

5. ОСНОВЫ ТЕОРИИ СПЛАВОВ

5.1. Строение сплавов

Чистые металлы обладают низкой прочностью и не обеспечивают требуемых механических и технологических свойств, поэтому наиболее широко в технике (промышленности) используют сплавы.

Металлическим сплавом называется вещество, полученное сплавлением двух и более исходных веществ, преимущественно металлических, и обладающее металлическими свойствами.

В настоящее время сплавы получают:

- сплавлением;
- спеканием (порошковая металлургия);
- электролизом;
- возгонкой (сублимацией);
- плазменным напылением и др.

Вещества, образующие сплав, называются **компонентами**.

В сплавах компоненты могут различно взаимодействовать друг с другом, образуя те или иные фазы.

Фазой называется однородная по химическому составу, кристаллической структуре, физическим свойствам часть гетерогенной термодинамической системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую химический состав или структура изменяются скачком.

Система – это совокупность фаз, находящихся в равновесии и разграниченных поверхностями раздела.

При кристаллизации сплавов могут образовываться следующие основные твердые фазы: твердые растворы, химические соединения, механические смеси.

Твердыми растворами называют фазы, в которых один из компонентов сплава сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы другого или других компонентов располагаются в кристаллической решетке первого компонента (растворителя), изменяя ее размеры (периоды).

Твердые растворы имеют металлический тип связей. По характеру распределения атомов растворенного вещества в кристаллической решетке растворителя различают твердые растворы: замещения, внедрения, вычитания (рис. 5.1).

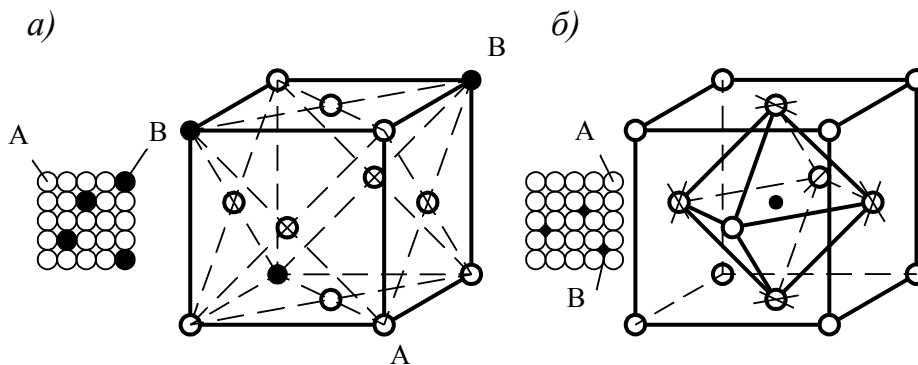


Рис. 5.1. Схема строения кристаллических решеток: а – твердый раствор замещения; б – твердый раствор внедрения.

Твердые растворы замещения образуются при замене атомов в кристаллической решетке растворителя атомами растворенного компонента (рис. 5.1а). Твердые растворы замещения могут быть с ограниченной и

неограниченной растворимостью и могут быть образованы при соблюдении следующих условий:

- компоненты должны обладать одинаковыми по типу кристаллическими решетками;
- различие в атомных радиусах компонентов не должно быть больше 8-13 % (при разности атомных радиусов меньше 8 % происходит полная взаимная растворимость одного компонента в другом и образуется неограниченный твердый раствор; при разности атомных радиусов в пределах 8-13 % получаются растворы ограниченной растворимости одного компонента в другом; при разности атомных радиусов больше 15 % имеет место полная взаимная нерастворимость и образование механической смеси или химического соединения);
- компоненты должны принадлежать к одной и той же группе периодической системы элементов или к смежной, обладать близким строением валентной оболочки атомов (чем больше разница в валентности элементов, вступающих во взаимодействие, тем меньше растворимость).

Например: В одновалентной меди (Cu), имеющей гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК) растворяется 38 % Zn (2-валентного), 9 % Al (3 – валентного), 6 % As (5 – валентного). В системе Au – Ag существует полная взаимная растворимость.

Твердые растворы внедрения (рис.5.1б) образуются только в том случае, если внедряемые атомы имеют малые размеры и проникают в поры кристаллической решетки растворителя (H, C, N, B).

Твердые растворы вычитания образуются на базе металлических соединений (интерметаллидов), в структуре которых имеются узлы кристаллической решетки, не занятые атомами одного из компонентов.

Твердые растворы обозначаются малыми буквами греческого алфавита (рис.5.2)

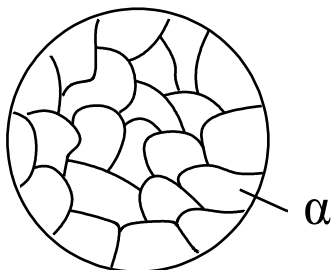


Рис. 5.2. Схема структуры твердого раствора (компонента В в А)

При определенных условиях атомы растворенного элемента могут занимать определенные места в решетке, т.е. упорядоченно располагаться. Такие твердые растворы называются **упорядоченными твердыми растворами** (рис.5.3).

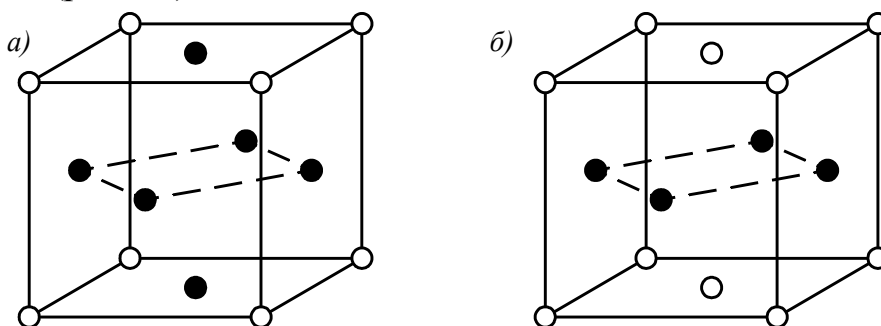


Рис. 5.3. Кристаллические решетки упорядоченных твердых растворов в системе Cu – Au

При упорядочении решетки (диффузионный отжиг) изменяется период решетки, но тип решетки остается. Например, упорядоченный раствор CuAu (1:1) имеет гранецентрированную тетрагональную решетку с отношением периодов $c / a = 0,935$, а неупорядоченный раствор – кубическую гранецентрированную с отношением периодов $c / a = 1$.

Твердые растворы составляют основу большинства промышленных конструкционных и инструментальных сплавов и обладают хорошей технологической пластичностью.

5.2. Химические соединения

Характерными особенностями химических соединений являются:

- кристаллическая решетка отличается от решеток компонентов, образующих соединение (рис.5.4). Атомы в решетке химического соединения располагаются упорядоченно, т.е. атомы каждого компонента расположены закономерно и по определенным узлам решетки. Большинство химических соединений имеют сложную кристаллическую структуру;
- в соединении всегда сохраняется простое кратное соотношение компонентов. Это позволяет выразить их состав простой формулой A_nB_m , где А и В – соответствующие элементы; n и m – простые числа. Например, у $CuAl_2$ соотношение количества атомов Cu и Al – 1: 2;
- свойства соединения резко отличаются от свойств образующих его компонентов;
- температура плавления (диссоциации) постоянная;
- образование химического соединения сопровождается значительным тепловым эффектом.

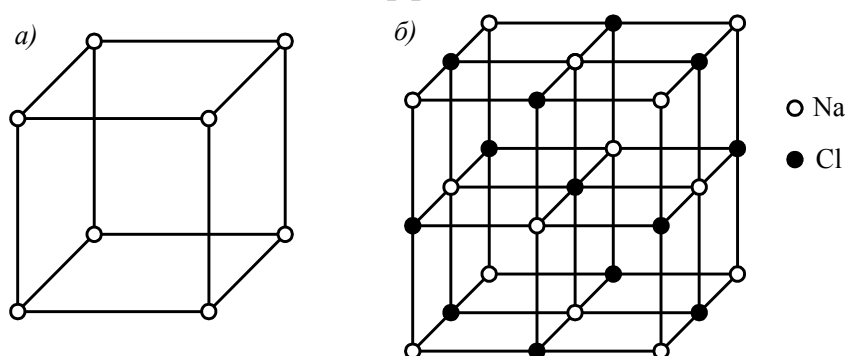


Рис. 5.4. Кристаллические решетки: а - Na; б – химического соединения NaCl

Химические соединения делятся на две группы:

- **соединения с нормальной валентностью**, т.е. соединения металлов с типичными неметаллами. Такими соединениями являются оксиды, сульфиды, хлориды. В сплавах эти соединения присутствуют в виде так называемых неметаллических включений;
- **металлические соединения**, которые отличаются разнообразием типов межатомных связей (металлической, ковалентной, ионной) и благодаря этому характеризуются металлическим блеском, электропроводностью и в отдельных случаях сверхпроводимостью. Металлические соединения при обычных температурах тверды и хрупки, однако при нагреве до температур, равных 70...90 % от температуры

плавления, эти соединения очень пластичны, что объясняется увеличением при нагреве доли металлической связи между атомами.

При промежуточных значениях разности атомных размеров также возможно образование химических соединений. К ним относятся:

- **Фазы Лавеса** (устойчивое химическое соединение с ионным типом связи), образующееся между элементами различной природы, атомные диаметры которых находятся приблизительно в соотношении 1:1,2. Эти фазы удовлетворяют условиям, характеризующим химическое соединение с соотношением атомов, которое укладывается в формулу AB_2 . Например: $MgZn_2$, $MgNi_2$.

Фазы Лавеса встречаются как упрочняющие интерметаллидные фазы в жаропрочных сплавах.

- **Фазы внедрения**, которые образуют металлы переходных групп с металлоидами, имеющими малый атомный радиус. Фазы внедрения образуются, если отношение атомного радиуса металлоида к атомному радиусу металла равно или меньше 0,59. В отличие от фаз Лавеса, при образовании фаз внедрения металлы образуют простые кристаллические решетки (обычно ОЦК, ГЦК, ГПУ). В этом случае образуются химические соединения, которые имеют соотношение атомов, укладываемые в простые формулы. Например:

Me_4X : Fe_4N , Mn_4N ;

Me_2X : W_2C , Mo_2C , Fe_2N ;

MeX : WC , VC , TiC , NbC , TiN .

Карбиды и нитриды, встречающиеся в сталях, являются фазами внедрения.

5.3. Электронные соединения (фазы Юм – Розари)

Этот вид соединений образуется между двумя металлами группы: Cu , Ag , Au , Fe , Co , Ni , Pt , Pd с металлами группы Be , Zn , Cd , Al , Sn , Si . Соединения этого типа имеют определенное отношение числа валентных электронов к числу атомов, т.е. определенную электронную концентрацию. Каждому соотношению числа валентных электронов и числу атомов соответствует определенный тип кристаллической решетки: при соотношении 3 : 2 (1,5) образуется ОЦК-решетка (β - фаза). Например, химические соединения $Cu-Zn$, $Cu-Be$, Cu_5Sn , $NiAl$; при соотношении 21: 13 (1,62) образуется сложная кубическая решетка (γ - фаза). Например, химические соединения Cu_5Zn_8 , Cu_3Cd_8 , $Cu_{81}Sn_8$; при соотношении 7: 4 (1,75) образуется гексагональная решетка (ϵ - фаза). Например, химические соединения $CuZn_3$, $CuCd_3$, Cu_3Si , Cu_3Sn .

При сплавлении переходных металлов, имеющих близкие размеры атомов, образуются фазы переменного состава (σ - фаза). Эти фазы имеют частично упорядоченную сложную решетку.

В железных сплавах, содержащих больше 20 % Cr, которые используются как коррозионно-стойкие конструкционные материалы, очень медленное охлаждение из области твердого раствора или изотермические выдержки при 800-600 °С приводят к образованию кристаллов σ - фазы, которое сопровождается резким увеличением твердости и охрупчиванием сплавов.

5.4. Механические смеси

Механические смеси образуются при сплавлении компонентов с большим различием атомных радиусов, значительным различием электромеханических свойств, когда их взаимная растворимость очень мала и они не вступают в химическую реакцию с образованием химического соединения. При этих условиях сплав будет состоять из кристаллов (рис. 5.5) исходных компонентов (например: сплавы Pb-Sb, Zn-Sn, Pb-Bi и др.).

Механическая смесь может быть образована:

- в результате кристаллизации, когда из жидкости одновременно кристаллизуются компоненты A и B (эвтектика – ж \rightarrow A + B)
- в результате кристаллизации, когда из жидкости одновременно кристаллизуются твердые растворы α и β (эвтектика – ж $\rightarrow \alpha + \beta$);
- в результате распада твердого раствора на две твердые фазы (эвтектоид – $\gamma \rightarrow \alpha + A_nB_m$).

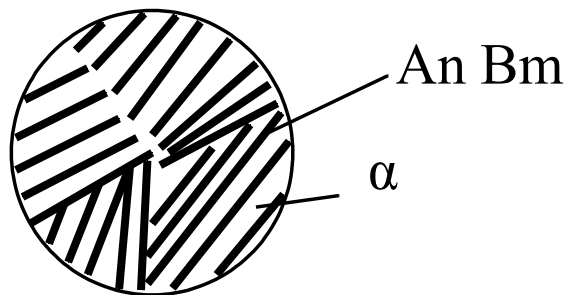


Рис. 5.5. Условное обозначение механических смесей

6. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ

Диаграмма состояния – это графическое изображение фазового состояния сплавов в зависимости от температуры и концентрации компонентов в условиях равновесия.

Между тем, следует помнить, что абсолютное отсутствие взаимной растворимости в реальных сплавах не встречается. Компоненты в сплаве обозначают символами их элементов.

Диаграмма состояния позволяет:

- определить для каждого сплава, какие фазы, при каких температурах находятся в равновесии;
- установить состав и количественное соотношение находящихся в равновесии фаз;
- предсказать приблизительно структуру сплава, а иногда определить количественное соотношение структурных составляющих.

Общие закономерности сосуществования устойчивых фаз, отвечающих условиям равновесия, могут быть выражены в математической форме, называемой **правилом фаз или законом Гибса**.

Правило фаз (или закон Гибса) дает количественную зависимость между степенью свободы системы и количеством фаз и компонентов:

$$C = K - F + 2,$$

где (если считать для металлов давление постоянным, т.е. $P = \text{const}$)

C – число степеней свободы, т.е. число внешних (температура и давление) и внутренних (концентрация) факторов, которые можно изменить без изменения числа фаз;

K – число компонентов в системе;

F – число фаз.

Пример: если $C = 0$, то любое изменение температуры вызывает изменение числа фаз; если $C = 1$, то возможно изменение температуры без изменения числа фаз.

В жидком состоянии:

$F = 1$ – одна фаза;

$K = 1$ – один компонент (чистый металл);

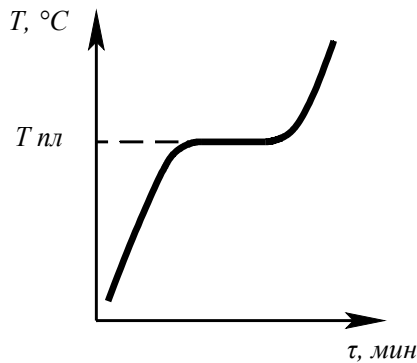
$C = 1 - 1 + 1 = 1$ – можно изменять температуру без изменения агрегатного состояния.

В момент кристаллизации:

$F = 2$ – две фазы (жидкость + кристаллы)

$K = 1$ – один компонент (чистый металл);
 $C = 1 - 2 + 1 = 0$ – равновесие при строго определенной температуре
 $(T_{пл})$

Определив степень свободы для чистого металла и сплава в жидком состоянии и в момент кристаллизации, можно построить кривые нагрева в координатах температура – время (рис.6.1, 6.2).



чистого металла

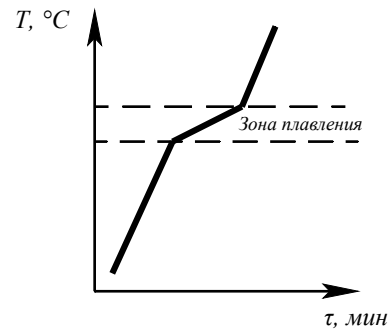


Рис. 6.1. Кривая нагрева

Рис. 6.2. Кривая нагрева

сплава

Степень свободы для сплава в момент кристаллизации:

$F = 2$ - две фазы;

$K = 2$ – два компонента;

$C = 2 - 2 + 1$.

6.1. Построение диаграмм состояния (равновесия)

Для построения **диаграмм состояния**, особенно для определения температур затвердевания сплава, используется **термический анализ**. Для изучения превращений в сплаве в твердом состоянии используют **методы физико-химического анализа**:

- микроанализ;
- рентгеноструктурный;
- дилатометрический;
- электросопротивления;
- акустический.

Последовательность построения диаграмм термическим методом (компоненты А и В, фазы α , L):

- изготавливают несколько сплавов с известной концентрацией (сплав I, II, III, компоненты А и В) (рис. 6.3);

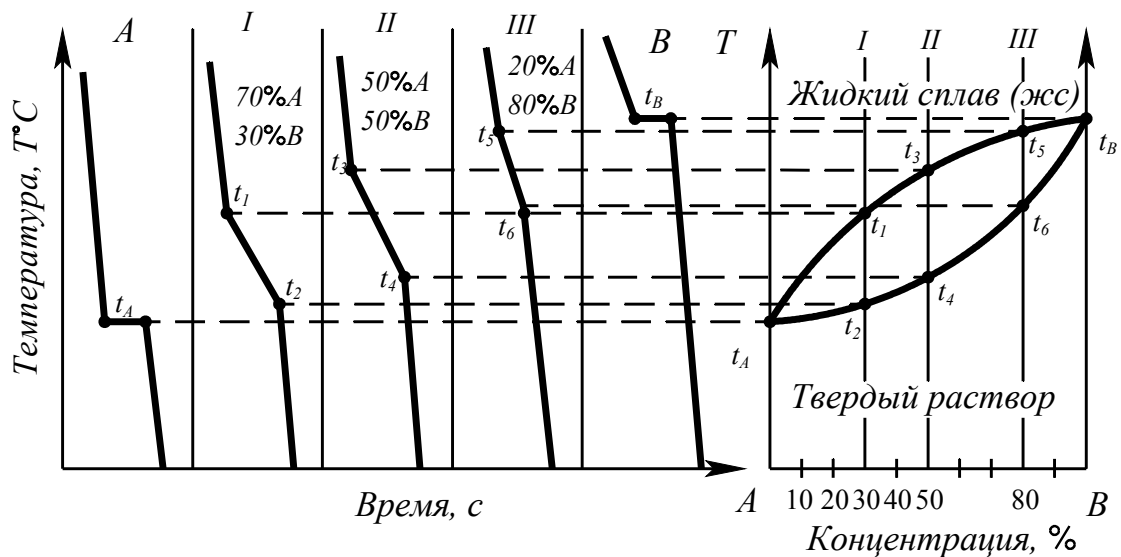


Рис. 6.3. Диаграмма состояния с образованием неограниченных твердых растворов, построенная термическим методом (диаграмма II рода)

- для каждого сплава строят кривые охлаждения в координатах температура – время, по которым определяют температуры начала и конца кристаллизации сплава;

- строят диаграмму состояния в координатах температура – концентрация, где отмечают точки начала и конца кристаллизации, найденные на кривых охлаждения.

Диаграмма состояния получается при соединении критических точек $t_A, t_1, t_3, t_5, t_B, t_6, t_4, t_2, t_A$ плавными кривыми. Полученная кривая $t_A t_1 t_3 t_5 t_B$ - геометрическое изображение на диаграмме состояния (точка, линия или поверхность) зависимости температур начала кристаллизации (или завершения расплавления) от химического состава сплава. Такая линия называется **линия ликвидус**. Кривая $t_A t_2 t_4 t_6 t_8$ – геометрическое изображение (точка, линия или поверхность) на диаграмме состояния зависимости температуры конца кристаллизации (или начала плавления) от химического состава сплава. Такая линия называется **линия солидус**.

6.2. Правило отрезков или правило рычага

В процессе кристаллизации изменяются концентрация компонента в фазах и количество фаз. Для их определения служит правило фаз.

Рассмотрим процесс кристаллизации произвольного сплава (рис.6.4) состава 50 % А и 50 % В при очень медленном охлаждении (когда успевают проходить диффузионные процессы).

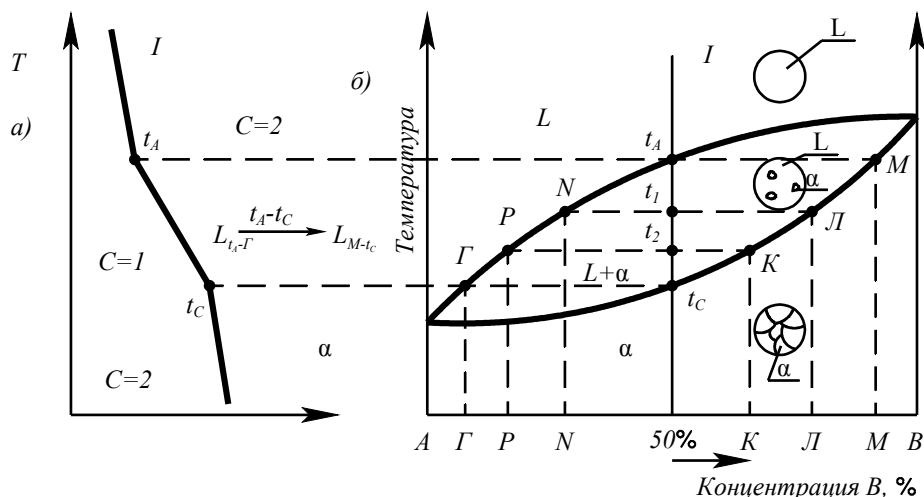


Рис. 6.4. Кривая охлаждения сплава (а) и диаграмма состояния сплава с неограниченной растворимостью в твердом состоянии (б)

При температуре t_A начинается кристаллизация.

В процессе кристаллизации в интервале температур t_A и t_C в жидкой фазе выделяются кристаллы α (альфа) твердого раствора различного состава.

За счет диффузионных процессов (при медленном охлаждении) состав жидкой фазы изменяется по кривой линии $t_A \rightarrow N \rightarrow P \rightarrow \Gamma$ (линия ликвидус) (рис.6.4). Состав кристаллов изменяется по линии солидус $M \rightarrow Л \rightarrow К \rightarrow t_C$ ($\alpha_M - t_C$) (рис.6.4).

В момент окончания кристаллизации (точка t_C) состав кристаллов такой, как и состав исходной фазы (рис.6.4).

В реальных условиях быстрого охлаждения состав кристаллов будет неоднороден (рис.6.4), так как скорость кристаллизации больше скорости диффузии. Неоднородность химического состава внутри зерна называется **дендритной ликвацией**.

Чтобы определить концентрации компонентов в фазах, через данную точку, характеризующую состояние сплава (рис. 6. 4), проводят горизонтальную линию (коноду) до пересечения с линиями, ограничивающими данную область; проекции точек пересечения коноды с линиями диаграммы на ось концентраций показывают составы фаз.

Например, при температуре t_A химический состав первичных кристаллов α определяется проекцией точки М на ось концентраций; при температуре t_1 состав жидкой фазы определится проекцией точки N на ось концентраций, а состав твердой фазы – проекцией точки Л.

Для того, **чтобы определить количественное соотношение фаз**, через заданную точку проводят горизонтальную линию (коноду). Отрезки

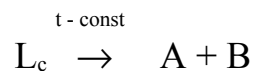
этой линии между заданной точкой и точками, определяющими составы фаз, обратно пропорциональны количествам этих фаз.

Например, при t_1 (рис.6.4) количество жидкой фазы определяется отношением отрезков: $t_{1л} / NЛ * 100 \%$; количество твердой фазы - отношением $Nt_1 / NЛ * 100 \%$.

6.3. Диаграмма состояния для сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов (I рода)

Оба компонента А и В в жидком состоянии неограниченно растворимы, а в твердом – совсем не растворимы и не образуют химических соединений (свинец – сурьма) (рис. 6.5). Компоненты А и В взаимодействуют между собой при кристаллизации и образуют механическую смесь.

Механическая смесь двух или более видов кристаллов, одновременно кристаллизующихся из жидкой фазы называется *эвтектикой*. Это превращение идет при постоянной температуре и степени свободы, равной нулю. Такое превращение называется *нонвариантным* и может быть выражено схемой:



Согласно рис. 6.5:

АСВ – линия ликвидус (линия начала кристаллизации);

ДСЕ – солидус (эвтектическая горизонталь), линия конца кристаллизации.

На кривой охлаждения (рис. 6.5) сплава 1:

участок 0 –1 соответствуют охлаждению жидкого сплава;

участок 1 – 2 – выделению кристаллов А;

участок 2 - 2' - совместному выделению кристаллов А и В.

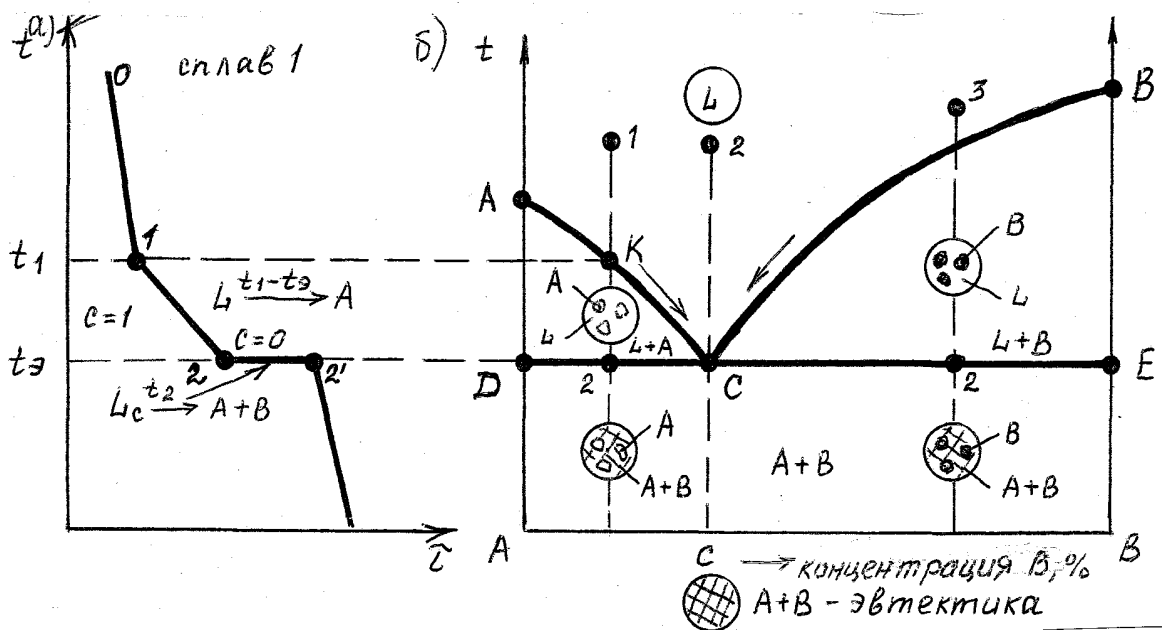


Рис. 6.5. Кривая охлаждения сплавов (а) и диаграмма I рода (б)

Сплавы с концентрацией компонента В до точки С называются **дозвтектическими**, с концентрацией компонента В больше точки С – **завзтектическими**.

6.4. Диаграмма состояния для сплавов с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (III рода)

Диаграмма III рода характеризует два компонента А и В, неограниченно растворимых в жидком состоянии, ограниченно – в твердом и не образующих химических соединений (олово – свинец).

При кристаллизации компоненты А и В вступают во взаимодействие и могут образовывать фазы (рис. 6.6):

α - твердый раствор компонента В в А;

β - твердый раствор компонента А в В;

α_1, β_1 – вторичные кристаллы (из твердых кристаллов за счет уменьшения растворимости).

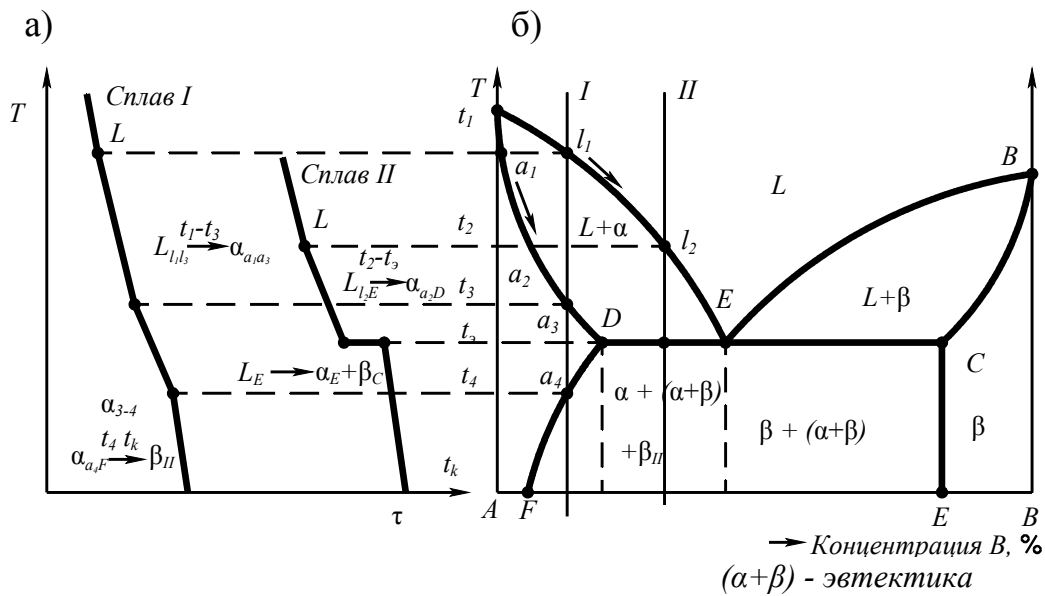


Рис. 6.6. Кривая кристаллизации (а) и диаграмма состояния с эвтектикой (б)

Предельную растворимость компонента В в компоненте А определяет точка D (рис. 6.6). С изменением температуры изменяется растворимость компонента В в А по линии DF, за счет изменения этой растворимости идет выделение вторичных кристаллов β_{II} (рис. 6.7). Точка С определяет предельную растворимость компонентов А в В. В зависимости от температуры растворимость компонента А в В не меняется (линия CE, рис.6.6, б), а поэтому нет вторичных кристаллов α_{II} . Линия DF называется линией сольвиус.

Сольвиус – это графическое изображение (точка, линия, поверхность) на диаграмме состояния зависимости температуры предельной растворимости элементов в твердом состоянии от химического состава.

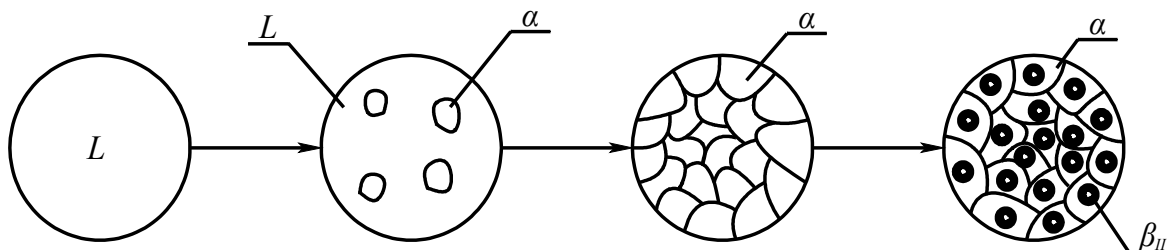


Рис. 6.7. Схема кристаллизации сплава I

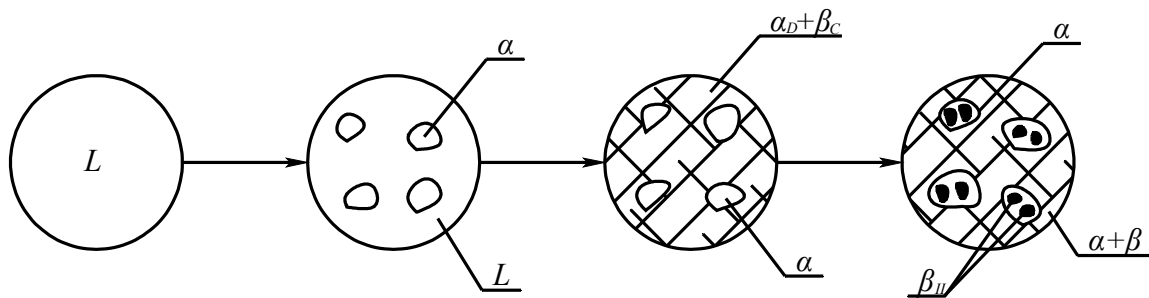


Рис. 6.8. Схема кристаллизации сплава II

Вторичная кристаллизация может происходить из-за изменения растворимости.

Кристаллизация сплава II (рис. 6.7) (доэвтектического) заканчивается образованием эвтектики (рис. 6.8), т. е. три фазы находятся в равновесии, другими словами, происходит невариантное превращение ($C = 0$), и на кривой охлаждения оно отражено горизонтальной площадкой (рис. 6.6 а).

6.5. Диаграмма с перитектикой

Другой тип невариантного превращения (трехфазного превращения) происходит, когда жидкая фаза взаимодействует с ранее выпавшими кристаллами (β - фазы) и они образуют новый вид кристаллов (α - фазы) (рис.6.9): $L_c + \beta_D \xrightarrow{t_{const}} \alpha_p$.

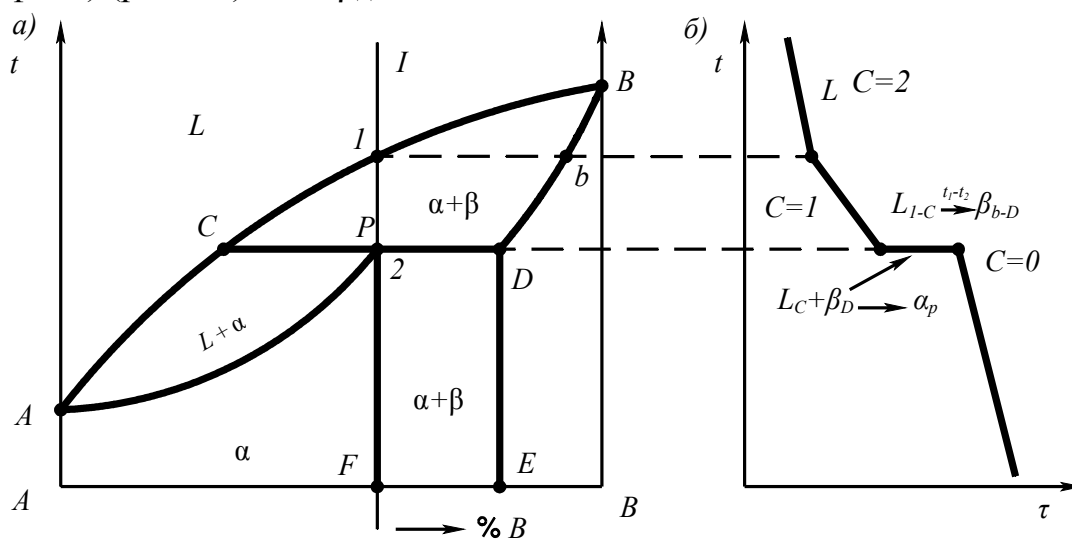


Рис. 6.9. Диаграмма состояния с перитектикой (а) и кривая охлаждения сплава I(б)

6.6. Диаграмма состояния для сплавов, образующих химическое соединение (IV рода)

Так как компоненты А и В образуют химическое соединение A_nB_m , то на диаграмме (рис. 6.10) имеем перпендикулярную линию, соответствующую соотношению компонентов в химическом соединении ($n : m$).

Устойчивое химическое соединение имеет постоянную температуру плавления, поэтому его можно рассматривать как самостоятельный компонент и диаграммы IV рода можно рассматривать как две диаграммы с компонентами $A + A_nB_m$ и $A_nB_m + B$. Вид диаграммы зависит от взаимодействия компонентов А и В между собой и химическим соединением.

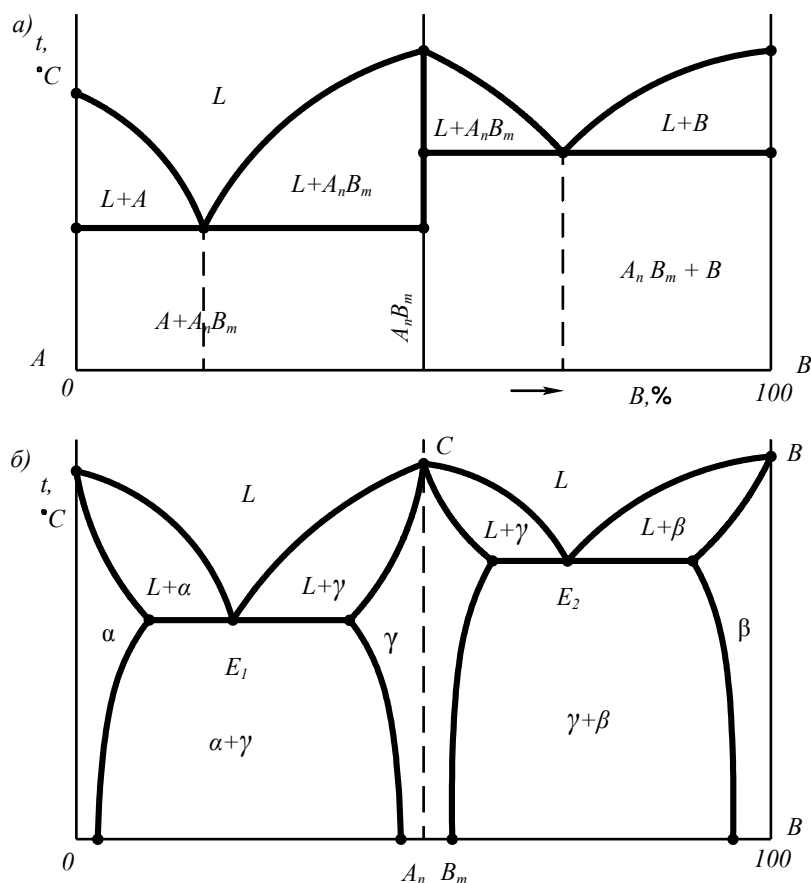


Рис. 6.10. Диаграммы состояния с химическим соединением: а – по типу диаграммы I рода; б – по типу диаграммы III рода

6.7. Диаграмма состояния для сплавов, испытывающих полиморфные превращения

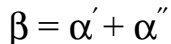
Превращения, связанные с кристаллизацией или плавлением сплавов, называются **первичными**, превращения в твердом состоянии – **вторичными**.

К вторичным превращениям относятся:

- изменение растворимости в твердом состоянии;
- полиморфные или аллотропические превращения;
- распад твердых растворов;
- упорядочение твердых растворов и промежуточных фаз;
- магнитные превращения.

Таким образом, превращения в твердом состоянии наблюдаются во всех случаях, при которых хотя бы один из компонентов обладает полиморфизмом.

Пример (рис. 6.11): Верхняя часть диаграммы характеризует первичную кристаллизацию, нижняя – вторичную. Компоненты А и В полиморфны, низкотемпературные модификации ограниченно растворимы друг в друге, а высокотемпературные – неограниченно, т.е. получаем сочетание диаграмм I и II родов. При температуре, соответствующей линии DCE, происходит распад β - твердого раствора с одновременным выделением α' и α'' - твердых растворов:



Превращение протекает аналогично кристаллизации эвтектики, но исходным раствором является не жидкость, а твердый раствор. Подобное превращение называется **эвтектоидным**, а смесь полученных кристаллов – **эвтектоидом**.

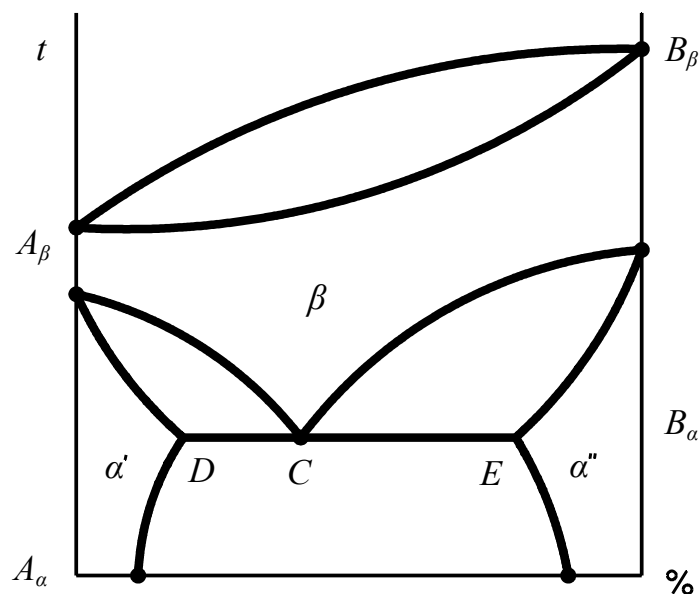


Рис. 6.11. Диаграмма с эвтектоидным превращением