

Промежуточные фазы в металлических сплавах

Определение:

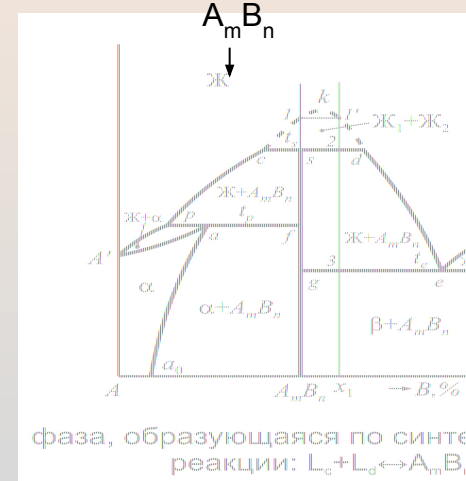
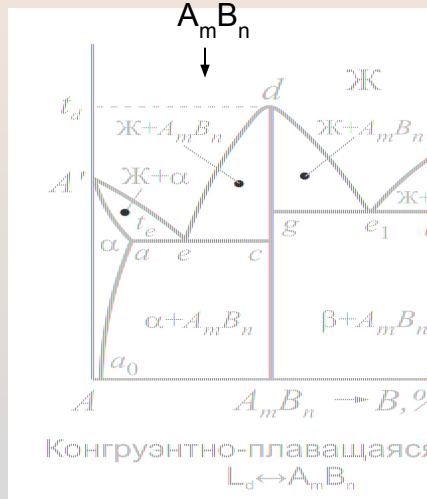
Промежуточными фазами называются все твердые фазы, которые образуются в интервале концентраций между граничными твердыми растворами на основе компонентов.

1. Промежуточные фазы на диаграммах состояния отделены от граничных твердых растворов или от других промежуточных фаз двухфазными областями.
2. Промежуточные фазы отличаются типом кристаллического строения от элементов, из которых они образованы.
3. В металловедении понятию «промежуточная фаза» придается более широкое значение, чем «химическое соединение». Промежуточные фазы могут быть постоянного и переменного состава. В первом случае на диаграммах состояния они изображаются ординатами, во втором – они имеют различные по ширине области гомогенности. Промежуточные фазы, образованные металлами, называют ***интерметаллидами***.
4. В двойных системах они могут кристаллизоваться по различным нонвариантным реакциям из жидкости или за счет нонвариантных превращений в твердом состоянии, этому отвечают соответствующие диаграммы состояния.

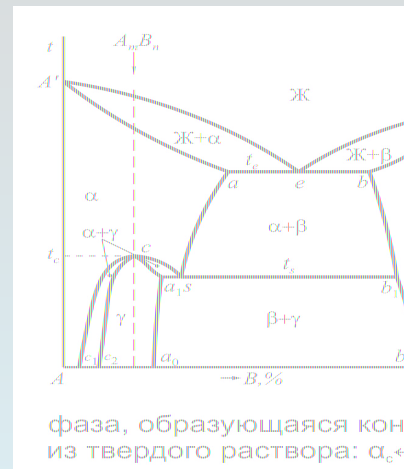
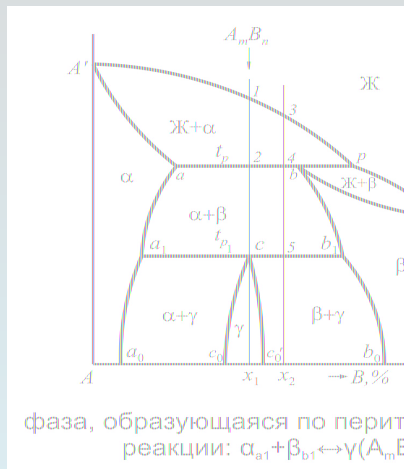
Промежуточные фазы в металлических сплавах

Промежуточные фазы и соответствующие им диаграммы состояния.

Фазы кристаллизационного происхождения

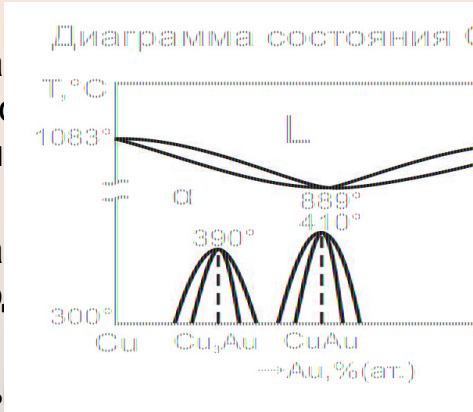


Фазы, образующиеся за счет реакции в твердом состоянии



Упорядоченные твердые растворы. Сверхструктура.

ра
ат
пл
ра
по
бы



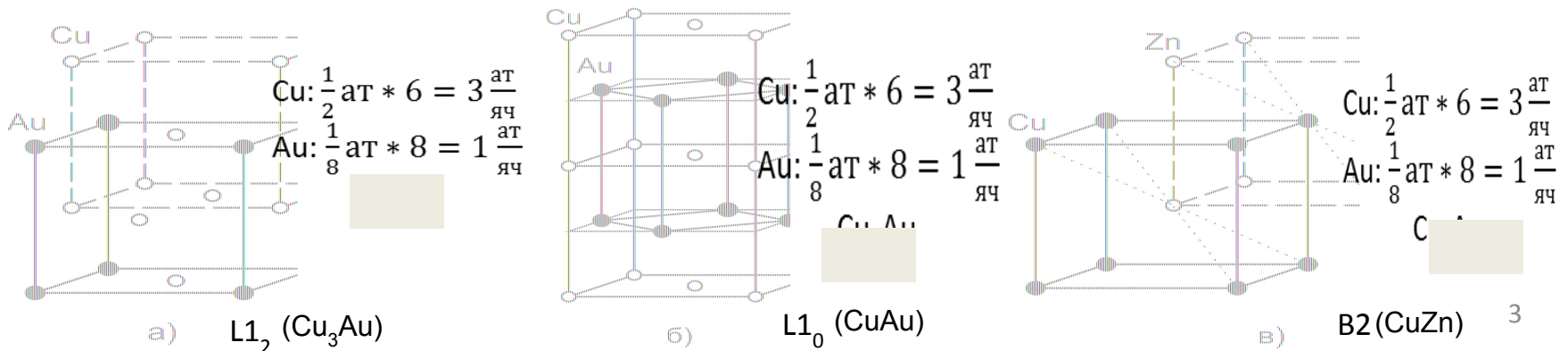
существует ряд металлических систем, относящихся к которым наблюдаются закономерное расположение атомов одного компонента (A) размещаются на одних кристаллографических позициях, а атомов другого компонента (B) – на других.

Упорядоченное расположение атомов в твердом растворе можно представить как размещение атомов одного типа в одной подрешетке, а атомов другого типа – в другой подрешетке.

Такие упорядоченные твердые растворы называются упорядоченными. Впервые такие твердые растворы были открыты в 1914 году Вильгельмом Коттаром и его сотрудниками (1914) в системе Cu-Au, в которой под солидусом существует непрерывный ряд твердых растворов (рис). При охлаждении происходит образования соединений Cu₃Au и CuAu. Позже рентгеноструктурным анализом установлено, что при отжиге сплавов появляются линии, указывающие об упорядоченности в расположении атомов Cu и Au. Отсюда и название таких растворов – «сверхструктуры».

При образовании сверхструктур Cu₃Au и CuAu атомы одного сорта занимают узлы своей подрешетки, что характерно для химических соединения. Поэтому процесс упорядочения можно трактовать как образование соединений Cu₃Au и CuAu из твердого раствора. Сверхструктуры могут образовываться и в промежуточных фазах, напрр, β(CuZn) – фаза в системе Cu-Zn (рис):

Расположение атомов в сверхструктурах Cu₃Au (α-ГЦК), Cu-Au (L1₀) и β(CuZn) (B2)



Упорядоченные твердые растворы. Сверхструктура (продолжение 1)

Теория упорядочения базируется на теории дальнего порядка. Количественным критерием степени дальнего порядка S является выражение:

где r – вероятность нахождения данного атома в своей подрешетке;

$$S = \frac{(r - w)}{(r + w)}$$

компонента. вероятность нахождения данного атома в подрешетке второго

Так как $r+w=1$, при полной упорядоченности, т.е. при выполнении стехиометрического состава, все атомы находятся в своих подрешетках: $r=1, w=0, S=1$. При полной разупорядоченности $r=w; S=0$.

рис.1

Изменение степени упорядочения с температурой в сверхструктурах при фазовом переходе I (а) и II (б) рода

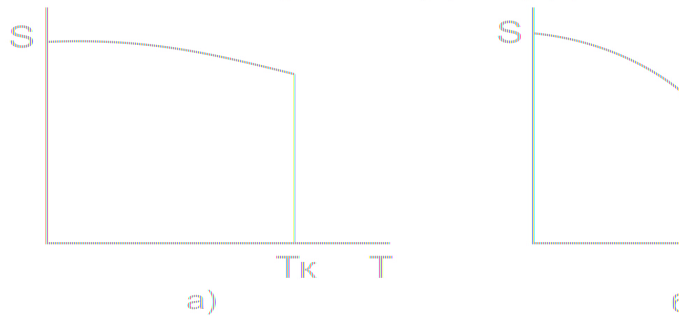
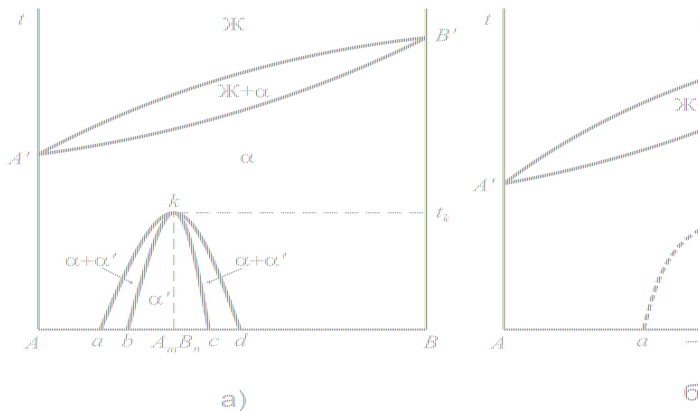


рис.2

Диаграмма состояния, в которых образуются сверхструктуры по фазовому переходу I рода (а) и II рода (б)



Встречаются два принципиально различных варианта исчезновения сверхструктуры при нагревании.

В первом варианте в процессе некоторого снижения происходит скачкообразное уменьшения до нуля степени упорядочения S при переходе точки Курнакова T_k (рис. 1а).

Во втором случае происходит плавное уменьшение S до нуля при температуре T_k (1б).

В первом варианте имеем дело с фазовым превращением I рода. Оно подчиняется правилу фаз Гиббса, переход $\alpha \rightarrow \alpha'$ осуществляется путем зарождения и роста новой фазы, на диаграмме состояния область упорядоченного твердого раствора (α') от неупорядоченного отделяется двухфазными областями (рис. 2а).

Второй вариант относится к фазовому переходу II рода, он не подчиняется правилу фаз, акта зарождения новой фазы при переходе $\alpha \rightarrow \alpha'$ нет, упорядочение развивается во всем объеме сплава. На диаграмме состояния область упорядоченного раствора выделяется пунктирной линией (рис. 2б).

Валентные соединения

Валентными называются соединениями, стехиометрический состав которых подчиняется правилу валентности.

В этих соединениях атомы разного сорта связаны ионно-ковалентными связями. Валентные соединения образуются между типичными металлами и сильно электроотрицательными элементами IVB, VB и VIB группы Периодической системы элементов. Например, магний (электроположительный элемент) отдает свои валентные электроны сильным электроотрицательным элементам, так что в соединении возникает устойчивая октетная hs^2np^6 электронная конфигурация, свойственная ионной и ковалентной связи.

В таблице 1 приведены такие соединения магния.

1. Валентные соединения магния

Mg-IVB	Mg-VB	Mg-VIB
Mg_2Si	Mg_3P_2	MgS
Mg_2Ge	Mg_3As_2	MgSe
Mg_2Sn	Mg_3Sb_2	MgTe
MgPb	Mg_3Bi_2	—

В структуре валентного соединения атомы каждого сорта определённые положения в кристаллической подрешетки.

Например, в соединении Mg_2Si атомы кремния занимают позиции решетки ГЦК, а атомы магния находятся на пространственных диагоналях куба – по 2 атома на

Структура Mg_2Si

Рассчитаем стехиометрический состав соединения Mg_2Si .

занимают решетке образуют свои

$$Cu: \frac{1}{2} \text{ ат} * 6 = 3 \frac{\text{ ат}}{\text{ яч}}$$

$$Au: \frac{1}{8} \text{ ат} * 8 = 1 \frac{\text{ ат}}{\text{ яч}}$$

$$Cu_3Au$$

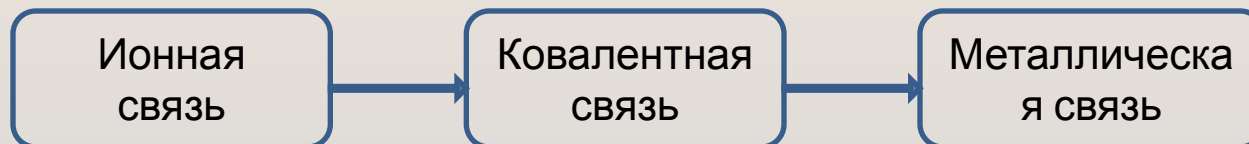
$$Cu: \frac{1}{2} \text{ ат} * 6 = 3 \frac{\text{ ат}}{\text{ яч}}$$

$$Au: \frac{1}{8} \text{ ат} * 8 = 1 \frac{\text{ ат}}{\text{ яч}}$$

$$Cu_3Au$$

Валентные соединения (продолжение 1)

Валентные соединения характеризуются стехиометрическим составом и узкой областью гомогенности на диаграммах состояния. Многие соединения на фазовой диаграмме изображаются ординатами. Прочность связи валентных соединений с участием магния зависит от величины электроотрицательности X_j второго компонента. С уменьшением величины электроотрицательности происходит переход от прочной ионно-ковалентной связи к менее прочной металлической по схеме:



При этом уменьшается прочность, температура плавления ($T_{пл}$) и термодинамические константы ($Q_{пл}$, $S_{пл}$) соединения и увеличивается предельная растворимость второго компонента в магнии. Это четко прослеживается в ряду валентных соединений магния с элементами IVB группы (см. таблицу 2).

2. Физические свойства соединений магния с элементами IVB групп Периодической системы

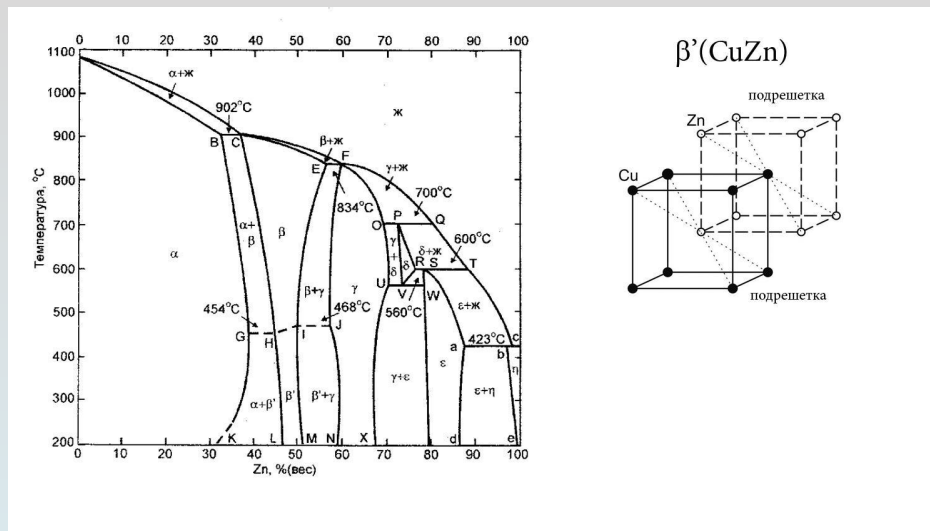
Формула соединения	X_j 2-го элемента	Предельная растворимость в Mg, %ат	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$Q_{пл}, \frac{\text{ккал}}{\text{г}\cdot\text{град}}$	$S_{пл}, \frac{\text{ккал}}{\text{г}\cdot\text{град}}$
Mg_2Si	1,82	<0,1	1085	6,3	15,0
Mg_2Ge	1,61	0,003	1117	6,1	13,0
Mg_2Sn	1,48	3,35	770	6,1	11,0
Mg_2Pb	1,39	7,7	550	4,2	11,4

Эти свойства (таб. 2) указывают на постепенный переход от ионно-ковалентной связи, к металлической в ряде соединений $\text{Mg}_2\text{Si} - \text{Mg}_2\text{Ge} - \text{Mg}_2\text{Sn} - \text{Mg}_2\text{Pb}$

Электронные соединения, фазы Юм-Розери

Промежуточные фазы, химический состав и структура которых определяется электронной концентрацией (e/a), называются электронными соединениями или фазами Юм-Розери.

Такие фазы существуют в системах, образованных с одной стороны медью, серебром или золотом, а с другой – элементами группы В Периодической системе (Zn, Cd, Al, Si, Sn и др.) Известно, что существует три группы электронных соединений, отличающихся электронной концентрацией (e/a) и структурой. Все эти фазы имеются в системе Cu-Zn – базовой системе двойных латуней. Поэтому электронные соединения классифицируются по обозначениям фаз, принятых в системе Cu-Zn. Это промежуточные фазы со структурой β -латуни, γ -латуни и ϵ -латуни (см. рис.3)



Уменьшить

Рис 3. Диаграмма состояния системы Cu-Zn

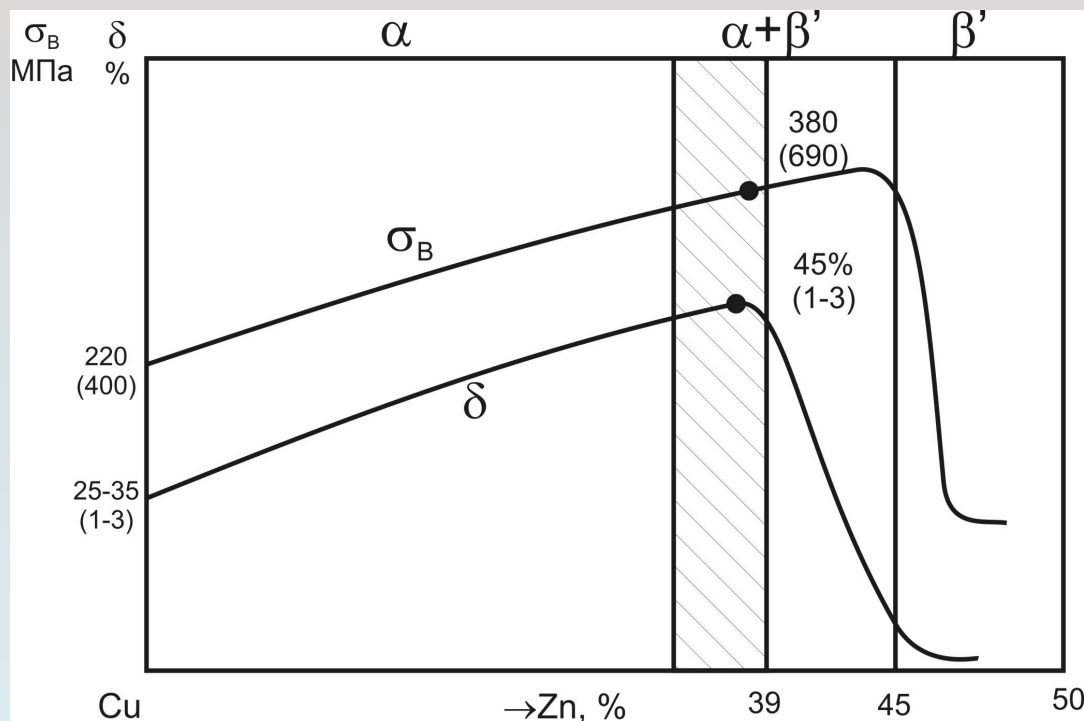
Увеличить

Базовая система (Cu – Zn) важнейших конструкционных сплавов – латуней

$\beta \rightarrow \beta'$

Две подрешетки упорядоченной β' -фазы: «вставлены» друг в друга две примитивные кубические ячейки (подрешетки) – одна заполнена атомами Cu, другая – атомами Zn.

При переходе в упорядоченное состояние растет твердость сплавов, снижается пластичность и резко изменяются многие физические свойства.



902°
(32,5; 37; 38)
834°
(56,5; 58; 59)
468°
(50; 58)
454°
(39; 45)

β' (3/2 Э) – ОЦК
 γ' (Cu_5Zn_8) 21/13 – сложная кубическая решетка
 ϵ (CuZn_3) 80-85% Zn

Электронные соединения, фазы Юм-Розери (продолжение 1)

Структура электронных соединений и методика расчета электронной концентрации показана в таблице 1.

1. Электронные соединения

Структура β -латуни; ОЦК; $e/a=3/2$	Структура γ -латуни; Сложная кубическая (52 ^{ат} / _{яч}); $e/a=21/13$	Структура ϵ -латуни; ГП; $e/a=7/4$
$\text{CuZn}[(1+2)/(1+1)]$	$\text{Cu}_5\text{Zn}_8[(1\cdot5+8\cdot2)/(5+8)]$	$\text{CuZn}_3[(1+3\cdot2)/(1+3)]$
$\text{Cu}_5\text{Sn}[(1\cdot5+4)/(5+1)]$	$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8[(1\cdot31+4\cdot8)/(31+8)]$	$\text{Cu}_3\text{Sn}[(1\cdot3+4)/(3+1)]$
$\text{Cu}_3\text{Al}[(1\cdot3+3\cdot1)/(3+1)]$	$\text{Cu}_{31}\text{Si}_8[(1\cdot31+4\cdot8)/(31+8)]$	$\text{Cu}_3\text{Si}[(1\cdot3+4)/(3+1)]$

Стехиометрический состав соединения, соответствующий характерной электронной концентрации (3/2, 21/13 или 7/4), находятся внутри интервала гомогенности фазы Юм-Розери, а иногда расположен вне области гомогенности этих фаз (хотя и вблизи них).

Поэтому фазы Юм-Розери правильней трактовать как промежуточные фазы переменного состава.

Фазы Юм-Розери встречаются во многих промышленных сплавах (латуни, бронзы). Они во многих случаях определяют их свойства и особенности обработки этих материалов. В β -латунях и алюминиевых бронзах с высокотемпературной β -фазой обнаружен ЭЗФ.

Промежуточные фазы внедрения

Эти фазы образуют **переходные металлы** с металлоидами, имеющими небольшие атомные радиусы (H, C, N, B). Их называют **гидридами, карбидами, нитридами, боридами**.

Их структуру можно представить как кристаллическую решетку из атомов металла, в междоузлия которой внедрены атомы металлоида. **Нельзя путать граничные растворы внедрения и промежуточные фазы внедрения.** В отличие от твердого раствора внедрения, имеющего кристаллическую решетку металла-основы, **в промежуточной фазе внедрения атомы металла расположены по узлам решетки, не свойственной данному металлу в чистом виде.** Например, TiC – карбид титана (решетка ГЦК), Ti_α – решетка ГП, w₂C – ГП, w – ОЦК.

Структура фаз внедрения зависит от соотношения атомных радиусов металлоида (r_x) и металла (r_m). Если $r_x/r_m < 0.59$, то промежуточная фаза внедрения имеет характерную для металлов плотноупакованную структуру ГЦК или ГП, реже – ОЦК или простую гексагональную. Такие фазы имеют простые формулы – M₄X, M₂X, MX, MX₂. В таких фазах между атомами металла действует металлическая связь. Отсюда высокая электропроводность, характерный металлический блеск. Большая твердость, хрупкость и высокая T_{пл} указывает на то, что между атомами металла и металлоида (M-X) действует ковалентная связь. Такие фазы называются фазами Хэгга. Он впервые определил соотношение $r_x/r_m < 0.59$ для этих фаз.

При соотношении $r_x/r_m > 0.59$ промежуточные фазы внедрения имеют более сложную кристаллическую решетку. **Их иногда называют нехегговскими**, к таким фазам относятся все бориды и карбиды Fe, Mn и Cr. Они встречаются в структуре сталей и никелевых жаропрочных сплавов (Fe₃C, Mn₃C, Cr₂₃C₆, (Fe,W)₃C и др.).

Фазы Лавеса

Многие интерметаллиды (около 250) описываются формулой AB_2 и изоморфны одной из структур:

$MgCu_2$ – кубическая структура с 24 ат/яч ;

$MgZn_2$ – гексагональная структура с 24 ат/яч ;

$MgNi_2$ – гексагональная структура с 12 ат/яч .

Существование фаз Лавеса определяется размерным фактором: отношение атомных радиусов металлов А и В равно $r_A/r_B=1,2$ (на практике встречается $r_A/r_B=1,1 \div 1,6$). В этих интерметаллидах каждый атом А окружен 12 атомами В и на несколько большем расстоянии находятся еще 4 атома А. Следовательно, координационное число для атома А равно $12+4=16$ (в решетке из атомов одного сорта максимально возможное координационное число – 12).

Для фаз Лавеса характерна небольшая область гомогенности на диаграммах состояния.

Как конструкционные материалы фазы Лавеса не представляют интереса. Однако ряд фаз Лавеса и сплавов на их основе являются эффективными накопителями водорода ($TiCr_2$, $TiMn_2$, $ZrCr_2$, $ZrFe_2$).

Сигма фазы

Сигма фазы (σ) впервые была обнаружена в сплавах системы Fe-Cr. В этой системе при высоких температурах образуются непрерывные твердые растворы между хромом и α -модификацией железа (рис 1). При понижении температуры ниже 830°C образуется σ -фаза при содержании железа $\sim 50\text{ат.}\%$. Этой фазе приписывают состав FeCr. При температуре 440°C σ -фаза претерпевает эвтектоидный распад. σ -фаза имеет сложную тетрагональную решетку с 30 ат/яч .

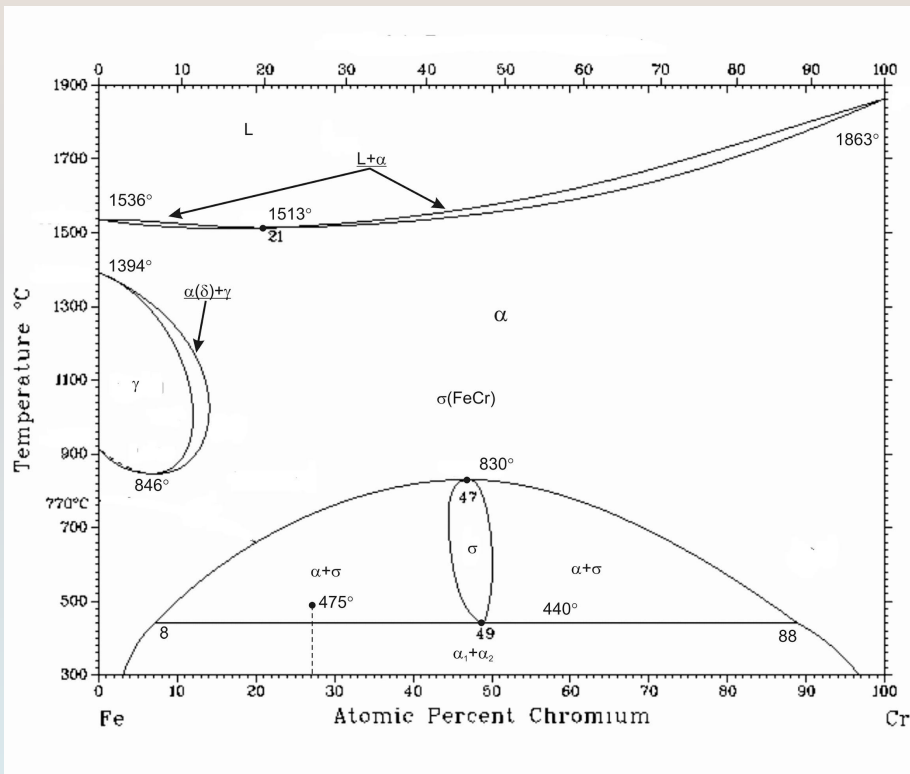


Диаграмма состояния системы Fe-Cr

Эта фаза термодинамически устойчива, и в ряде систем она может сохраняться до высоких температур. Она имеет повышенную твердость и хрупкость. Возможность образования σ -фазы учитывают при разработке хромоникелевых высоколегированных сталей, а также жаропрочных никелевых сплавов. Эта фаза оказывает нежелательные последствия, так как из-за высокой хрупкости вызывает снижение пластичности, характеристик жаропрочности и сопротивления усталости. В теории легирования жаропрочных никелевых сплавов разрабатываются условия не допускающие образования σ -фазы.

Уменьшить

Увеличить