

Лекция 6

Металлические сплавы

Содержание

1. Структура металлических сплавов
2. Диаграммы фазового равновесия

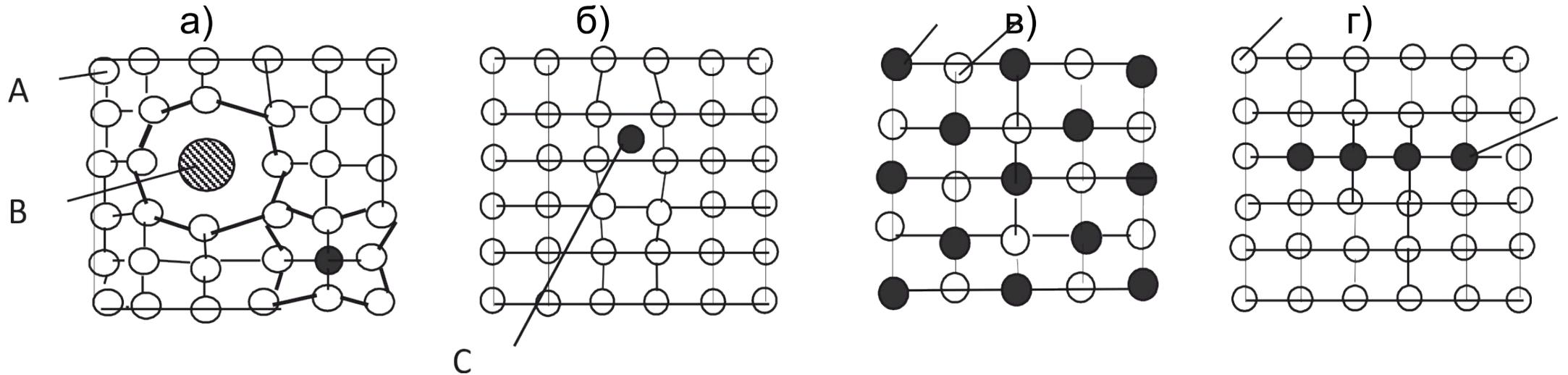
Введение

Металлические сплавы – это однородные системы, состоящие из двух, либо более химических элементов, которые обладают всеми характерными свойствами металлов. Элементы, из которых состоит сплав, называют компонентами. Сплавы могут быть двухкомпонентными (бинарным), трехкомпонентными и многокомпонентными системами. Компоненты сплава не обязательно должны быть только химическими элементами, а могут быть и химическими соединениями.

Строение металлического сплава более сложное, чем чистого металла, и зависит от характера взаимодействия компонентов сплава. Составляющие сплав компоненты могут вступать в химическое взаимодействие, образуя химические соединения, или взаимно растворяться друг в друге, образуя твердые растворы. Если же компоненты химически не взаимодействуют и нерастворимы, либо ограниченно растворимы, то образуются смеси. Кроме твердых растворов и химических соединений, возможно образование таких фаз, которые не могут быть отнесены к перечисленным и называются промежуточными.

Твердые растворы

Твердые растворы – это однородные вещества, состоящие из нескольких компонентов, концентрация которых может быть изменена. ТР являются однофазными, т.е. состоят из одного вида кристаллов. При образовании ТР сохраняется решетка одного из компонентов. Этот компонент называется растворителем. При этом атом компонента В в узле решетки растворителя А возмущает электронную плотность. В результате изменяются межатомные расстояния, энергия взаимодействия и ее производная – сила связи. На рисунке: а – твердый раствор замещения, б – твердый раствор внедрения, в - упорядоченный раствор, г – кластер.

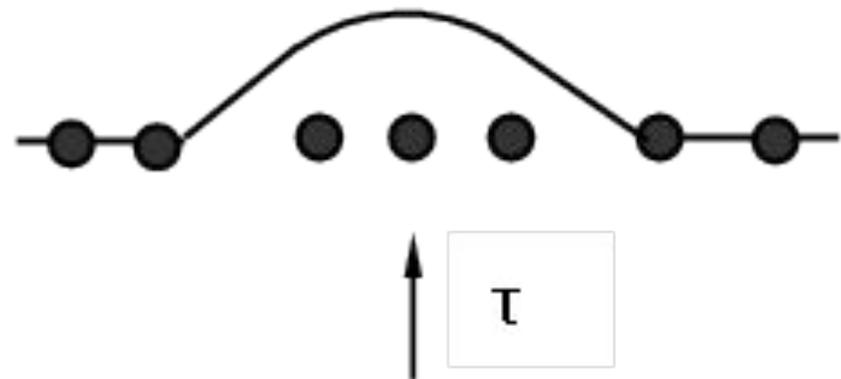
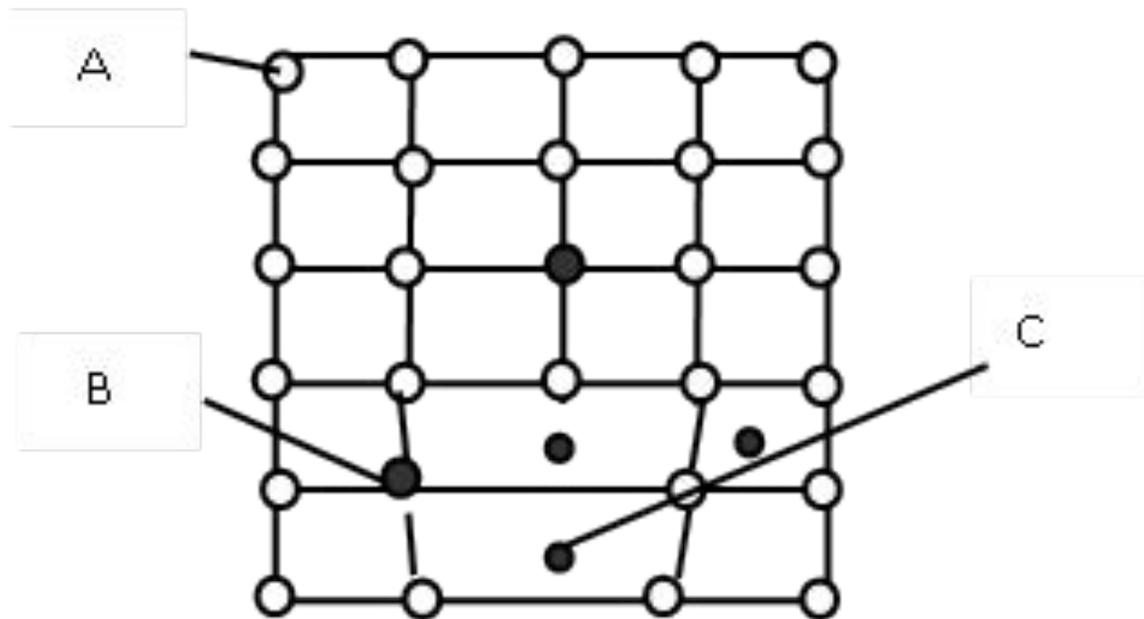


Взаимодействие дислокации с растворенными атомами

$\Delta\tau = \alpha G b \sum [\delta_K (c/c_{\max})_K]$ - твердорастворное упрочнение

$\delta_K = (r_K - r_{Fe})/r_{Fe}$ - параметр несоответствия

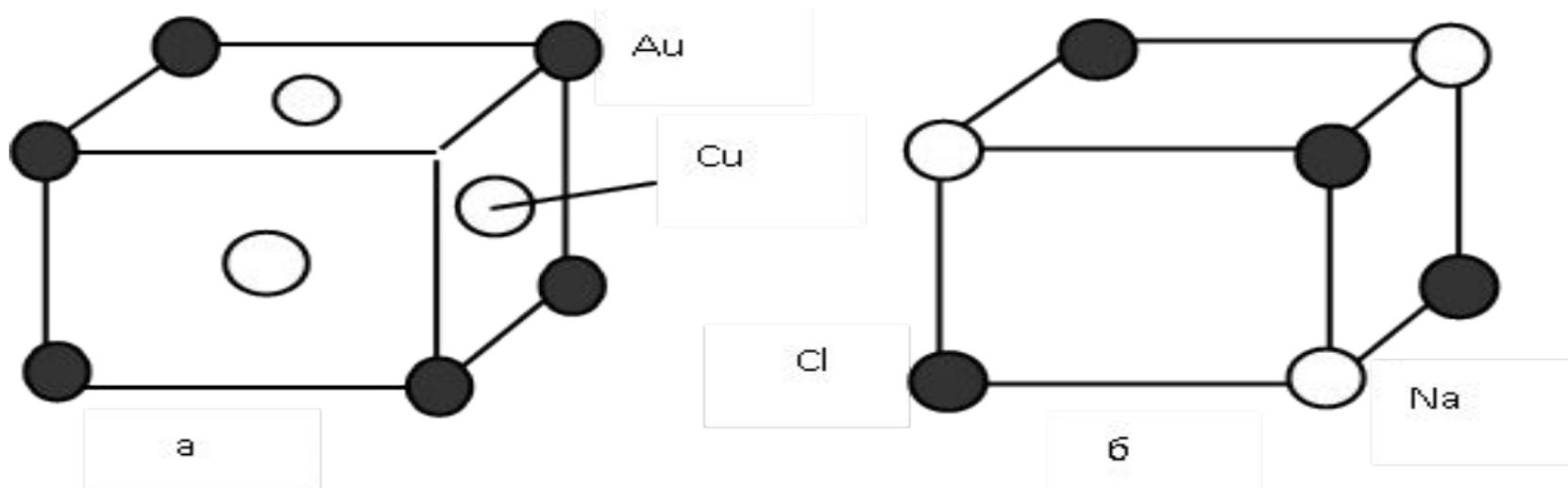
$(c/c_{\max})_K$ - приведенная концентрация



Химические соединения

При образовании химического соединения в сплавах соотношение чисел атомов соответствует стехиометрической пропорции A_nB_m . Во-вторых, образуется кристаллическая решетка, отличная от кристаллической решетки элементов составляющих химическое соединение. Кроме того химическое соединение характеризуется определенной температурой плавления либо диссоциации.

Если химическое соединение образуют металлические компоненты, то в узлах решетки располагаются положительно заряженные ионы, взаимодействующие со свободными электронами. Реализуется металлический тип связи. При образовании химического соединения металла с неметаллом возникают, как правило, ковалентная либо ионная связь. Часто на основе химических соединений образуются твердые растворы. Таким образом, формула химического соединения не будет отвечать действительному соотношению атомов в соединении.

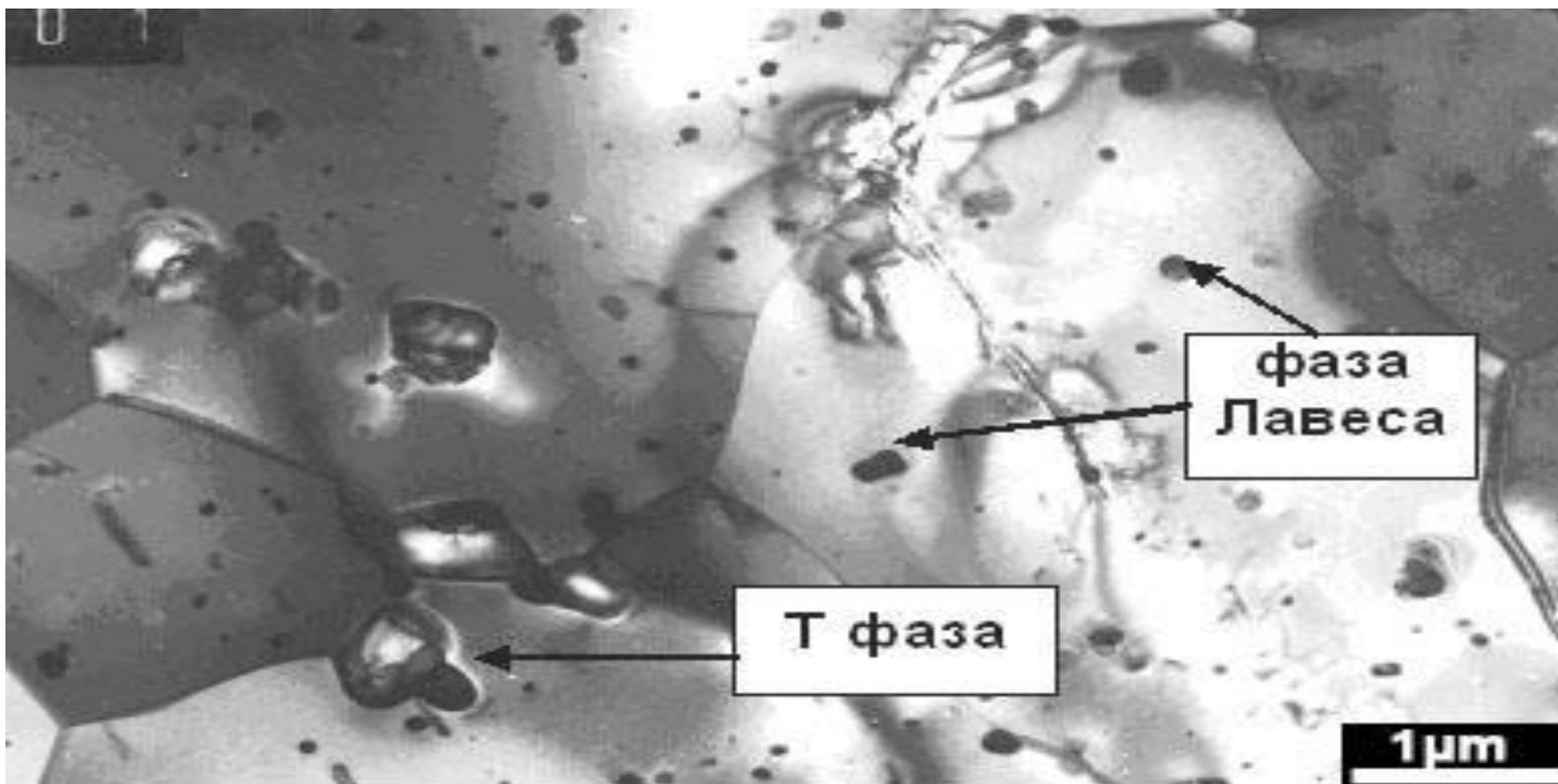


Электронные соединения (фазы Юм-Розери)

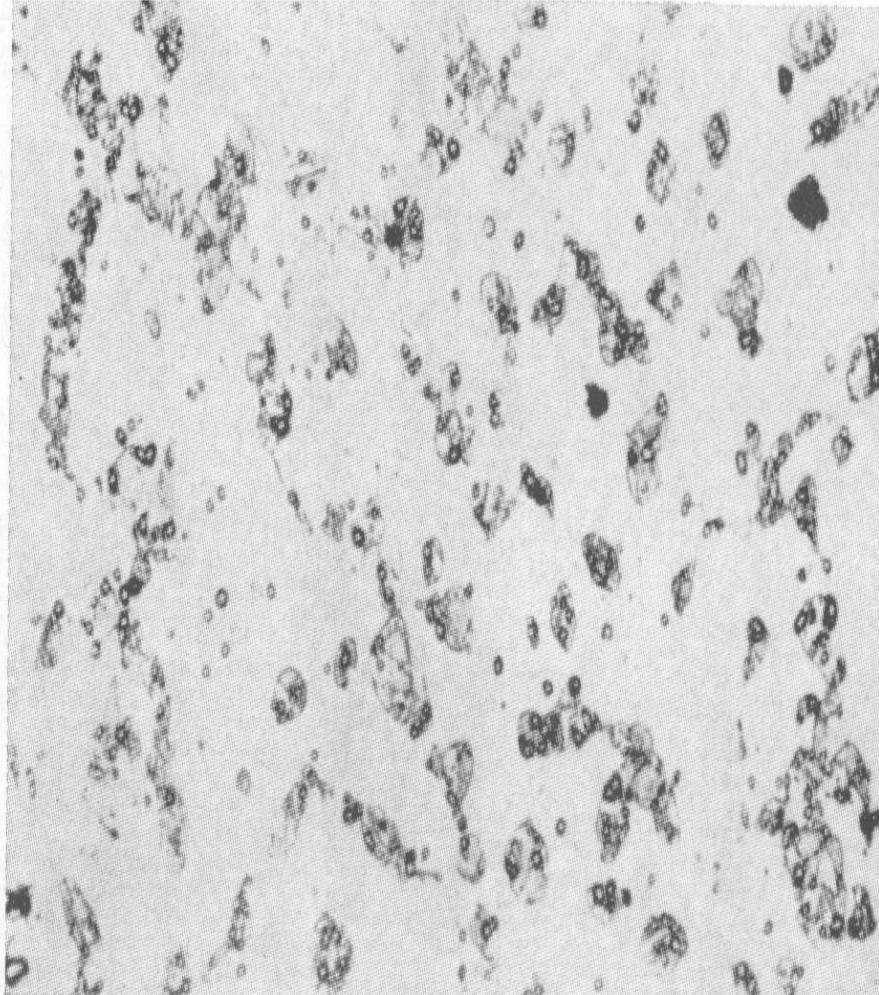
Электронные соединения (ЭС) образуются в металлических сплавах между одновалентными металлами: Cu, Ag, Li, металлами переходных групп Fe, Mn, Co с одной стороны и металлами с валентностью от 2 до 5: Be, Zn, Cd, Sn, Si с другой. Эти соединения характеризуются определенным отношением числа валентных электронов к числу атомов в соединении: $3/2$, $21/13$, $7/4$. Каждому отношению соответствует определенный тип кристаллической решетки. При отношении $3/2$ образуется решетка ОЦК. Такое ЭС называют β -фаза (например CuZn). ЭС, у которых отношение числа свободных электронов к числу атомов составляет $21/13$, имеют кубическую решетку, называют γ -фазой (например Cu₅Zn₈). При отношении $7/4$ соединение имеет решетку ГП и называется ϵ -фаза (например CuZn₃). У электронных соединений определенное соотношение атомов и новая, отличная от решетки компонентов, кристаллическая решетка является признаком химического соединения. Однако в ЭС нет строгого упорядочения атомов, по крайней мере при повышенных температурах, расположения атомов. При понижении температуры в ЭС происходит упорядочение. Поэтому, ЭС следует отнести к промежуточным фазам.

Фазы Лавеса

Для фаз Лавеса характерен металлический тип связи. Они образуются из атомов двух сортов А и В, причем атом А всегда имеет больший атомный радиус, чем атом В. Отношение $R_A/R_B = 1.225$. Известно 293 двойных фаз Лавеса. Подавляющее большинство фаз Лавеса имеют стехиометрический состав AB_2 , например, $MgCu_2$, $TiCr_2$, $CrMo_2$ со сложной кубической решеткой и $MgZn_2$, WFe_2 , $MoFe_2$ с гексагональной решеткой. На рисунке представлена фаза Лавеса $MoFe_2$.



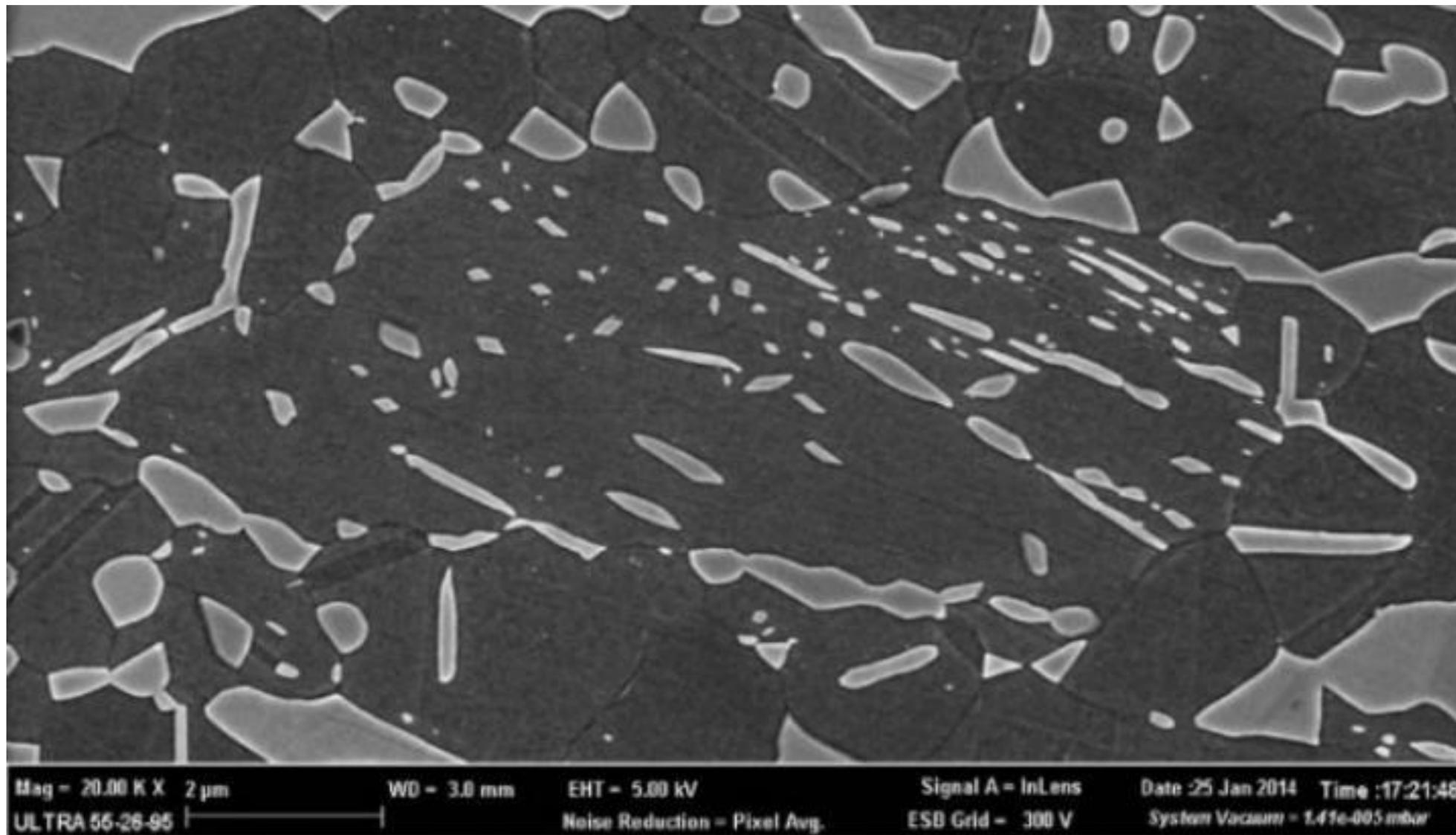
Фазы внедрения



Фазы внедрения образуют металлы и неметаллы, имеющие малый атомный диаметр (0,095 – 0,15 нм): водород, азот, углерод. Фазы внедрения могут иметь несколько стехиометрических соотношений. Формула AB_4 , например, соединения FeN_4 , MnN_4 , формула A_2B , например соединения W_2C , Mo_2C , формула AB , например, соединения WC, VC, TiC .

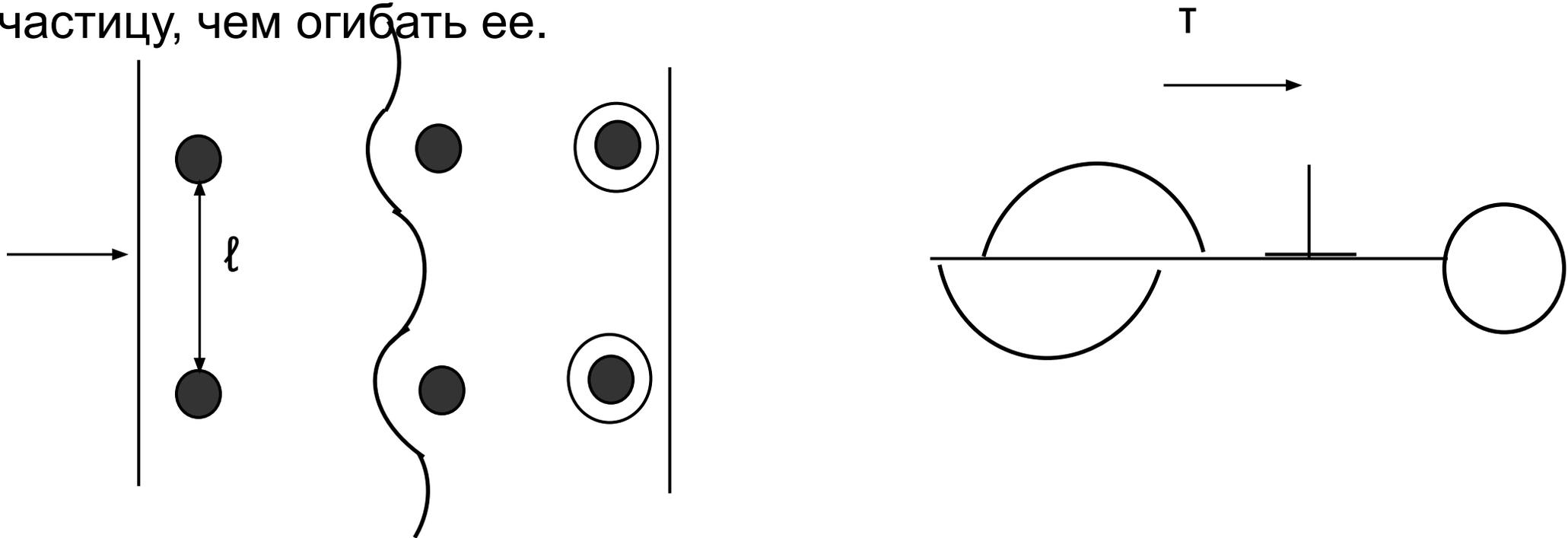
В фазах внедрения преобладает металлический тип связи с определенной долей ковалентной компоненты, что определяет такие свойства, как электропроводность, высокая температура плавления, высокая твердость.

Наночестицы AlNi в стали



Упрочнение частицами химических соединений

В сплавах химические соединения, как правило, распределены в виде дисперсных выделений (включений) второй фазы внутри основной фазы. В таких сплавах химические соединения вызывают торможение дислокаций и играют упрочняющую роль. Если расстояние между частицами достаточно велико, то дислокация под действием приложенного напряжения выгибается, а затем отрывается от препятствия и продолжает скользить. Напряжение, необходимое для преодоления препятствия $\tau = kGb/(\ell - 2r)$. С уменьшением расстояния между частицами напряжение увеличивается и наступает момент, когда дислокации легче пройти через частицу, чем огибать ее.

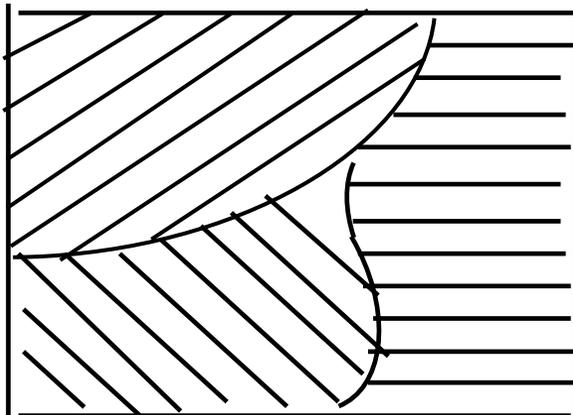


Механические смеси

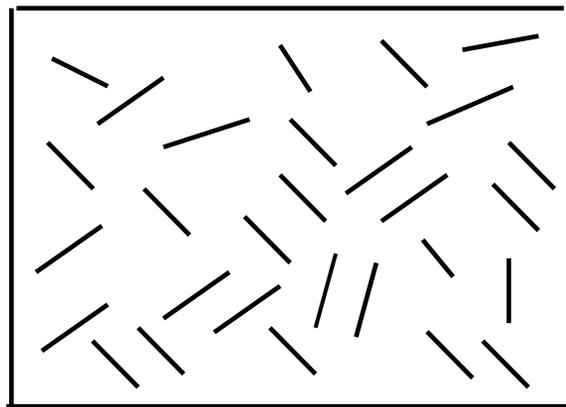
В металлических сплавах часто образуются механические смеси, которые при металлографическом описании структуры сплава рассматриваются как самостоятельные структурные составляющие. Смеси состоят из двух либо более фаз и могут представлять собой смесь чистых компонентов $A+B$, смесь твердых растворов $\alpha+\beta$, смесь твердого раствора и химического соединения $\alpha+AnBm$. Механические свойства смесей зависят от количественного соотношения фаз, а также от размера и формы зерен. Если σ^α – прочность α -фазы, σ^β – прочность β -фазы, f – объемная доля α -фазы, то прочность смеси можно оценить по формуле:

$$\sigma = \sigma^\alpha f + \sigma^\beta (1 - f).$$

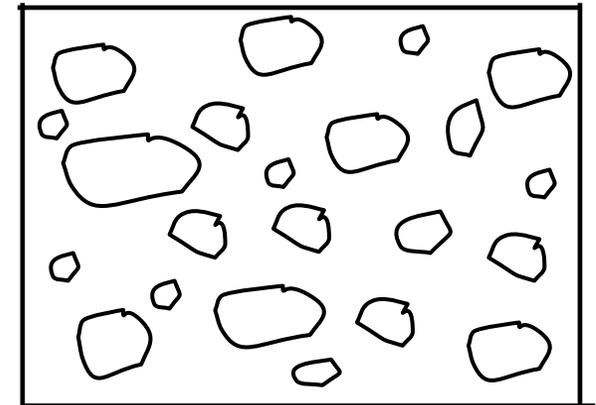
пластинчатая



игольчатая



зернистая



Диаграммы фазового равновесия

Металлический сплав можно рассматривать как термодинамическую систему. Система характеризуется числом степеней свободы (вариантностью), т.е. числом факторов равновесия, которые могут изменяться без изменения числа фаз в системе. В случае фазовых превращений в металлических сплавах связь между числом компонентов k , числом фаз f и числом степеней свободы устанавливается правилом фаз Гиббса:

$$c = k - f + 1.$$

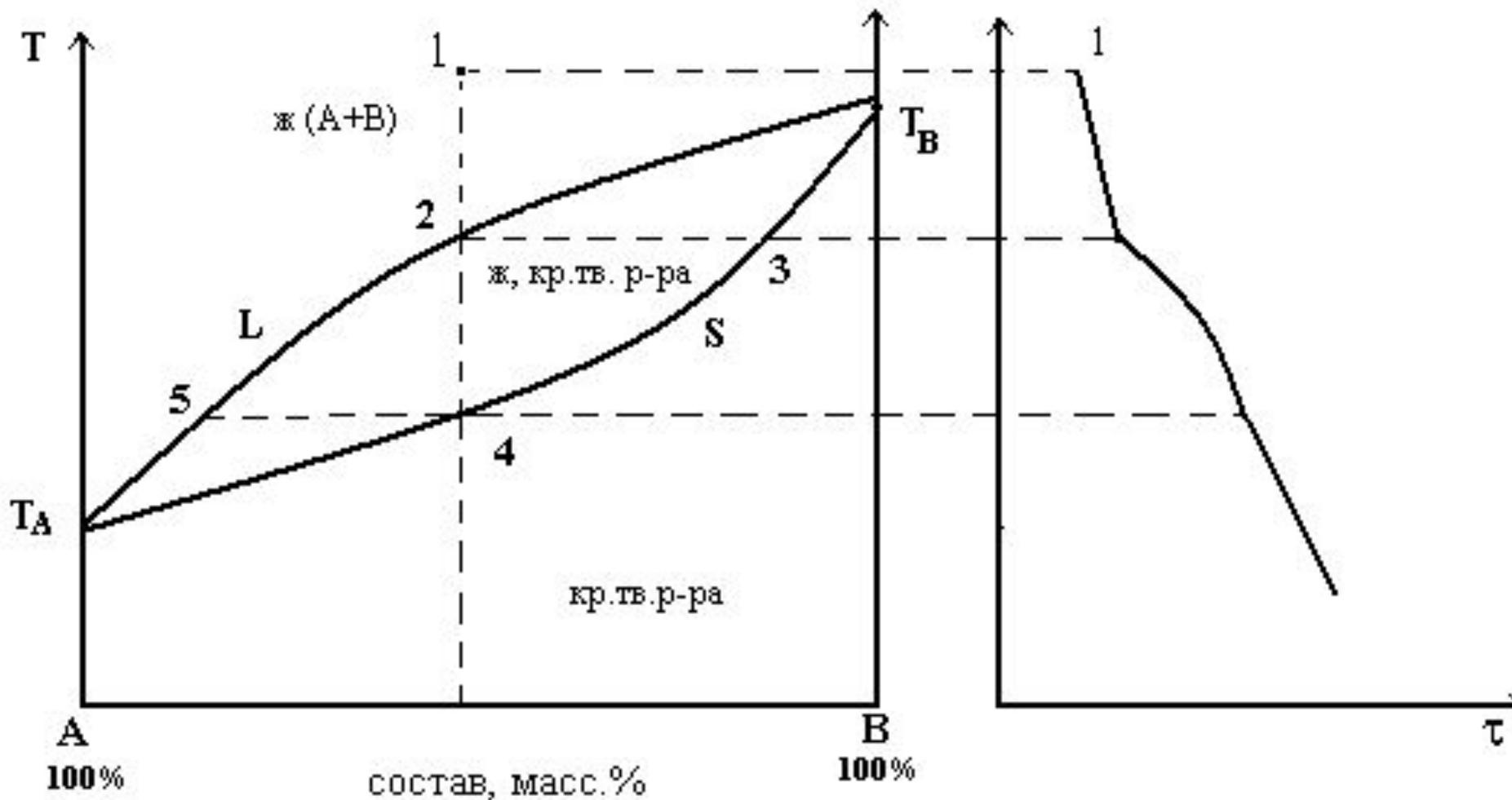
При кристаллизации чистого металла $c = 1 - 2 + 1 = 0$, т.е. такой параметр системы как температура при кристаллизации чистого металла не изменится до тех пор пока кристаллизация не закончится и система станет однофазной.

Для каждого сплава можно построить диаграмму фазового равновесия, т.е. графическое изображение всех возможных состояний сплава в пространстве: температура, давление, концентрация компонентов.

Экспериментальный метод построения диаграмм фазового равновесия основан на том, что любое фазовое превращение в сплаве сопровождается изменением его физических свойств (плотности, электропроводности и т.д.) либо тепловым эффектом. Поэтому для построения диаграммы необходимо провести серию опытов со сплавами различного состава. Измерение температуры при нагреве и охлаждении позволяет определить температуры начала и окончания фазовых превращений.

Диаграмма фазового равновесия сплавов, компоненты которых неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях.

Диаграммы такого типа имеют системы: Ni – Cu, Ag – Au, Mo – V, Mo – W.



Микроструктура однофазного сплава меди с цинком

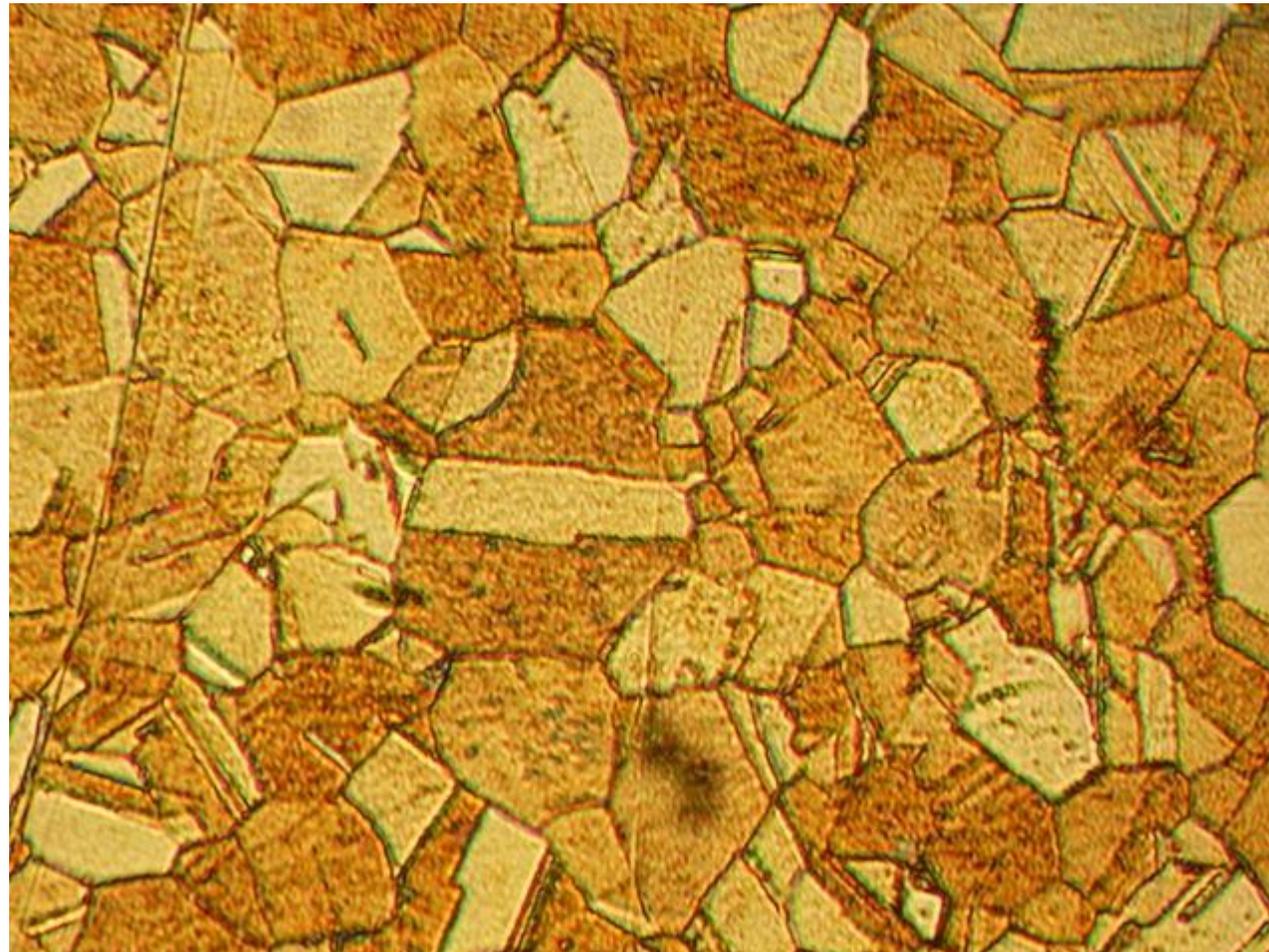
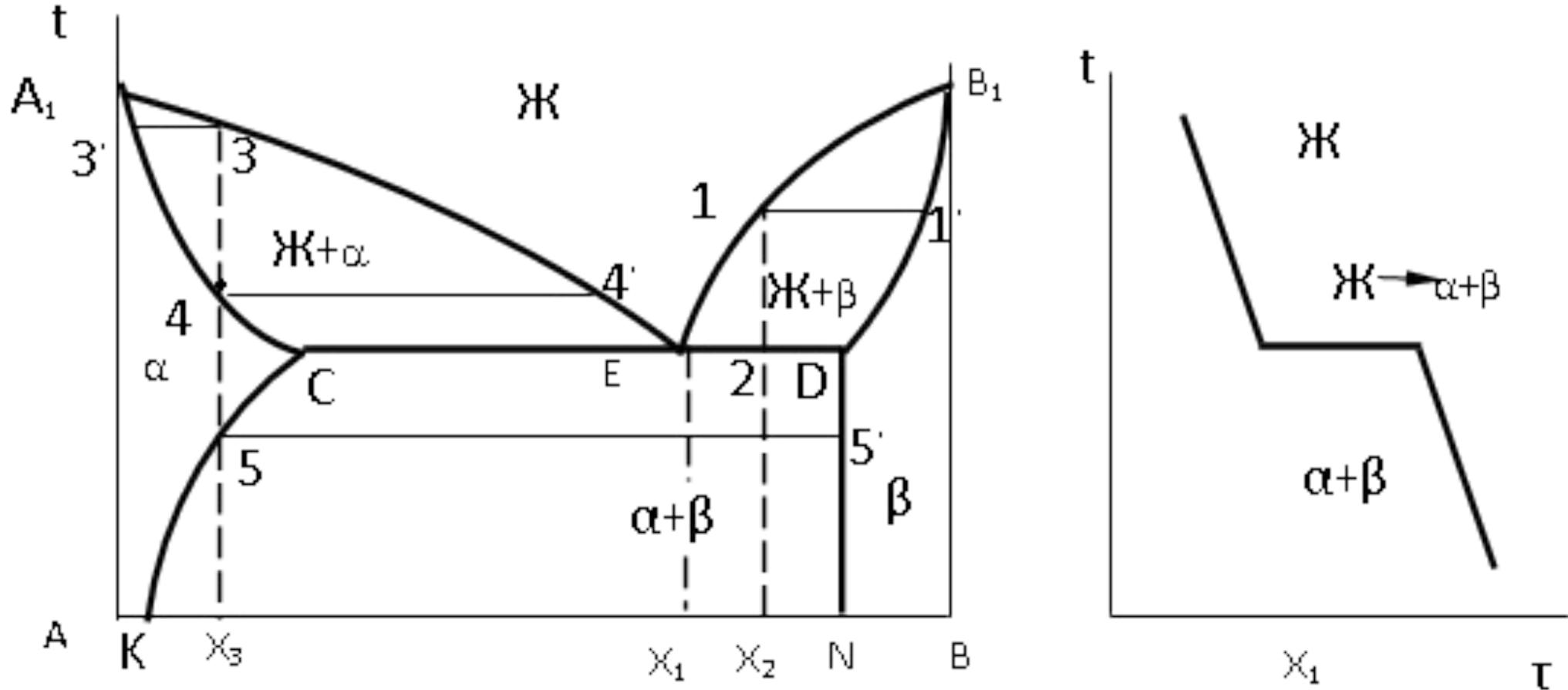
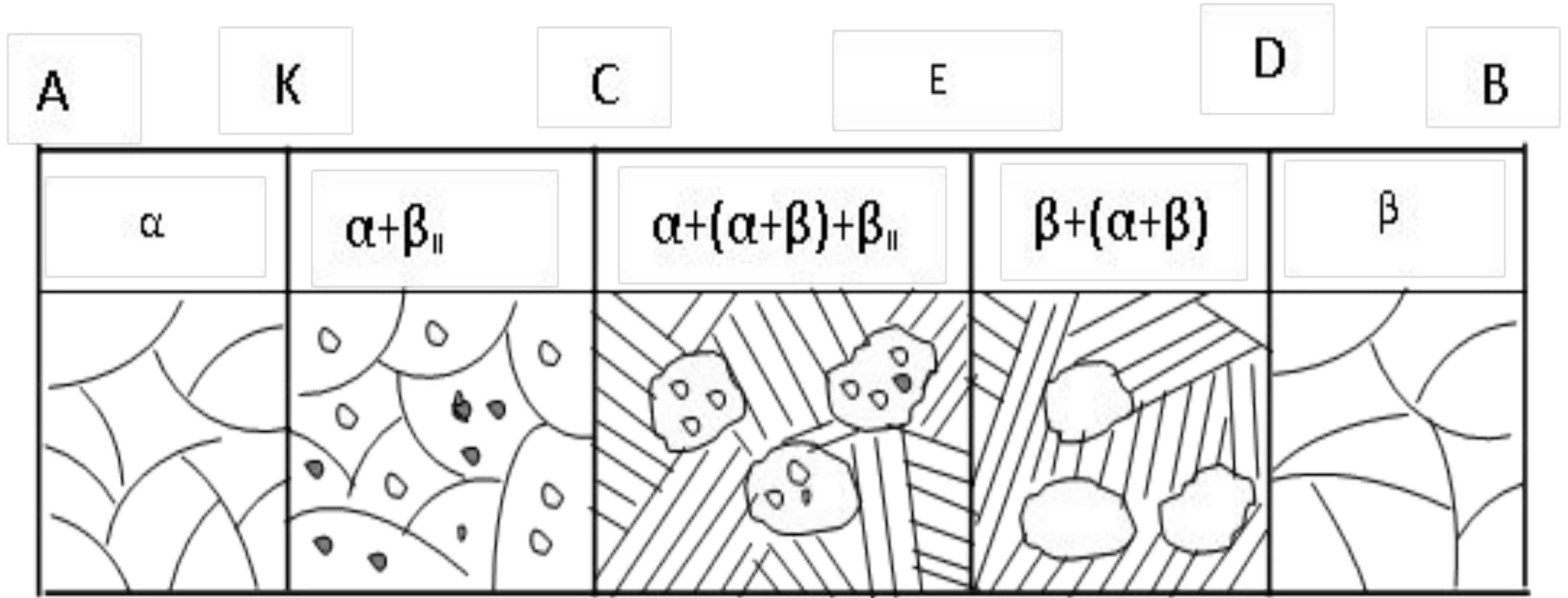


Диаграмма фазового равновесия сплавов, компоненты которых ограниченно растворимы в твердом состоянии и образуют эвтектику.
Сплавы систем: Al – Si, Ag – Cu, Pb – Sn и др.



Схемы микроструктур сплавов, компоненты которых ограниченно растворимы



Микроструктура двухфазного $\alpha+(\alpha+\gamma)$ сплава

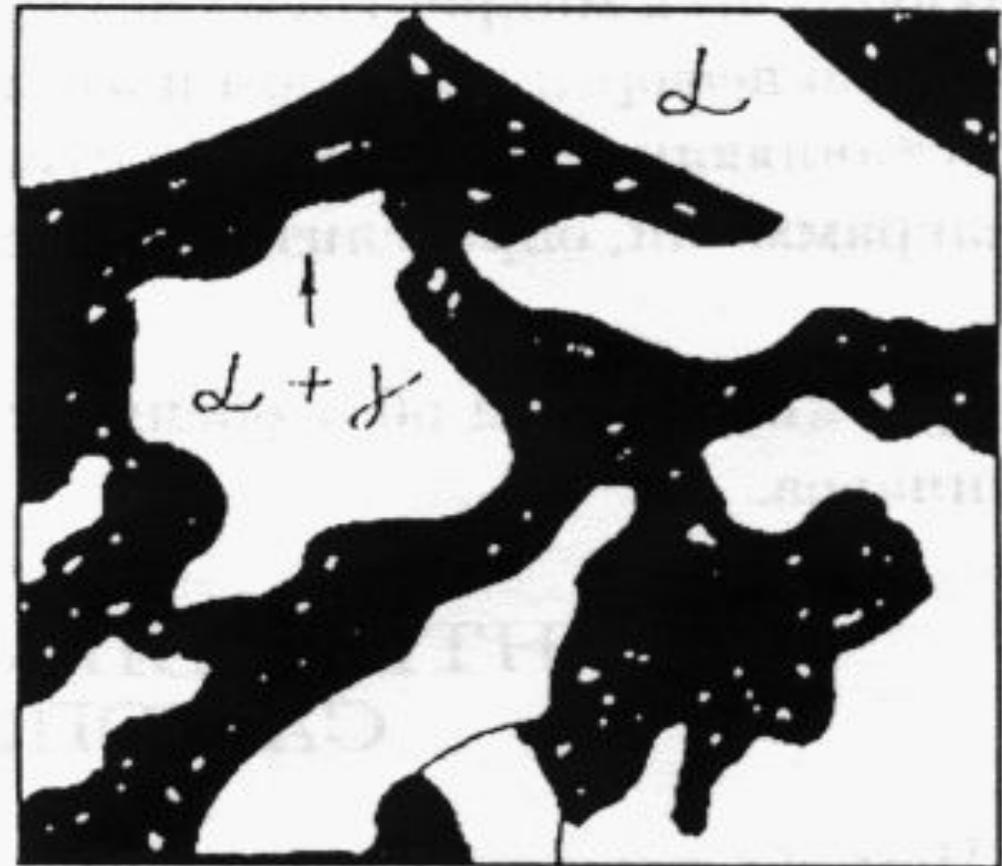


Диаграмма фазового равновесия с перитектическим превращением.
Сплавы систем: Cu – Be, Fe – Cu и др.

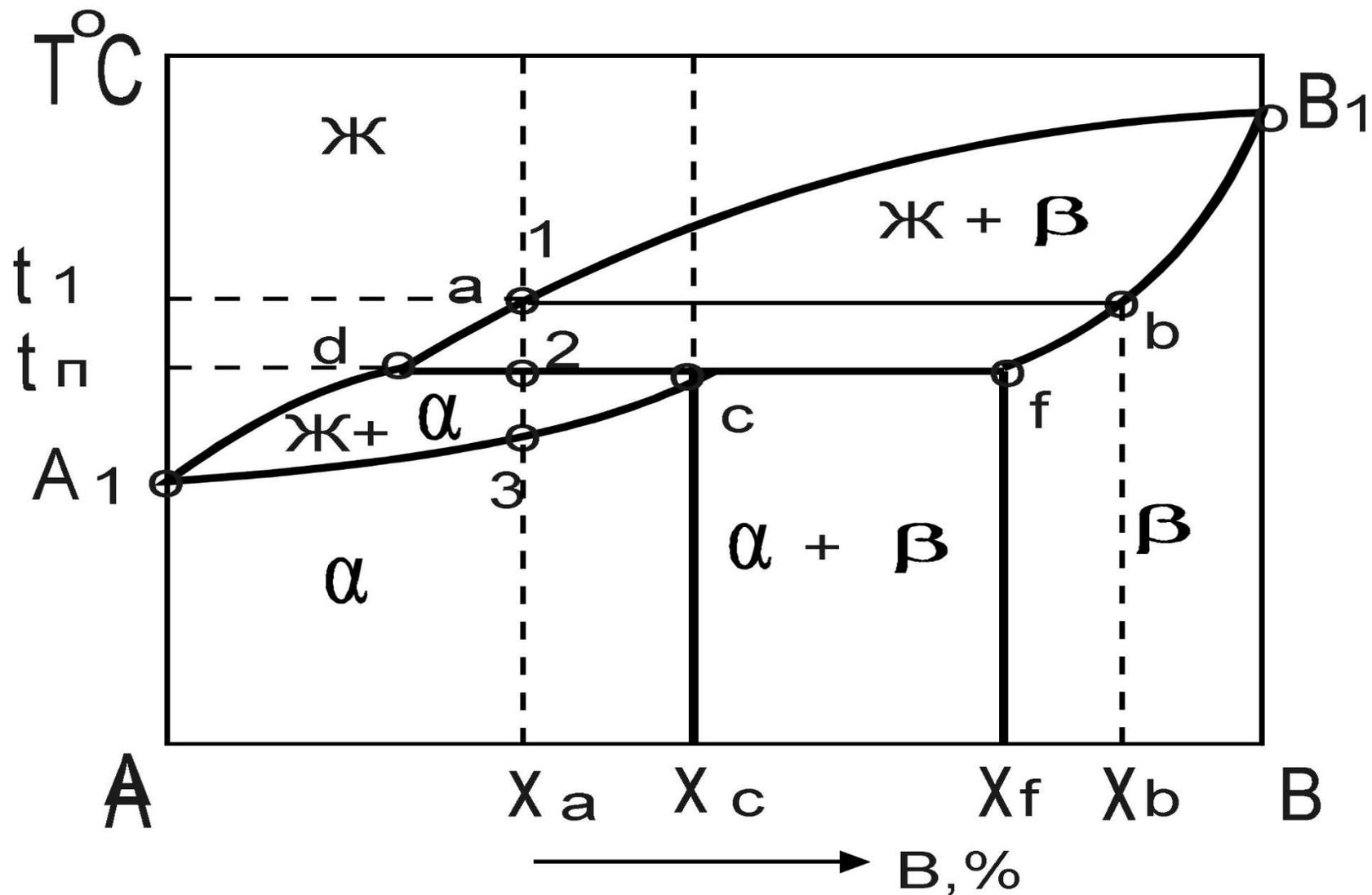


Схема микроструктур сплавов с перитектикой

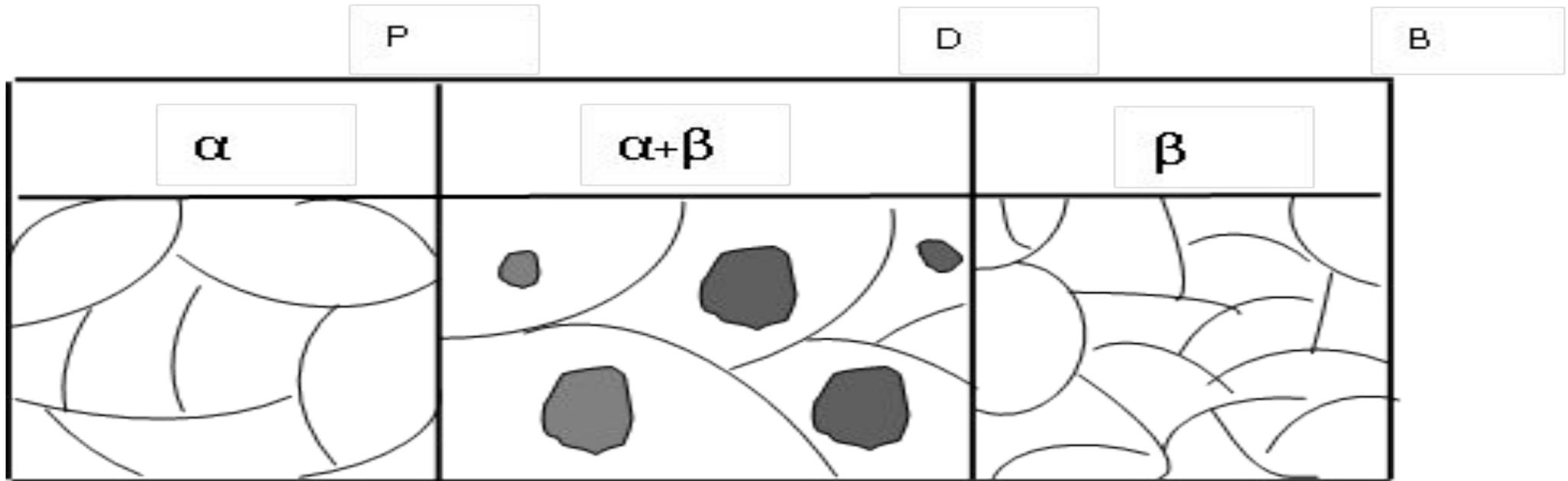
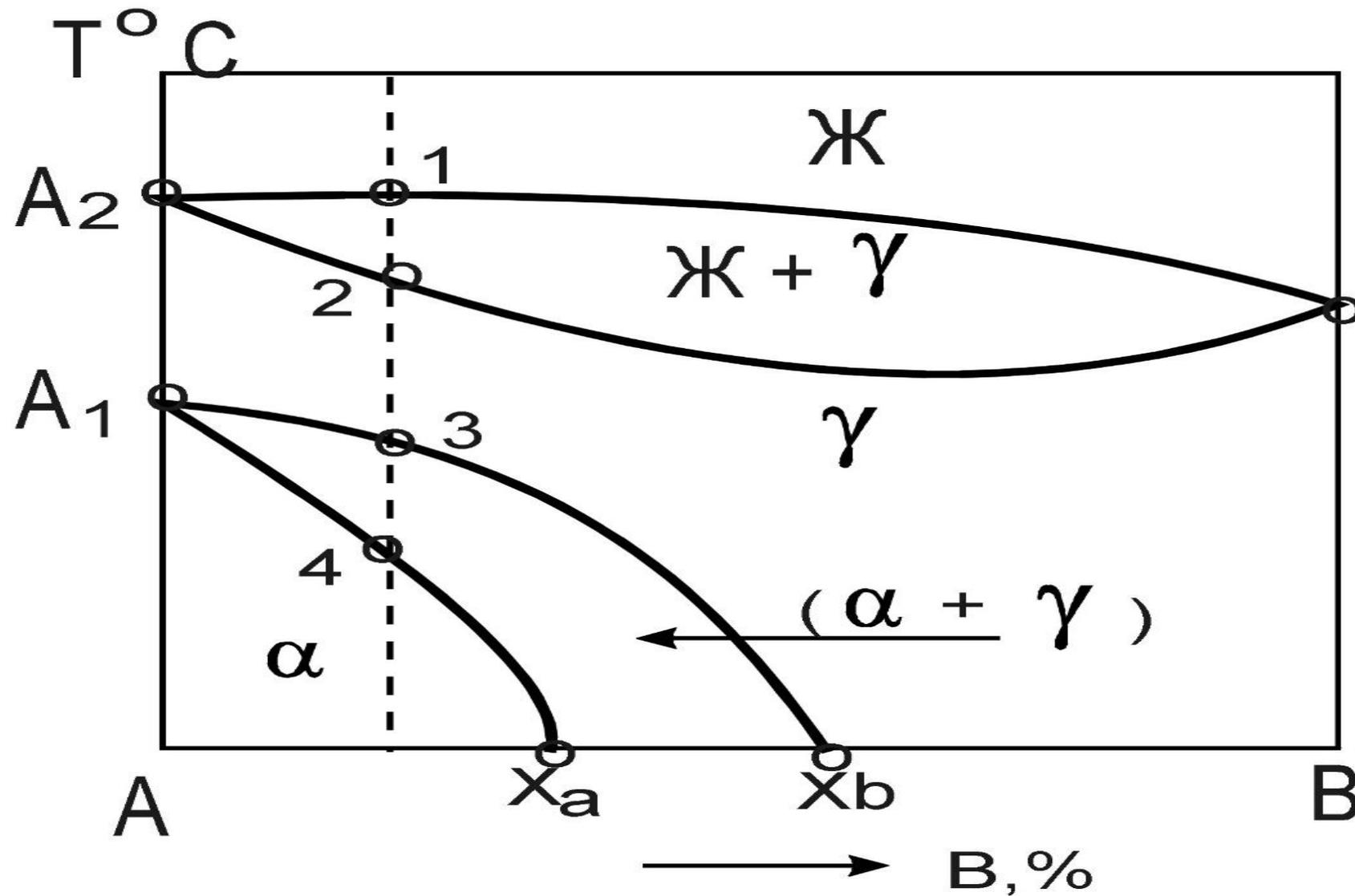


Диаграмма фазового равновесия сплавов, компоненты которых испытывают полиморфные превращения



Микроструктура двухфазного сплава

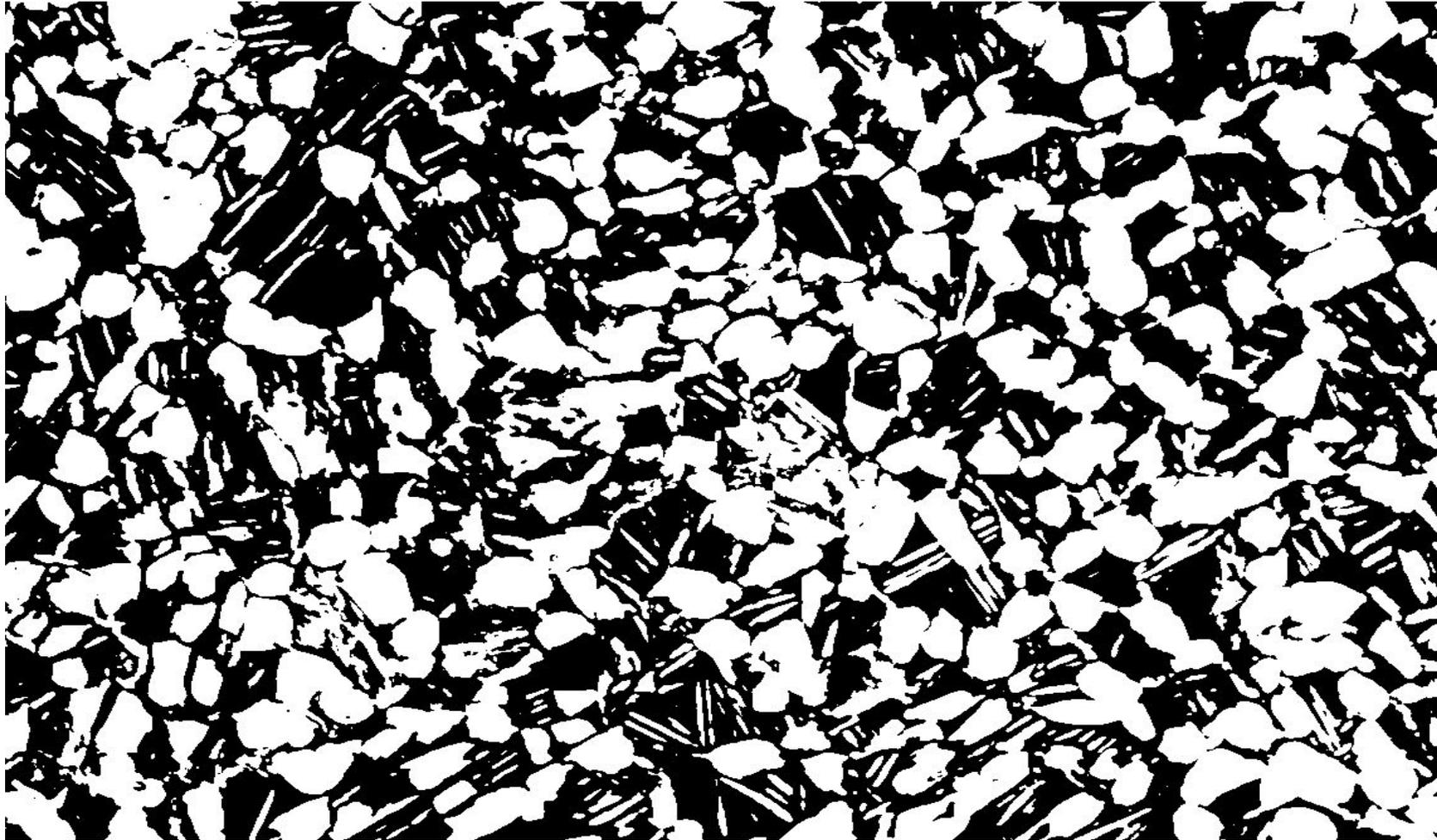


Диаграмма фазового равновесия сплавов с конгруэнтно плавящимися фазами

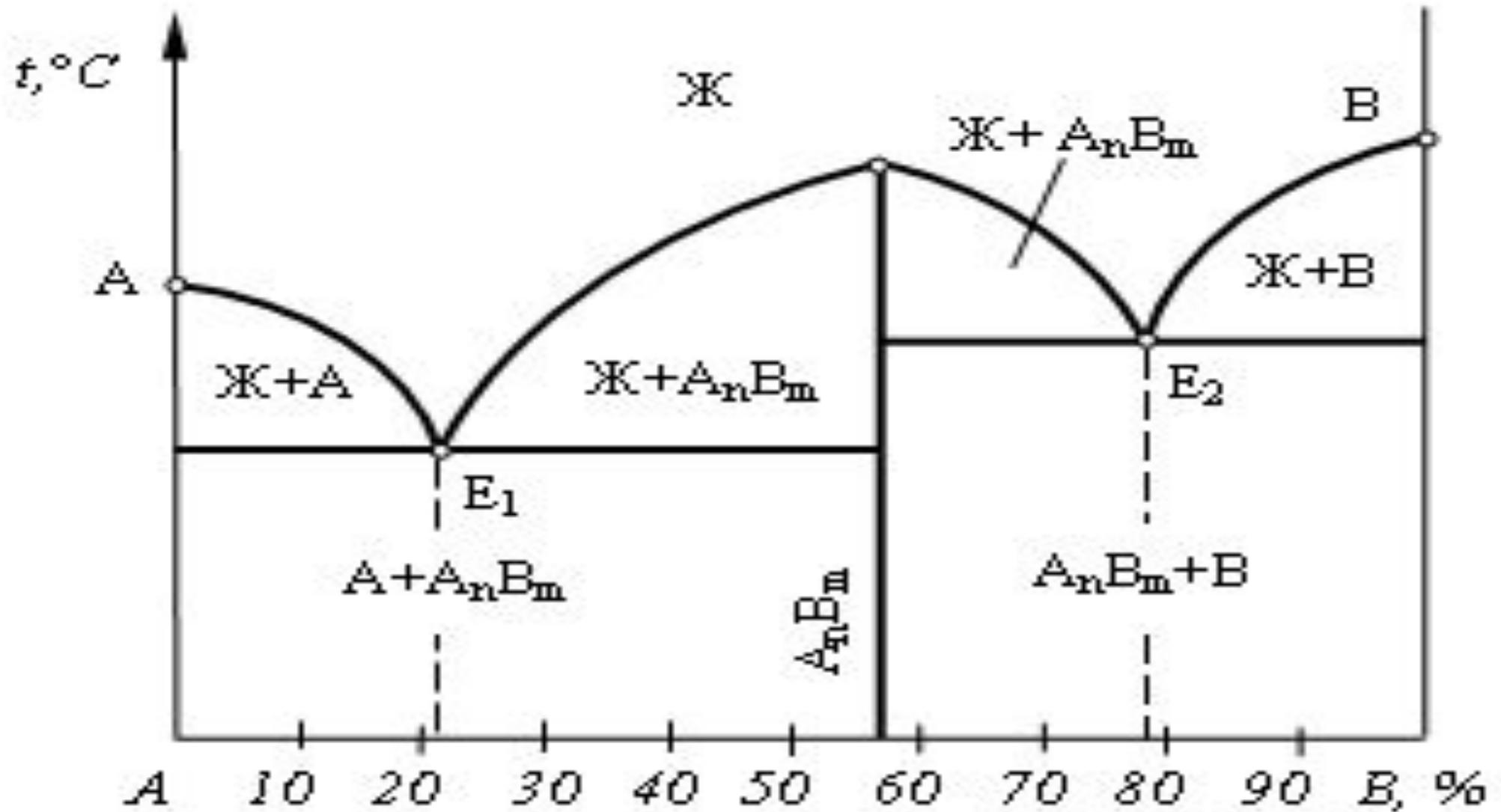
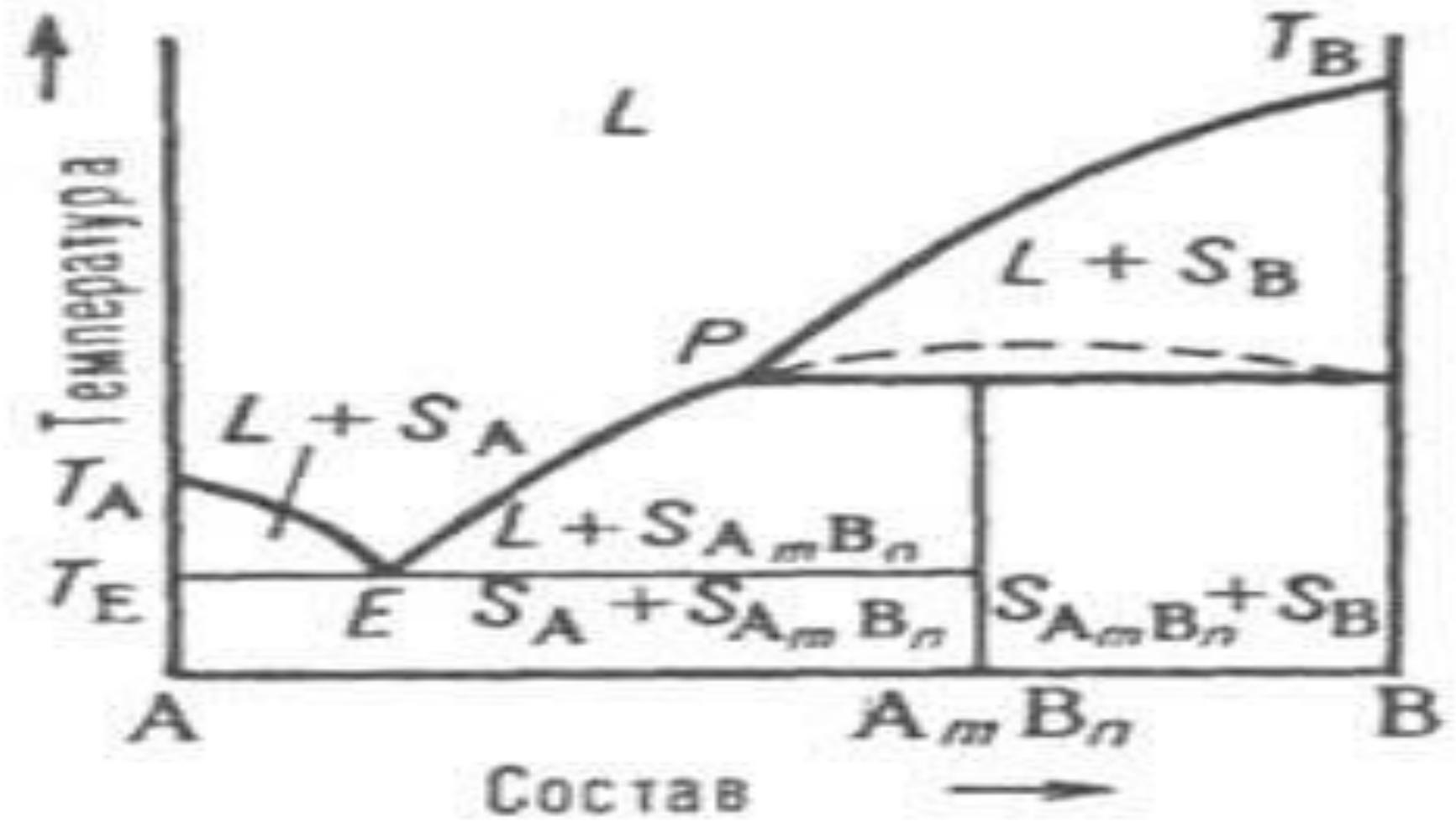


Диаграмма фазового равновесия сплавов с инконгруэнтно плавящимися фазами



Заключение

Таким образом, на основе теории строения сплавов можно создавать сплавы различного назначения, целенаправленно закладывая в них такие свойства, которые позволят на последующих этапах технологии обработки формировать в сплавах заданную структуру и комплекс механических свойств.

Особую ценность представляют такие сведения, как поведение сплавов при наличии или отсутствии в них переменной растворимости компонентов или аллотропических превращений при изменении температуры.

Установлено, что описанные выше характер и причины изменения свойств сплавов зависит от типа диаграммы фазового равновесия. Хотя эти свойства и относятся к равновесному состоянию, однако дополнительной обработкой их можно целенаправленно изменять.

Важно подчеркнуть, что в кристаллической решетке твердых растворов энергия межатомного взаимодействия значительно выше, чем в решетке составляющих их компонентов. В связи с этим образуются фазы с повышенной прочностью, более высоким сопротивлением коррозии и замедленными диффузионными процессами из-за возросшей энергии активации. Все это имеет определяющее значение при создании сплавов различного назначения.