

Лекция 5 ТЕОРИЯ СПЛАВОВ

Диаграмма состояния — графическое изображение фазового состава сплава в состоянии равновесия или близком к нему, в зависимости от температуры и содержания компонентов сплава.

Система, находящаяся в равновесии, обладает минимальной свободной энергией. Равновесное состояние сплавов достигается при небольших скоростях охлаждения или достаточно длительном их нагревании. Технические сплавы находятся, как правило, в *неравновесном (метастабильном) состоянии*.

Правило фаз Гиббса.

Правило фаз — это зависимость, между количеством фаз F , компонентов K , внешних факторов n (температура, давление) и степеней свободы S , характерных для каждого конкретного сплава.

Фазовое состояние металлической системы определяется **внешними** (температура, давление) и **внутренними** (концентрация компонентов в фазах) факторами. Переход из одного фазового состояния в другое сопровождается изменением внутреннего строения и физических свойств системы. Фазовые превращения сопровождаются разрушением кристаллической решетки (плавлением), ее образованием (кристаллизацией) или перестройкой (перекристаллизацией). Такие переходы обусловлены изменением энергии связи между частицами, и поэтому сопровождаются поглощением (плавление) или выделением (кристаллизация, перекристаллизация) соответствующего количества теплоты. Эта теплота называется **скрытой теплотой превращения**.

Лекция 5 Теория сплавов

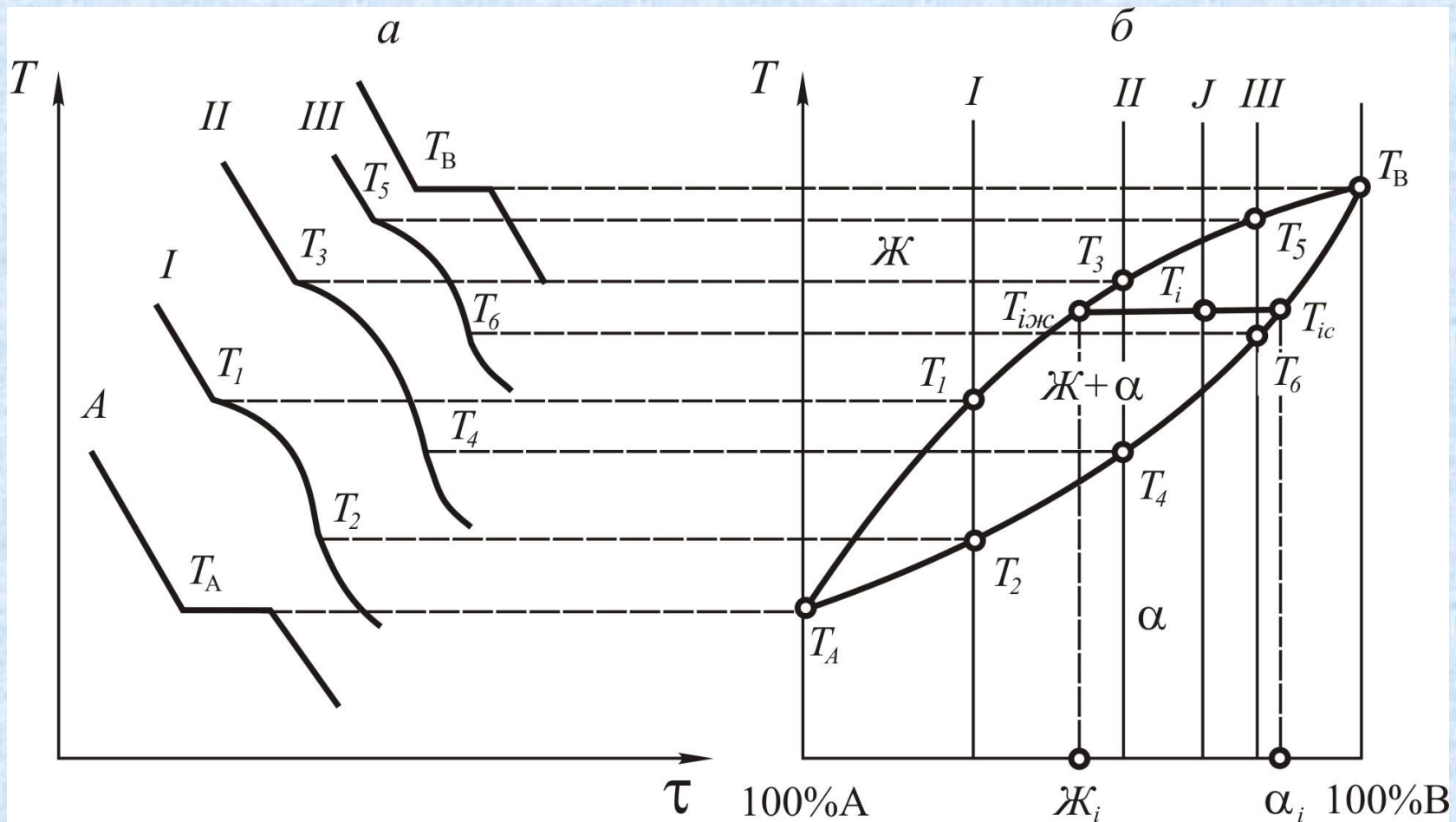
Величина C , называемая **числом степеней свободы (вариантностью)** системы, определяет количество параметров (p , T , содержание компонентов), которые можно изменять, не изменяя количества равновесных фаз. Если $C = 0$, систему называют *безвариантной (нонвариантной)*, т. е. существующей лишь при определенных значениях p , T , и концентрации каждой фазы. При $C = 0$ система включает максимально возможное число фаз. Система с $C = 1$ называется *одновариантной (моновариантной)*. Изменение в ней одного из параметров (например, T) не выведет ее из равновесия, но другие переменные параметры будут зависеть от T . Для чистых металлов C равно 0 или 1.

При кристаллизации металлического расплава в системе существуют две фазы — жидкая и твердая, что возможно только при постоянной температуре. Поэтому процесс кристаллизации является изотермическим ($C=0$). После полного исчезновения одной фазы число степеней свободы системы $C = 1$.

Параметр $n = 2$ характеризует внешние факторы (p , T), оказывающие влияние на систему. В условиях атмосферы давление является постоянным фактором и не оказывает заметного влияния на состояние системы, поэтому обычно принимают $n = 1$. Из этого следует важный практический вывод: при атмосферном давлении число фаз (Φ), находящихся в равновесии, не может превышать больше, чем на единицу, количество компонентов (K) сплава, т.е.:

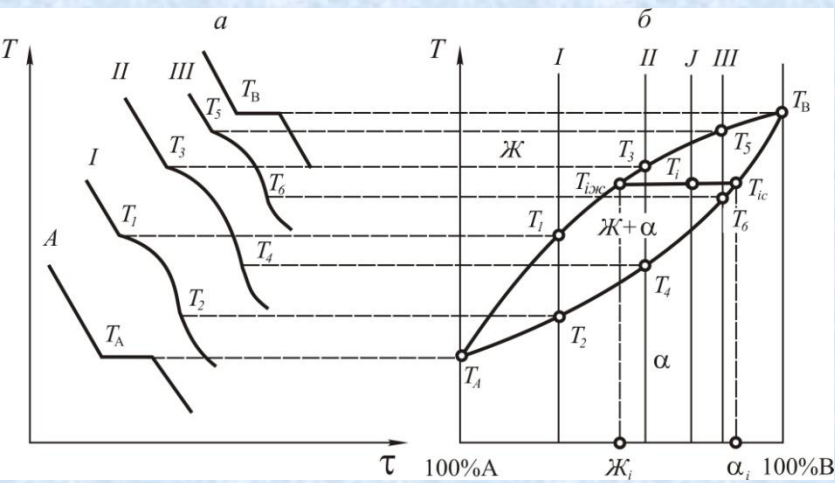
$$C = K - \Phi + 1, \quad \Phi \leq K + 1$$

СПЛАВЫ С ПОЛНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ



Зависимости температуры от времени охлаждения расплавов (кривые охлаждения) – (а) и диаграмма состояния (б) сплава, компоненты которого A и B полностью растворимы в твердом состоянии

Лекция 5 Теория сплавов



Кривая, замыкающая точки начала кристаллизации сплавов I, III (T_A, T_1, T_3, T_5, T_B), называется *линией ликвидус* («ликва» — жидкость, лат.). Семейство точек, соответствующих температуре окончания кристаллизационных процессов в системе (T_A, T_2, T_4, T_6, T_B), образует *линию солидус* («солид» — твердый, лат.). Кривые ликвидус и солидус образуют диаграмму состояния сплава компонентов A и B.

Диаграмма состояния сплава позволяет количественно оценить состав любой фазы при любой температуре. Для этого используют *правило концентрации*: состав жидкой фазы при температуре T_i (см. рис.) определяется проекцией точки $T_{iЖ}$ на ось концентраций ($Ж_i$), состав твердой фазы при температуре T_i — проекцией точки $T_{iс}$ на ось концентрации (α_i).

Для реализации правила концентраций необходимо провести из точки T_i линию, параллельную оси концентраций. Отрезок, соединяющий точки её пересечения с линиями ликвидус ($T_{iЖ}$) и солидус ($T_{iс}$), называют *конодой*.

Соотношение фаз при кристаллизации металлической системы устанавливают с помощью *правила отрезков*: массовые (объемные) соотношения твердой и жидкой фаз в сплаве пропорциональны отношению отрезков коноды, примыкающих к линиям ликвидус и солидус.

СПЛАВЫ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ

Существует три принципиально разных типа таких сплавов:

сплавы с ограниченной растворимостью компонентов и эвтектическим превращением;

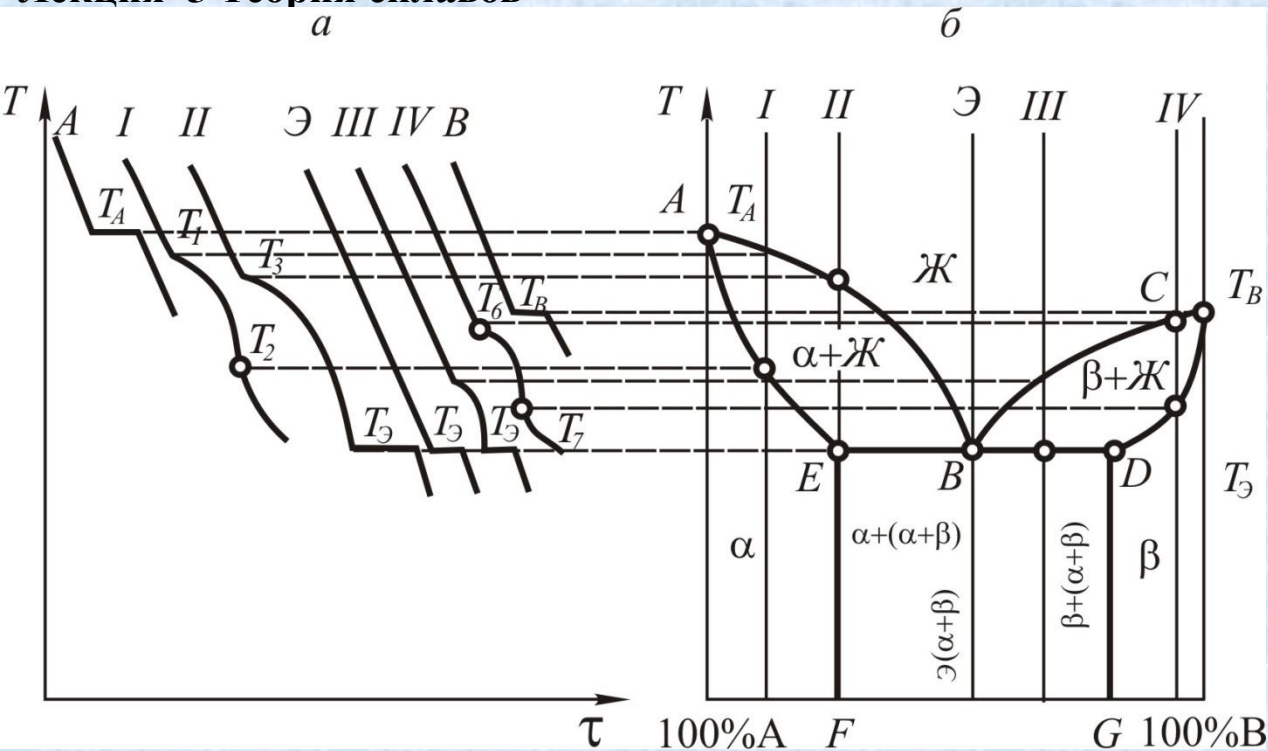
сплавы компонентов, практически не растворимых в твердом состоянии, с эвтектическим превращением;

сплавы с ограниченной растворимостью компонентов и перитектическим превращением.

Эвтектикой («легкоплавящейся», греч.) называют высокодисперсную механическую смесь нескольких твердых фаз, одновременно кристаллизующихся из расплава при постоянной температуре. *Эвтектическим превращением* называют процесс одновременной кристаллизации из расплава нескольких твердых фаз при постоянной температуре.

При охлаждении эвтектического сплава (Э) до температуры $T_э$ на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок, связанный с выделением теплоты кристаллизации. Закристаллизовавшаяся эвтектика состоит из механической смеси кристаллов $\alpha+\beta$. Согласно теории кристаллизации, процесс образования эвтектики начинается с зарождения кристаллов одной из фаз.

Лекция 5 Теория сплавов



Сплав, соответствующий проекции точки *B* (сплав Э), является самым легкоплавким - эвтектическим. Сплавы, относящиеся к области левее точки *B*, называют доэвтектическими, правее точки *B* — заэвтектическими. При температурах выше линии *ABC* (ликвидус) система находится в жидком состоянии; при температурах, соответствующих точкам на линии *AEBDC* (солидус), — в твердом.

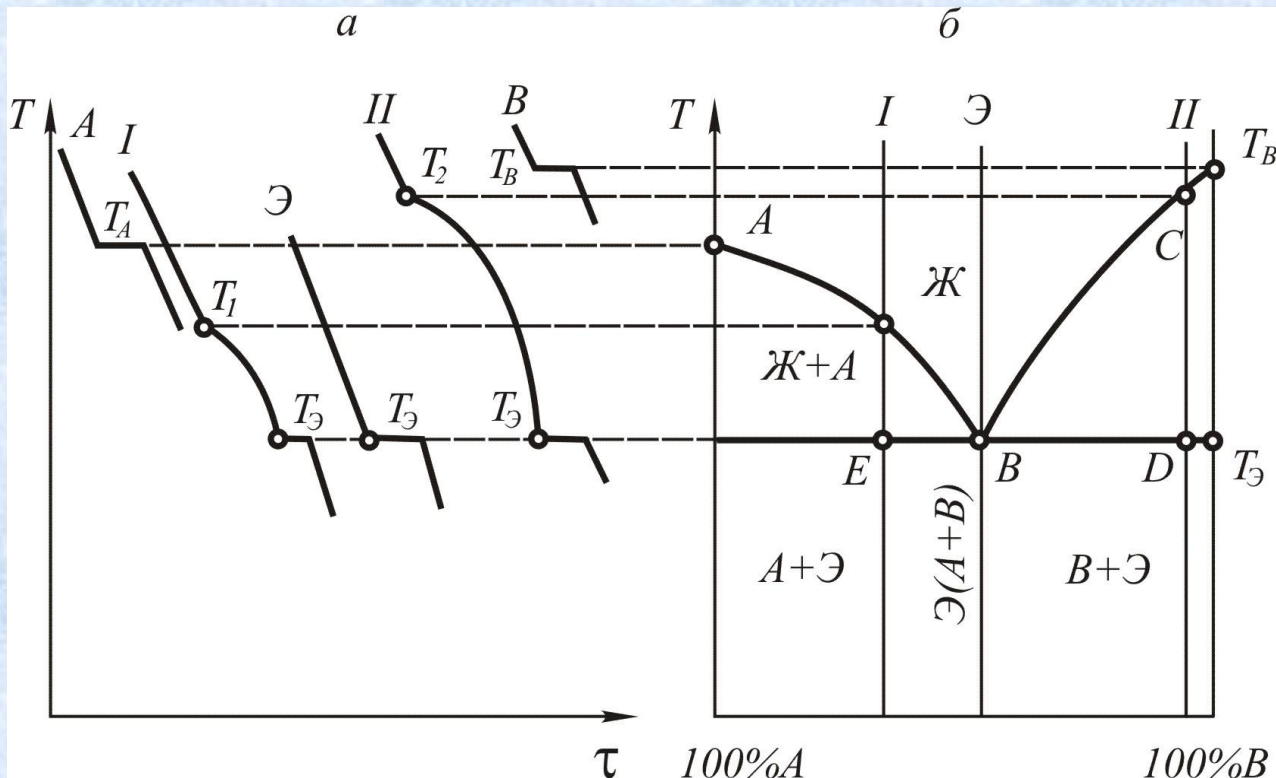
Кривые охлаждения расплавов (а) и диаграмма состояния (б) сплава, компоненты которого ограниченно растворимы в твердой фазе, с эвтектическим превращением

Примером сплава с подобным типом диаграммы состояния является сплав Pb — Sn.

Лекция 5 Теория сплавов

Существуют сплавы, компоненты которых практически не растворимы в твердом состоянии и образуют механическую смесь в результате эвтектического превращения.

Характерный вид диаграммы состояния таких сплавов приведен на рисунке ниже: кристаллические фазы — компоненты A и B , состав эвтектики — $A + B$. Диаграммы состояния этого вида характерны для сплавов $Pb - Sb$, $Sn - Zn$.

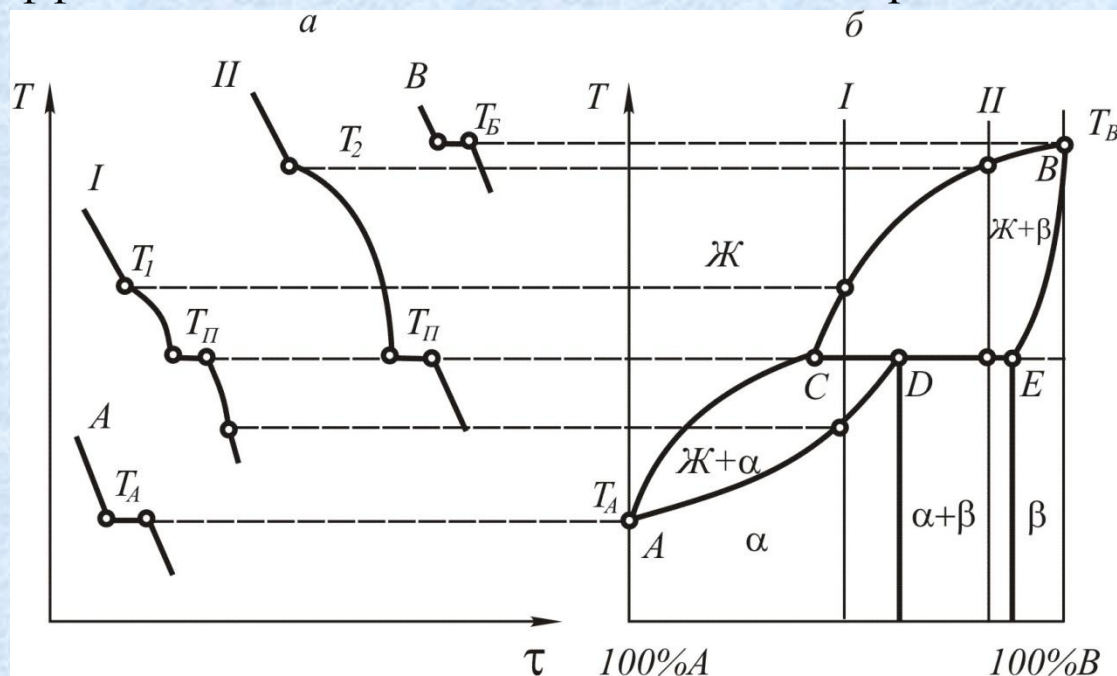


Кривые охлаждения (а) и диаграмма состояния (б) сплава, компоненты которого практически не растворимы в твердой фазе, с эвтектическим превращением

Лекция 5 Теория сплавов

Для некоторых типов сплавов с ограниченной растворимостью компонентов (например, Cu — Zn, Cu — Sn) характерно *перитектическое превращение*, заключающееся в образовании одной из кристаллических фаз вследствие взаимодействия другой кристаллической фазы с расплавом. Вид диаграммы состояния для сплава с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии и перитектическим превращением приведен на рисунке ниже.

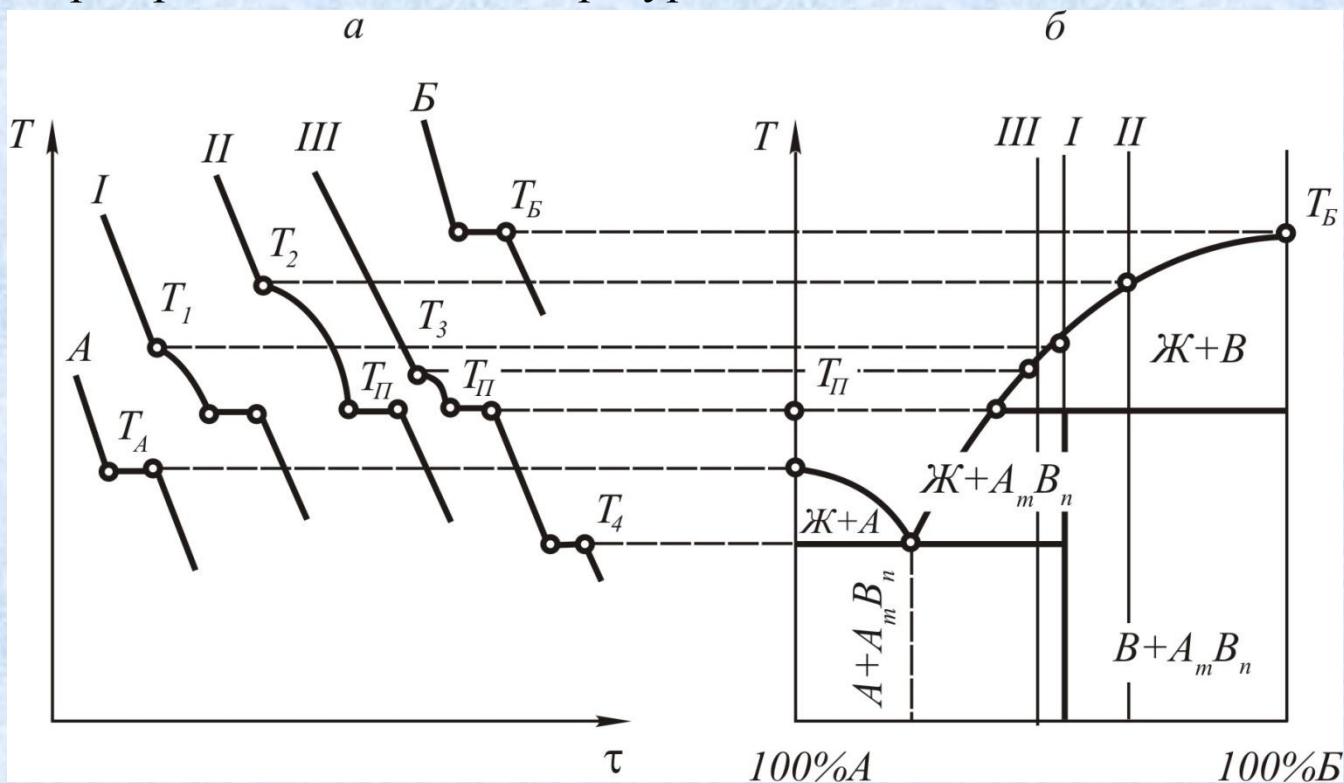
При перитектическом превращении в системе существуют три фазы — жидкая и два твердых раствора. В сплаве металлов, ограниченно растворяющихся в твердом состоянии, могут образовываться *ликвации* — неоднородности химического состава. Для устранения этого вредного эффекта сплавы охлаждают с высокими скоростями или перемешивают.



Кривые охлаждения (а) и диаграмма состояния (б) сплава, компоненты которого ограниченно растворимы в твердой фазе, с перитектическим превращением

Лекция 5 Теория сплавов

Сплавы такого типа, широко распространенные в технике, изменяют механические характеристики и структуру после специальной термической обработки. Превращения в твердом состоянии могут быть обусловлены полиморфизмом компонентов, их переменной растворимостью в твердом состоянии при изменении температуры, частичным распадом твердого раствора при понижении температуры.



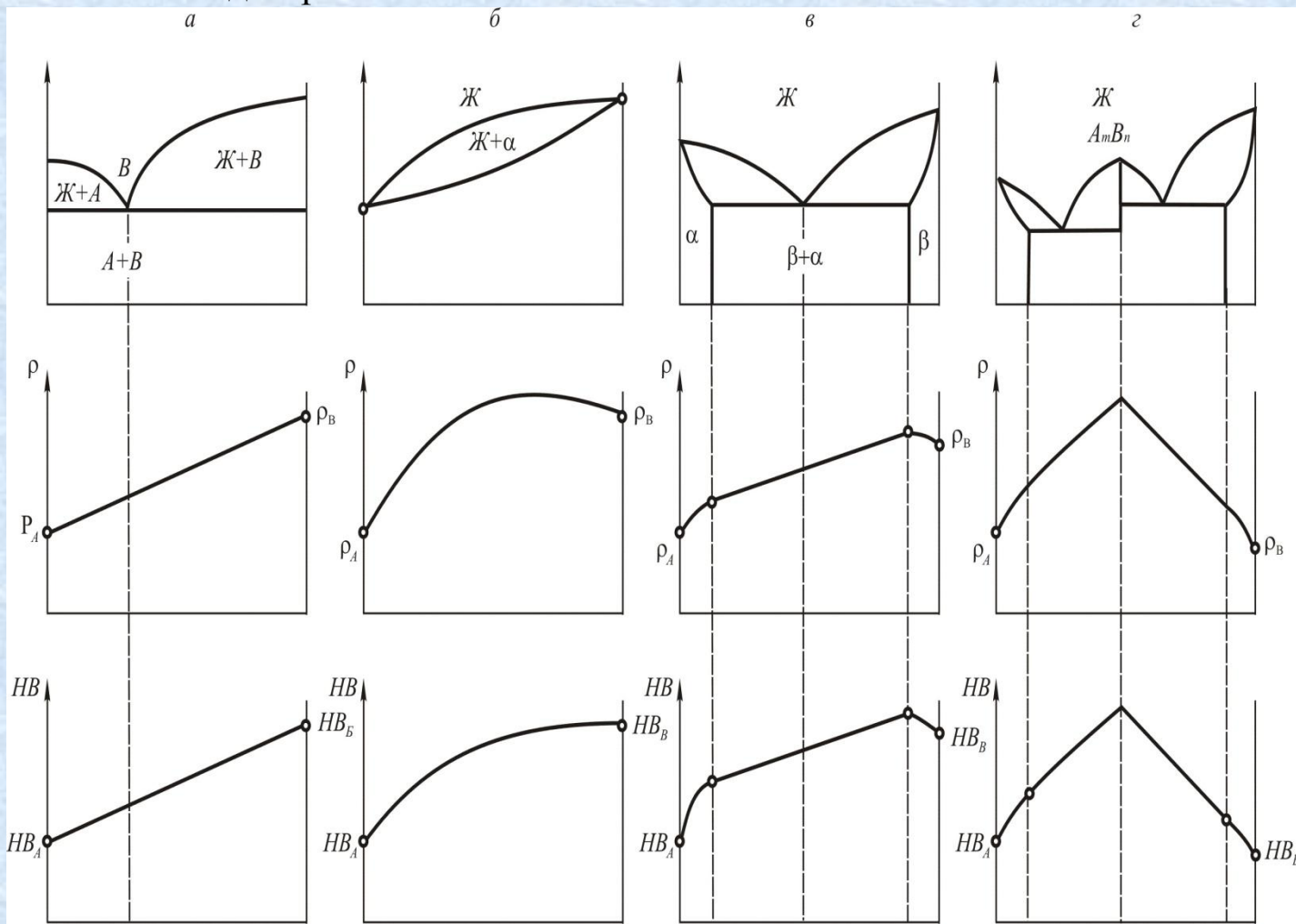
Кривые охлаждения (а) и диаграмма состояния (б) сплава, компоненты которого образуют неустойчивые химические соединения

Полиморфные превращения обуславливают процесс вторичной кристаллизации сплавов. Изменение типа кристаллической решетки одного из компонентов приводит к изменению растворимости в нем другого компонента.

СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ СПЛАВОВ

Диаграмма состояния сплава позволяет не только определить его состав при заданной температуре, но и выбирать температуры обработки, которые обеспечивают существование в сплаве фаз заданного состава и строения. Это широко применяется при выборе температурных режимов термической обработки изделий из металлических сплавов.

Один из основоположников физико-химического анализа материалов Н. С. Курнаков установил взаимосвязь диаграммы состояния и свойств сплавов с их составом.



Корреляция между типом диаграмм состояния и свойствами сплавов
 ρ – плотность,
 $НВ$ – твердость с компонентами:

а – практически нерастворимыми в твердом состоянии;
б – неограниченно растворимыми в твердом состоянии ;
в – ограниченно растворимыми в твердом состоянии;
г – образующими химическое соединение

Лекция 5 Теория сплавов

При образовании механической смеси в сплавах металлов, взаимно не растворяющихся в твердом состоянии, механические, электрические, магнитные свойства сплавов изменяются в зависимости от состава линейно (рис. *а*). Неограниченно растворяющиеся в твердом состоянии металлы в сплавах образуют непрерывный ряд твердых растворов, свойства которых изменяются по криволинейной зависимости (рис. *б*). Изменение размеров кристаллической решетки компонентов при образовании твердых растворов обуславливает увеличение электрического сопротивления, твердости и коэрцитивной силы сплавов, а также снижение их пластичности. При образовании в сплаве с ограниченной растворимостью компонентов эвтектик функциональная зависимость свойство—состав приобретает более сложный вид. (рис. *в*).

ТАКИМ ОБРАЗОМ, подведем итоги вышеизложенному:

Лекция 5 Теория сплавов

Твердые растворы внедрения характерны для сплавов переходных металлов с неметаллами, имеющими атомы небольшого радиуса. Главным условием образования такого раствора является соответствие радиуса атома внедрения и радиуса поры кристаллической решетки растворителя.

Металлы при сплавлении обладают свойством растворяться друг в друге, образуя смесь компонентов, находящихся в твердом состоянии. Установлены эмпирические правила такого **растворения**:

- 1) увеличение разницы атомных радиусов компонентов сплава снижает их способность к образованию раствора (размерный фактор),
- 2) увеличение разности в валентностях компонентов при соответствии их атомных радиусов снижает растворимость (относительная валентность).

Образование **твердых растворов замещения** возможно при любом соотношении атомных масс компонентов. Для образования твердых растворов с неограниченной растворимостью необходимо выполнение следующих условий:

- 1) компоненты сплава должны обладать изоморфными (полностью подобными) кристаллическими решетками;
- 2) различие атомных размеров компонентов не должно превышать 8—15%;
- 3) внешние электронные оболочки атомов компонентов должны иметь одинаковое строение (равная валентность). Примерами таких сплавов являются сплавы Cu—Au, Cu—Ni, Ge — Si, Ag — Au, Mo — V.

Лекция 5 Теория сплавов

В сплавах возможно образование фаз постоянного состава, соотношение элементов в которых подчиняется **правилу валентности**. Такие фазы называют **химическими соединениями** сплавов, они имеют следующие особенности:

- 1) кристаллическая решетка сплава отличается от кристаллических решеток компонентов;
- 2) соотношение элементов в решетках кратно целым числам;
- 3) свойства сплавов отличны от свойств компонентов;
- 4) тепловой эффект образования сплавов положителен.

Для определения количества фаз в сплаве и их состава строят диаграммы фазового равновесия - диаграммы состояния. *Диаграмма состояния* — графическое изображение фазового состава сплава в состоянии равновесия или близком к нему, в зависимости от температуры и содержания компонентов сплава.

Для построения диаграмм состояния металлических сплавов иногда используют расчетные зависимости изменения свободной энергии системы. Их получают на основе экспериментальных данных, полученных методами дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгено-структурного анализа, дилатометрии, калориметрии сплавов и др.