеганга состоят в основном из частиц окиси магния. В сплаве, содержащем цирконий, в этих полосах обнаружены также частицы окислов циркония. Окислы никеля в обоих сплавах не обнаружены.

Полосы в зоне внутреннего окисления могут появляться не только в результате процесса Лизеганга, но и являться следствием резкого периодического изменения температуры (см. гл. I). В последнем случае полосы могут возникать при окислении сложных и двойных сплавов серебра.

Полосчатую структуру зоны внутреннего окисления наблюдали после окисления при периодическом изменении температуры на сплавах Ag—Be [9, 69] и Ag—Li [69]. Для того чтобы наблюдение полос стало возможным при помощи металлографического анализа, необходимо выполнение условия $\Delta c_{\text{ок}}/c_{\text{ок}} > (1/4 \div 1/2)$. Отношение $\Delta c_{\text{ок}}/c_{\text{ок}}$ с достаточной точностью можно определить по уравнению (88).

Четко различимые полосы окисных частиц обнаружены на сплаве Ag—0,15% (по массе) Be после окисления на воздухе при 800°С. Колебания температуры составляли 6°С, период колебания 7,5 мин [9]. В работе [69] аналогичные полосы наблюдали на сплаве Ag—1,8% (ат.) Be после окисления в тех же условиях, но с колебаниями температуры 9°С и периодом колебаний 12 мин. На сплаве Ag—9,8% (ат.) Li полосы различимы даже при колебании температуры всего в 0,5°С [69].

Во всех случаях полосы выражены тем ярче, чем больше разность энергии активации при диффузии в серебро легирующего элемента и кислорода, чем больше колебание температуры и меньше скорость продвижения фронта внутреннего окисления. От последней, а также от периода колебания температуры зависит расстояние между соседними полосами.

Характер окисления сплавов на основе серебра зависит от содержания в них легирующего элемента. С увеличением концентрации легирующего элемента выделяющиеся окисные частицы будут все больше препятствовать диффузии кислорода к центру образца. Наконец, при критической степени обогащения зоны внутреннего окисления окислом $g^* = f(V_{\text{MeO}}/V)$ процесс перейдет от внутреннего к внешнему окислению (см. гл. I). На поверхности сплава образуется сплошной слой окислов легирующего элемента. Диффузия кислорода через этот слой замедляется, и диффузионные потоки кислорода и легирующего элемента к поверхности раздела окисел — основа становятся соизмеримыми.

Экспериментально переход от внутреннего к внешнему окислению изучен на сплавах серебра с индием [7, 8, 32, 77] и оловом [7, 78]. Сплавы серебра с различным содержанием индия окисляли при 550°С и давлении кислорода от $1 \cdot 10^{-7}$ до 1 атм. Так как переход от внутреннего к внешнему окислению зависит от соотношения диффузионных потоков кислорода и индия, этот переход

должен зависеть не только от содержания индия, но и от давления кислорода (или концентрации кислорода на поверхности сплава). Окисление сплавов Ag—In при $p_{\text{O}_2} = 1$ атм показало, что переход от внутреннего к внешнему окислению происходит при $c_{\text{In}}^0 = 0,15$, что после окисления соответствует мольной доли окисла In_2O_3 в сплаве, равной 0,3 (т. е. $g^* = 0,3$). Исходя из этого значения и теоретически рассчитанных величин, можно определить количество индия в исходном сплаве, при котором будет происходить смена механизмов окисления при разных значениях давления кислорода [7].

На рис. 28 сплошной линией показаны результаты расчета, а точками отмечено начало (1) и полный переход (2) от внутреннего к внешнему окислению, определенные при помощи металлографического анализа [7]. Как следует из рис. 28, получено хорошее соответствие теории и эксперимента. В целом переходу к внешнему окислению способствует увеличение содержания индия и уменьшение давления кислорода, причем снижение давления кислорода с 1 до 10^{-7} атм равносильно почти десятикратному уменьшению необходимого для перехода содержания индия.

Кроме перечисленных факторов, на переход от внешнего к внутреннему окислению оказывает влияние состояние поверхности образца. В одних и тех же условиях этот переход наблюдали на механически полированных образцах при $c_{\text{In}}^0 = 0,10$, химически травленных в горячей концентрированной азотной кислоте при $c_{\text{In}}^0 = 0,12$ и подвергнутых электролитическому травлению при $c_{\text{In}}^0 = 0,15$. Очевидно, механический наклеп поверхностного слоя приводит к значительному увеличению в нем диффузионной подвижности кислорода.

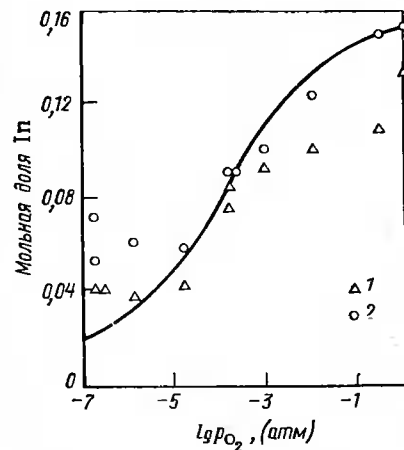


Рис. 28. Переход от внутреннего к внешнему окислению сплавов серебро — индий при 550°С [7]

Окисляя сплавы серебро — индий при переменных температуре и давлении кислорода, можно добиться таких условий, что продвижение фронта внутреннего окисления на определенном расстоянии от поверхности образца остановится и начнется рост сплошной пленки окисла индия [8]. Этот процесс подробно рассмотрен в гл. I.

На сплавах серебра с оловом переход от внутреннего к внешнему окислению происходит при содержании в сплаве от 2 до 8,8% (ат.) Sn в зависимости от температуры и времени окисления, давления кислорода, состояния поверхности образцов и т. д. [7, 78].

Влияние геометрии образца на скорость внутреннего окисления сплавов серебра с 0,7% (по массе) Mn; 0,25% (по массе) Mg и 0,15% (по массе) Be исследовано в работе [23].

Как уже отмечалось, механические свойства медных сплавов после внутреннего окисления зависят от многих факторов. Ниже рассмотрено влияние отдельных факторов на свойства сплавов серебра после внутреннего окисления.

Природа легирующего элемента оказывает существенное влияние на твердость сплавов после окисления (табл. 27) [79].

ТАБЛИЦА 27
ТВЕРДОСТЬ СПЛАВОВ СЕРЕБРА ПОСЛЕ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ НА ВОЗДУХЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ [79]

Легирующий элемент	HV, кгс/мм ² , при температурах, °C					Легирующий элемент	HV, кгс/мм ² , при температурах, °C				
	500	600	700	800	900		500	600	700	800	900
Mg	140	148	136	120	106	Zr	90	96	100	110	115
Al	120	125	110	106	96	Cd	75	70	68	60	60
Ca	98	108	114	96	90	La	74	67	61	57	54
Ti	70	78	81	93	105	Ce	75	73	65	60	56
Cr	61	60	61	54	52	Hf	82	88	96	102	114

Примечание. Все сплавы содержали по 0,5% (ат.) одного легирующего элемента. Образцы — проволока диаметром 1,2 мм.

Наименьшее увеличение микротвердости отмечено у сплавов, легированных хромом, лантаном и церием, — элементами, менее всего растворимыми в серебре при температурах внутреннего окисления.

С увеличением содержания легирующего элемента твердость сплавов после внутреннего окисления, как правило, непрерывно увеличивается. Лишь в некоторых случаях на кривой зависимости твердости от концентрации легирующего элемента обнаруживается

максимум, причина появления которого указана выше для медных сплавов.

Зависимость твердости после внутреннего окисления при 600 и 800°С от содержания магния, марганца и лития изучена в работе [53]. Образцы представляли отожженные в защитной атмосфере полосы толщиной 2 мм. Во всех случаях, кроме высокого содержания марганца, наблюдается монотонное повышение твердости по мере увеличения содержания легирующего элемента.

С увеличением содержания меди твердость сплавов серебро — медь постоянно увеличивается [65], причем во всей исследованной области температур 600—900°С максимальный прирост твердости наблюдается при повышении содержания меди до 3% (по массе). Существенно увеличивают твердость этих сплавов небольшие добавки никеля, способствующие выделению при внутреннем окислении более мелких окисных частиц [65].

Твердость HV, кгс/мм², сплавов Ag—Cu и Ag—Cu—Ni в зависимости от содержания легирующих элементов, % (по массе), до и после (в скобках) внутреннего окисления при 780°С и $P_{O_2}=1$ атм приведена ниже [65]:

3Cu	40,0(58,0)	3Cu; 0,5—1Ni	— (64,0)
5Cu	50,0(61,0)	5Cu; 0,5—1Ni	— (67,0)
10Cu	60,0(65,5)	7,5Cu; 0,5—1Ni	— (70,0)

Хорошо согласующиеся данные о зависимости твердости от содержания магния после внутреннего окисления при 700 и 800°С получены в работах [53, 54]. В работе [54], кроме того, установлено, что увеличение содержания алюминия с 0,08 до 0,26% (по массе) приводит к повышению твердости HV с 102,0 до 133,0 кгс/мм² (температура окисления 800°С). До окисления эти сплавы имели твердость 40,7 и 42,2 кгс/мм² соответственно. Увеличение содержания циркония в его сплавах с серебром с 0,14 до 2,80% (по массе) приводит к повышению твердости сплавов с 34 до 48 кгс/мм² после отжига в вакууме при 700°С и с 56 до 68,5 кгс/мм² после внутреннего окисления при той же температуре [80].

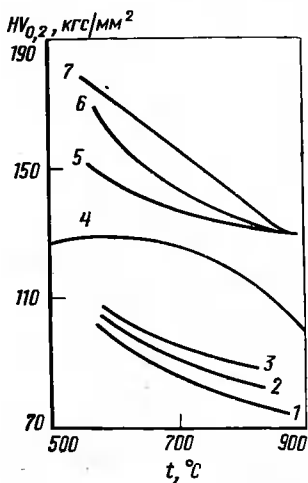
С увеличением температуры внутреннего окисления твердость сплавов падает, что вызвано в основном увеличением размера выделяющихся окисных частиц. Показательным в этом отношении является изменение твердости сплавов серебро — алюминий, подвергнутых внутреннему окислению при различных давлениях кислорода и температурах 500—900°С (рис. 29) [56, 81]. Увеличение температуры окисления приводит к уменьшению твердости на 20—30%. С увеличением температуры окисления еще больше уменьшается твердость сплава серебра с 0,26% (по массе) Mg [82]. Этот сплав имел твердость HV=40÷50 кгс/мм² в неокисленном состоянии, 175 кгс/мм² после внутреннего окисления на воздухе при 400°С и 60 кгс/мм² после внутреннего окисления при 950°С.

Аналогичные результаты получены и при исследовании влияния температуры внутреннего окисления на твердость других сплавов серебра, в частности сплава серебро — свинец [83].

Изменяя давление кислорода, при котором осуществляется внутреннее окисление, можно регулировать скорость продвижения фронта окисления, а вместе с тем и величину выделяющихся окисных частиц. Последнее определяет твердость. Поэтому внутреннее окисле-

ТВЕРДОСТЬ СПЛАВА СЕРЕБРА С 8,27% (ПО МАССЕ) Cd
ПОСЛЕ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ [61]

Температура окисления, °C	HV _{50/30} · кгс/мм ² , при давлении кислорода, мм рт. ст.				
	160	760	2231	4438	8116
700	64	71	75	83	89
800	59	59	63	69	71
850	55	59	60	61	—

Рис. 29. Влияние температуры внутреннего окисления на твердость сплавов серебра — алюминий. Содержание алюминия, % (по массе), при давлении кислорода p_{O_2} :

1 — 0,1 при 0,21 атм; 2 — 0,1 при 6 атм; 3 — 0,1 при 11 атм [56]; 4 — 0,24 при 0,21 атм [81]; 5 — 0,31 при 0,21 атм; 6 — 0,31 при 6 атм; 7 — 0,31 при 11 атм [56]

ние сплавов на основе серебра при пониженном давлении кислорода приводит к относительному снижению твердости, при повышенном — к увеличению [см. рис. 29, сплав серебра с 0,31% (по массе) Al]. Аналогичные результаты получены при внутреннем окислении сплава серебра с 8,27% (по массе) Cd. Исходный сплав имел твердость $HV_{50/30} = 41$ кгс/мм², а после внутреннего окисления при 700—850°С и различном давлении кислорода получены значения, приведенные в табл. 28 [61].

Как следует из табл. 28, влияние давления кислорода на твердость тем сильнее, чем ниже температура внутреннего окисления.

Твердость сплавов серебра с 4,6—17,6% (по массе) Cd [5—20% (по массе) CdO] измерена после внутреннего окисления при 600—800°С и давлении кислорода до 3 атм [62]. Авторы работы [62] обнаружили, что влияние давления кислорода на твердость сплавов проявляется в тем большей степени, чем выше содержание легирующего элемента.

С увеличением расстояния от поверхности образца твердость сплавов после внутреннего окисления падает. Уменьшение твердости объясняется снижением скорости продвижения фронта внутреннего окисления и увеличением размеров выделяющихся на этом фронте окисных частиц. В большинстве случаев изменение твердости однозначно связано с величиной окисных частиц. При исследовании внутреннего окисления сплава серебра с 15% (по массе) кадмия обнаружено [59], что по мере удаления от поверхности образца твердость уменьшается почти в два, а величина окисных частиц — в пятнадцать раз. Вблизи поверхности величина частиц меньше 1 мкм, а твердость составляет 110 кгс/мм², на расстоянии 1 мм от поверхности величина частиц составляет 6 мкм, а твердость 70 кгс/мм².

При внутреннем окислении двухфазных сплавов максимальная твердость наблюдается на определенном расстоянии от поверхности образца. Это может быть вызвано тем, что в двухфазных сплавах с уменьшением скорости продвижения фронта внутреннего окисления увеличивается растворение второй фазы перед фронтом и увеличивается дисперсность выделяющихся окислов.

Экспериментально максимум на кривой распределения твердости по глубине образца обнаружен после внутреннего окисления сплава серебра с бериллием [64, 69]. После внутреннего окисления при 800°С в течение 8 ч сплава серебра с 4,0% (ат.) Ве очень небольшой максимум твердости находился на расстоянии 100 мкм от по-

верхности. Окисление при той же температуре в течение 2 ч сплава с 1,08% (ат.) Ве приводит в среднем к гораздо меньшим значениям твердости, но в этом случае максимальная твердость (на расстоянии 300 мкм от поверхности) была на 15 кгс/мм² выше твердости у поверхности [69]. При исследовании сплавов серебра, содержащих 0,1—0,56% (ат.) Ве, после внутреннего окисления при 820°С во всех случаях обнаружен максимум твердости на расстоянии 100—500 мкм от поверхности [64].

Как было показано в гл. I, кривая скорости внутреннего окисления цилиндрических и сферических тел проходит через минимум. В связи с этим и кривая распределения твердости по сечению этих тел после внутреннего окисления должна иметь минимум. Ниже показано изменение твердости HV , кгс/мм², в зависимости от расстояния от поверхности r/R для сплавов серебра после внутреннего окисления при 800°С в течение 96 ч на цилиндрических (и сферических) образцах диаметром 8,1—8,3 мм [23]:

r/R	Сплав Ag—0,7% (по массе) Mn	Сплав Ag—0,25% (по массе) Mg
1—0,9	— (113)	128,5(130)
0,9—0,8	89,5(95)	127,5(120)
0,8—0,7	81(87)	116,5(114,5)
0,7—0,6	79(84)	114(112)
0,6—0,5	78(81)	112(111)
0,5—0,4	75(81)	111,5(114)
0,4—0,3	78(82)	110(113)
0,3—0,2	87,9(82)	109,5(114,5)
0,2—0,1	81(92)	108(116,5)
0,1—0	90,5—	106(122)

Кривая распределения твердости по сечению цилиндра и сферы из сплава серебра с 0,7% (по массе) Mn проходит через минимум, так же как и для сферы из сплава серебра с 0,25% (по массе) Mg. Для цилиндрического образца сплава серебра с магнием твердость уменьшается монотонно. На самом деле минимум твердости существует, однако этот минимум не проявляется в приведенных значениях в связи с тем, что значения твердости усреднены по концентрическим областям, а геометрический центр образца, от которого определялись размеры зон r/R (r — координата, R — радиус образца), не совпадает с центром внутреннего окисления.

ТВЕРДОСТЬ СПЛАВОВ СЕРЕБРА ДО И ПОСЛЕ ВНУТРЕННЕГО
ОКИСЛЕНИЯ [72]

№ пп.	HV, кгс/мм ²		
	нагартованные образцы (осадка в фильерах на 72%)	После отжига в вакууме (3 ч, 600° С)	После внутреннего окисления (2 ч, 600° С)
1*	102	60	82
2	103	62	92
3	103	63	102
4	110	66	122
5	108	67	137
6	112	70	98
7	110	65	91
8	108	66	102
9	115	70	100
10	102	65	87

* Порядковые номера сплавов и их состав в табл. 23 и 29 — одинаковые.

ТАБЛИЦА 30

ПРЕДЕЛ ПРОЧНОСТИ СПЛАВОВ СЕРЕБРА С 0,5% (ат.) ЛЕГИРУЮЩЕГО
ЭЛЕМЕНТА ПОСЛЕ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ НА ВОЗДУХЕ
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (ОБРАЗЦЫ — ПРОВОЛОКА
ДИАМЕТРОМ 1,2 мм) [79]

Легирующий элемент	Предел прочности σ_B , кгс/мм ² , при температурах внутреннего окисления, °С					
	500	600	700	800	900	900*
Без добавок	13,3	14,0	13,5	14,3	13,0	11,0
Mg	39,8	38,6	36,9	36,2	25,0	15,9
Al	36,0	35,1	34,5	34,5	26,9	14,5
Ca	23,7	27,8	27,5	—	—	16,0
Ti	25,0	26,0	27,3	29,0	30,2	14,0
Cr	22,9	22,8	23,0	23,0	21,6	16,8
Zr	28,2	29,8	31,7	32,4	32,6	18,2
Cd	25,0	22,1	20,3	19,3	18,1	14,4
La	21,6	21,5	21,3	—	—	18,9
Ce	21,6	21,7	21,5	—	—	17,5
Hf	29,0	29,5	29,5	29,5	31,8	18,6

* Отжиг в гелии.

Так как твердость зависит от скорости продвижения фронта внутреннего окисления, то создавая условия, при которых эта скорость будет постоянной, можно получить равномерную твердость по всему сечению образца. Такие условия были созданы в работе [70] при внутреннем окислении сплавов серебра — магний. Постоянство скорости окисления достигали изменением давления кислорода по заданной программе. По всему сечению образцов получена одинаковая твердость. Исследованию подвергали сплавы, содержащие 1—6% (ат.) Mg. Скорость продвижения фронта внутреннего окисления составляла $3,9 \cdot 10^{-5}$ — $3,44 \cdot 10^{-4}$ см/с для сплава с 1,0% (ат.) Mg и $2 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ см/с для сплава с 6,0% (ат.) Mg. При скорости продвижения фронта внутреннего окисления выше $5 \cdot 10^{-5}$ см/с твердость сплавов практически не зависит от скорости окисления, при меньших скоростях твердость была пониженной.

Высокая твердость, приобретенная сплавами серебра в процессе внутреннего окисления, сохраняется при нагреве до температур, близких к плавлению серебра. Так, сплав серебра с 0,26% (по массе) Mg после внутреннего окисления имеет твердость $HV=130$ кгс/мм². Эта твердость сохраняется при нагреве на воздухе в течение 100 ч при 700° С, небольшое уменьшение наблюдали после нагрева при 800° С и только при 800° С происходило резкое падение твердости [82].

Сплавы серебра сохраняют до высоких температур твердость, полученную в результате внутреннего окисления и последующей холодной деформации внутреннеокисленных сплавов. Так, например, сплавы серебра с небольшими добавками No, Y и Er имели твердость $HV=30$ кгс/мм² (чистое серебро $HV=20$ кгс/мм²). После внутреннего окисления эти сплавы увеличили твердость до 70—80 кгс/мм², а после последующей 50%-ной холодной деформации до 117—130 кгс/мм². Отжиг на воздухе в течение 1 ч при температуре до 800° С не приводил к заметным изменениям этой твердости. Резкое падение твердости наблюдали только после нагрева при 900° С [58].

Изменение микротвердости многокомпонентных сплавов Ag—Pd—Ni с добавками Mg, Y, Zr, Mn, La и Ce видно из табл. 29.

Изменение твердости многокомпонентных сплавов серебра после внутреннего окисления изучено также в работах [74, 84]. Очевидно, сложным легированием сплавов серебра, так же как и сплавов меди, можно, сочетая упрочнение твердого раствора с упрочнением дисперсными окислами, добиться большего увеличения твердости, чем при внутреннем окислении двойных сплавов.

Так же как и твердость, прочность сплавов серебра после внутреннего окисления является сложной функцией состава сплава, условий окисления, термической и механической обработки.

Влияние природы легирующего элемента на предел прочности видно из данных, приведенных в табл. 30.

Максимальные значения предела прочности во всем исследованном интервале температур внутреннего окисления получено для сплавов, легированных магнием и алюминием. Относительное удлинение этих сплавов находится в пределах 10—12% (при температурах окисления до 800° С). Повышение температуры окисления до 900° С приводит к снижению относительного удлинения до 6—7%.

Длительные окислительные нагревы (до 100 ч) при 500—700° С практически не влияют на предел прочности и относительное удлинение сплавов серебра с магнием и алюминием, а после нагрева при 900° С относительное удлинение падает до 1—2%.

Наименьший эффект упрочнения получен для сплавов, легированных хромом, гадолинием, лантаном и церием.

При увеличении содержания легирующего элемента прочность сначала увеличивается, а затем уменьшается. Наличие максимума на кривой зависимости прочности от содержания легирующего элемента обусловлено изменениями в структуре внутреннеокисленных сплавов. Типичное изменение механических свойств при увеличении содержания легирующего элемента показано на рис. 30 на примере сплавов серебро — магний [85].

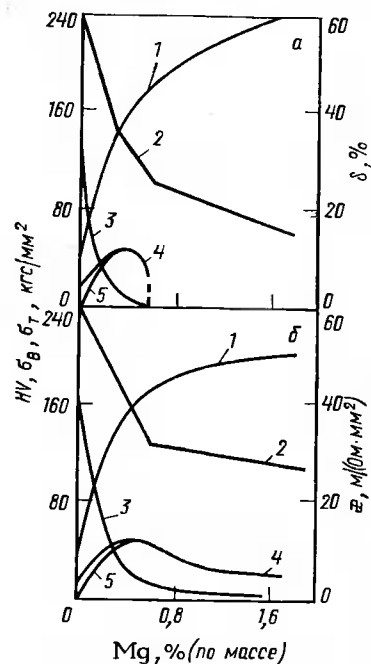


Рис. 30. Зависимость твердости по Виккерсу (1), электропроводности и (2), удлинения (3), предела прочности (4) и предела текучести (5) сплавов серебро—магний от содержания магния после внутреннего окисления при 600°С (а) и 800°С (б) [85]

С увеличением содержания магния до 2% (по массе) твердость непрерывно увеличивается, а электропроводность уменьшается. Пределы прочности и текучести проходят через максимум, приходящийся на сплав с 0,4% (по массе) Mg. Снижение прочности у сплавов, более богатых магнием, вызвано резким снижением пластичности, что в свою очередь обусловлено появлением в структуре сплава после внутреннего окисления крупных частиц окиси магния. Положение максимума на кривой зависимости прочности от состава и темп снижения прочности после прохождения максимума зависят не только от природы легирующего элемента, но и от условий внутреннего окисления. Как следует из сопоставления рис. 30, а и рис. 30, б, увеличение температуры внутреннего окисления приводит к менее резкому падению плотности и прочности у сплавов, содержащих более 0,4% (по массе) Mg.

Аналогичные результаты получены при исследовании прочности сплавов серебра с цирконием после внутреннего окисления при 600 и 700°С [80]. Приведенное ниже сравнение значений пределов прочности после вакуумного отжига

отжига (σ'_B) и внутреннего окисления (σ''_B) в зависимости от содержания Zr следующие [80]:

Zr, % (по массе)	σ'_B	σ''_B	Zr, % (по массе)	σ'_B	σ''_B
При $t_{отж} = 600^\circ\text{C}$; $t_{ок} = 600^\circ\text{C}$			При $t_{отж} = 700^\circ\text{C}$ и $t_{ок} = 700^\circ\text{C}$		
0,02	19,1	21,0	0,14	20,0	26,0
0,046	19,2	27,4	0,72	22,5	29,0
0,09	19,6	27,45	1,50	23,0	30,0
0,14	21,05	25,8	2,89	25,0	32,0
0,43	42,0	26,2	4,00	25,5	33,0
1,10	24,2	25,75			

При прочих равных условиях увеличение температуры внутреннего окисления приводит к снижению прочности. Так происходит в случае внутреннего окисления гомогенных сплавов серебра, в которых снижение прочности объясняется большим размером окисных частиц, выделяющихся при высоких температурах. В случае же внутреннего окисления двухфазных сплавов увеличение температуры может вызывать повышенное растворение второй фазы перед фронтом внутреннего окисления и вследствие этого окисные частицы при высоких температурах окисления могут иметь меньший размер, чем при низких температурах окисления. Прочность таких сплавов с увеличением температуры внутреннего окисления может увеличиваться. Примеры обоих рассмотренных случаев приведены в табл. 30 и в работах [66, 82, 86].

Наибольший эффект внутреннего окисления сплавов на основе серебра проявляется в увеличении кратковременной и длительной прочности при высоких температурах. На рис. 31 для сплавов серебра с 0,067 и 0,140% (по массе) Al показана зависимость предела прочности и удлинения от температуры испытания [57]. Как следует из сопоставления кривых, приведенных на рис. 31, увеличение содержания алюминия приводит не только к увеличению прочности при комнатной температуре, но и сохранению этой прочности до более высоких температур. Так, если сплав с 0,067% (по массе) Al при 300°С имеет прочность, равную 50% от прочности при комнатной температуре, а при 350°С — равную 30%, то у сплава с 0,14% Al (по массе) при 300°С прочность снижается лишь на 12%. Удлинение сплавов в отожженном состоянии (без внутреннего окисления) и после внутреннего окисления уменьшается с увеличением

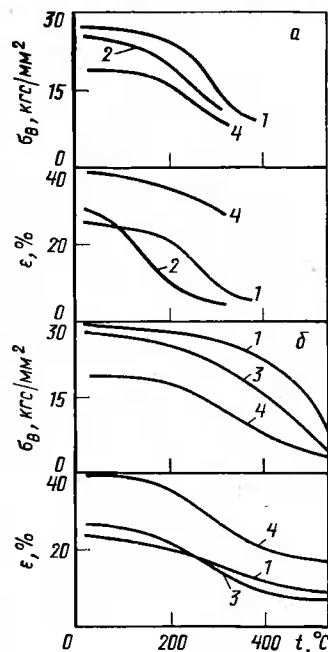


Рис. 31. Зависимость предела прочности и удлинения сплавов серебра с 0,067% (а) и 0,140% (по массе) Al (б) от температуры испытания [57]. Внутреннее окисление при температурах, °С: 1 — 700; 2 — 800; 3 — 850; 4 — отожженное состояние

СВОЙСТВА СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ СЕРЕБРА ДО И ПОСЛЕ
ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ [72]

Номер сплава	Нагартованные образцы (72% осадка в фольгах)			Отжиг в вакууме, 3 ч, 600° С			Внутреннее окисление, 2 ч, 600° С		
	$\sigma_{\text{в}}, \text{кгс/мм}^2$	$\epsilon, \%$	$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{см}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{кгс/мм}^2$	$\epsilon, \%$	$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{см}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{кгс/мм}^2$	$\epsilon, \%$	$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{см}$
1	37	2,6	1,90	18	34	1,81	20	28	1,80
2	40	2,0	1,99	18	32,6	1,83	25	27,9	2,05
3	40	2,0	2,01	19	32,0	1,86	32	23,3	2,37
4	42	3,0	1,98	19	1,91	1,91	36	17,3	2,66
5	38	2,1	2,11	19	31,4	2,07	49	7,3	2,83
6	39	2,1	2,71	19	35	2,80	25	32	2,32
7	40	2,4	2,10	18	30,2	1,89	29	32	1,87
8	39	2,4	2,15	19	28	1,92	25	27	1,91
9	45	2,5	2,20	20	32	2,21	27	27	2,10
10	40	2,5	2,00	18	30	1,82	21	27	1,83

Примечание. Состав сплавов см. табл. 23.

ренного окисления (при 800° С) $\rho_{\text{ок}}$ в зависимости от состава сплава, % (по массе) [4]:

	$\rho_{\text{от}}$	$\rho_{\text{ок}}$	$\frac{\rho_{\text{ск}} - \rho_{\text{от}}}{\rho_{\text{от}}} 100\%$
Ag—0,33Mg	2,05	2,32	+13
Ag—0,15Be	1,56	1,92	+23
Ag—0,26Al	3,45	2,39	—31
Ag—0,60Ti	2,39	1,92	—19
Ag—0,79Zn	2,05	1,65	—20
Ag	1,75	1,57	—10

В отличие от медных сплавов электросопротивление сплавов на основе серебра не во всех случаях уменьшается после внутреннего окисления по отношению к электросопротивлению в отожженном состоянии.

Сплавы серебра с различными легирующими элементами по-разному ведут себя при изменении температуры внутреннего окисления. В работе [79] при исследовании сплавов серебра, содержащих по 0,5% (ат.) легирующего элемента, установлено, что при увеличении температуры внутреннего окисления от 500 до 900° С электросопротивление сплавов с Mg, Al, Ca, Cd, La и Ce уменьшается, а электросопротивление сплавов с Zr, Ti, Hf и Sn увеличивается. Объясняется это, возможно, различной температурной зависимостью растворимости легирующих элементов в серебре. Во всех случаях длительные отжижки после внутреннего окисления в окислительной, особенно

температуры испытания. Уменьшение прочности с увеличением температуры испытания больше у сплавов, окисленных при более высокой температуре.

Определенная на тех же сплавах при различных температурах и нагрузках скорость ползучести показала, что сплав с 0,067% (по массе) Al при 200° С и напряжении 4,3 кгс/мм² в неокисленном состоянии разрушился уже через 24 ч, а тот же сплав после внутреннего окисления при 700° С и при той же температуре испытания и напряжения 10 кгс/мм² не разрушился после испытания в течение 94 ч. Удлинение образца при этом составило всего 1,17%. С увеличением температуры внутреннего окисления скорость ползучести увеличивается, но она все же остается более низкой, чем скорость ползучести отожженных неокисленных образцов. Различие в скорости ползучести образцов, окисленных при разных температурах, увеличивается с повышением температуры испытания. С увеличением содержания легирующего элемента скорость ползучести уменьшается.

Аналогичные результаты получены при исследовании кратковременной и длительной прочности сплавов серебра с алюминием и кремнием в работах [48, 87].

Благодаря приобретенным в результате внутреннего окисления прочности и жаропрочности сплавы мало чувствительны к длительным нагревам при высоких температурах. Как установлено для сплавов серебра с 0,3% (по массе) Mg, длительные отжижки при температуре внутреннего окисления или более низких температурах практически не приводят к уменьшению прочности. Отжиг при температуре, превышающей температуру внутреннего окисления, может вызвать существенное снижение прочности [82].

Проволока из сплава серебра с 0,14% (по массе) Al в деформированном состоянии имела при комнатной температуре $\sigma_{\text{т}} = 39$ кгс/мм², та же проволока после внутреннего окисления и той же степени деформации имела при комнатной температуре $\sigma_{\text{т}} = 42$ кгс/мм². После отжига в течение 1 ч при температурах до 200° С значения предела текучести изменялись незначительно.

Отжиг при 300° С приводил к падению предела текучести до 25 кгс/мм² на окисленной и до ~10 кгс/мм² на неокисленной проволоке. Дальнейшее увеличение температуры отжига очень незначительно влияло на предел текучести окисленной проволоки. Даже после отжига при 900° С предел текучести составил 14 кгс/мм² [86].

Прочность сложнолегированных сплавов серебра после внутреннего окисления является сложной функцией их состава. Легирование серебра благородными металлами (например, палладием), не образующими окислов в процессе внутреннего окисления, может привести к дополнительному увеличению прочности за счет упрочнения твердого раствора на основе серебра. Механические свойства и электросопротивление сложнолегированных сплавов серебра приведены в табл. 31 [72].

Механизм влияния внутреннего окисления на электросопротивление сплавов на основе серебра такой же, как и на сплавы на основе меди, т. е. электросопротивление сплавов увеличивается за счет искажения кристаллической решетки выделяющимися дисперсными частицами окислов, и одновременно уменьшается вследствие очистки твердого раствора от примесных атомов.

Электрическое сопротивление, мкОм·см, сплавов на основе серебра при 0° С после отжига (при 500—950° С) $\rho_{\text{от}}$ и после внут-

в безокислительной среде, приводят к существенному снижению электросопротивления. Это снижение наблюдается в основном в первые 10 ч отжига.

Увеличение содержания легирующего элемента вызывает повышение электросопротивления и в отожженных в инертной среде, и в окисленных сплавах.

Для сплавов серебра с магнием с увеличением содержания магния электросопротивление увеличивается. Для сплавов одного и того же состава электросопротивление в неокисленном состоянии ниже, чем после внутреннего окисления. Увеличение электросопротивления после внутреннего окисления объясняется преобладанием действия искажения кристаллической решетки серебра над эффектом его очистки от атомов магния. Частицы окисла магния очень малы и имеют ту же гранецентрированную кубическую решетку, что и серебро. Кроме того, различие в параметрах решетки окиси магния (4,20 Å) и серебра (4,077 Å) достаточно мало, что приводит к возможности когерентного выделения частиц окиси магния в серебряной матрице [4, 85]. При этом обнаружено существенное уширение решетки серебра [4].

С увеличением температуры внутреннего окисления для сплавов с одинаковым содержанием легирующего элемента электросопротивление уменьшается.

Электропроводность, м/(Ом·мм²), сплавов серебра в отожженном состоянии после внутреннего окисления при 600°С (и 800°С) в зависимости от состава, % (по массе) [54]:

	%от	%вн.ок		%от	%вн.ок
Ag—0,18 Mg	46,6	33,5(42)	Ag—0,08 Al	38,5	41(50,0)
Ag—0,23 Mg	42,0	29,5(39)	Ag—0,26 Al	22	29(39,5)
Ag—0,48 Mg	34,5	22,5(32,8)	Ag	60	—
Ag—0,82 Mg	29,0	20,5(26,5)			

Следовательно, в сплавах серебра с алюминием преобладает обратный эффект — очистка твердого раствора от атомов алюминия. В этих сплавах после внутреннего окисления электросопротивление уменьшается. Изменение электросопротивления сплавов серебра с алюминием после внутреннего окисления при 600, 700, 800 и 900°С исследовано в работе [88]. Подобно алюминию уменьшают электросопротивление после внутреннего окисления литий, марганец, кадмий, медь и индий [53, 59, 62, 65, 89].

Окисление сплавов серебра на воздухе или в среде кислорода при различном давлении не вызывает существенного различия в значениях электросопротивления окисленных сплавов [62]. Зависимость электросопротивления сложнoleгированных сплавов серебра от состава и условий внутреннего окисления исследована в работах [72, 84] (см. табл. 31).

Серебряные сплавы широко применяют для изготовления электрических контактов, которые должны обладать постоянным и по возможности малым контактным сопротивлением, высокой износостойкостью.

Контактное сопротивление двойных сплавов серебра с 0,5% (ат.): Mg, Al, Ca, Ti, Zr, Cr, Cd, La, Ce и Hf и сложнoleгированных сплавов серебра исследовано в работе [90]. Контактное сопротивление определяли на отожженных и окисленных сплавах в статическом ре-

жиме на проволоке диаметром 0,85 мм при контактном давлении 20 гс и токе 150 мА. Внутреннее окисление повышает контактное сопротивление серебряных сплавов по сравнению с отожженным состоянием и существенно не меняет его по сравнению с деформированным (табл. 32).

ТАБЛИЦА 32

КОНТАКТНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ, Ом·10⁴, СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА ПРИ НАГРУЗКЕ 20 гс И ТОКЕ 150 мА [90]

Легирующий элемент [0,5% (ат.)]	После отжига	После деформации	После внутреннего окисления при, °С		Легирующий элемент [0,5% (ат.)]	После отжига	После деформации	После внутреннего окисления при, °С	
			500	900				500	900
—	3	5	—	—	Zr	3,5	5	6	6
Mg	3	6	8	5	Cd	3	9	9	5
Al	3	6	8	6	La	4	9	9	12
Ca	4	8	8	8	Ce	4	9	9	11
Ti	3,5	7	7	8	Hf	3,5	7	7	9
Cr	4	7	8	9					

Контактное сопротивление зависит от твердости. Каждому сплаву меньшей твердости соответствует меньшее контактное сопротивление.

Контактное сопротивление серебра и сплавов на его основе в отожженном состоянии резко уменьшается при возрастании нагрузки до 10 гс и практически стабилизируется при 10—15 гс в пределах (2—4)·10⁻⁴ Ом. Контактное сопротивление сплавов после внутреннего окисления при 500°С находится в пределах (6—9,6)·10⁻⁴ Ом и стабилизируется при нагрузке 20 гс. Повышение температуры внутреннего окисления до 900°С приводит к понижению стабилизирующей нагрузки до 15 гс.

Влияние времени отжига в вакууме 10⁻³ мм рт.ст. и на воздухе, условий отжига после внутреннего окисления, состава сплава, контактной нагрузки (50—100 гс) и тока (0,01—10 А) на контактное сопротивление сплавов серебра с 0,1—0,56% (по массе) Ве изучено в работе [91]. После внутреннего окисления электросопротивление сплавов увеличивалось: для сплавов с 0,2 и 0,45% (по массе) Ве с 1,9·10⁻⁶ до 2,2·10⁻⁶ Ом·см и с 2,0·10⁻⁶ до 3,0·10⁻⁶ Ом·см соответственно. Контактное сопротивление сплавов с 0,1—0,45% (по массе) Ве, измеренное непосредственно на поверхности образцов после отжига в вакууме, было выше, чем после отжига на воздухе. В последнем случае контактное сопротивление становилось равным таковому для чистого серебра. После удаления поверхностного слоя толщиной 0,2 мм контактное сопротивление всех сплавов и серебра было практически одинаковым.

Эрозионная стойкость сплавов серебра с Mg, Ni, Au, Zr, Pd до и после внутреннего окисления исследована в работе [90]. Эрозионную стойкость оценивали по изменению массы контактов до и после 5·10⁵ переключений при коммутировании тока 1 А, напряжении 50 В и контактном давлении 30 гс. Полученные результаты, а также зна-

чения контактного сопротивления до и после испытаний, приведены в табл. 33. Как видно из табл. 33, все сплавы до и после испытаний, в деформированном состоянии и после внутреннего окисления имеют контактное сопротивление, близкое к соответствующим характеристикам чистого серебра.

ТАБЛИЦА 33

ЭРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ И ИЗМЕНЕНИЕ КОНТАКТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ СПЛАВОВ СЕРЕБРА ПОСЛЕ $5 \cdot 10^6$ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЙ ПРИ КОММУТИРОВАНИИ ТОКА 1 А И НАПРЯЖЕНИИ 50 В [90]

Содержание легирующего элемента, % (по массе)	Состояние сплава	Контактное сопротивление, 10^{-4} Ом		Изменение массы контактов, г	
		до испытания	после испытания	верхний контакт (плюс 0,0)	нижний контакт (минус)
Чистое серебро	I	8	30	0,0020	0,008
	II	20	50	0,003	0,004
0,3 Mg	I	10	30	0,0006	0,002
	II	20	100	0,0002	0,0003
0,3 Mg — 0,2 Ni	I	10	70	0,0005	0,0007
	II	10	40	0,0001	0,0002
0,3 Mg — 0,28 Ni — 2 Au	I	10	70	0,0005	0,0007
	II	10	40	0,0001	0,0002
0,3 Mg — 0,1 Ni — 0,1 Zr	I	10	70	0,0005	0,0007
	II	10	40	0,0001	0,0002
0,3 Mg — 0,1 Ni — 0,1 Zr	I	10	70	0,0005	0,0007
	II	10	40	0,0001	0,0002
0,3 Mg — 0,18 Zr	I	10	70	0,0005	0,0007
	II	10	40	0,0001	0,0002
20 Pd	I	6	7	0,01	0,04
	II	8	7	0,008	0,01
20 Pd — 0,3 Mg	I	8	7	0,008	0,01
	II	9	6	0,001	0,006

Примечание. Состояние сплава: I — деформированное; II и III — после внутреннего окисления при 700 и 850° С соответственно.

Контакты из сплавов серебра с Pd и Mg, а также четверные сплавы с Au и Zr меньше искрят, так как, вероятно, имеют более высокий порог зажигания дуги. Внутреннее окисление сплавов повышает эрозионную стойкость контактов и полностью подавляет склонность к нглообразованию в месте контакта.

Одной из интересных особенностей процесса внутреннего окисления является возможность создания на определенном расстоянии от поверхности образцов сплошных окисных пленок (см. гл. I), способных полностью прекратить процесс дальнейшего окисления. Такие пленки были получены на сплаве серебра с индием при внутреннем окислении в среде с переменным давлением кислорода [8]. Режимы окисления, толщина пленки окиси индия и степень пассивации при-

ведены в табл. 2, из которой следует, что в определенных случаях можно добиться полного прекращения окисления.

Защита серебра от окисления созданием внутреннеокисленных сплошных слоев имеет ряд преимуществ перед защитой нанесением поверхностных покрытий. Во-первых, поверхностный слой остается пластичным и не теряет своих металлических свойств. Во-вторых, механические повреждения поверхности в процессе эксплуатации не приводят к разрушению окисного слоя и не нарушают пассивацию.

Внутреннее окисление сплавов на основе серебра придает им высокую прочность и твердость при комнатной и повышенных температурах, устойчивость по отношению к схватыванию, высокую эрозионную стойкость при сохранении низких значений электросопротивления и высокой теплопроводности. Все это делает внутреннеокисленные сплавы серебра особенно перспективными для применения в электротехнике. В ГДР разработаны специальные сплавы серебра — контактное серебро *T* и контактное серебро *U*, предназначенные для внутреннего окисления. Из этих сплавов изготавливают скользящие и размыкающие контакты для слаботочной техники, электроды для точечной сварки. Благодаря хорошим упругим свойствам и способности сохранять эти свойства при высокой температуре отжига внутреннеокисленные сплавы серебра применяют для изготовления пружинных клемм, пружинных разрывных контактов, задвижек, хомутов и т. д. [53, 59, 65, 85, 87].

ВНУТРЕННЕЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

На явление внутреннего окисления сплавов железа впервые было обращено внимание при исследовании высокотемпературного окисления стали на воздухе [20]. Оказалось, что стали, содержащие кремний, алюминий, хром, титан и другие активные элементы под слоем поверхностной окалины имеют зону с дисперсными выделениями окислов активных легирующих элементов. Последующие опыты [92], проведенные с нагревом сталей в засыпке из смеси Fe_2O_3 — Fe, показали возможность упрочнения сталей внутренним окислением.

Кинетика внутреннего окисления сплавов железа изучена в основном в смеси водорода и паров воды. Изменяя в широких пределах состав смеси, можно регулировать растворимость кислорода c_0^0 на поверхности сплава и в соответствии с уравнением (51) — скорость внутреннего окисления. При этом следует иметь в виду, что при очень малом содержании паров воды в смеси H_2 — H_2O растворимость кислорода в железе может стать настолько малой, что условие $c_0^0 D_0 \gg c_{Me}^0 D_{Me}$ нарушится и расчет скорости внутреннего окисления усложнится.

В работе [20] на основании анализа имеющихся данных по внутреннему окислению сплавов железа предложены температурные зависимости коэффициента $c_0^0 D_0$ для α - и γ -железа. Для α - и γ -железа до 1400°C справедливо уравнение $\lg(c_0^0 D_0) = -10800/T - 1,72$, которое получено обработкой данных работ [93—99]. В области $910\text{—}1400^\circ\text{C}$, где α -железо метастабильно, данные получены для сплавов, содержащих олово [93] и фосфор [96].

Для γ -железа в области температур $900\text{—}1350^\circ\text{C}$, на основании данных работ [93, 94, 97, 100], предложено уравнение

$$\lg(c_0^0 D_0) = -13500/T - 0,43.$$

В обоих уравнениях $c_0^0 D_0$ выражено в $\text{см}^2/\text{с}$, а значение c_0^0 характеризует содержание кислорода в железе, находящемся в равновесии с твердым или жидким вюститом, другими словами, максимальную растворимость кислорода в железе при заданной температуре.

Максимальное отклонение значений $c_0^0 D_0$ реальных сплавов, содержащих определенное количество легирующего элемента, от рассчитанных по приведенным выше уравнениям может достигать величины полпорядка.

Внутреннее окисление сплавов железа с алюминием в смеси водорода с парами воды исследовано в работах [95, 100]. Установлено, что во всех случаях скорость продвижения фронта внутреннего окисления подчиняется параболическому закону, а константа параболы при заданной температуре зависит от состава газовой смеси (табл. 34). Состав выделяющихся в железе окисных частиц зависит от температуры, отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ и времени окисления. При $700\text{—}900^\circ\text{C}$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 0,053$ отношение $\text{O}/\text{Al} = 2$, чему соответствует сложный окисел FeAl_2O_4 (герценит). При более высоком парциальном давлении кислорода (более высоком значении $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$) количество кислорода в окисле увеличивается, очевидно, за счет образования небольшого количества магнетита. При более высоких температурах образуется герценит и Al_2O_3 (корунд). При 1450°C размер окисных частиц составляет $10\text{—}20$ мкм. В соответствии с петрографическим и рентгеновским анализами окисные частицы представляют смесь герценита и корунда. Термодинамиче-

ские расчеты показали, что при 1450°C герценит устойчив при $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \geq 0,23$. Экспериментально установлено, что при $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 0,2$ и времени выдержки 4 ч в слое внутреннего окисления находится преимущественно герценит, а при выдержке в течение 48 ч герценит разлагается с выделением корунда. Показатель $\text{O}/\text{Al} = 1,75$ говорит о том, что в сплаве находятся примерно равные количества герценита и корунда.

ТАБЛИЦА 34
КОНСТАНТА СКОРОСТИ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ α -, γ - И δ -ЖЕЛЕЗА С АЛЮМИНИЕМ [95, 100]

Температура, $^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$	Содержание Al в сплаве, % (по массе)	Атомное отно- шение O/Al в окисленном сплаве	k_δ , $\text{см}^2/\text{с}$
Для α -железа				
700	0,053	0,103	2,0	$0,76 \cdot 10^{-11}$
796	0,053	0,103	2,0	$0,65 \cdot 10^{-10}$
796	0,053	0,103	2,0	$1,18 \cdot 10^{-10}$
796	0,191	0,103	3,0	$2,25 \cdot 10^{-10}$
796	0,408	0,103	3,0	$2,50 \cdot 10^{-10}$
892	0,053	0,103	2,0	$4,64 \cdot 10^{-10}$
899	0,042	0,103	1,7	$2,00 \cdot 10^{-10}$
Для γ -железа				
1033	0,20	0,086	2,0	$1,80 \cdot 10^{-9}$
1152	0,20	0,125	2,0	$1,30 \cdot 10^{-8}$
1352	0,40	0,125	1,9	$3,53 \cdot 10^{-7}$
1352	0,20	0,125	1,7	$1,93 \cdot 10^{-7}$
1352	0,10	0,125	1,5	$1,12 \cdot 10^{-7}$
Для δ -железа				
1450	0,106	0,086	1,75	$0,72 \cdot 10^{-6}$
1450	0,200	0,086	1,75	$1,35 \cdot 10^{-6}$
1450	0,249	0,086	1,75	$1,75 \cdot 10^{-6}$
1450	0,357	0,086	1,75	$2,72 \cdot 10^{-6}$
1450	0,521	0,086	1,75	$4,25 \cdot 10^{-6}$

Как видно из табл. 34, внутреннее окисление при постоянной температуре сплавов с одним и тем же содержанием алюминия проходит с большей скоростью в смеси газов с большим значением $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$, что вызвано увеличением растворимости кислорода в железе c_0^0 .

При внутреннем окислении сплавов железа с 0,25 и 0,81% (по массе) Al в засыпке из смеси Fe+FeO, т.е. в условиях максимально насыщенного кислородом железа [98] константы скорости внутреннего окисления удовлетворительно соответствуют данным работ [95, 100]. В работе [101] подтверждено образование герценита в процессе внутреннего окисления сплава железа с 0,84% (по массе) Al при 1200—1380° С.

Результаты исследования [98] внутреннего окисления сплавов железа с 0,24—1,60% (по массе) Si при 823—1056° С в засыпке из смеси порошков Fe+FeO и газовой среде H₂O+H₂ разного состава приведены ниже.

Константы скорости внутреннего k_δ , мкм²/ч, окисления сплавов железа с кремнием в зависимости от содержания кремния и температуры внутреннего окисления в различных окислительных средах следующие [98]:

% (по массе) Si	k_δ	% (по массе) Si	k_δ
В смеси порошков Fe+FeO		При 860° С:	
При 846° С:		0,24	125
0,24	184	0,50	95
0,50	96	0,70	70
0,70	76	В смеси H ₂ O+H ₂ с 12,25% H ₂ O	
При 946° С:		При 940° С:	
0,24	188	0,24	30
0,50	100	0,50	17
0,70	94	0,70	11
В смеси H ₂ O+H ₂ с 24,7% H ₂ O		При 860° С:	
При 940° С:		0,24	47
0,24	69	0,50	39
0,50	40	0,70	26
0,70	31		

Из приведенных данных видно, что k_δ в одинаковых условиях проведения эксперимента имеет максимальное значение при окислении в засыпке Fe+FeO. При окислении в смеси H₂O+H₂ значение k_δ уменьшается со снижением содержания H₂O в смеси. Как показали более подробные исследования, глубина зоны внутреннего окисления находится в линейной зависимости от логарифма содержания H₂O в смеси при температуре окисления выше 910° С и содержания воды в пределах 2,3—24,7% (объемн.).

Приведенные на рис. 32 данные получены после окисления в засыпке из смеси Fe+FeO в течение 20 ч. Разрыв кривых при 910° С соответствует $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращению железа.

Кинетика внутреннего окисления сплавов железа с 0,14—1,76% (по массе) Si исследована в работе [94],

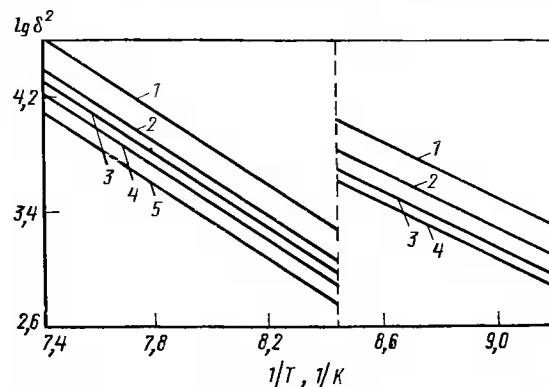


Рис. 32. Зависимость глубины зоны внутреннего окисления сплавов железа с кремнием от температуры и содержания кремния, % (по массе) [98]:
1 — 0,24; 2 — 0,55; 3 — 0,70; 4 — 0,85; 5 — 1,60

а кинетика внутреннего окисления сплавов железа с 0,072% (по массе) Si — в работе [102]. В работе [94] установлено, что лучшее соответствие с экспериментом дает пропорциональность глубины зоны внутреннего окисления величине $(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})^{1/2}$, а не величине $\lg [p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 100 / (p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{H}_2})]$, как это было предложено в работе [98].

Сплавы железа с хромом при определенных условиях окисления также могут образовать зону с высокодисперсными окислами. При окислении в течение 20 ч сплавов железа с хромом в засыпке Fe+FeO получены следующие значения глубины зоны внутреннего окисления, мкм, при различном содержании хрома и температуре окисления [98]:

Cr, % (по массе)	t, °С	h, мкм	Cr, % (по массе)	t, °С	h, мкм
0,37	823	70	1,0	854	45
0,37	946	64	1,0	946	32

Уменьшение скорости окисления при переходе от 843—854°С к 946°С связано с $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращением железа (скорость диффузии кислорода в α -железе значительно выше, чем в γ -железе).

Железо, содержащее до 1% (по массе) Мп, также можно подвергнуть внутреннему окислению [98, 103]. Скорость внутреннего окисления сплава железа с 1,0% (по массе) Мп при 950—1350°С в смеси газов $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 0,2$ подчиняется параболическому закону [103]. Отклонение от прямолинейной зависимости в координатах $\lg k - 1/T$ при температурах выше 1250°С связано с относительно высоким произведением растворимостей МпО и железа и, как следствие этого, с высоким содержанием марганца в зоне внутреннего окисления. Последнее обстоятельство подтверждено теоретическими расчетами и экспериментальными измерениями распределения марганца в зоне внутреннего окисления [103]. Так как марганцовистые стали часто подвергают горячей прокатке, по мнению авторов работы [103], в этом случае следует учитывать изменение свойств стали в результате внутреннего окисления при нагреве под прокатку.

Среди сложнолегированных сплавов железа наиболее подробно исследовано внутреннее окисление железа, содержащего 25—37,5% (по массе) Сг и малые добавки Y, La, Gd, Dy и Al [104, 105]. Интерес к внутреннему окислению этих сплавов вызван тем, что окисные пленки на сплавах железа с 25 и 37,5% (по массе) Сг, хотя и обладают хорошими защитными свойствами, но растрескиваются и отслаиваются при температурах выше 1000°С. Добавки в эти сплавы около 1% (по массе) Y (или редкоземельных металлов) вызывают не только улучшения защитных свойств поверхностной окисной пленки, но и повышают силу ее сцепления с металлом и уменьшают склонность к отслаиванию. Это является следствием того, что в сплавах с добавками активных металлов протекают одновременно внешнее и внутреннее окисления [106]. Выделения окислов в зоне внутреннего окисления имеют волокнистый характер. Волокна благодаря хорошему контакту со сплошной и прочной поверхностной пленкой удерживают последнюю на поверхности металла.

Интересный эффект обнаружен при внутреннем окислении сплава железа с 3% (по массе) Si и 0,5% (по массе) С. Оказалось [107], что после внутреннего окисления

гораздо быстрее происходит сфероидизация графита. Предполагается, что маленькие частицы окиси кремния служат центрами зарождения графитовых частиц.

В работе [108] изучено внутреннее окисление порошков из стали X13M2Ю2, полученных распылением жидкого металла. В результате внутреннего окисления порошков с зернами размером < 56 мкм в присутствии окиси железа при 700 и 900°С выделились окисные частицы размером 0,2 и 4—5 мкм соответственно. При окислении зерен размером 200—250 мкм при 700°С выделяются окисные частицы размером 0,5—1,0 мкм.

Физические и особенно механические свойства сплавов на основе железа после внутреннего окисления практически не исследованы. Это объясняется тем, что при низких и средних температурах твердость и прочность стали можно варьировать в широких пределах легированием и термической обработкой. При температурах выше 900°С, при которых могло бы проявиться преимущество дисперсного упрочнения, основной проблемой является не повышение прочности сплавов железа, а защита их от окисления. Поэтому внутреннее окисление сплавов железа представляет интерес не с точки зрения дисперсного упрочнения, а с точки зрения повышения жаростойкости, как это показано в работах [104, 105].

Изучение явлений, сопровождающих внутреннее окисление сплавов железа, может оказаться полезным при определении оптимальных условий изготовления и эксплуатации при высоких температурах изделий из различных сталей, так как внутреннее окисление является неизбежным спутником нагрева под ковку, прокатку, прессование и при термической обработке, а также при длительной эксплуатации готовых изделий в окислительных средах при повышенной температуре.

ВНУТРЕННЕЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Анализ показал [20], что различие коэффициентов $c_0^0 D_0$ для никелевых сплавов разного состава очень велико и составляет один (при 1200°С) и даже два порядка (при 700°С). Причина столь больших расхождений кроется в относительно большом вкладе диффузии кислорода по границам зерен, различной форме, ориентации и составе выделяющихся окислов. Для приблизительных расчетов скорости продвижения фронта внутреннего окисления в никелевых сплавах по уравнению (51) можно рекомендовать температурную зависимость, полученную для чистого никеля [109]:

$$\lg(c_0^0 D_0) = -17490/T + 3,05,$$

где $c_0^0 D_0$, см²/с, а T , К.

ПАРАМЕТРЫ УРАВНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ $k_0 = k_{0\text{exp}}(-Q/RT)$

ДЛЯ СПЛАВОВ НИКЕЛЯ С КРЕМНИЕМ [102]

Si, % (по массе)	$t, ^\circ\text{C}$	$k_0 \cdot 10^{-3}, \text{см}^2/\text{с}$	$Q, \text{ккал/моль}$
<i>Экспериментальные данные</i>			
0,058	800—1200	9,67—0,95	70,91±2,28
0,48	900—1300	1,51—0,07	71,56±0,88
0,77	1000—1300	1,86—0,13	73,27±1,50
<i>Результаты расчета по уравнению</i>			
0,48	900—1300	1,46—0,03	71,51±0,37
0,77	1000—1300	1,70—0,04	73,20±0,84

Константы скорости внутреннего окисления никелевых сплавов в зависимости от температуры и содержания бериллия, % (ат.), следующие [112]:

Be, % (ат.)	$t, ^\circ\text{C}$	$k_0 \cdot 10^6, \text{см}^2/\text{с}$	Be, % (ат.)	$t, ^\circ\text{C}$	$k_0 \cdot 10^6, \text{см}^2/\text{с}$
0,0232	1000	0,436—0,465	1,0	1225	72,6—104,0
0,0128	1000	0,580—0,704	1,0	1350	344—358
0,5	1100	6,2—10,5	2,0	1100	11,6—19,8
0,5	1225	77,5—93,6	2,0	1225	86,2—88,6
0,5	1350	348—410	2,0	1350	300—358
1,0	1100	9,6—14,0			

Частицы окиси бериллия после окисления при 1000 и 1350°С имели дендритную форму и размер 2,5—3,0 мкм. Величина окисных частиц уменьшалась с понижением содержания бериллия в исходном сплаве.

Внутреннее окисление сплавов никеля с алюминием исследовано при 900—1350°С с выдержкой в течение 6—72 ч [113]. Сплавы с 1,37—6,55% (ат.) Al окисляли при давлении разложения NiO. При всех температурах скорость продвижения фронта внутреннего окисления подчинялась параболическому закону. Рассчитанные на основании экспериментальных данных при помощи уравнения (51) значения коэффициента диффузии кислорода в никелевых сплавах приведены в табл. 36.

Значения, приведенные в табл. 36, можно использовать для решения обратной задачи — расчета константы скорости окисления и глубины окисленного слоя.

Кинетика внутреннего окисления сплавов никеля с кремнием изучена в работах [102, 110, 111]. При внутреннем окислении сплавов никеля с 0,73—4,02% (по массе) Si в области температур 900—1300°С установлено, что скорость окисления не во всех случаях подчиняется параболическому закону [111]. Это объясняется относительно высокой скоростью диффузии кремния в железе. Увеличение температуры заметно повышает, а увеличение содержания кремния понижает скорость внутреннего окисления. Изменение парциального давления кислорода от 10^{-2} до 10^{-6} атм приводит к незначительному увеличению скорости внутреннего окисления. Выделившиеся в зоне внутреннего окисления частицы представляли собой SiO₂. У фронта внутреннего окисления частицы имеют дендритную форму, но по мере удаления от него частицы приобретают сферическую форму.

При внутреннем окислении сплавов никеля с меньшим содержанием кремния [0,058—0,77% (по массе)] в области температур 800—1300°С скорость роста зоны внутреннего окисления подчиняется параболическому закону [102]. В работе [102] использовали моно- и поликристаллические образцы сплавов, а окисление проводили при постоянном давлении кислорода, соответствующем давлению диссоциации низшего окисла никеля. Полученные температурные зависимости константы скорости внутреннего окисления для сплавов с разным содержанием кремния даны в табл. 35, где приведены также результаты расчета по уравнению (34), выполненные с использованием известных коэффициентов диффузии и растворимости кислорода в никеле. Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о строгом выполнении в рассматриваемом случае предпосылок, положенных в основу расчета кинетики внутреннего окисления в работе [1].

Внутреннее окисление сплавов никеля с бериллием исследовано на сплавах, содержащих 0,0036—0,30% (по массе) Be [112]. Образцы после прокатки на лист толщиной 1,6—1,7 мм отжигали при 1125°С в течение 1 ч, а затем окисляли при давлении кислорода, равном давлению разложения низшего окисла никеля. Температура внутреннего окисления составляла 1000—1350°С, время выдержки — до 100 ч. Во всех исследованных случаях хорошо выполнялся параболический закон изменения скорости роста зоны внутреннего окисления.

ТАБЛИЦА 36
КОЭФФИЦИЕНТ ДИФфуЗИИ КИСЛОРОДА В СПЛАВАХ
НИКЕЛЬ — АЛЮМИНИЙ [113]

Al, % (ат.)	$D_{O} \cdot 10^8$, см ² /с, при температуре, °C				
	900	1000	1100	1200	1300
1,37	0,0958	1,08	9,97	55,5	253
2,38	0,144	1,63	14,6	73,8	343
4,29	0,245	3,20	21,1	68,5	259
6,37	0,312	4,09	26,1	83,7	—
6,55	0,346	4,17	23,5	74,3	341

Выделившиеся окисные частицы имели в основном дендритную форму, их размер увеличивался по мере удаления от внешней поверхности. Состав и кристаллическая структура частиц соответствовали соединению $NiAl_2O_4$.

Кинетика окисления на воздухе сплавов никеля с 0,14—3,93% (по массе) Cr и 0,11—4,04% (по массе) Al исследована в работе [114]. Установлено, что при 900—1300°С и времени выдержки до 72 ч на сплавах образуются внешний поверхностный слой и зона внутреннего окисления. Толщина слоев растет по параболическому закону. При одинаковой температуре и времени окисления с увеличением концентрации легирующего элемента толщина внешнего слоя увеличивается, а толщина внутренней зоны окисления уменьшается.

Исследование сплавов никеля с 1% (по массе) Si, Al, Ti или Cr [110] показало, что скорость внутреннего окисления увеличивается в соответствии с рядом $Cr \rightarrow Ti \rightarrow Al \rightarrow Si$. Причем различие в скорости, незначительное при температуре окисления 700°С, возрастает с увеличением температуры и достигает примерно одного порядка при 900°С. Так, например, глубина зоны внутреннего окисления после выдержки при 900°С в течение 50 ч составляет 40 мкм для сплава никеля с хромом и 180 мкм для сплава с кремнием.

С удалением от внешней поверхности размеры окисных частиц увеличиваются. Это увеличение различно для сплавов с разными легирующими элементами. Размер частиц увеличивается в три раза (по отношению к размеру частиц у поверхности) на расстоянии 30 мкм от внешней поверхности для сплавов с титаном и хромом

и на расстоянии 40 и 55 мкм для сплавов с кремнием и алюминием соответственно.

Исследование зависимости величины окисных частиц от условий окисления и расстояния до внешней поверхности выполнено в работах [115—118] на сплавах никеля, содержащих <1% (по массе) Nb, Ti, Al, Sc, Ce, Nd или Rg. Установлено, что число окисных частиц в единице объема увеличивается, а средний размер частиц уменьшается при легировании никеля элементами с большим сродством к кислороду. Во всех случаях на фиксированном расстоянии от поверхности размер частиц увеличивается с повышением температуры внутреннего окисления и содержания легирующего элемента.

Процесс зарождения окисных частиц и формирования их структуры в никелевых сплавах достаточно сложен. Как показали электронномикроскопические и электронографические исследования,¹ на первой стадии на границе фронта внутреннего окисления образуются крупные аморфные пластины новой фазы, расположенные параллельно внешней поверхности. В дальнейшем в этих пластинах образуются зародыши кристаллической фазы. Рост этих зародышей приводит к перераспределению элементов в пластине, в результате чего образуются ячеистые или волокнистые структуры. Волокна далее распадаются на несколько частиц, имеющих форму квадратных пластин, которые затем сфероидизируются. Если легирующий элемент может образовывать несколько окислов, описанный выше процесс формирования частиц сопровождается постепенным изменением их состава от низшего до высшего окисла легирующего элемента (если парциальное давление кислорода у поверхности образца выше давления диссоциации высшего окисла легирующего элемента).

Дополнительное легирование бинарных сплавов небольшими добавками третьих элементов приводит к изменениям формы и размеров окисных частиц. При этом элементы с более высоким сродством к кислороду, чем основной легирующий элемент, приводят к уменьшению размеров окисных частиц и изменяют их форму до округлой, а элементы с меньшим сродством к кислороду

¹ Аленькин В. И. Закономерности формирования и термическая стабильность микроструктуры внутреннеокисленных никелевых сплавов. Автореф. канд. дис. Томск, 1974.

оказывают сильное влияние на форму и незначительное влияние на размер окисных частиц.

С увеличением расстояния от поверхности образца средний размер окисных частиц увеличивается, их число в единице объема сплава уменьшается (рис. 33), кривые распределения частиц по размерам становятся пологими. Парциальное давление кислорода оказывает влияние на

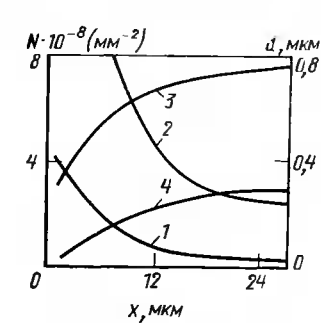


Рис. 33. Зависимость среднего размера частиц (1, 2) и их числа в единице объема (3, 4) от расстояния до поверхности образца для сплавов [118]:
1 и 3 — Ni—0,20% (ат.) Al; $t_{\text{ок}}=700^\circ\text{C}$; $\tau=72$ ч; 2 и 4 — Ni—0,20% (ат.) Sc; $t_{\text{ок}}=1000^\circ\text{C}$; $\tau=20$ ч

величину окисных частиц и их распределение по глубине зоны внутреннего окисления. В работе [115] сплав никеля со скандием окисляли при 950°C в среде с парциальным давлением кислорода, которое задавалось температурой смеси Ni+NiO, находящейся в одном сосуде, но на определенном расстоянии от окисляемых образцов. Изменяя температуру смеси от 700 до 1100°C , меняли парциальное давление кислорода от 10^{-16} до 10^{-8} атм. Полученное в этих опытах изменение числа окисных частиц в единице объема в зависимости от расстояния до поверхности показано на рис. 34.

С увеличением давления кислорода кривые изменения числа частиц в единице объема при заданном удалении от поверхности проходят через максимум (кривые среднего размера частиц — через минимум). Минимальный размер окисных частиц соответствует равновесному для температуры окисления давлению кислорода над

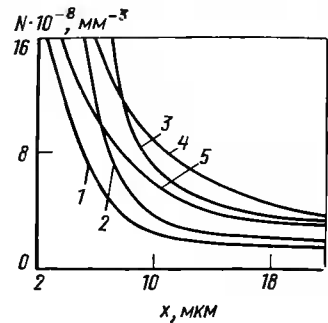


Рис. 34. Зависимость числа окисных частиц в единице объема от расстояния до поверхности образца (сплав Ni—Sc, температура окисления 950°C) при давлении кислорода P_{O_2} атм [115]:
1 — 10^{-16} ; 2 — 10^{-14} ; 3 — 10^{-12} ;
4 — 10^{-10} ; 5 — 10^{-8}

низшим окислом никеля. При более высоких давлениях кислорода образуется поверхностный слой окиси никеля, замедляющий скорость внутреннего окисления и, следовательно, приводящий к укрупнению частиц.

Согласно данным работы [10], число частиц в единице объема обратно пропорционально кубу расстояния от поверхности образца. В работе [115] для сплавов никеля с алюминием и скандием экспериментально установлено, что $N=A/x^n$, где N — число частиц в единице объема; x — расстояние от поверхности образца; A — константа. Показатель n для исследованных сплавов изменялся в пределах $1,5-3,0$, что свидетельствует лишь о качественном соответствии теории, рассмотренной в работе [10], экспериментальным данным.

По стабильности размеров выделившихся в процессе внутреннего окисления частиц окислы можно расположить в ряд $\text{Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sc}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5$. Стабильность размеров окисных частиц, обычно соответствующую средству металлов с кислородом [118], определяли после отжига при $1000-1300^\circ\text{C}$ с выдержкой до 100 ч. Как правило, частицы, расположенные ближе к поверхности образца, укрупняются быстрее, чем частицы, удаленные от поверхности, что объясняется увеличением среднего размера частиц с увеличением расстояния от внешней поверхности. На некоторых сплавах в приповерхностных слоях наблюдается не увеличение, а уменьшение размеров частиц и их числа в единице объема, т. е. после отжига легирующий элемент перераспределяется по зоне внутреннего окисления. Изменение размеров частиц вызвано градиентом концентрации, связанным с распределением частиц по размерам в заданной точке, и с градиентом концентрации, направленным к центру образца и связанным с постоянным увеличением размера частиц по мере удаления от поверхности. Относительный вклад в процесс изменения размеров частиц диффузионных потоков, вызванных разными градиентами концентрации, может меняться в зависимости от условий внутреннего окисления и последующего отжига.

Окисление никелевых сплавов приобретает сложный характер, если создаются условия для окисления самого никеля. При окислении сплавов никеля, содержащих 30, 60 и 80% (по массе) Cr, на воздухе при $850-1100^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 22—500 ч обнаружено [119], что ближе к поверхности сплава образуется несколько зон.

Внешняя зона представляет собой компактный окисел NiO, под ней находится зона пористого NiO с включениями Ni шпинели NiCr₂O₄ и далее располагается зона внутреннего окисления, содержащая частицы окисла Cr₂O₃.

Условия образования сложных окислов в зоне внутреннего окисления, в частности NiAl₂O₄, в тех случаях, когда парциальное давление кислорода равно давлению диссоциации низшего окисла никеля, рассмотрены в работах [113, 120].

Внутреннее окисление позволяет существенно повысить твердость никелевых сплавов. При окислении сплава никеля с 2,38% (ат.) Al в атмосфере разложения NiO при 1200°С твердость на поверхности сплава имела значение HV 160 кгс/мм², в то время как твердость основы составляла HV 110 кгс/мм². В зоне внутреннего окисления твердость уменьшалась по мере удаления от поверхности.

При глубине внутреннего окисления 270 мкм твердость на границе зоны внутреннего окисления с матрицей составляла HV 140 кгс/мм. При длительных выдержках и большой глубине зоны окисления твердость последней на границе окисленная зона — матрица постепенно приближается к твердости матрицы.

С увеличением содержания алюминия в никеле от 1,37 до 6,55% (ат.) в одинаковых условиях окисления твердость монотонно увеличивается. После окисления при 1000—1200°С на расстоянии 50 мкм от поверхности твердость HV составляла 130—140 кгс/мм² для сплавов с 1,37% (ат.) Al и 190—220 кгс/мм² для сплавов с 6,55% (ат.) Al (нижний предел твердости соответствует температуре окисления 1000°С, верхний — 1200°С) [113].

Для никелевого сплава с 1,9% (по массе) Al, полученного внутренним окислением порошка сплава при 1200°С, последующими прессованием, спеканием и горячей экструзией до плотности 98,5—99,5% от теоретической, твердость по Виккерсу составила 175 кгс/мм². Это значение практически не изменялось и после отжига в течение 1 ч в инертной атмосфере при температуре до 1000°С. Даже после отжига при 1400°С в течение 2 ч твердость все еще составляла HV 120 кгс/мм², что в несколько раз превышает твердость отожженного в этих же условиях неокисленного сплава [121]. Такую же высокую стабильность значений твердости после отжига в течение 1 и 5 ч при температурах до 1400°С показали после внутреннего окисления бинарные сплавы никеля с 1,25—2,27% (по массе) Al; 2,12—3,14% (по массе) Cr; 2,05—3,08% (по массе) Ti и 1,17—2,25% (по массе) Si [110].

Внутреннее окисление не всегда приводит к заметному увеличению твердости. Так, после внутреннего окисления сплавов никеля с 0,0036—0,15% (по массе) Вe при 1000—1350°С твердость практически не увеличивается. В этих опытах размер частиц окиси бериллия составлял 2,5—3,0 мкм, в то время как расчеты показывают, что

для упрочнения необходимы окисные частицы размером 100 Å [112].

Механические свойства сплавов никеля с Al, Cr, Ti и Si после внутреннего окисления изучены в работе [110]. Образцы для испытания готовили путем плавки, гомогенизации, измельчения в стружку и размола в порошок в шаровой мельнице. Полученные порошки (размер частиц < 53 мкм) подвергали внутреннему окислению при

750°С и давлении кислорода, соответствующем разложению низшего окисла никеля. Состав сплавов, время, необходимое для сквозного окисления порошков, и параметры структуры внутреннеокисленных частиц порошка приведены в табл. 37.

После окисления порошки подвергали гидростатическому прессованию, спеканию и экструзии при 1100°С. Полученные для этих образцов механические свойства при комнатной температуре приведены в табл. 38. Максимальной прочностью обладают сплавы никеля с алюминием, а сплавы с титаном при относительно высокой прочности имеют также высокую пластичность.

ТАБЛИЦА 37
СОСТАВ СПЛАВОВ НИКЕЛЯ
И ПАРАМЕТРЫ ИХ СТРУКТУРЫ
ПОСЛЕ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ
ПРИ 750°С [110]

Содержание легирующего элемента, % (по массе)	Время окисления, ч	Средний радиус окисных частиц, Å	Среднее расстояние между частицами, мкм
1,25Al	51	200	0,25
2,27Al	60	500	0,75
2,12Cr	102	600	1,25
3,14Cr	111	1600	1
2,05Ti	67	650	0,5
3,08Ti	81	3500	2,5
1,17Si	48	1000	0,9
2,25Si	57	3500	2,5

ТАБЛИЦА 38
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СПЛАВОВ НИКЕЛЯ ПРИ
КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ
ПОСЛЕ ВНУТРЕННЕГО
ОКИСЛЕНИЯ [110]

Содержание легирующего элемента, % (по массе)	σ _{0,2} , кгс/мм ²	σ _В , кгс/мм ²	ε, %	ψ, %
2,25Al	51,7	74,6	15,0	37,0
2,27Al	64,4	77,7	3,2	7,8
2,12Cr	28,8	44,3	18,2	42,0
3,14Cr	38,0	57,6	11,2	24,1
2,05Ti	31,3	49,2	19,7	52,3
3,08Ti	27,3	49,3	23,8	33,4
1,17Si	32,0	49,1	16,0	49,0
2,25Si	21,2	44,0	23,6	12,5

Среди всех исследованных в работе [110] систем большей прочностью при высоких температурах после внутреннего окисления обладали сплавы с меньшим содержанием окислов (исключение составляют сплавы никеля с хромом). На рис. 35 приведены кривые длительной прочности внутреннеокисленных сплавов никеля [110] в сравнении с экструдированным порошком чистого никеля (кривая 5). В табл. 39 приведены 10- и 100-ч прочности при тех же температурах, а также удлинение до разрушения образцов. Из всех внутреннеокисленных сплавов никеля лучшую длительную прочность при высоких температурах показал сплав с 2,25% (по массе) Al. Для всех сплавов наблюдается удовлетворительная корреляция длительной прочности при высоких температурах с размером окисных частиц и расстоянием между ними. С уменьшением размера частиц и расстояния между ними длительная прочность при высоких температурах увеличивается.

Примерно такая же жаропрочность при 816°С, как и в работе [110], получена в работе [123] на внутреннеокисленном сплаве никеля с 1,6% (по массе) Al. Образцы для испытания также пригото-

ливали из окисленных порошков сплава прессованием, спеканием и экструзией при 1150°С. Внутреннее окисление проводили в смеси Ni+NiO при 800—1200°С. С увеличением температуры внутреннего окисления с 800 до 1200°С 100-ч прочность при 816°С уменьшалась примерно в пять раз.

Для увеличения жаропрочности никелевых сплавов, как это показано в работах [110, 123], необходимо получать окисные частицы

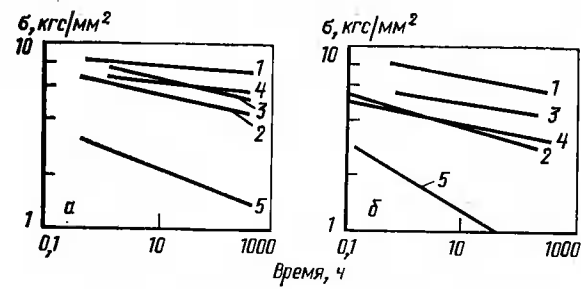


Рис. 35. Длительная прочность при 815°С (а) и 982°С (б) внутреннеокисленных сплавов никеля, содержащих, % (по массе) [110]:
1 — 1,25 Al; 2 — 2,12 Cr; 3 — 2,05 Ti; 4 — 1,17 Sc; 5 — экструдированные образцы из порошка никеля

как можно меньших размеров. Этого можно достичь, проводя внутреннее окисление при низких температурах, что в свою очередь определяет большую длительность и малую глубину зоны внутреннего окисления. В этих условиях единственным удовлетворительным выходом является сочетание технологий внутреннего окисления и порошковой металлургии, т. е. получение порошков гомогенных сплавов,

ТАБЛИЦА 39
ДЛИТЕЛЬНАЯ ПРОЧНОСТЬ И УДЛИНЕНИЕ СПЛАВОВ НИКЕЛЯ ПОСЛЕ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ИСПЫТАНИЯ [110]

Содержание легирующего элемента, % (по массе)	При 815°С				При 982°С			
	σ_{100} , кгс/мм²	ϵ , %	σ_{100} , кгс/мм²	ϵ , %	σ_{100} , кгс/мм²	ϵ , %	σ_{100} , кгс/мм²	ϵ , %
2,25Al	14,1	3,1	12,30	3,0	7,25	3,0	5,27	3,0
2,27Al	8,70	1,5	6,67	1,4	4,57	1,3	3,57	1,2
2,12Cr	5,28	3,5	4,22	3,5	3,23	3,2	2,39	3,1
3,14Cr	6,90	2,9	5,20	2,8	3,58	2,8	2,67	2,6
2,04Ti	9,20	4,7	5,62	4,0	4,36	4,2	3,37	4,2
3,08Ti	7,82	4,9	4,22	4,5	3,87	4,8	21,1	4,7
1,17Si	8,06	6,1	6,32	5,0	3,30	4,2	2,81	4,0
2,25Si	5,32	4,2	3,94	3,7	1,12	4,0	0,59	3,5

их внутреннее окисление, прессование, спекание и термомеханическая обработка, включающая горячую экструзию.

Среди всех физических и механических свойств сплавов никеля после внутреннего окисления наиболее подробно исследована жаропрочность при высоких температурах. Это не случайно, так как наиболее перспективной областью применения внутреннеокисленных никелевых сплавов является изготовление высоконагруженных и работающих при температуре выше 900°С деталей реактивных и ракетных двигателей.

ВНУТРЕННЕЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА

В широкой области температур (800—2000°С) диффузионная подвижность кислорода в молибдене на несколько порядков выше диффузионной подвижности наиболее распространенных легирующих металлов. Поэтому, несмотря на очень малую растворимость кислорода в молибдене, внутреннее окисление сплавов на его основе представляется вполне осуществимым.

Наиболее перспективными для внутреннего окисления элементами являются титан, цирконий и гафний, и не только потому, что их сродство к кислороду намного выше, чем у молибдена, но и потому, что эти металлы чаще других применяют в качестве легирующих элементов для улучшения технологических и механических свойств молибдена.

Основная трудность при осуществлении внутреннего окисления молибденовых сплавов заключается в создании окислительной среды, парциальное давление кислорода в которой было бы недостаточным для окисления молибдена, но выше давления разложения окислов легирующих элементов. Так как сам молибден обладает высоким сродством к кислороду, эта среда должна представлять кислород при очень низком давлении или смесь газов (например, CO+CO₂ и H₂+H₂O) с очень низким парциальным давлением кислорода. Первый способ не технологичен при осуществлении его в производственных масштабах, а второй связан с возможностью побочных процессов (карбидизации, декарбидизации, наводороживания и т. д.).

Кроме того, для успешного проведения внутреннего окисления желательно наличие в сплаве примерно 1% (по массе) легирующего элемента, находящегося в твердом растворе. А так как предметом внутреннего окисле-

ния являются тонкостенные изделия или порошки, в технологии их изготовления (прокатка, волочение, измельчение в порошок) необходимо избежать насыщения молибдена примесями внедрения, которые могли бы связать легирующий элемент в окислы, карбиды и нитриды до проведения внутреннего окисления.

Несмотря на перечисленные трудности, имеются экспериментальные работы по внутреннему окислению молибденовых сплавов. Это вызвано не только ожидаемым эффектом дисперсного упрочнения, но и стремлением к пониманию процессов, сопровождающих эксплуатацию молибденовых сплавов в условиях высоких температур. Как правило, такая эксплуатация проходит в условиях, восстановительных для молибдена, но окислительных для легирующих элементов.

Образование дисперсных частиц двуокиси циркония при отжиге в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ — $7 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. молибденового сплава ЦМ-6 [состава, % (по массе): 0,11 Zr; 0,002В; 0,004С, 0,002О] наблюдали авторы работ [124, 125]. Сплав электроннолучевой плавки после опрессовки иковки прокатывали при 900—1000°С на лист толщиной 1,2 мм. Образцы из этого листа окисляли в течение 3 ч при 1200°С и 1 и 10 ч при 1600°С. После отжига при 1200°С в поверхностном слое толщиной 60 мкм обнаружены сферические дисперсные частицы двуокиси циркония. После отжига при 1600°С в течение 1 ч зона внутреннего окисления составляла 200 мкм, а после отжига в течение 10 ч образец окислялся практически полностью.

В последнем случае поверхностный слой толщиной 60 мкм оставался нерекристаллизованным. В этом слое равномерно распределялись наиболее дисперсные частицы двуокиси циркония. На большем расстоянии от поверхности вплоть до центра образца частицы двуокиси циркония хотя и распределялись по всему объему, но отмечены и их скопления в местах бывших субграниц зерен.

Внутреннее окисление молибденового сплава TZM [состава, % (по массе): 0,51 Ti; 0,054 Zr; $1,75 \cdot 10^{-2}$ С; $2 \cdot 10^{-3}$ О; $3 \cdot 10^{-4}$ N, $2 \cdot 10^{-4}$ H] изучено в работе [126]. Образцы сплава толщиной 0,51 мм после рекристаллизационного отжига в течение 1 ч при 1500°С в вакууме 10^{-9} атм подвергали окислению при 825 и 1000°С. Во всех средах с увеличением времени выдержки содержание кислорода в образцах монотонно повышалось, содержа-

ние углерода изменялось очень мало, а содержание азота и водорода оставалось практически постоянным (табл. 40).

ТАБЛИЦА 40
СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ ВНЕДРЕНИЯ В ОБРАЗЦАХ СПЛАВА TZM ПОСЛЕ ОКИСЛЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ ПРИ ДАВЛЕНИИ $1,3 \cdot 10^{-6}$ атм [126]

Время окисления, ч	Содержание примесей внедрения, $10^{-4}\%$ (по массе)				Время окисления, ч	Содержание примесей внедрения, $10^{-4}\%$ (по массе)			
	О	С	N	H		О	С	N	H
<i>В кислороде при 1000°С</i>					<i>В окиси углерода при 1000°С</i>				
0	20	175	3	2	240	100	160	3	1
25	160	170	3	5	500	170	140	4	1
50	220	190	3	4	1000	300	62	4	2
96	310	180	4	2	<i>В окиси углерода при 825°С</i>				
207	480	160	4	1	200	84	210	4	5
<i>В кислороде при 825°С</i>					1000	110	220	3	1
500	84	200	5	5	2000	130	200	3	2
1000	120	210	3	1	<i>В парах воды при 825°С</i>				
2000	200	190	4	5	460	63	200	6	2
					1000	77	190	6	6
					2000	125	190	6	2

Увеличение давления газа приводило к повышению содержания кислорода в образцах. При 1000°С и выдержке в течение 207 ч увеличение давления кислорода с $1,3 \cdot 10^{-6}$ до $3,9 \cdot 10^{-6}$ атм изменяло содержание кислорода в образце с $4,8 \cdot 10^{-2}$ до $7,6 \cdot 10^{-2}\%$ (по массе), а такое же увеличение давления окиси углерода (1000°С, 500 ч) приводило к повышению содержания кислорода с $1,7 \cdot 10^{-2}$ до $5,2 \cdot 10^{-2}\%$ (по массе).

Микроструктурный анализ не обнаружил ни частиц двуокиси циркония, ни каких-либо изменений в рекристаллизованной структуре матрицы. Период решетки молибдена после отжига при 1000°С уменьшился на $0,0002 \text{ \AA}$, что можно объяснить удалением из твердого раствора атомов титана, имеющих больший размер, чем атомы молибдена. Предполагается, что в исследованных условиях в молибденовой матрице образуются области размером примерно $50 \text{ \AA}$, обогащенные атомами кислорода, титана и циркония. Эти области, когерентно связанные

с матрицей, служат причиной изменения твердости, прочности и пластичности сплава.

На рис. 36 показано изменение микротвердости по толщине образца после различных режимов внутреннего окисления и последующего отжига, а на рис. 37 и 38 — изменение механических свойств после внутреннего окисления в окиси углерода и в кислороде соответственно.

Даже при очень длительных выдержках при 825°С микротвердость меняется незначительно, но после выдержки в течение 207 ч при 1000°С микротвердость у поверхности образца удваивается. Отжиг в вакууме 10^{-9} атм при 1400 и 1700°С снижает твердость практически до первоначальной величины.

Прочность и пластичность образцов сплава TZM полностью определяются содержанием в них кислорода и зависят от температуры, среды и времени окисления, так как от них зависит содержание кислорода в образцах (см. табл. 40). В целом после окисления при 825°С прочность при низ-

кой и при высоких температурах несколько увеличивается, а пластичность хотя и снижается, но еще остается на достаточно высоком уровне (рис. 37).

После окисления при 1000°С прочность возрастает уже значительно при всех температурах испытания. Однако при этом быстро падает пластичность и после окисления в течение 200 ч образцы разрушаются хрупко не только при комнатной, но и при 1093 и 1316°С. Несколько повышенная по сравнению с этими температурами пластичность отмечена при температуре испытания 825°С.

После отжига в вакууме 10^{-9} атм при 1400 и 1700°С в течение 4 ч и 15 мин соответственно во внутреннеокисленных образцах заметно не изменялось содержание кислорода. Несмотря на это, отжиг в вакууме приводил не только к увеличению прочности, но и к появлению пластичности при комнатной температуре.

Нагрев в вакууме образцов сплава TZM ($\sigma_b = 40$ кгс/мм²), окисленных в кислороде ($p_{O_2} = 10^{-6}$ атм) при 1000°С в течение 207 ч, влияет на механические свойства следующим образом.

При температуре нагрева в вакууме 1400°С в зависимости от выдержки σ_b , кгс/мм², составляет: 45 — при 5 мин; 46,4 — при 30 мин и 42,1 — при 75 мин. При отжиге в вакууме до 1400°С в течение 240 мин получили: $\sigma_{0,2} = 55,7$ кгс/мм²; $\sigma_b = 66,1$ кгс/мм² и $\epsilon = 11,3\%$. При нагреве в вакууме до 1700°С в течение 15 мин получили: $\sigma_{0,2} = 47,8$ кгс/мм²; $\sigma_b = 59,8$ кгс/мм² и $\epsilon = 31,6\%$.

После отжига при 1700°С в течение 15 мин пластичность сплава приобретает практически первоначальную величину (пластичность сплава перед окислением составляла 38%). После высокотемпературных отжигов у поверхности образцов на границах зерен обнару-

жены окисные частицы размером 0,2 мкм. По мнению авторов работы [126], именно из-за укрупнения окисных частиц изменяются прочность и пластичность после высокотемпературных отжигов.

Из приведенных выше данных следует, что внутреннее окисление в сочетании с методами порошковой металлургии можно применять для упрочнения молибденовых сплавов.

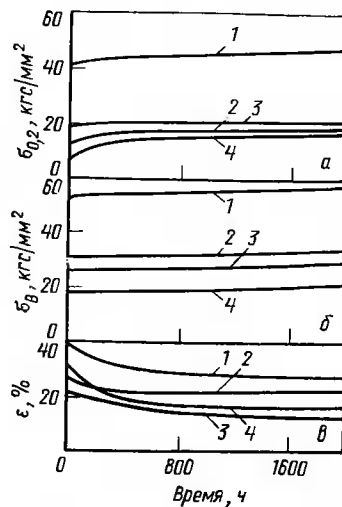


Рис. 37. Зависимость предела текучести (а), предела прочности (б) и относительного удлинения (в) образцов сплава TZM толщиной 0,51 мм от времени окисления в окиси углерода при давлении $1,3 \cdot 10^{-6}$ атм (температура окисления 825°С) при температуре испытания, °С [126]:

1 — 0; 2 — 825; 3 — 1093; 4 — 1316

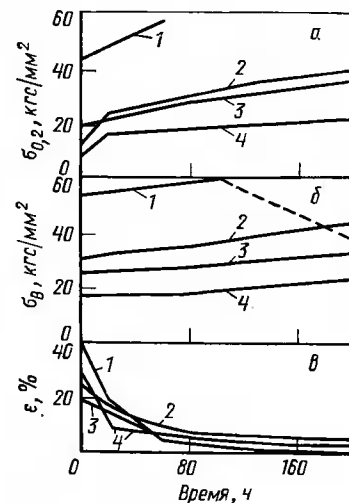


Рис. 38. Зависимость предела текучести (а), предела прочности (б) и относительного удлинения (в) образцов сплава TZM толщиной 0,51 мм от времени окисления в кислороде при давлении $1,3 \cdot 10^{-6}$ атм (температура окисления 1000°С) при температуре испытания, °С [126]:

1 — 20; 2 — 825; 3 — 1093; 4 — 1316

При эксплуатации молибденовых сплавов в условиях высоких температур следует считаться с возможностью их охрупчивания в результате внутреннего окисления.

ВНУТРЕННЕЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА

Внутреннее окисление вольфрамовых сплавов, так же как и молибденовых, принципиально вполне осуществимо, так как в широкой области температур существует благоприятное соотношение между растворимостью и диффузионной подвижностью кислорода в вольфраме и раст-

воримостью и диффузионной подвижностью в нем легирующих элементов. В качестве последних наиболее перспективными являются цирконий и гафний.

Технические проблемы осуществления внутреннего окисления вольфрамовых сплавов еще более сложны, чем молибденовых. В основном это связано с большей хрупкостью вольфрама и необходимостью применения более высоких температур, поэтому наиболее вероятным является сочетание внутреннего окисления с методами порошковой металлургии.

В работе [127] предложен способ получения дисперсноупрочненных сплавов смешением порошков вольфрама и порошков соединений легирующих элементов (ZrW_2 , ZrN , HfW_2) с последующим прессованием смеси порошков, спеканием при одновременном внутреннем окислении и горячей экструзией.

Порошок вольфрама с частицами размером 0,9—5,5 мкм (последующие исследования показали, что изменение размеров частиц в таких пределах не оказывает влияния на механические свойства) смешивали с порошком соединений ZrW_2 , ZrN или HfW_2 . В процессе размолла и смешения частицы соединений легирующих элементов приобретали примерно такие же размеры, как и частицы порошка вольфрама. Порошок вольфрама содержал в качестве примеси 0,04—0,1% (по массе) O. Соединения легирующих элементов добавляли из расчета удвоенного количества, необходимого для образования ZrO_2 или HfO_2 .

Смесь порошков прессовали при давлении 2 тс/см² и спекали в водороде или вакууме в течение 16 ч при 2000° С (для смеси $W+ZrW_2$). Плотность после спекания составляла 90%. За спеканием следовала экструзия при 1800—2000° С. Плотность при этом достигала 100%. В случае необходимости сплав после экструзии отжигали при высокой температуре. Наиболее ответственной стадией в этой технологии является спекание, в процессе которого и происходит внутреннее окисление.

Во время спекания соединения легирующих элементов разлагаются, происходит диффузия легирующих элементов и кислорода в вольфрам. При этом образуются относительно крупные частицы ZrO_2 размером 1—2 мкм, мелкие частицы ZrO_2 размером 0,1 мкм и микроскопические, когерентно связанные с матрицей микрообласти, обогащенные кислородом и цирконием. Размеры этих

микрообластей и их относительные количества играют основную роль в формировании механических свойств сплава.

Как показали рентгеновские и электронномикроскопические исследования и определения механических свойств, различные виды окисных выделений ответственны за изменение различных свойств. Прочность при высокой температуре вызвана твердорастворным упрочнением вольфрама цирконием и наличием $Zr-O-W$ микрообластей,

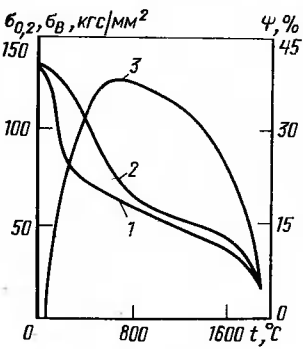


Рис. 39. Зависимость предела текучести (1), предела прочности (2) и уменьшения площади поперечного сечения (3) от температуры испытания сплава, полученного из смеси порошков $W+ZrW_2$ [127]

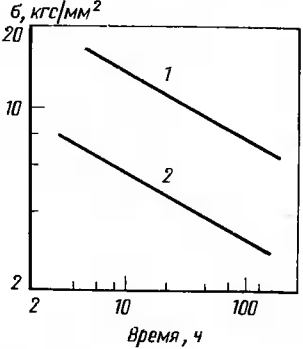


Рис. 40. Длительная прочность при 1650° С (1) и 1920° С (2) сплава $W-0,4\%$ (по массе) $Zr-0,1\%$ (по массе) O [127]

но не относительно крупными (1—2 мкм) частицами ZrO_2 . Прочность при комнатной температуре и низкие значения температурного порога хрупкости вызваны тем, что цирконий связывает кислород в $Zr-O-W$ микрообласти, понижая тем самым содержание кислорода на границах зерен вольфрама. Последнее, как известно, является одной из основных причин хрупкого разрушения вольфрама. Высокая жаропрочность сплава определяется наличием мелких частиц ZrO_2 , которые образуются частично во время внутреннего окисления, а также за счет коалесценции $Zr-O-W$ микрообластей при высокотемпературном отжиге после экструзии или во время самих испытаний на длительную прочность.

Некоторые из полученных в работе [127] результатов приведены в табл. 41 и на рис. 39 и 40.

Как следует из табл. 41, сплавы, полученные из смеси $W+ZrN$, несколько прочнее при $1650^{\circ}C$, а из смеси $W+ZrW_2$ — при $1920^{\circ}C$. На основании результатов дополнительной серии экспериментов установлено, что для сплавов второй группы оптимальным является содержание 0,42% (по массе) Zr и 0,09% (по массе) O .

ТАБЛИЦА 41

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННЫХ
ВНУТРЕННИМ ОКИСЛЕНИЕМ СПЛАВОВ ВОЛЬФРАМА [127]

Содержание приме- сей, % (по массе)			Время спека- ния, ч	Температура спекания, °С	Температура испытания, °С	Механические свойства			
Zr	O	N				σ_B , кгс/мм ²	$\sigma_{0,2}$ кгс/мм ²	ε , %	ψ , %
Смесь W+ZrN									
1,05	0,074	0,02	20	2400	1645	41,1	45,9	8	28
1,08	0,084	0,13	5	2400	1660	56,2	51,3	10	26
1,71	0,072	0,12	15+5	1000*	1660	49,0	48,4	10	31
1,84	0,517	0,02	15+5	1000*	1660	48,2	45,2	10	30
1,75	0,562	0,02	15+5	1000**	1660	50,5	46,0	10	30
0,78	0,071	0,037	15+5	1000**	1690	50,5	43,1	11	33
1,69	0,076	0,131	15+5	1000**	1690	49,6	37,5	10	23
3,1	0,20	0,31	5	2400	1925	15,6	14,3	8	11
Смесь W+ZrW ₂									
0,40	0,087	0,001	16	2000	1650	48,8	45,4	9	20
0,40	0,12	0,006	16	2000	1650	40,0	35,1	14	31
0,38	0,077	—	16	2000	1650	39,9	38,7	10	21
0,61	0,078	—	16	2000	1650	42,0	38,7	10	21
0,47	0,061	—	16	2000	1650	49,2	45,4	10	30
0,44	0,070	—	16	2000	1650	41,3	38,0	10	20
0,36	0,130	—	16	2000	1650	41,5	38,1	7	12
0,45	0,068	—	16+6	2000***	1920	14,9	14,2	7	13
0,59	0,065	—	16+6	2000*	1920	16,7	15,9	5	7
0,36	0,074	—	16+6	2000*	1920	17,8	16,3	7	9

* Отжиг при $2400^{\circ}C$.

** Отжиг при $3400^{\circ}C$.

*** Отжиг при $4000^{\circ}C$.

По кратковременной и длительной прочности при комнатной и высоких температурах полученные сплавы находятся на уровне лучших дисперсноупрочненных сплавов вольфрама, в том числе и упрочненных дву-окисью тория.

Температурный порог хрупкости исследованных сплавов находится между 20 и $100^{\circ}C$, что значительно ниже температурного порога хрупкости чистого вольфрама и большинства его сплавов.

Данные работы [127] демонстрируют применимость методов внутреннего окисления и порошковой металлургии для получения дисперсноупрочненных сплавов вольфрама.

ВНУТРЕННЕЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТАНТАЛА

Внутреннее окисление танталовых сплавов исследовано в работах [128—133]. Особенно подробно изучено поведение при окислении сплава тантала с 8% (по массе) W и 2% (по массе) Hf (сплав Т-111) [130—133]. Для предотвращения образования поверхностных окисных слоев окисление проводили при давлении кислорода не более $2,6 \cdot 10^{-6}$ атм [132]. Механизмы внутреннего окисления при низкой ($1000^{\circ}C$) и повышенной ($>1250^{\circ}C$) температурах отличаются друг от друга. Это различие вызвано изменением относительной диффузионной подвижности кислорода и гафния в тантале.

При $1000^{\circ}C$ коэффициент диффузии кислорода в тантале $D_O = 2 \cdot 10^{-7}$ см²/с, а гафния в тантале $D_{Hf} \approx 4,8 \times 10^{-18}$ см²/с, т. е. различие составляет 11 порядков. При таком различии атомы гафния можно считать неподвижными в кристаллической решетке тантала. После внутреннего окисления сплава Т-111 в течение 37 ч при $1000^{\circ}C$ установлено [132], что в сплаве образуются микрообласти (кластеры) $Hf-O$ размером $<50 \text{ \AA}$. Толщина образцов сплава составляла 0,51 мм. Приблизительные расчеты с использованием приведенных выше значений коэффициентов диффузии показали, что средний пробег атомов кислорода и гафния при $1000^{\circ}C$ и времени выдержки 37 ч составляет $x_O = 2,3 \cdot 10^7 \text{ \AA}$ и $x_{Hf} = 80 \text{ \AA}$. В этих условиях атомы кислорода в среднем проходят расстояние, примерно в 10 раз превышающее половину толщины образца, а атомы гафния — расстояние, соизмеримое с размером кластера. Таким образом, при $1000^{\circ}C$ кислород насыщает сплав Т-111

примерно так же, как и чистый тантал, создавая непрерывное изменение от поверхности к центру образца общей концентрации кислорода (кислорода, связанного с гафнием, и кислорода, растворенного в тантале). В этом случае нет границы между зоной внутреннего окисления и неокисленным металлом образца. С течением времени общее содержание кислорода в образце увеличивается и повышается доля кислорода, связанного с гафнием. Для полного связывания гафния в HfO_2 в сплаве Т-111 должно быть около 0,35% (по массе) О. После достижения этой величины дальнейшее окисление приводит к увеличению содержания кислорода в твердом растворе на основе тантала.

При 1250°С подвижность атомов гафния уже достаточно велика для быстрого образования кластеров Hf—O . Поэтому весь поступающий в сплав кислород связывается в эти кластеры до тех пор, пока в твердом растворе на основе тантала существуют атомы гафния.

Следовательно, в этом случае наблюдается обычная для внутреннего окисления картина — существует зона, внутреннего окисления с дисперсными выделениями HfO_2 , эта зона отделена четкой границей от неокисленного сплава, в неокисленном сплаве содержание кислорода практически равно нулю.

При 1000°С и давлении кислорода $1,3 \cdot 10^{-6}$ атм содержание кислорода в образце толщиной 0,51 мм линейно зависит от времени. Средняя скорость поглощения кислорода составляет $8 \cdot 10^{-3}\%$ (по массе)/ч. Скорость окисления, очень мало зависящая от температуры в области 816—1200°С, пропорциональна давлению кислорода и обратно пропорциональна толщине образца (среднюю скорость окисления определяли на единицу поверхности образца, а содержание кислорода — в единице объема).

Малое влияние температуры свидетельствует о том, что в исследованных условиях [132] лимитирующей стадией процесса является взаимодействие газа с металлом на поверхности образца, а не объемная диффузия в твердой фазе.

С увеличением содержания кислорода в образце параметр решетки тантала сначала уменьшался вследствие удаления из твердого раствора атомов гафния, имеющих большие, чем тантал, размеры. Затем после дости-

жения концентрации около 0,35% (по массе) О, необходимой для связывания всего гафния, период решетки тантала увеличивался за счет растворения в нем кислорода.

При содержании 0,08—0,30% (по массе) О в структуре сплава обнаружены кластеры Hf—O размером < 50 Å, когерентно связанные с матрицей и равномерно распределенные по объему зерна. Кластеры довольно устойчивы, они частично теряют когерентность только при нагреве в течение 5 мин при 1400°С и полностью теряют когерентность, образуя частицы HfO_2 , после выдержки в течение 4 ч при этой температуре.

Микротвердость сплава после внутреннего окисления имеет небольшой градиент от поверхности к центру образца и монотонно увеличивается с повышением общего содержания кислорода. Микротвердость исходного, рекристаллизованного сплава составляет 200—220 кгс/мм². После внутреннего окисления до содержания 0,20% (по массе) О микротвердость составляет 600 кгс/мм² на поверхности образцов и 500 кгс/мм² в центре.

Отжиг внутреннеокисленных образцов в течение 15 мин при 1700°С снижает микротвердость за счет выделения из матрицы обособленных частиц HfO_2 . После отжига средняя микротвердость образцов увеличивается от 200—220 до 270 кгс/мм² при содержании в сплаве 0,35% (по массе) О. Дальнейшее увеличение содержания кислорода до 0,45% (по массе), происходящее за счет насыщения матрицы, повышает микротвердость до 450 кгс/мм².

Механические свойства сплава Т-111 после внутреннего окисления при 1000°С показаны на рис. 41 в зависимости от содержания кислорода [132]. С увеличением содержания кислорода до 0,080% (по массе) прочность сплава при температурах от комнатной до 1316°С непрерывно увеличивается, а пластичность уменьшается. При содержании 0,080% (по массе) кислорода сплав Т-111 при всех исследованных температурах разрушается хрупко.

Если после внутреннего окисления образцы выдерживать в течение 15 мин при 1700°С, за счет рассмотренного выше эффекта коалесценции частиц двуокиси гафния механические свойства сплава изменятся коренным образом (рис. 42) [132]. С увеличением содержания кислорода до 0,35% (по массе), т. е. до полного окисления

гафния в HfO_2 , прочность увеличивается в гораздо меньшей степени, чем до отжига, но и пластичность уменьшается незначительно, и разрушение внутреннеокисленных образцов происходит вязко. Увеличение содержания кислорода сверх необходимого для окисления гафния сначала резко увеличивает прочность, а затем снижает ее,

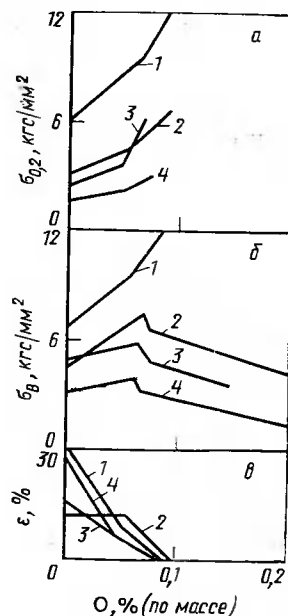


Рис. 41. Зависимость предела текучести образцов сплава Т-111 толщиной 0,51 мм (а), предела прочности (б) и относительного удлинения (в) от содержания кислорода после внутреннего окисления при 1000° С [132]. Температура испытания. °С:

1 — 20; 2 — 760; 3 — 1093; 4 — 1316

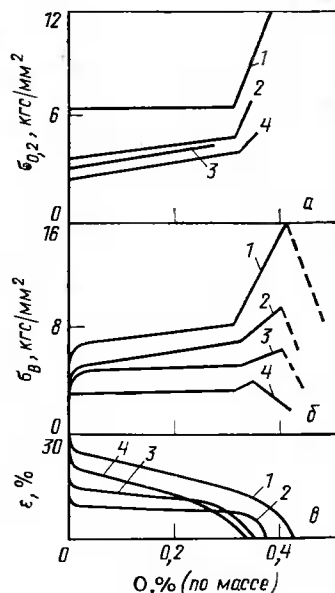


Рис. 42. Зависимость предела текучести образцов сплава Т-111 толщиной 0,51 мм (а), предела прочности (б) и относительного удлинения (в) от содержания кислорода после внутреннего окисления при 1000° С и последующего отжига в течение 15 мин при 1700° С [132]. Температура испытания. °С:

1 — 20; 2 — 760; 3 — 1093; 4 — 1316

Механические свойства внутреннеокисленного сплава Т-111, содержащего 0,30% (по массе) О, в зависимости от времени (мин) отжига при 1400° С [132]:

$\sigma_{0.2}$ кгс/мм ²		σ_B кгс/мм ²	ϵ , %	
При хрупком разрушении			При вязком разрушении	
0	—	89	0,4	5
2	158	164	1,7	143
				153
				30
				106
				240
				75
				99
				13,0

При выдержке в течение 2 и 5 мин области скопления кислорода и гафния остаются еще частично когерентными с матрицей, а после выдержки в течение 240 мин частицы двуокиси гафния полностью теряют когерентность. Этим объясняется сначала небольшое увеличение прочности, а затем ее падение.

Пластичность непрерывно увеличивается, и после выдержки в течение 5 мин разрушение из хрупкого переходит в вязкое.

Окисление сплава Т-111 при 1250° С [133] и 1400° С [131] происходит с образованием зоны внутреннего окисления, толщина которой пропорциональна количеству поглощенного кислорода. В зоне внутреннего окисления выделяются частицы HfO_2 . После сквозного насыщения образцов при 1400° С их прочность увеличивается незначительно, а относительное удлинение при 1204° С остается на уровне 20% [131].

ВНУТРЕННЕЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ

Сплавы платины, как и других благородных металлов, являются удобным объектом для внутреннего окисления, так как из-за малого сродства платины к кислороду внутреннее окисление можно проводить непосредственно на воздухе. С точки зрения устойчивости окислов в качестве легирующего элемента можно использовать любой из приведенных в табл. 8. Окисные частицы меньших размеров получают при использовании элементов, расположенных ближе к первой строке табл. 8. Однако отсутствие экспериментальных данных о растворимости большинства элементов в платине и об относительной диффузионной подвижности легирующих элементов

так как сплав с содержанием 0,40% (по массе) О становится хрупким.

Постепенный переход от хрупкого состояния после внутреннего окисления к пластичному с увеличением времени отжига при 1400° С виден из данных, приведенных ниже.

и кислорода в платине не позволяют с уверенностью рекомендовать лучшие среди приведенных в табл. 8 легирующих элементов.

Исследовано внутреннее окисление сплавов платины с бериллием {0,06—0,17% (по массе) Be [134]; 0,01—0,2% (по массе) Be [135] и 0,02—0,10% (по массе) Be [136]} и цирконием {1% (по массе) Zr [135] и 0,06% (по массе) Zr [137]}. При окислении сплавов платины с бериллием наряду с зоной внутреннего окисления на поверхности образцов появляются внешние окисные пленки. Это обстоятельство свидетельствует об относительно высокой диффузионной подвижности бериллия в платине.

Механизм и кинетика внутреннего окисления сплавов платины с 1% (по массе) Zr и платины с 10% (по массе) Rh и 1% (по массе) Zr изучены в работе [135]. Установлено, что внутреннее окисление обоих сплавов проходит с примерно одинаковой скоростью. Образцы обоих сплавов представляли собой пластины толщиной 1 мм. Окисление с выдержкой до 488 ч при 850, 1000 и 1400° С проводили на воздухе.

При 850° С образуется зона внутреннего окисления с равномерно распределенными по объему зерен частицами двуокиси циркония размером около 1 мкм. Скорость роста этой зоны подчиняется параболическому закону. Между зоной внутреннего окисления и неокисленным сплавом наблюдается небольшая область, в которой окисные частицы расположены только по границам зерен. При 1000° С структура окисленной зоны сохраняется такой же, но относительная величина зоны с окисными частицами по границам зерен увеличена. При 1400° С окисление проходит только по границам зерен.

Микротвердость зон внутреннего окисления, кгс/мм², сплавов Pt—1% (по массе) Zr (I) и Pt—10% (по массе) Rh—1% (по массе) Zr (II) в рекристаллизованном состоянии и после внутреннего окисления при различных температурах, °С [135]:

	I	II
Исходное состояние	160—178	157—193
850	103—120	160—181
1000	92—105	155—165
1400	72—80	136—167

Микротвердость двойного сплава уменьшается после внутреннего окисления в связи с тем, что эффект увеличения твердости за счет выделения окисных частиц меньше эффекта уменьшения твердости за счет удаления атомов циркония из раствора на основе платины. В тройном сплаве оба эффекта примерно равны и заметного изменения твердости не наблюдается. Во всех случаях с увеличением температуры внутреннего окисления микротвердость снижается вследствие образования более грубых окисных выделений по границам зерен.

Свойства дисперсноупрочненного внутренним окислением сплава платины с 0,06% (по массе) Zr (сплав ZGS) подробно исследованы в работе [137].

По физическим свойствам при комнатной температуре, приведенным ниже, этот сплав занимает промежуточное положение между чистой платиной и сплавом платины с 10% (по массе) Rh. Прочность при комнатной и кратковременная прочность при высоких температурах сплава ZGS также значительно выше, чем у чистой платины, но ниже, чем у сплавов платины с различным содержанием родия. Изменение твердости холоднокатаных сплавов после отжига в течение 30 мин при различных температурах показано на рис. 43.

Свойства сплава ZGS, чистой платины и ее сплава с 10% (по массе) Rh следующие [137]:

	ZGS	Pt	Pt—Rh
Плотность при 20° С, г/см ³	21,38	21,45	20,00
Удельное электросопротивление при 20° С, мкОм·см	11,12	10,6	18,4
Температурный коэффициент электросопротивления (при 0—100° С), 1/град	0,0031	0,0039	0,0017
Предел прочности (после отжига), кгс/мм ²	18,6	12,7	33,75
Относительное удлинение (после отжига), %	42	40	35
Твердость HV (после отжига), кгс/мм ²	60	40	75

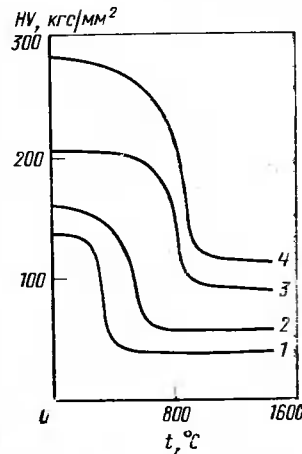


Рис. 43. Зависимость твердости от температуры отжига холоднокатаных образцов платины (1), сплава ZGS (2), сплавов Pt—10%Rh (3) и Pt—20% Rh (4) [137]

Предел прочности платины, кгс/мм², ее сплавов с родием и сплава ZGS при комнатной и высоких температурах, °С, следующие [137]:

	Pt	Pt—10%Rh	Pt—20%Rh	Pt—40%Rh	ZGS
20 (после отжига)	12,7	33,75	48,8	57,5	18,6
1200	—	4,8	10,1	—	3,8
1400	0,40	3,6	5,5	7,87	2,9
1500	—	—	—	—	2,4

Основное достоинство внутреннеокисленного сплава платины ZGS заключается в его высокой жаропрочности. Как следует из рис. 44, при часто встречающемся в прак-

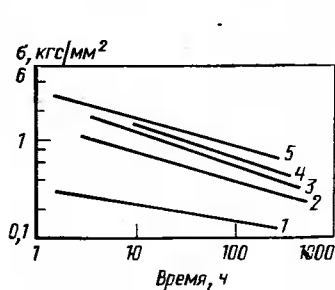


Рис. 44. Длительная прочность платины (1), ее сплавов с 10% Rh (2), с 20% Rh (3), с 40% Rh (4) и сплава ZGS (5) при 1400°С [137]

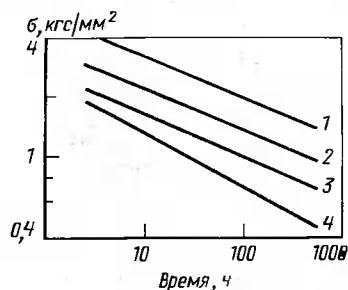


Рис. 45. Длительная прочность сплава ZGS при температуре, °С [137]:
1 — 1200; 2 — 1300; 3 — 1400; 4 — 1500

тике использования платиновых сплавов напряжении 1,0 кгс/мм² время до разрушения при 1400°С для сплава ZGS в два раза больше, чем для наиболее жаропрочного сплава платины с 40% Rh, и во много раз больше, чем для чистой платины.

При других температурах жаропрочность сплава также высока (рис. 45).

Внутреннее окисление платиновых сплавов можно рекомендовать при изготовлении нагревательных элементов электрических печей сопротивления [134], тиглей и фильер, используемых при производстве стекловолокон [137].

Все сказанное выше о возможности внутреннего окисления сплавов платины относится и к сплавам палладия. Изучена кинетика внутреннего окисления и свойства после окисления двойных и тройных сплавов палладия более чем с 12 легирующими элементами [52, 74, 90, 138—141].

Образцы двойных сплавов палладия с 0,5% (ат.) одного из легирующих элементов размерами 4,5×4,5×15 мм после деформации и отжига в инертной атмосфере окисляли на воздухе или в кислороде при 900—1200°С [52]. Скорость внутреннего окисления всех исследованных сплавов изменялась по параболическому закону. Константы парабол при различных температурах приведены в табл. 42.

ТАБЛИЦА 42
КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ [52]

Легирующий элемент [0,5 % (ат.)]	$k_d \cdot 10^2$, мм ² /ч, при температуре, °С				Легирующий элемент [0,5 % (ат.)]	$k_d \cdot 10^2$, мм ² /ч, при температуре, °С			
	900	1000	1100	1200		900	1000	1100	1200
Mg	0,26	0,73	1,7	4,36	Zr	0,13	0,4	0,96	1,82
Al	0,12	0,32	1,1	1,78	Cd	0,19	0,5	1,09	2,14
Ca	0,14	0,44	1,16	2,7	La	1,15	3,98	7,24	17,8
Ti	0,14	0,29	0,84	1,36	Ce	2,69	7,24	15,1	20,2
Cr	0,11	0,38	0,91	2,03	Hf	0,12	0,4	0,72	30,7

Окисление отожженных сплавов палладия, содержащих по 0,5% (ат.) Ca, Cd, Mg, La, Ce и Al, при 800—900°С сопровождается выделением окисных частиц по границам зерен в виде сплошных цепочек. С повышением температуры до 1200°С скорости окисления по границам зерен и по объему зерна выравниваются. Окисление сплавов палладия с Ti, Zr, Hf и Cr проходит с равномерным продвижением фронта внутреннего окисления, с ровной и четкой границей между окисленной и неокисленной зонами [139]. У всех изученных палладиевых сплавов при окислении до температуры 850°С наблюдали образование поверхностного слоя глубиной до

ТАБЛИЦА 43

ТВЕРДОСТЬ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ ПОСЛЕ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ [139]

Легирующий элемент 0,5 % (ат.)	HV, кгс/мм ² , при температуре, °C				
	в отожженном состоянии	800	900	1000	1200
Mg	61	88	83	64	57
Al	63	118	110	91	54
Ca	88	112	97	88	61
Ti	70	190	147	98	66
Cr	63	159	136	91	59
Zr	70	178	165	103	66
Cd	61	98	86	70	52
La	97	102	98	78	63
Ce	80	113	91	85	61
Hf	63	179	158	108	68

ТАБЛИЦА 44

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ДВОЙНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ
ПОСЛЕ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ
[139]

Легирующий элемент [0,5 % (ат.)]	Электросопротивление, мкОм·см, при температуре, °C					
	в исходном состоянии (после отжига при 900° C)	800	900	1000	1100	1200
Mg	11,19	13,41	10,68	10,7	10,68	10,65
Al	12,1	14,52	11,05	10,8	10,75	10,68
Ca	12,85	13,23	11,56	11,29	11,2	11,18
Ti	12,41	14,76	11,36	11,06	10,98	10,76
Cr	12,37	15,48	11,93	11,83	11,61	11,35
Zr	12,27	15,09	10,98	10,86	10,82	10,77
Cd	11,68	12,79	10,93	10,81	10,8	10,77
La	11,89	12,4	10,88	10,88	10,45	10,36
Ce	12,75	13,85	11,27	11,19	11,2	11,14
Hf	12,12	14,36	11,28	11,19	10,8	10,37

росопротивления. В последнем случае получены значения более низкие, чем для отожженных перед окислением сплавов. Очевидно, при 800° C преобладает эффект искажения кристаллической решетки палладия выделяющимися дисперсными частицами окислов, а при более высоких температурах — эффект уменьшения искажения

40 мкм с грубыми выделениями окислов. На поверхности образцов образуются пленки из окислов легирующего элемента и палладия. Последние устойчивы вплоть до 850—870° C.

Особых различий в кинетике и механизме окисления на воздухе и в кислороде не обнаружено.

Наибольший эффект упрочнения получен после окисления при 800 и 900° C (табл. 43, рис. 46). При этом микротвердость окисленной зоны возрастает по сравнению с исходным отожженным состоянием в 1,2—1,9 раза у сплавов, легированных Mg, Al, Ca, Cd, La и Ce, и в 2—2,8 раза у сплавов, легированных Ti, Zr, Hf и Cr. Максимальный прирост прочности после внутреннего окисления имеют сплавы, содержащие Ti, Zr, Hf и Cr.

У сплавов, легированных Ca, Cd, La и Ce, обнаружен перепад микротвердости по сечению зерна сплава. После 200 ч окисления при 800° C твердость в центре зерен составляла у этих сплавов 42—50 кгс/мм², что ниже микротвердости отожженного сплава (61—88 кгс/мм²) и близко к микротвердости чистого палладия (38—40 кгс/мм²). Вероятно, этот эффект объясняется преимущест-

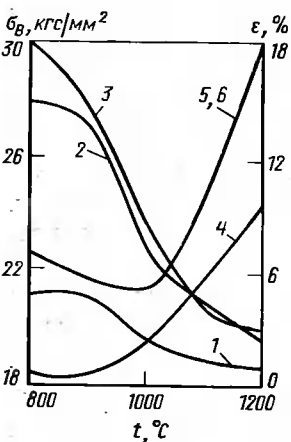


Рис. 46. Зависимость предела прочности (1, 2, 3) и относительного удлинения (4, 5, 6) сплавов палладия с 0,5% (ат.) легирующего элемента от температуры внутреннего окисления [139]:

1 и 4 — Mg, Al, Cd; 2 и 5 — Ti, Zr, Hf, Cr; 3 и 6 — La, Ce, Ca

венной концентрацией легирующего элемента в приграничной зоне [139].

Образующаяся в результате внутреннего окисления структура палладиевых сплавов обладает высокой термической стабильностью. Нагрев в течение 200 ч внутреннеоокисленных сплавов при температуре внутреннего окисления почти не снижает их прочностные свойства.

В табл. 44 приведены значения электросопротивления двойных палладиевых сплавов, окисленных при различной температуре. Окисление при 800° C ведет к незначительному росту, а при 900—1200° C — к снижению элект-

решетки палладия за счет удаления из нее атомов легирующих элементов.

Контактное сопротивление внутреннеокисленных палладиевых сплавов с 0,5% (ат.) легирующего элемента исследовано на проволоке диаметром 0,85 мм при контактном давлении 20 гс и токе 150 мА [90]. Полученные после окисления при различных температурах значения контактного сопротивления приведены в табл. 45.

ТАБЛИЦА 45

КОНТАКТНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ ПОСЛЕ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ [90]

Легирующий элемент [0,5 % (ат.)]	Контактное сопротивление, Ом, при температуре, °С			
	в исходном состоянии (после деформации)	700	900	1200
Mg	0,012	0,14	0,01	0,018
Al	0,013	0,08	0,012	0,019
Ca	0,01	0,2	0,017	0,012
Ti	0,015	0,09	0,02	0,025
Cr	0,014	0,10	0,014	0,027
Zr	0,015	0,09	0,015	0,023
Cd	0,01	0,11	0,01	0,007
La	0,012	0,24	0,017	0,020
Ce	0,015	0,19	0,009	0,021
Hf	0,015	0,22	0,018	0,026

Внутреннее окисление при 700—800°С в некоторых случаях более чем на порядок повышает контактное сопротивление за счет образования на поверхности тонких пленок окиси палладия. Внутреннее окисление при более высокой температуре существенно не влияет на контактное сопротивление.

Внутреннее окисление палладиевых сплавов резко повышает их эрозионную стойкость, полностью подавляя склонность к иглообразованию в процессе работы контактов [90]. Исследование условий внутреннего окисления и свойств внутреннеокисленных сплавов палладия с двумя легирующими элементами выполнено в работах [74, 138]. Внутреннеокисленные палладиевые сплавы могут служить эффективными материалами для разрывных электрических контактов [138] и температуроустойчивых проводников [139].

ГЛАВА III ВНУТРЕННЕЕ АЗОТИРОВАНИЕ СПЛАВОВ

МАТРИЦЫ СПЛАВОВ, ЛЕГИРУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И УСЛОВИЯ ВНУТРЕННЕГО АЗОТИРОВАНИЯ

Внутреннему азотированию подвергают сплавы, матрицы которых можно условно разбить на следующие три группы: 1) благородные металлы (Ag, Au, Pt, Pd и др.); 2) металлы, образующие относительно стойкие нитриды (V, Nb, Ta, Ca, Mg, Ba и др.); 3) металлы, образующие нестойкие нитриды (Cu, Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Re и др.) [142].

Благородные металлы не образуют стойких нитридов и внутреннее азотирование их сплавов можно проводить при давлении азота 1 атм. Для внутреннего азотирования сплавов на основе металлов второй группы необходима газовая среда, как правило, с очень низким парциальным давлением азота. Металлы третьей группы хотя и образуют нитриды, но температура разложения этих нитридов при $p_{N_2} = 1$ атм обычно ниже температуры внутреннего азотирования. Поэтому внутреннее азотирование сплавов на основе металлов третьей группы можно проводить при давлении азота 1 атм.

Азот растворяется в достаточных для внутреннего азотирования количествах практически во всех металлах. Диффузионная подвижность азота в металлах очень велика, так что $P = c_N D_N$ (где c_N — растворимость; D_N — коэффициент диффузии азота в металле матрицы) намного превышает аналогичную величину для легирующих элементов $c_N D_N \gg c_{Me} D_{Me}$ [143]. В качестве последних наиболее перспективны Ti, Zr, Hf, Al, редкоземельные металлы, обладающие большим сродством к азоту. Таким образом, для металлов всех трех групп соблюдаются условия, необходимые для успешного проведения внутреннего азотирования.

Практический интерес к внутреннему азотированию сплавов определяется не возможностью проведения этого процесса, а его конкурентоспособностью по отношению

к внутреннему окислению. С точки зрения создания дисперсноупрочненных материалов эти два процесса можно сравнить по следующим параметрам: величине выделяющихся частиц, их термической стабильности и технологичности процесса в целом. Величина дисперсных частиц и их термическая стабильность зависят в первую очередь от свободной энергии образования соединений легирующих элементов с насыщающими элементами (в рассматриваемом случае — окислы и нитриды). Чем выше свободная энергия образования соединения, тем мельче его частицы и тем они стабильнее. В обоих процессах используют практически одни и те же легирующие элементы. У всех этих элементов сродство к кислороду выше сродства к азоту, поэтому можно ожидать, что при внутреннем окислении должны выделяться более дисперсные и стабильные частицы. При внутреннем азотировании некоторых сплавов, вероятно, можно добиться выделения высокодисперсных нитридов за счет более высокой подвижности азота в матрице по сравнению с кислородом. Однако такая возможность подлежит экспериментальной проверке. Кроме того, и в этом случае стабильность дисперсных нитридов будет меньше стабильности окислов.

Следовательно, по первым двум сравниваемым параметрам внутреннее окисление предпочтительнее внутреннего азотирования для сплавов металлов всех трех групп. По третьему параметру — технологичности процесса — металлы первой и второй группы находятся в одинаковых условиях в обоих процессах. Сплавы на основе металлов третьей группы гораздо технологичнее подвергаются внутреннему азотированию, чем внутреннему окислению. При внутреннем окислении этих сплавов необходимо создавать строго контролируруемую атмосферу с очень низким парциальным давлением кислорода, а внутреннее азотирование можно проводить в азоте или аммиаке при давлении 1 атм.

Таким образом, внутреннее азотирование сплавов металлов третьей группы имеет определенное преимущество перед внутренним окислением. Среди металлов третьей группы наиболее перспективны для внутреннего азотирования молибден и вольфрам, так как дисперсноупрочненные жаропрочные сплавы на основе этих металлов предназначены для работы при высоких температурах в бескислородных средах. Создание дисперсно-

упрочненных сплавов на основе рения не является в настоящее время актуальной задачей, а дисперсноупрочненные сплавы на основе остальных металлов этой группы предназначены, как правило, для эксплуатации при высоких температурах на воздухе. Так как окислы легирующих элементов термодинамически более стойки чем нитриды, в процессе эксплуатации на воздухе нитриды могут переходить в окислы.

Поведение на воздухе при высоких температурах сплавов на основе железа, никеля, кобальта, хрома и особенно на первой стадии эксплуатации во многом определяется взаимодействием легирующих элементов этих сплавов с азотом, так как азот обладает большей подвижностью в матрице, чем кислород.

Из сопоставления условий внутреннего азотирования и окисления следует, что практический интерес представляет внутреннее азотирование сплавов на основе Mo, W, Cr, Ni и Fe.

Условия внутреннего азотирования этих сплавов рассмотрены ниже.

Некоторые свойства металлов, упрочняемых внутренним азотированием, приведены ниже. Условные значения максимальной T_1 и минимальной T_2 температур внутреннего азотирования определены так же, как и для случая внутреннего окисления (см. гл. II). Свойства металлов, упрочняемых внутренним азотированием, следующие:

	Mo	W	Cr	Fe	Ni
Формула низшего нитрида	Mo ₃ N	W ₂ N	Cr ₂ N	Fe ₄ N	Ni ₃ N
Свободная энергия образования нитрида, ккал/моль:					
при 20°С	11,96	—	20,35	—0,93	—
при T_1	<0	<0	1,0	<0	<0
при T_2	<0	<0	7,1	<0	<0
Температуры внутреннего азотирования, °С:					
максимальная T_1	2000	2500	1500	1200	1200
минимальная T_2	1100	1300	900	700	700
Параметры диффузии азота					
$D \cdot 10^3$, см ² /с	4,3	7	16	7,8*	—
Q , ккал/моль	26,0	32,0	27,5	18,9*	—
Коэффициент диффузии $\times 10^7$, см ² /с:					
при T_1	140	210	63	—	—
при T_2	3	2	1	4*	0,1

Растворимость азота, % (по массе):

при T_1	...	0,01	0,01	1,3	—	<0,07
при T_2	...	0,001	—	0,01	0,1*	<0,07

Равновесное давление азота над нитридом, атм:

при T_1	...	>1	>1	0,1	>1	>1
при T_2	...	>1	>1	10^{-4}	>1	>1

* Для α -железа.

Внутреннее азотирование сплавов хрома при высокой температуре и сплавов железа при температуре выше γ - α -превращения затруднено вследствие большой растворимости азота в хроме и в γ -железе. Внутреннее азотирование вольфрамовых сплавов при низких температурах, наоборот, осложняется малой растворимостью азота в вольфраме. По этой причине в некоторых случаях необходимо учитывать поток легирующего элемента навстречу фронту внутреннего азотирования и перераспределение концентрации легирующего элемента по сечению изделия после азотирования.

ВНУТРЕННЕЕ АЗОТИРОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА

Кинетика внутреннего азотирования изучена на сплавах молибдена с Ti [144], Zr [145] и Hf [146, 147]. Во всех исследованных случаях скорость азотирования подчиняется параболическому закону. Скорость азотирования в аммиаке несколько превышает скорость азотирования в азоте. С заметной скоростью процесс начинает протекать при 1100°С. Увеличение глубины зоны внутреннего азотирования со временем для сплавов молибдена с титаном и цирконием показано на рис. 47.

Образцы из сплава молибдена с 1% (ат.) Hf толщиной 1,27 мм подвержены сквозному азотированию ($p_{N_2} = 1$ атм) при 1260, 1310, 1360 и 1410°С за 280, 186, 130 и 72 ч соответственно [146, 147].

Размер нитридных частиц во всех сплавах увеличивается по мере удаления от поверхности образца. После азотирования сплава молибдена с 1% (ат.) Hf при 1310°С частицы нитрида гафния на расстоянии 0,12 мм от поверхности представляют собой диски толщиной менее 20 Å и диаметром 100—500 Å, а на расстоянии 0,4—

0,6 мм от поверхности толщина частиц составляет 20—60 Å, а диаметр — несколько тысяч ангстрем [147].

Равномерность размеров частиц по сечению образца можно улучшить, если азотирование проводить при переменном давлении азота. При азотировании образцов толщиной 0,46 мм из сплава молибдена с 1% (ат.) Hf при 1260°С удалось получить практически одинаковые по размерам частицы нитрида гафния при изменении давления азота в течение всего процесса (24 ч) от 50 до 760 мм рт. ст. [146].

Частицы нитридов, выделившиеся при внутреннем азотировании, обладают высокой термической стабильностью. Изотермические отжижки после внутреннего азотирования сплава Mo—1% (ат.) Hf при 1310°С в течение 170 ч и сплава Mo—1% (по массе) Ti при

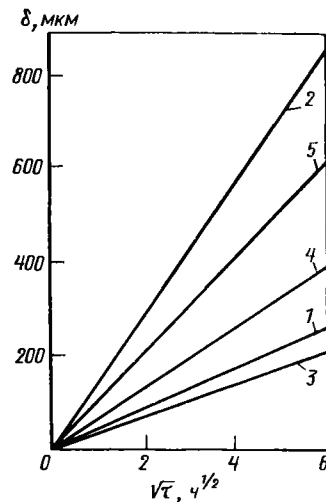


Рис. 47. Зависимость глубины зоны внутреннего азотирования сплавов молибдена с 1% (по массе) Ti (1, 2) и 1% (по массе) Zr (3, 4, 5) от времени при температуре, °С [144, 145]:

1 и 3 — 1300 в N_2 ; 2 — 1500 в N_2 ; 4 — 1300 в NH_3 ; 5 — 1500 в NH_3

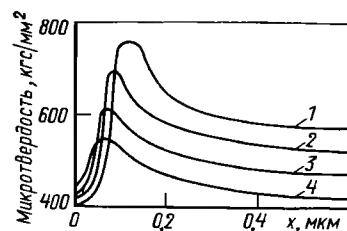


Рис. 48. Изменение микротвердости по сечению образцов сплава молибдена с 1% (ат.) Hf толщиной 1,27 мм после сквозного азотирования при температуре, °С [147]:

1 — 1260; 280 ч; 2 — 1310; 186 ч; 3 — 1360; 130 ч; 4 — 1410; 72 ч

1500°С в течение 9 ч не приводят к заметному изменению структуры [144, 146].

При внутреннем азотировании твердость молибденовых сплавов увеличивается. После внутреннего азотирования сплавов молибдена с 1% (по массе) Ti [144] и 1% (по массе) Zr [145] при 1300—1500°С микротвердость увеличивается примерно в 2 раза. В зоне внутреннего

азотирования наблюдается уменьшение микротвердости по мере удаления от внешней поверхности. Аналогичная картина наблюдается и при внутреннем азотировании сплава Мо—1% Нf [146, 147]. При неполном азотировании в зоне с выделившимися нитридными частицами микротвердость изменяется от 1000 до 600 кгс/мм² (рис. 48), в то время как микротвердость исходного сплава равна 250 кгс/мм². После сквозного азотирования при 1260—1410°С кривая изменения микротвердости по сечению образца проходит через максимум, расположенный на небольшом расстоянии от поверхности образца. С увеличением температуры азотирования максимальная микротвердость и ее общий уровень снижаются, уменьшается также различие между максимальным и минимальным значениями микротвердости. Однако даже при температуре азотирования 1410°С микротвердость в 1,5—2 раза выше, чем у неазотированного сплава.

Различие в микротвердости сплавов до и после внутреннего азотирования увеличивается с повышением температуры испытания. После внутреннего азотирования сплава ЦМ2А (0,17% Ti, 0,12% Zr) при 1500°С в течение 30 мин (толщина образцов 0,12 мм) микротвердость по сечению образцов практически одинаковая и не намного превышает при комнатной температуре микротвердость исходного рекристаллизованного сплава. Однако с увеличением температуры испытания до 1100°С (микротвердость определяли на установке типа ИМАШ-9-66 с сапфировым индентором при нагрузке 100 гс и времени нагружения 15 с) различие в значениях микротвердости до и после азотирования увеличивается (рис. 49) [148].

После внутреннего азотирования повышается прочность молибденовых сплавов при комнатной и при высоких температурах. Образцы толщиной 1,32 мм из сплавов молибдена с 0,49 и 0,98% (по массе) Ti после азотирования в атмосфере аммиака при 1500°С в течение 36 ч имеют примерно в два раза большие значения предела прочности при 20—900°С по сравнению с такими же неазотированными, но рекристаллизованными при 1500°С образцами [149]. Различие в прочности азотированных и неазотированных образцов из сплавов молибдена с 1,5% (по массе) Zr гораздо меньше. Относительное удлинение сплавов молибдена с титаном и цирконием после внутреннего азотирования снижается, но при испытаниях в области 20—900°С не падает ниже 10%.

Изменение пределов прочности и текучести в области температур 1100—1500°С сплава молибдена с 1% (ат.) Нf после внутреннего азотирования в различных условиях показано на рис. 50. На рис. 50 приведены также зависимости прочности от температуры испытания для распространенных молибденовых сплавов TZC (кривая 4) и TZM (кривая 5). Неазотированный сплав Мо—Нf по прочностным свойствам близок к сплаву TZM. Из рис. 50 видно, что с увеличением температуры внутреннего азотирования с 1260 до 1410°С прочность сплава Мо—1%

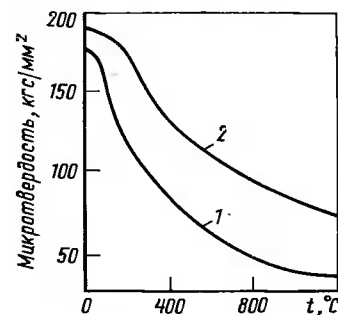


Рис. 49. Зависимость микротвердости рекристаллизованного (1) и азотированного при 1500°С (2) образцов сплава ЦМ2А от температуры испытания [148]

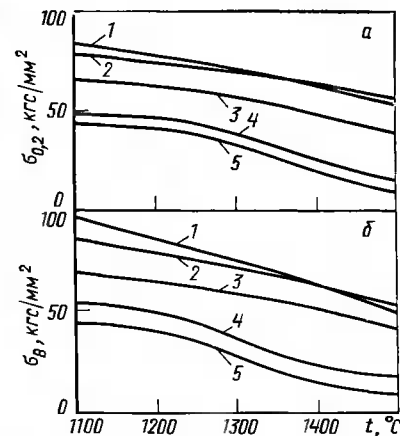


Рис. 50. Зависимость предела текучести (а) и предела прочности (б) сплава Мо—1% Нf от температуры испытания после азотирования при, °С [146, 147]:

1 — 1260; 280 ч; 2 — 1310; 186 ч; 3 — 1410; 72 ч; 4 — TZC; 5 — TZM

(ат.) Нf снижается, однако даже после азотирования при 1410°С она намного выше прочности сплавов TZC и TZM.

Прочность сплава ЦМ2А (0,17% Ti; 0,12% Zr) после внутреннего азотирования сопоставлена с прочностью неазотированного деформированного сплава на рис. 51 [148]. При температуре испытания 1100—1200°С прочность образцов одинакова. Дальнейшее повышение температуры до 1700°С приводит к рекристаллизации при нагреве деформированных образцов и падению их прочности в гораздо большей степени, чем азотированных образцов.

Как и любой другой способ дисперсного упрочнения, внутреннее азотирование оказывает наибольшее влияние на изменение жаропрочности молибденовых сплавов.

В работе [150] исследована ползучесть сплавов молибдена с титаном и цирконием после внутреннего азотирования при 1500°С. В азотированных образцах частицы нитридов размером около 0,2 мкм распределены равномерно по всему сечению, что привело к существенному уменьшению скорости ползучести при 1000°С.

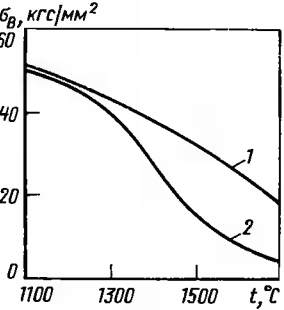


Рис. 51. Зависимость предела прочности деформированных (1) и азотированных (2) образцов сплавов ЦМ2А от температуры испытания [148]

Как показано одним из авторов совместно с И. Б. Левиным, А. Н. Батаевой и В. Д. Хвостиковым [151], внутреннее азотирование при 1150°С в течение 600 ч на много увеличивает длительную прочность сплава молибдена с 0,3% (по массе) Нf.

Значения σ_{100} , кгс/мм², для образцов толщиной 0,5 мм из сплава Мо—0,3% Нf в различных состояниях следующие [151]: в исходном рекристаллизованном состоянии 4,5 при 1200°С и 3,3 при 1500°С; в исходном деформированном состоянии (98%) — 16 при 1200°С и 3,3 при 1500°С; после внутреннего азотирования при 1150°С в течение 600 ч — 20 при 1100°С, 18 при 1200°С и 6,0 при 1500°С.

Особенно заметно увеличение длительной прочности при 1500°С, когда на неазотированных образцах полностью перестает действовать эффект деформационного упрочнения. Хрупкие после внутреннего азотирования образцы вновь приобретали пластичность в процессе вакуумных испытаний на длительную прочность. Как показали расчеты, увеличение пластичности обусловлено двумя процессами: удалением растворенного в молибдене азота и огрублением первоначально очень мелких скоплений атомов азота и гафния с образованием обособленных частиц нитрида гафния, не связанных когерентно с матрицей. При нагреве до 1100°С второй процесс является более медленным.

Внутреннее азотирование проволоки молибденового сплава ВМ-4 [0,2% (по массе) Ti; 0,2—0,3% (по массе)

Zr] диаметром 0,3 мм в рекристаллизованном состоянии проводили в азоте при 1500°С в течение 5 ч. Кратковременная прочность рекристаллизованной и азотированной проволоки при 1100—1400°С практически одинаковая. Длительная прочность при 1100°С азотированной проволоки в 2—3 раза выше, чем рекристаллизованной (за 6,5 ч испытания 36 против 12 кгс/мм²) [152].

Длительная прочность сплава ЦМ2А в деформированном, рекристаллизованном и азотированном состояниях приведена на рис. 52 [148], а часовая прочность в

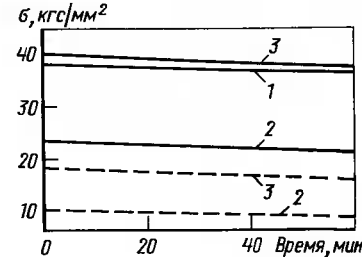


Рис. 52. Длительная прочность деформированных (1), рекристаллизованных (2) и азотированных (3) образцов сплава ЦМ2А: — испытания при 1100°С; ---- испытания при 1500°С [156]

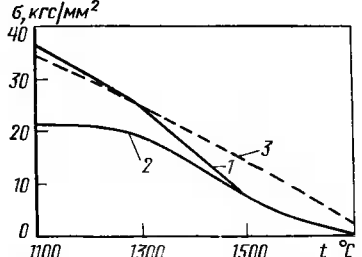


Рис. 53. Зависимость часовой прочности деформированных (1), рекристаллизованных (2) и азотированных (3) образцов сплава ЦМ2А от температуры испытания [148]

зависимости от температуры испытания — на рис. 53 [148, 153]. Деформированные образцы при испытании до 1300°С имели часовую прочность, одинаковую с азотированными, а при температуре выше 1500°С — одинаковую с рекристаллизованными. После внутреннего азотирования часовая прочность образцов при температуре более 1300°С была выше, чем у рекристаллизованных и деформированных. Структура зерен матрицы при испытании от 1100 до 1700°С не претерпевала заметных изменений.

Образцы сплава молибдена с 0,5% (по массе) Ti; 0,08% (по массе) Zr и 0,016% (по массе) С после внутреннего азотирования в течение 24 ч при 1450°С испытывали на длительную прочность в вакууме 10⁻⁶ мм рт. ст. и в азоте при давлении 1 атм [154]. При температуре испытания 1450°С сопротивление ползучести в азоте было гораздо выше, чем в вакууме. Автор работы [154]

объясняет это уменьшением при испытании в азоте степени разложения и коагуляции нитридных частиц.

Ряд исследований сплавов молибдена с титаном и цирконием после кратковременного азотирования при низких температурах (около 1000° С), т. е. в условиях, когда наряду с неполным внутренним азотированием может происходить и образование внешних слоев нитридов молибдена, выполнен в работах [155—159]. Установлено, что и в этих условиях значительно увеличивается жаропрочность и особенно износостойкость молибденовых сплавов.

**ВНУТРЕННЕЕ АЗОТИРОВАНИЕ СПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ ХРОМА И ВОЛЬФРАМА**

Влияние природы нитридообразующего элемента, его концентрации, давления азота, температуры и длительности азотирования на структуру и свойства сплавов хрома исследовано в работе [160]. В качестве легирующих элементов опробованы алюминий, ниобий и уран. Установлено, что лучшим из этих легирующих элементов является алюминий. Внутреннее азотирование оказывается наиболее эффективным для сплавов, содержащих 0,5—1,0% (по массе) Al (табл. 46).

ТАБЛИЦА 46
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЛЮМИНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ
АЗОТИРОВАНИЯ НА ТВЕРДОСТЬ СПЛАВОВ Cr—Al [160]

Al, % (по массе)	HV ₁₀ , кгс/мм ²			
	в исходном (литом) состоянии	при 1000° С, 320 ч	при 1100° С, 180 ч	при 1200° С, 48 ч
0,1	119	124	120	—
0,2	118	160	154	133
0,5	132	206	151	145
1,0	148	160	193	194
3,0	225	216	196	—

При более высокой концентрации алюминия эффективность азотирования снижается, очевидно, за счет коагуляции нитридных частиц. При содержании 0,1% (по массе) Al эффект внутреннего азотирования не наблюдается вообще, так как весь алюминий связывается с имею-

щимися в хrome примесями кислорода [0,03% (по массе)] и азота [0,001% (по массе)].

Увеличение содержания алюминия и температуры азотирования приводит к выделению более грубых частиц и уменьшению их числа. Сплав каждого состава соответствует оптимальное время азотирования, отклонение от которого в большую или меньшую сторону уменьшает эффект упрочнения. Повышение давления азота отрицательно сказывается на процессе внутреннего азотирования сплавов хрома с алюминием и положительно — на процессе азотирования сплавов хрома с ниобием и ураном.

Форма и количество выделяющихся нитридных частиц зависят от содержания в сплаве легирующего элемента. При содержании в сплаве на основе хрома 0,1—0,2% (по массе) Al нитридные выделения имеют вид пластинок длиной 10 мкм и толщиной 0,01 мкм, а при содержании 0,5—1,0% (по массе) Al выделения принимают сферическую форму (диаметр частиц 0,2—1,0 мкм) и при содержании 3,0% (по массе) Al нитриды выделяются в виде грубых пластин и структура сплава приобретает вид-маншкеттовый характер.

Кинетика внутреннего азотирования сплавов вольфрама, содержащих легирующие элементы, % (по массе): 0,37—2,37 Hf; 25 Re—(0,34÷1,63) Hf; 28 Re—18 Mo—(0,30÷1,58) Hf, подробно изучена в работе [161]. Авторы работы [161] проводили азотирование в азоте ($p_{N_2} = 1$ атм) при 1500—2000° С с выдержкой до 100 ч. В сплавах всех трех групп после азотирования обнаружена резко отличающаяся по структуре от основы азотированная зона с выделившимися в ней нитридными частицами. Форма нитридных частиц во всех сплавах одинакова, однако размер частиц в двойных сплавах вольфрам — гафний на два порядка меньше, чем в сплавах, содержащих рений. Изменение толщины зоны внутреннего азотирования различных сплавов приведено на рис. 54. Добавка в вольфрам рения незначительно, а добавка молибдена резко увеличивает скорость азотирования, так как растворимость азота в молибдене, а следовательно, и в сплаве вольфрама с молибденом больше, чем в вольфраме. Кроме того, добавка Mo, очевидно, увеличивает диффузионную подвижность азота в сплаве.

Скорость передвижения фронта внутреннего азотирования во всех исследованных сплавах подчиняется па-

КОНСТАНТЫ ($k_{\delta} = \delta^2/\tau$) ВНУТРЕННЕГО АЗОТИРОВАНИЯ СПЛАВОВ

ВОЛЬФРАМА

Hf, % (по массе)	$k_{\delta} \cdot 10^3$, см ² /с, при температуре, °C				
	1500	1645	1755	1870	1990

Сплав W—Hf

0,37	—	5,07	7,50	12,6	17,9
0,84	—	3,12	4,74	7,68	12,3
1,78	—	2,04	3,22	5,44	8,72
2,73	—	1,70	2,78	4,78	7,06

Сплав W—25% Re—Hf

0,34	—	5,82	10,1	15,2	26,5
0,78	—	3,84	6,47	10,1	17,5
1,63	—	2,67	4,49	7,0	11,4

Сплав W—25% Re—30% Mo—Hf

0,30	7,84	14,7	27,0	41,1	—
0,76	4,67	9,53	16,1	25,8	44,9
1,58	2,92	6,51	10,2	16,7	27,3

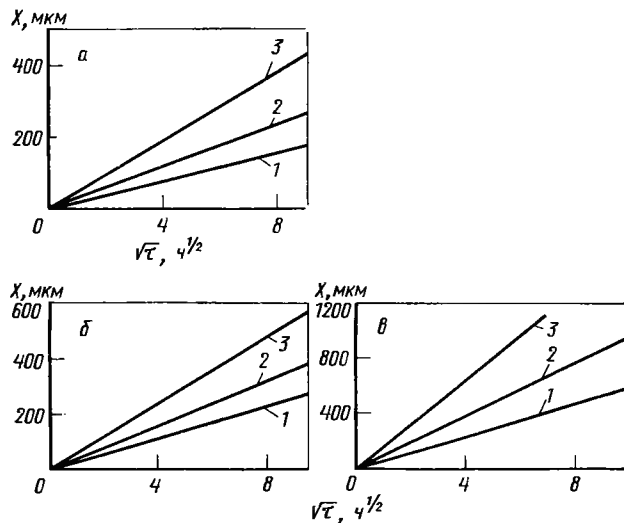


Рис. 54. Зависимость толщины зоны внутреннего азотирования от продолжительности процесса при 755°С [161]:

a — вольфрам, содержащий 2,8% (ат.) Hf (1); 1,63% (ат.) Hf (2) и 0,87% (ат.) Hf (3); *б* — сплав W—25% (ат.) Re, содержащий 1,68% (ат.) Hf (1); 0,81% (ат.) Hf (2) и 0,35% (ат.) Hf (3); *в* — сплав W—25% (ат.) Re—30% (ат.) Mo, содержащий 1,41% (ат.) Hf (1); 0,68% (ат.) Hf (2) и 0,27% (ат.) Hf (3)

ма в области температур 1500—2000°С описываются уравнениями:

для W

$$P = 3,51 \cdot 10^{-4} \exp [(69\,000 - 3600)/RT];$$

для W—25% Re

$$P = 1,43 \cdot 10^{-3} \exp [(73\,600 - 3500)/RT];$$

для W—25% Re—30% Mo

$$P = 2,80 \cdot 10^{-3} \exp [(69\,800 - 2600)/RT].$$

ВНУТРЕННЕЕ АЗОТИРОВАНИЕ СПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ

Внутреннее азотирование сплавов железа с 0,44—0,9% (по массе) Al и 0,17—0,4% (по массе) Be исследовано в работе [162]. Установлено, что при азотировании в смеси аммиака с водородом можно получать тонкодисперсные выделения нитридов и значительно увеличить микротвердость сплавов. При температуре до 800°С лимитирующей стадией внутреннего азотирования является взаимодействие газа с поверхностью сплава, а при 950—1150°С — диффузия азота в твердой фазе.

Наибольший упрочняющий эффект получен при внутреннем азотировании не двойных сплавов железа, а легированных сталей и, в частности, аустенитных хромоникелевых сталей, содержащих титан [163—166].

При внутреннем азотировании этих сталей в области температур 870—1210°С в аммиаке выделяются нитриды титана и хрома [163]. На поперечных шлифах не полностью азотированных образцов отчетливо видны две зоны с границами, параллельными внешней поверхности образца. На внутренней границе, находящейся на расстоянии X от поверхности, выделяется нитрид титана TiN , а на границе, расположенной на расстоянии Y от поверхности, выделяется нитрид хрома CrN . Таким образом, в прилегающей к поверхности зоне внутреннего азотирования находятся частицы CrN и TiN , а в следующей зоне — только частицы TiN . Обе границы перемещаются в глубь образца в соответствии с параболическим законом. При постоянной температуре отношение X/Y должно оставаться постоянным.

Зависимость глубины внутреннего азотирования стали, содержащей % (по массе): 18 Cr, 12 Ni и 2,03 Ti, от времени азотирования при 1040°С следующая [163]:

τ , с	X , мкм	Y , мкм	X/Y	τ , с	X , мкм	Y , мкм	X/Y
130	31	15	0,48	900	84	42	0,50
300	47	23	0,48	900	98	60	0,61
555	66	34	0,51	1400	102	50	0,48
600	73	40	0,55	1540	125	76	0,61

Наличие кислорода в азотирующем газе уменьшает скорость внутреннего азотирования, что является следствием уменьшения скорости адсорбции азота на поверхности образца. Влияние кислорода становится более заметным при увеличении содержания титана в стали и снижении температуры азотирования. Увеличение содержания в стали бора, углерода, кремния и никеля приводит к уменьшению скорости азотирования, так как эти элементы вызывают уменьшение растворимости азота в стали.

Выделение частиц нитрида хрома CrN в процессе внутреннего азотирования хромоникелевых сталей является нежелательным, так как это приводит к обеднению твердого раствора железа хромом и резкому снижению коррозионной стойкости стали. Для разложения частиц CrN образцы после азотирования в аммиаке подвергают отжигу в сухом водороде. При этом частицы нитрида хрома разлагаются, и азот удаляется из образцов. Если при азотировании образуются достаточно крупные части-

цы, при последующем деазотировании на их месте могут возникнуть поры.

Избежать необходимости деазотирования и появления пористости можно заменой аммиака на стадии азотирования смесью азота и водорода с малым парциальным давлением азота. В этом случае при азотировании образуются только частицы нитрида титана [165, 166].

При внутреннем азотировании хромоникелевых сталей состава, % (по массе): 12—32 Ni; 18—25 Cr и 0,78—2,00 Ti при 900—1200°С в атмосфере аммиака и смеси азота и водорода размеры выделяющихся нитридных частиц и расстояние между ними увеличиваются прямо пропорционально расстоянию от внешней поверхности образца [163, 166].

В связи с резким увеличением размера частиц азотирование толстых образцов стали оказывается неэффективным с точки зрения упрочнения. Относительно толстые изделия можно получить азотированием тонких листов и совместной последующей горячей прокаткой пакета таких листов при 1150—1200°С [163].

Изменение температуры азотирования в пределах 900—1200°С мало влияет на прочность хромоникелевых сталей. Увеличение содержания титана от 0,2 до 2,0% (по массе) приводит к повышению прочности в 1,5—2 раза и снижению удлинения с 40 до 10%. Упрочнение, полученное в результате внутреннего азотирования, сохраняется до высоких температур. При 1100°С после внутреннего азотирования хромоникелевые стали имеют предел текучести 7—11 кгс/мм², предел прочности 12—19 кгс/мм² и удлинение 1—9%.

Длительная 100-ч прочность при 1100°С достигает 5 кгс/мм², что сопоставимо с аналогичными величинами жаропрочных никелевых сплавов [163].

ВНУТРЕННЕЕ НАСЫЩЕНИЕ СПЛАВОВ УГЛЕРОДОМ, ВОДОРОДОМ, СЕРОЙ И ДРУГИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Внутреннее насыщение сплавов можно проводить любыми элементами, не образующими с матрицей стойких соединений, имеющими не очень высокую растворимость в матрице и обладающими большей диффузионной подвижностью в матрице, чем легирующие элементы. Кроме кислорода и азота, такими элементами могут быть углерод, водород, сера, кремний, бор и др. Внутреннее насыщение этими элементами может происходить в процессе эксплуатации сплавов или его проводят специально для получения дисперсноупрочненных сплавов.

Внутреннему насыщению углеродом можно подвергать сплавы на основе металлов, обладающих малым родством к углероду. Среди таких металлов можно отметить в первую очередь благородные металлы, серебро, медь, рений, железо, никель и кобальт. Наиболее перспективными легирующими элементами для внутренней карбидизации являются титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, хром.

Насыщение углеродом можно проводить в засыпке из сажи или графитовой крупки в вакууме, водороде или инертном газе. Для насыщения можно использовать газовую среду, содержащую углеводороды. Исследовано, например, науглероживание сталей в газовой среде, содержащей метан. В результате насыщения в стали были обнаружены дисперсные выделения карбидов хрома и титана [20].

Внутреннее насыщение водородом можно использовать для дисперсного упрочнения сплавов, матрицы которых не образуют стойких гидридов. Легирующими элементами для внутреннего наводороживания могут служить титан, цирконий, гафний, литий, кальций, барий, церий, неодим и другие редкоземельные металлы.

В работе [167] исследовано внутреннее гидрирование сплавов магния с церием, торием, цирконием и литием. Гидрирование проводили в водороде при давлении 10—760 мм рт. ст. и 450—550° С. Рассмотрены относительные

скорости следующих последовательных стадий гидрирования:

1. Доставка молекул водорода к поверхности образца и адсорбция.
2. Диссоциация молекул водорода на поверхности образца.
3. Переход атомов водорода через фазовую границу (переход в растворенное состояние).
4. Диффузия водорода в металлической решетке.
5. Реакция водорода с легирующим элементом и образование гидроида.
6. Диффузия атомов легирующего элемента к выделившимся частицам.

На определенных стадиях поглощение образцом водорода зависит от времени, давления водорода и концентрации в соответствии с различными закономерностями, поэтому экспериментальное исследование кинетики суммарного процесса позволило установить лимитирующую стадию наводороживания. Для образцов из магниевых сплавов толщиной несколько миллиметров такой стадией оказался переход атомов водорода в растворенное состояние. Этот результат находится в противоречии с большинством данных по окислению и азотированию металлических сплавов и даже по наводороживанию платины.

При гидрировании магниевых сплавов переход атомов водорода из адсорбированного состояния на поверхности в растворенное состояние в объеме металла может быть затруднен наличием на поверхности магниевых сплавов тончайших окисных и гидроокисных пленок, оказывающих дополнительное сопротивление диффузии водорода.

При сквозном гидрировании сплавов магния с торием и цирконием по всей толщине образца выпадали равномерно распределенные мелкие частицы гидридов тория и циркония. Величина частиц, определенная рентгеновским методом по малоугловому рассеянию, составляла 50 Å.

Твердость образцов по Виккерсу после гидрирования увеличивалась с 38 до 44 кгс/мм². Однако после 80-ч выдержки при температуре гидрирования твердость приобрела первоначальное значение. После гидрирования сплавов магния с литием в тех же условиях выделялись гораздо более крупные частицы гидроида лития.

Внутреннее насыщение серой сплавов железа, содержащих до 0,54% (по массе) Ti, исследовано в работе [168]. Насыщение серой проводили в газовой смеси H_2S и H_2 . Эта смесь удобна тем, что, изменяя ее состав, можно в широких пределах регулировать парциальное давление серы. При этом можно создать такие условия, когда будут образовываться сульфиды легирующего элемента, а сульфиды матричного металла будут нестойки.

В работе [168] при насыщении серой сплава железа с 0,38% (по массе) титана при 1300°C и $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2} = 3 \cdot 10^{-3}$ получена константа параболической скорости перемещения фронта внутреннего насыщения $k = 9,2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

Для правильного выбора режима эксплуатации жаропрочных никелевых сплавов, работающих при высоких температурах в газовых средах, содержащих серу (серу содержат многие продукты сгорания различных видов топлива), необходимо учитывать внутреннее насыщение этих сплавов серой. Подробно исследовано внутреннее насыщение серой сплавов никеля с хромом [169—171], молибденом [172] и тройных сплавов никель—хром—молибден [173].

Механизм реакции сплава никеля с 20% (по массе) Mo при 700°C в смеси H_2S и H_2 находится в строгом соответствии с парциальным давлением серы [172]. Если $p_{\text{S}_2} > 2 \cdot 10^{-8} \text{ атм}$, то происходит очень быстрое образование смеси жидких сульфидов. При $p_{\text{S}_2} \approx 10^{-10} \text{ атм}$ внешнее и внутреннее сульфирование проходят одновременно, причем на поверхности с очень малой линейной скоростью растет пленка сульфида MoS_2 . При $p_{\text{S}_2} < 5 \cdot 10^{-11} \text{ атм}$ на поверхности растет пленка Mo_2S_3 согласно параболическому закону. Взаимодействие в этом случае самое медленное.

Добавки молибдена в нихром изменяют скорость внутреннего сульфирования сплава [173]. При 700°C и $p_{\text{S}_2} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ атм}$ параболическая константа скорости внутреннего сульфирования сплава никеля с 20% (по массе) хрома составляет $2 \cdot 10^{-3} \text{ мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{мин}^{-1}$. Добавка к нихрому 2% (по массе) Mo изменяет эту константу до $5 \cdot 10^{-3} \text{ мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{мин}^{-1}$, а добавка 5% (по массе) Mo — до $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{мин}^{-1}$. Наиболее вероятной причиной снижения скорости внутреннего сульфирования является уменьшение диффузионной подвижности серы в матрице с повышением в ней содержания молибдена.

Молибден не только снижает скорость внутреннего сульфирования нихрома, но и значительно расширяет область давления серы, при котором не образуются сульфиды на поверхности. При относительно большом парциальном давлении серы, когда внешние сульфидные пленки все же образуются, скорость роста этих пленок значительно меньше, так как вкрапления частиц MoS_2 в сульфид Cr_3S_4 понижают диффузионную подвижность серы в пленке.

Внутреннее насыщение сплавов кремнием, бором и другими элементами с высокой диффузионной подвижностью в настоящее время практически не исследовано. Однако можно ожидать, что, например, насыщение медных сплавов, содержащих в качестве легирующих элементов переходные металлы IV—VI групп, может оказаться очень перспективным.

1. Rhines F. N., Johnson W. A., Anderson W. A. — «Trans. AIME», 1942, v. 147, p. 205—227.
2. Darken L. S. — «Trans. AIME», 1942, v. 150, p. 157—170.
3. Wagner C. — «Z. Electrochem.», 1959, Bd 63, № 7, S. 772—782.
4. Meijering J. L., Druyvesteyn M. J. — «Phillips Research Reports», 1947, v. 2, p. 81—102; p. 260—280.
5. Tomas D. E. — «Trans. AIME», 1951, v. 191, p. 926—934.
6. Denisson J. P., Preece A. — «J. Inst. Metals», 1952—1953, v. 81, p. 229—236.
7. Rapp R. A. — «Acta Metallurgica», 1961, v. 9, p. 730—741.
8. Rapp R. A., Frank D. F., Armitage J. V. — «Acta Metallurgica», 1964, v. 12, p. 505—513.
9. Meijering J. L. — «Z. Elektrochem.», 1959, Bd 63, S. 824—829.
10. Böhme G., Kahlweit M. — «Acta Metallurgica», 1964, v. 12, p. 641—648.
11. Kahlweit M. — «Z. Physik Chemical», Neue Folge, 1960, Bd 25, S. 1—26.
12. Bolsaitis F., Kahlweit M. — «Acta Metallurg.», 1967, v. 15, p. 765—772.
13. Kahlweit M. — «Progress Chemical Solidi Status», 1965, v. 2, p. 134—153.
14. Klueh R. L., Mullins W. W. — «Acta Metallurg.», 1969, v. 17, p. 59—67.
15. Wagner C. — «J. Electrochemical Soc.», 1952, v. 99, p. 369—380.
16. Wagner C. — «J. Colloid Sci.», 1950, v. 5, p. 85—93.
17. Klueh R. L., Mullins W. W. — «Acta Metallurg.», 1969, v. 17, p. 69—76.
18. Van Rooijen V. A., Royen E. W., Vrijen J., Radelaar S. — «Acta Metallurg.», 1975, v. 23, p. 987—995.
19. Shen Y. S., Zdanuk E. J., Krock R. H. — «Metallurgical Transactions», 1971, v. 2, p. 2839—2844.
20. Meijering J. L. — «Advances Materials Research», 1971, v. 5, p. 1—81.
21. Kapteijn J., Meijering J. L. — «Zeitschrift für Metallkunde», 1973, Bd 64, S. 578—580.
22. Swisher J. H., Fuchs E. O. — «Trans. AIME», 1969, v. 245, p. 1789—1794.
23. Meijering J. L. — «Trans. AIME», 1960, v. 218, p. 968—971.
24. Купарисов С. С., Левинский Ю. В. — «Порошковая металлургия», 1976, № 12, с. 17—19.
25. Serebrjakow A. V., Kohanchik G. I. — «Physic Status Solidi», 1971, v. 7, p. 287—295.
26. Williams D., Smith G. C. — «Oxide Dispersion—Strengthening», N. Y., (Gordon and Breach), 1968. 509 p.

27. Дanelия Е. П., Розенберг В. М. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1972, № 4, с. 143—150.
28. Sen-ichi Yamada, Noboru Komatsu. — «J. Japan Inst. Metals», 1972, v. 36, № 10, p. 987—994.
29. Wood D. L. — «Trans. AIME», 1959, v. 215, p. 925—932.
30. Preston O., Grant N. J. — «Trans. AIME», 1961, v. 221, p. 164—173.
31. Дanelия Е. П., Розенберг Е. М., Теплицкий М. Д. — ФММ, 1974, т. 38, с. 536—540.
32. Rapp R. A. — «Corrosion», 1965, v. 21, p. 382—401.
33. Sen-ichi Yamada, Noboru Komatsu. — «J. Japan Inst. Metals», 1972, v. 36, № 12, p. 1173—1179.
34. Swisher J. H., Fuchs E. O. — «J. Inst. Metals», 1970, v. 96, p. 129—133.
35. Ohmann H., Schreiner H., Dietz H. — «Metall», 1970, Bd 24, № 11, S. 1180—1191.
36. Loebich O., Vock I. — «Metall», 1965, Bd 19, № 11, S. 1178—1181.
37. Daut H. H., Tenzler U., Häussler G. — «Neue Hütte», 1973, Bd 18, № 6, S. 361—367.
38. Sen-ichi Yamada, Noboru Komatsu. — «J. Japan Inst. Metals», 1973, v. 37, № 8, p. 895—900, № 3, p. 338—342.
39. Tenzler U., Daut H. H., Häussler G. — «Neue Hütte», 1972, Bd 17, № 8, S. 454—458.
40. Safdar Ali M., Phillips V. A. — «Trans. AIME», 1959, v. 215, p. 340—344.
41. Martin Y. M., Smith G. C. — «J. Inst. Metals», 1964—55, v. 83, p. 417—420.
42. Боброва Н. Н., Копецкий Ч. В., Матвеев В. Н. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1975, № 4, с. 171—176.
43. Swisher J. H. — «Oxidation of Metals and Alloys Metalls», Park Ohio, 1970, p. 235—264.
44. Adachi M., Grant N. Y. — «Trans. AIME», 1960, v. 218, p. 881—887.
45. Lewis M. H., Seebohm R. H., Martin J. W. — «Powder Metallurgy», 1962, № 10, p. 87—107.
46. Дanelия Е. П., Розенберг В. М., Теплицкий М. Д. — ФММ, 1972, т. 33, № 2, с. 446—449.
47. Seebohm R. H., Martin J. W. — «Metallurgia», 1960, v. 61, p. 367.
48. Gregory E., Smith G. C. — «J. Inst. Metals», 1956—57, v. 85, p. 81—87.
49. Martin Y. W., Smith G. C. — «J. Inst. Metals», 1954—55, v. 83, p. 153—164.
50. Raw P. M. — «Apply. Materials Research», 1965, v. 4, p. 211—218.
51. MacDonald A. S. — «Metal Progress», 1966, v. 89, p. 70—78.
52. Федоренко В. П., Шпицинецкий Е. С. — «Благородные металлы и их заменители». Вып. 28. Свердловск, 1971, с. 209—213.
53. Spengler H. — «Metall», 1963, Bd 17, S. 710—715, 1966, Bd 20, S. 721—723.

54. Schettler S., Schwarz K. — «Neue Hütte», 1967, Bd 12, S. 269—294.
55. Besterzi M., Prochazka Y. — «Neue Hütte», 1970, Bd 15, № 8, S. 488—492.
56. Stöckel D. — «Metall», 1971, Bd 25, S. 755—760.
57. Michalzik G. — «Neue Hütte», 1967, Bd 12, S. 420—424.
58. Elßner G., Gebhardt E. — «Z. Metallkunde», 1969, Bd 60, S. 922—929.
59. Spengler H. — «Metall», 1956, Bd 10, S. 628—632, 1959, Bd 13, S. 646—652.
60. Keil A. — «Z. Metallkunde», 1966, Bd 57, S. 151—155.
61. Kunert W. — «Neue Hütte», 1970, Bd 15, S. 170—175.
62. Harmsen U. — «Metall», 1971, Bd 25, S. 133—137.
63. Sukeaki Kabayama Eiji Komijo. — «J. Japan Inst. Metals», 1968, v. 32, № 12, p. 1204—1210.
64. Hidemi Kimata, Seiki Nishi. — «J. Japan Inst. Metals», 1971, v. 35, № 6, p. 615—622.
65. Spengler H., El-Zaher Ahmed M. — «Metall», 1970, Bd 24, S. 763—768.
66. Raub E., Plate W. — «Metall», 1956, Bd 10, S. 620—626.
67. Усов В. В., Муравьева Е. М. — ФММ, 1956, т. 2, № 3, с. 552—562 с ил.
68. Kapteijn J. — «Z. Metallkunde», 1974, Bd 65, S. 157—161.
69. Dijkstra S. B., Stapele J. J., Meijering J. L. — «Z. Metallkunde», 1973, Bd 64, S. 49—55.
70. Bosch R. A., Lenel F. V., Ansell G. S. — «Trans. ASM», 1964, v. 57, p. 960—971.
71. Мачульская Г. А., Хаютин С. Г., Шпичинецкий Е. С. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1973, № 3, с. 184—185.
72. Правозеров П. Л. — «Защита металлов», 1974, т. 10, № 2, с. 179—182.
73. Вольфсон Т. Я., Мачульская Г. А., Шпичинецкий Е. С. — «Электротехнические сплавы». М., «Металлургия», 1974 (Гипроцветметобработка. Сб. № 41), с. 19—26.
74. Федоренко В. П., Шпичинецкий Е. С. — «Электротехнические сплавы». М., «Металлургия», 1974 (Гипроцветметобработка. Сб. № 41), с. 26—30.
75. Shen Y.-S., Krock R. H. — «Metal Trans.», 1974, v. 5, p. 312—315.
76. Shen Y.-S., Zdanuk E. J., Krock R. H. — «Metal Trans.», 1971, v. 2, p. 2960—2962.
77. Reihe L. D., Mathur H. B., Biswas A. B. — «Can. J. Chem.», 1968, v. 46, p. 1187.
78. Pethe L. D., Mathur H. B. — «Indian J. Chem.», 1969, v. 7, p. 340—343.
79. Федоренко В. П., Шпичинецкий Е. С. — «Электротехнические сплавы». М., «Металлургия», 1974 (Гипроцветметобработка. Сб. № 41), с. 6—13.

80. Шмыков А. А. — «Защитные покрытия на металлах». Вып. 5. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 50—57.
81. Eichenauer W., Müller G. — «Z. Metallkunde», 1962, Bd 53, S. 321—328.
82. Spengler H. — «Metall», 1965, Bd 19, S. 725—728.
83. Zwingmann G. — «Metall», 1963, Bd 17, S. 796—801.
84. Мачульская Г. А., Федоренко В. П., Хаютин С. Г., Шпичинецкий Е. С. — «Электротехнические сплавы». М., «Металлургия», 1974 (Гипроцветметобработка. Сб. № 41), с. 31—39.
85. Spengler H. — «Metall», 1964, Bd 18, S. 727—731.
86. Gatti A., Fullman R. L. — «Trans. AIME», 1959, v. 215, p. 762—769.
87. Poniatowski M., Glasing M. — «Z. Metallkunde», 1968, Bd 59, S. 165—170.
88. Бестерци М., Прохазка В. — «Порошковая металлургия», 1975, № 2, с. 103—107.
89. Dietrich I., Koch L. — «Z. Metallkunde», 1959, Bd 50, S. 31—35.
90. Мачульская Г. А., Федоренко В. П., Шпичинецкий Е. С. — «Электротехнические сплавы». М., «Металлургия», 1974 (Гипроцветметобработка. Сб. № 41), с. 40—46.
91. Kimata Hidemi, Nishi Seiku. — «J. Japan Inst. Metals», 1972, v. 36, p. 846—852.
92. Ward R. — «Trans. AIME», 1945, v. 162, p. 141—148.
93. Meijering J. L. — «Acta Metallurg.», 1955, v. 3, p. 157—162.
94. Bohnenkamp K., Engell H. — «J. Arch. Eisenhüttenwesen», 1964, Bd 35, S. 1011—1018.
95. Hepworth M. T., Smith R. P., Turkdogan E. T. — «Trans. AIME», 1966, v. 236, p. 1278—1286.
96. Stewart A. K., Hepworth M. T. — «Trans. AIME», 1968, v. 242, p. 698—705.
97. Riecke E., Bohnenkamp K., Engell H. J. — «Arch. Eisenhüttenwes.», 1967, Bd 39, S. 249—256.
98. Schenck H., Schmidtman E., Müller H. — «Arch. Eisenhüttenwes.», 1960, Bd 31, S. 121—128.
99. Kohl H. K., Engel H. J. — «Arch. Eisenhüttenwes.», 1963, Bd 34, S. 411—419.
100. Swisher J. H., Turkdogan E. T. — «Trans. AIME», 1967, v. 239, p. 426—431.
101. Абрамшвили С. Н., Кунин Л. Л., Уразова В. А. — «Труды ЦНИИ ЧМ». М., «Металлургия», 1968 (ЦНИИЧМ. Сб. № 61), с. 65—71.
102. Barlow R., Grundy P. J. — «J. Mater. Science», 1969, v. 4, p. 797—801.
103. Swisher J. H. — «Trans. AIME», 1968, v. 242, p. 1035—1038.
104. Felten E. J. — «J. Electrochemical Society», 1961, v. 108, p. 490—495.
105. Felten E. J. — «Trans. AIME», 1962, v. 224, p. 202—203.
106. Lustman B. — «Trans. AIME», 1950, v. 188, p. 995—998.

107. *Plen K. R., Birks N.* — «J. Iron and Steel Inst.», 1970, v. 208, p. 75—80.
108. *Парабина Г. И., Левитин В. В., Ципунов А. Г. и др.* — «Порошковая металлургия», 1973, № 8, с. 34—38.
109. *Smithells C. J., Ransley C. E.* — «Proceedings Royal Society» Ser. A, 1933, v. 155, p. 195—203.
110. *Bonis L. J., Grant N. J.* — «Trans. AIME», 1962, v. 224, p. 308—316.
111. *Shoji Goto, Shigeyasu Koda.* — «J. Japan Inst. Metals», 1967, v. 31, p. 1278—1282.
112. *Lloyd G. J., Martin J. W.* — «Metal Science J.», 1972, v. 6, p. 7—11.
113. *Shoji Goto, Shigeyasu Koda.* — «J. Japan Inst. Metals», 1968, v. 32, p. 334—339.
114. *Shoji Goto, Shigeyasu Koda.* — «J. Japan Inst. Metals», 1970, v. 34, p. 326—332.
115. *Аленькин В. И., Куликов В. А., Подергин В. А.* — «Металлотермические процессы в химии и металлургии». Новосибирск, «Наука», 1971, с. 235—240; «Теория и технология металлотермических процессов». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 67—71.
116. *Аленькин В. И., Куликов В. А., Зайцев Н. М., Подергин В. А.* — В кн.: Металлотермические процессы в химии и металлургии. Новосибирск, «Наука», 1971, с. 257—261.
117. *Аленькин В. И., Куликов В. А., Зайцева Н. М.* — В кн.: Структура и свойства жаропрочных металлических материалов. М., «Наука», 1973, с. 229—234.
118. *Аленькин В. И., Куликов В. А., Шурыгин А. Н.* — «Изв. вуз. Физика», 1974, № 1, с. 85—92.
119. *Burks N., Rickert H.* — «J. Inst. Metals», 1962—63, v. 91, p. 308—311.
120. *Коханчик Г. И., Серебряков А. В.* — «Физика металлов и металловедение», 1974, т. 38, № 5, с. 1016—1019.
121. *Lewis M. H., Seebom R. H., Martin J. W.* — «Powder Metallurgy», 1962, № 10, p. 87—107.
122. *Bonis L. J., Grant N. J.* — «Trans. AIME», 1960, v. 218, p. 877—886.
123. *Schwarzkopf W. M.* — «Z. Elektrochem.», 1959, Bd 63, S. 830—834.
124. *Сухозаров В. Ф., Ульченко В. И., Кольчужкина А. И., Данющенко И. А.* — «Изв. вуз. Физика», 1973, № 8, с. 107—109.
125. *Сухозаров В. Ф.* — «Изв. вуз. Физика», 1973, № 12, с. 128—130.
126. *Liu C. T., Inouye H.* — «Metallurg. Trans.», 1974, v. 5, p. 2515—2525.
127. *Blickensderfer R., Copeland M. I., O'Brien W. L.* — Intern. J. «Powder Metallurgy», 1972, v. 8, p. 145—155.
128. *Marnoch K.* — «J. Metals», 1965, v. 17, p. 1225—1230.
129. *Berkowitz—Mattuck J. B., Kaufman L., Clougherty E. V., Hopper R.* — «Trans. AIME», 1967, v. 239, p. 750—759.
130. *Lundberg L. B., Johnson K. A.* — «Metallorg. Rev.», 1972, v. 1, p. 32—36.
131. *Etter D. E., Smith W. H.* — «J. Less-Common Metals», 1972, v. 27, p. 109—122.
132. *Liu C. T., Inouye H., Carpenter R. W.* — «Metall Trans.», 1973, v. 4, p. 1839—1850.
133. *Liu C. T., Carpenter R. W., Inouye H.* — «Metall Trans.», 1975, v. 6A, p. 419—421.
134. *Fröhlich K. W.* — «DEGUSSA Metallberichte», Frank/M., 1941, S. 114.
135. *Reinacher G.* — «Z. Metallkunde», 1971, Bd 62, S. 835—840.
136. *Латыпова Н. М., Волкова Р. М., Матвеева М. П.* — «Физико-химическая механика материалов», 1970, т. 6, с. 28—32.
137. *Selman G. L., Day J. G., Bourne A. A.* — «Platinum Metals Review», 1974, v. 18, p. 46—56.
138. *Никольская И. М., Шпичинецкий Е. С.* — «Электротехнические сплавы». М., «Металлургия», 1974 (Гипроцветметобработка. Сб. № 41), с. 46—49.
139. *Федоренко В. П., Шпичинецкий Е. С.* — «Электротехнические сплавы». М., «Металлургия», 1974 (Гипроцветметобработка. Сб. № 41), с. 13—18.
140. *Thomas D. E.* — «Trans. AIME», 1951, v. 191, p. 926—930.
141. *Chaston J. C.* — «Platinum Metals Review», 1965, v. 9, p. 126—134.
142. *Самсонов Г. В.* Нитриды. Киев, «Наукова думка», 1969. 378 с. с ил.
143. *Кинарисов С. С., Левинский Ю. В.* Азотирование тугоплавких металлов. М., «Металлургия», 1972. 160 с. с ил.
144. *Mukherjee A. K., Martin J. W.* — «J. Less-Common Metals», 1960, v. 2, p. 392—398.
145. *Mukherjee A. K., Martin J. W.* — «J. Less-Common Metals», 1961, v. 3, p. 216—220.
146. *Kane J. S.* — «High Temper. High Pressures», 1971, v. 3, p. 581—592.
147. *Mitchell J. B.* — «Acta Metallurg.», 1971, v. 19, p. 1063—1077.
148. *Левинский Ю. В., Бунтушкин В. П., Хвостиков В. Д.* — Металловедение и термическая обработка металлов», 1974, № 7, с. 64—66 с ил.
149. *Mukherjee A. K., Martin J. W.* — «J. Less-Common Metals», 1963, v. 5, p. 117—127.
150. *Mukherjee A. K., Martin J. W.* — «J. Less-Common Metals», 1963, v. 5, p. 403—410.
151. *Левинский Ю. В., Левин И. Б., Батаева А. А., Хвостиков В. Д.* — ФММ, 1977, т. 39, с. 685—691 с ил.
152. *Левинский Ю. В., Бунтушкин В. П.* — «Металловедение и термическая обработка металлов», 1972, № 10, с. 73—74 с ил.
153. *Кинарисов С. С., Левинский Ю. В., Хвостиков В. Д.* — В кн.: Исследование нитридов. Киев, ИПМ АН УССР, 1975, с. 63—66 с ил.
154. *Kane J. S.* — «Metallurg. Trans.», 1970, v. 1, p. 548—552.
155. *Козан Я. Д., Лахтин Ю. М., Шашков Д. П.* — «Металловедение и термическая обработка металлов», 1968, № 9, с. 20—26 с ил.

156. *Ляхтин Ю. М., Коган Я. Д.* — «Физико-химическая механика материалов», 1970, т. 6, № 5, с. 15—18 с ил.
157. *Бобок А. Н., Коган Я. Д., Ляхтин Ю. М.* — В кн.: Современное состояние высокотемпературных материалов. М., «Наука», 1974, с. 138—145 с ил.
158. *Шашков Д. П.* — «Физика металлов и металловедение», 1974, т. 38, с. 619—630 с ил.
159. *Ляхтин Ю. М., Коган Я. Д.* — «Металловедение и термическая обработка металлов», 1968, № 1, с. 24—28 с ил.
160. *Ryan N. E., Landau C. S.* — «J. Australian Inst. Metals», 1963, v. 8, p. 273—279.
161. *Iden D. J., Himmel L.* — «Acta Metallurg.», 1969, v. 17, p. 1483—1499.
162. *Bohnenkamp K.* — «Arch. Eisenhüttenw.», 1967, Bd 38, S. 433—437.
163. *Kindlimann L. E., Ansell G. S.* — «Metallur. Trans.», 1970, v. 1, p. 163—170, p. 507—515.
164. *Evans H. E.* — «Nature», 1972, v. 235, p. 219—220.
165. *Unthank D. C., Driver J. H., Jack K. H.* — «Nature», 1972, v. 238, p. 136—137.
166. *Unthank D. C., Driver J. H., Jack K. H.* — «Metall Science», 1974, v. 8, p. 209—214.
167. *Renner J., Grabke H. J.* — «Z. Metallkunde», 1972. Bd 63, S. 289—294.
168. *Swisher J. H.* — «Trans. AIME», 1968, v. 242, p. 2433—2439.
169. *Chitty J. A., Smeltzer W. W.* — «J. Electrochem. Soc.», 1973, v. 120, p. 1362—1368.
170. *Kirkaldy J. S., Bolze G. M., McCutcheon D., Young D. J.* — «Metallurg. Trans.», 1973, v. 4, p. 1519—1526.
171. *Young D. J., Smeltzer W. W., Kirkaldy J. S.* — «J. Electrochem. Soc.», 1973, v. 120, p. 1221—1224.
172. *Young D. J., Smeltzer W. W., Kirkaldy J. S.* — «Oxid. Met.», 1973, v. 7, p. 149—161.
173. *Young D. J., Smeltzer W. W., Kirkaldy J. S.* — «Metallurg. Trans.», 1975, v. 6, p. 1205—1215.

СЕРГЕЙ СЕРГЕЕВИЧ КИПАРИСОВ,
ЮРИЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ ЛЕВИНСКИЙ

ВНУТРЕННЕЕ ОКИСЛЕНИЕ И АЗОТИРОВАНИЕ СПЛАВОВ

Редактор издательства С. С. Тарасов
Художественный редактор Г. А. Жегин
Технический редактор Г. М. Барановская
Корректоры Н. И. Шефтель, Ю. И. Королева
Обложка художника В. З. Казакевича

Сдано в набор 21.11.78. Подписано в печать 18.05.79. Т-10421.
Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 1. Гарнитура
литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 10,5 Уч.-изд. л. 11,61
Тираж 2500 экз. Цена 1 р. 70 к. Заказ 781. Изд. № 3309

Издательство «Металлургия», 119034, Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., д. 14

Владимирская типография «Союзполиграфпрома»
при Государственном комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли

600000, г. Владимир, Октябрьский проспект, д. 7

1 р. 70 к.

«МЕТАЛЛУРГИЯ»



С.С. Нипарисов, Ю.В. Лезинский