

Термический анализ металлов и сплавов

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Т35

Т35 Термический анализ металлов и сплавов / – М.: Книга по Требованию, 2024. – 181 с.

ISBN 978-5-458-58669-6

ISBN 978-5-458-58669-6

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг — не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель — вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания — решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Книга „Термический анализ металлов и сплавов“ В. Агеева и Д. Н. Шойхета является оригинальным изложением одного из методов физико-химического анализа. Авторы ограничили себя изложением применения этого метода лишь в области исследования металлов и сплавов. При таком ограничении термический анализ мог быть обрисован действительно достаточно полно и предлагаемое руководство может служить как рабочая книга для дипломантов и аспирантов наших вузов и вузов при выполнении ими исследовательских работ по термическому анализу. Таким образом задача, поставленная авторами книги, можно считать, ими выполнена.

Выбор для изложения именно термического метода из всех имеющихся методов физико-химического анализа может быть обоснован тем, что этот метод, являясь наиболее старым, в то же время и наиболее разработан как в теоретическом отношении, так и в практически экспериментальном.

При составлении руководства авторами использована достаточно полно как советская, так и иностранная литература (английская, немецкая, французская, американская, итальянская и японская), о чем свидетельствует перечень литературы, приведенный в конце книги.

Весьма важно приведенное авторами сравнение метода термического анализа с другими методами, обосновывающее его положение в общем здании физико-химического анализа и указывающее на большое значение применения разнообразных методов для надежного решения вопроса о природе взаимодействия металлов.

Представленная книга является ценным вкладом в металлургическую и физико-химическую литературу, и поэтому мы выражаем надежду, что она будет издана в возможно кратчайший срок. Для целей строительства нашей страны подобное издание является необходимым.

Академик Н. Курнаков.

ВВЕДЕНИЕ.

Непосредственные требования практической металлургии послужили причиной возникновения термического метода исследования металлов.

Д. К. Чернов, не имея никаких измерительных инструментов, которыми в избытке снабжены современные металлургические цеха и заводы, вооруженный лишь наблюдательным глазом исследователя и богатой производственной практикой, установил наличие в стали критических точек. Нагрев выше температур критических точек облегчал ковку стали и давал возможность производить термическую обработку стали с целью повышения ее механических свойств.

После появления платино-родиевой термопары Ле-Шателье стало возможным говорить о систематическом изучении критических точек в металлах и сплавах, т. е. о термическом анализе.

Усилия исследователей с самого начала были направлены по двум путям. Во-первых, много внимания было уделено изучению критических точек и превращений в стали (Osmond). Результатом этих исследований было постепенное завоевание этой новой области, приведшее к построению диаграммы сплавов железа с углеродом, являющейся в настоящее время основанием не только всей термической обработки стали, но и всего вообще дела получения и обработки стали и чугуна. Второй путь вел в сторону систематического изучения диаграмм состояния сплавов различных металлов (Roberts-Austen; Neuscock и Neville). Этот путь дал возможность не только разрешать ряд сложных теоретических проблем, но и привел к открытию многих ценных высококачественных сплавов, спрос на которые увеличивается с каждым годом по мере развития техники.

Техника эксперимента в настоящее время сильно отличается от техники начала применения этого метода. От термопары Ле-Шателье и простого гальванометра с простым отсчетом на-глаз постепенно перешли к регистрирующим

пирометрам типа пирометра Курнакова, позволяющим с большей точностью и простотой улавливать самые незначительные термические эффекты на кривых нагревания и охлаждения сплавов. Расширение области исследования на легко окисляющиеся металлы, а также на тугоплавкие сплавы заставило прибегнуть к получению кривых охлаждения и нагревания в специальных вакуумных установках. Необходимость изучения при помощи термического анализа области быстро протекающих процессов, например при закалке стали, заставила ввести в практику термического метода электрокардиографы или регистрирующие струнные гальванометры. Наконец дифференциальные методы позволили заметить малые термические эффекты, неуловимые для обычного термического способа, что особенно важно для превращений в твердом состоянии, обладающих очень малым термическим эффектом.

Параллельно с развитием техники эксперимента развивались и теоретические обоснования термического метода, сделавшие его мощным орудием изучения природы сплавов и сохранившие за ним главенствующую роль наравне с микроскопическим методом при выяснении диаграмм состояния или взаимодействия металлов, несмотря на появление многих новых методов за последние годы, ведущих к той же цели. Правило фаз, введенное Гиббсом, является тем краеугольным камнем, на котором основано построение диаграмм равновесия металлических систем. Несмотря на многочисленные сомнения, по временам выдвигавшиеся против правила фаз, оно до настоящего времени с успехом применяется и служит для нахождения правильного пути при разборе экспериментального материала.

Самый термин — термический анализ — введен в науку Г. А. Тамманом (1903—1905). Графические приемы построения диаграмм немало способствовали и облегчали дело рассмотрения опытных данных. Стремление все ближе подойти к наиболее важным практическим системам заставляет изучать тройные, четверные и более сложные диаграммы, графическое изображение которых представляет значительные трудности, упорно и с успехом преодолеваемые в последнее время.

Термический анализ не является универсальным методом, и с ним в последние годы конкурируют другие методы, основанные на измерении различных свойств (электросопротивления, твердости, объемных изменений) при высоких температурах.

Правильное использование всех новейших средств для выяснения диаграмм состояния обеспечит действительно плодотворную работу в этой интересной области и расширит

границы известного и исследованного. В этой работе каждому методу должно быть отведено свое место и обеспечено его рациональное и действительно полное использование.

Если возникновением термического анализа мы обязаны французским ученым Ле-Шателье и Осмонду, а первыми успешными шагами его в применении к металлам — англичанам Робертс-Аустену и Гейкоку с Невиллем, то наибольшая часть систематической работы по изучению диаграмм состояния сплавов проведена в Германии школой Тамманна и в СССР школой Курнакова. В последнее время много работ сделано английскими исследователями, а также японскими и частью американскими. Таким образом применение термического метода, его усовершенствование и развитие связано с наиболее известными лабораториями всех стран. В каждой лаборатории имеются свои особенности в применении этого метода, но основные принципы и положения везде сохраняются одинаковыми. Знать их и уметь применить — это значит владеть орудием термического анализа.

I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.

A. КРИВЫЕ ОХЛАЖДЕНИЯ И НАГРЕВАНИЯ МЕТАЛЛОВ.

Металлы в твердом состоянии, являясь веществами кристаллическими, обладают пространственной атомной решеткой. Образование пространственной атомной решетки металлов происходит при их затвердевании.

Если какой-либо металл, находящийся в жидком состоянии при высокой температуре, охлаждается, то по мере падения температуры будет уменьшаться энергия движения его атомов. В жидком состоянии, согласно современным кинетическим представлениям о строении материи, атомы находятся в непрерывном движении и, ударяясь, разбивают те группировки, которые могут возникнуть при столкновении атомов. По мере падения температуры и уменьшения кинетической энергии атомного движения удары делаются слабее, и образующиеся группы атомов уже не могут так легко быть разбиты отдельным движущимся атомом. В жидкости, следовательно, в это время появляются атомные группы, являющиеся центрами кристаллизации, из которых начинается рост кристаллов. При образовании кристаллов в жидкости происходит выделение энергии в виде скрытой теплоты кристаллизации. Теплота кристаллизации будет различна для различных металлов; величина ее приведена в табл. 1.

Таблица 1.

Теплота кристаллизации металлов в кал./г.

Al — 94,0	Pd — 36,3	K — 15,7
Ni — 73,0	Li — 32,8	Sn — 14,65
Mg — 72,0	Cr — 32,0	Cd — 13,7
Co — 58,2	Na — 31,7	Bi — 12,6
Fe — 49,4	Zn — 29,9	Te — 7,4 ₂
Cu — 43,0	Pt — 27,2	Tl — 7,2
Sb — 38,9	Ag — 26,0	Pb — 6,45
Mn — 36,7	Au — 16,3	Hg — 2,84

Многие металлы существуют в твердом состоянии в др аллотропических формах. Аллотропические формы мета отличаются пространственными атомными решетками. энергии этих решеток также различен и при переходе аллотропической формы в другую, при охлаждении проис. выделение тепла. Скрытые теплоты аллотропических превр- щений будут различны для различных металлов. Величина их для некоторых металлов приведена в табл. 2.

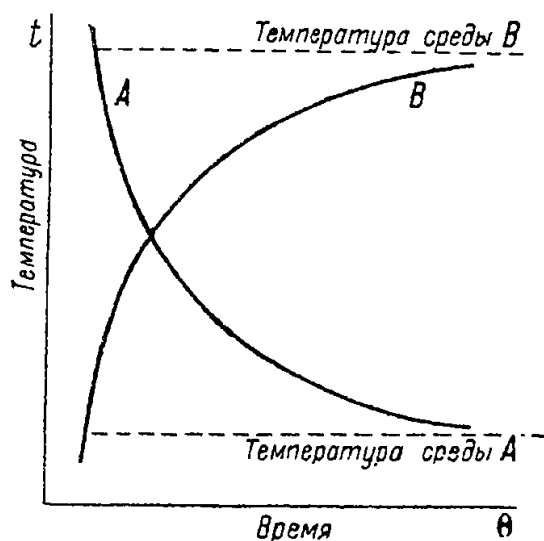
Таблица 2.

Теплота превращения некоторых металлов.

Железо	$\gamma \rightarrow \alpha$	3,25 кал/г
Никель	$\beta \rightarrow \alpha$	2,01 кал/г
Кобальт	460°	1,05 кал/г
„	1150°	2,00 кал/г

Для наблюдения указанных тепловых эффектов приме- няется метод кривых нагревания или охлаждения.

Поместив тело в среду, имеющую постоянную темпера- туру, отличную от температуры тела, и измеряя температуру



Фиг. 1. Кривые охлаждения и нагревания.

последнего через опреде- ленные промежутки вре- мени, можно заметить, что температура будет вначале быстро изменяться, а за- тем, по мере приближения температуры тела к тем- пературе среды, скорость изменения температуры бу- дет все время замедляться, приближаясь асимпто- тически к температуре сре- ды. Это изменение темпе- ратуры тела может быть представлено графически, если по оси абсцисс отло- жить время, а по оси орди- нат — температуру тела. По- лучающиеся в этом случае кривые представлеены на фиг. 1, где кривая A относится к случаю, когда температура тела выше температуры среды; обратный случай соотношения температур представлен кривой B.

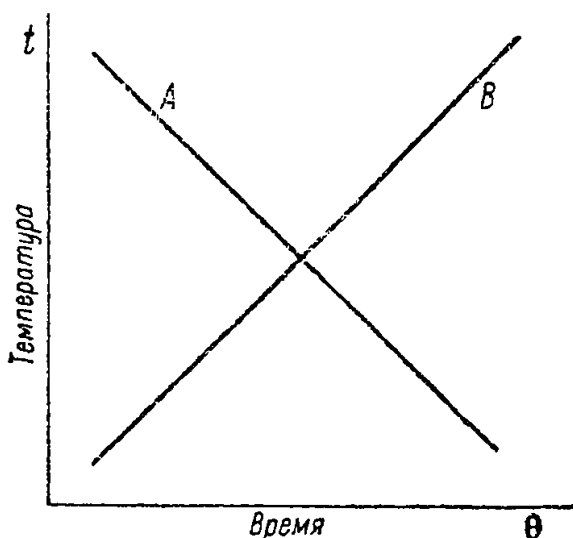
Кривая *A* называется кривой охлаждения, а кривая *B* — кривой нагревания тела. Характер этих кривых зависит от целого ряда факторов, из которых наиболее важными будут: разница температур тела и среды, удельная теплоемкость тела, состояние его поверхности, величина массы тела, природа тела, а также качества среды.

Характер кривых нагревания и охлаждения можно изменить, создав условия, при которых изменение температуры тела будет пропорционально времени. Для этого регулируется приток или отвод тепла извне в среду, в которой находится тело. Кривые охлаждения и нагревания при соответствующих условиях могут принять вид прямых линий, как это представлено на фиг. 2.

Вид кривых охлаждения и нагревания, представленный на фиг. 1 и 2, можно наблюдать лишь в случае, если система (тело + среда) не выделяет и не поглощает тепла при нагреве и охлаждении. Если же система будет выделять или

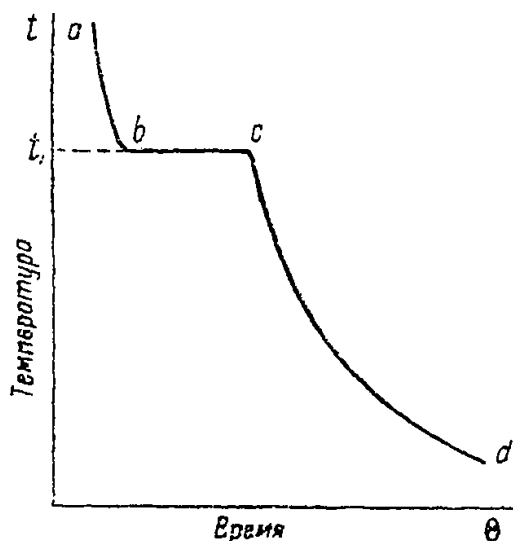
поглощать тепло при изменении температуры, то это немедленно скажется на соответствующих кривых, и может быть легко отмечена та температура, при которой произошло соответствующее изменение энергетического состояния вещества. Обычно среда выбирается таким образом, чтобы в ней никаких тепловых превращений в изучаемом интервале не происходило, и тогда всякого рода отмеченные кривой превращения могут быть отнесены за счет превращений в охлаждаемом или нагреваемом теле.

Как было указано выше, при кристаллизации металла выделение тепла происходит таким образом, что если представить кривую охлаждения металла, то на ней при температуре кристаллизации можно будет заметить остановку, получившуюся благодаря выделению теплоты кристаллизации и задержке, вследствие этого, падения температуры. Кривая охлаждения для металла представлена на фиг. 3.



Фиг. 2. Кривые охлаждения и нагревания при регулировке отвода тепла.

В интервале от a до b идет охлаждение по тому же закону как и на кривой фиг. 1. В точке b начинается кристаллизация металла. Выделяющееся при кристаллизации тепло компенсирует отводимое, и температура поддерживается на постоянном уровне до окончания процесса кристаллизации. В точке c процесс кристаллизации закончен, и дальнейшее охлаждение от c до d идет обычным порядком. Величина участка bc кривой охлаждения зависит от скорости отвода тепла, от массы охлаждающегося металла и от величины теплового эффекта кристаллизации. Величина горизонтального участка кривой охлаждения тем меньше, чем больше скорость охлаждения (отвода тепла), чем меньше масса тела и чем



Фиг. 3. Кривая охлаждения чистого металла.

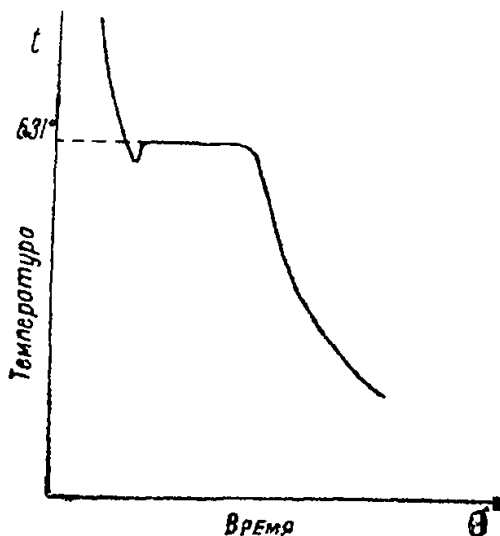
меньше тепловой эффект кристаллизации. При малом тепловом эффекте, малой массе металла и большой скорости охлаждения можно настолько уменьшить горизонтальную площадку bc , что практически она не будет отмечаться на кривой охлаждения.

Отметив горизонтальный участок на кривой охлаждения и определив отвечающую ему температуру, узнаем температуру кристаллизации металла.

Точно так же по кривой нагревания металла можно будет определить температуру его плавления.

На кривой охлаждения реального металла можно заметить явление, известное под названием

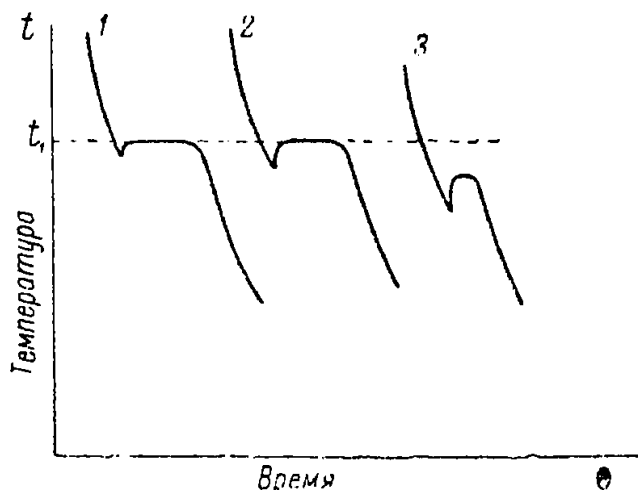
переохлаждения. В точке b начинается кристаллизация металла. Выделяющееся при кристаллизации тепло компенсирует отводимое, и температура поддерживается на постоянном уровне до окончания процесса кристаллизации. В точке c процесс кристаллизации закончен, и дальнейшее охлаждение от c до d идет обычным порядком. Величина участка bc кривой охлаждения зависит от скорости отвода тепла, от массы охлаждающегося металла и от величины теплового эффекта кристаллизации. Величина горизонтального участка кривой охлаждения тем меньше, чем больше скорость охлаждения (отвода тепла), чем меньше масса тела и чем



Фиг. 4. Кривая охлаждения олова.

под названием переохлаждения.

На фиг. 4 представлена кривая охлаждения сурьмы. Эта кривая показывает, что при охлаждении сурьмы из жидкого состояния, кристаллизация начинается не при 631° , а при более низкой температуре, т. е. сурьма остается жидкой при охлаждении ниже температуры кристаллизации. Начавшаяся затем кристаллизация, освобождая тепло, поднимает температуру до 631° , при которой и получается горизонтальная остановка. При переохлаждении кристаллизация начинается лишь после того, как жидкость оказалась в неустойчивом переохлажденном состоянии. Степень переохлаждения зависит от природы металла и скорости охлаждения. Некоторые металлы, как например сурьма, обнаруживают очень большое переохлаждение; другие — меньшее, как например олово. Для некоторых металлов практически оно почти незаметно, примером чему может служить свинец.



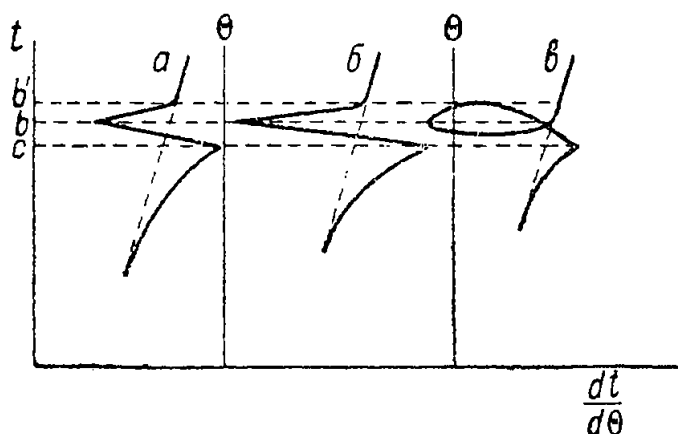
Фиг. 5. Кривые охлаждения металла. 1—медленное охлаждение; 2—средняя скорость охлаждения; 3—быстрое охлаждение.

На фиг. 5 представлены три кривые охлаждения, полученные для одного и того же металла при различных скоростях охлаждения. При слишком большой скорости охлаждения, переохлаждение делается столь большим, что выделяющегося тепла не хватает для поднятия температуры до нормальной температуры кристаллизации, и остановка получается на кривой при пониженной температуре (кривая 3 фиг. 5).

Графическое построение кривых нагревания или охлаждения возможно не только в координатах температура-время, но и в других, которые сейчас и рассмотрим. Наиболее часто, однако, применяются координаты температура-время, выше уже разобранные.

Кривая температура—скорость охлаждения $\left(t, \frac{dt}{d\theta}\right)$. Кроме температуры в этом случае определяется

изменение температуры в единицу времени. При этом получаются кривые, изображенные на фиг. 6, где кривая *a* относится к случаю кристаллизации в некотором интервале температур, кривая *б* — к случаю кристаллизации без переохлаждения при постоянной температуре, а кривая *в* — к случаю кристаллизации с переохлаждением. Так как во время кристаллизации температура остается постоянной в случае кривой *б* (фиг. 6), то скорость охлаждения следовательно равна нулю, и кривая касается оси ординат. В случае переохлаждения скорость охлаждения принимает отрицательное значение, и кривая принимает вид петли, заходящей за ось ординат (кривая *в*).



Фиг. 6. Кривая охлаждения $\frac{dt}{d\theta}$, t .

Кривая температура—величина обратная скорости охлаждения $\left(t, \frac{d\theta}{dt}\right)$. Впервые предложен этот способ Осмондом для изучения превращений в сталях. Определяются при этом способе температура и время, необходимое для охлаждения на определенное число градусов. Получаемые кривые имеют вид, представленный на фиг. 7 (*a*, *б* и *в*). Кривая *a* относится к кристаллизации в интервале температур, кривая *б* — к кристаллизации без переохлаждения, а кривая *в* — к кристаллизации с переохлаждением. В случае отсутствия переохлаждения при кристаллизации, когда температура остается постоянной и, следовательно, $dt = 0$, координата $\frac{d\theta}{dt}$ становится бесконечно большой. В случае переохлаждения кривая в определенный момент получает отрицательное