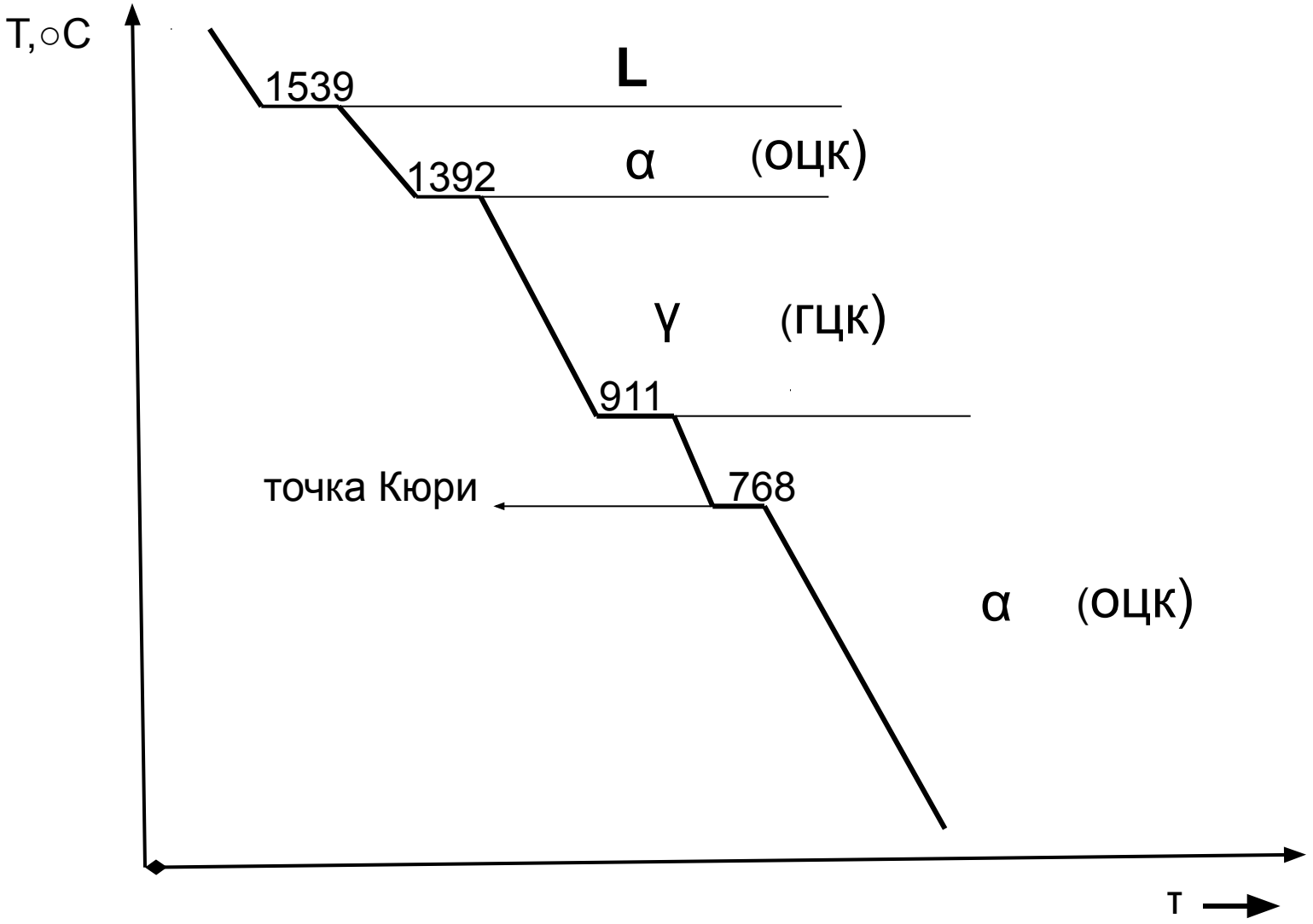
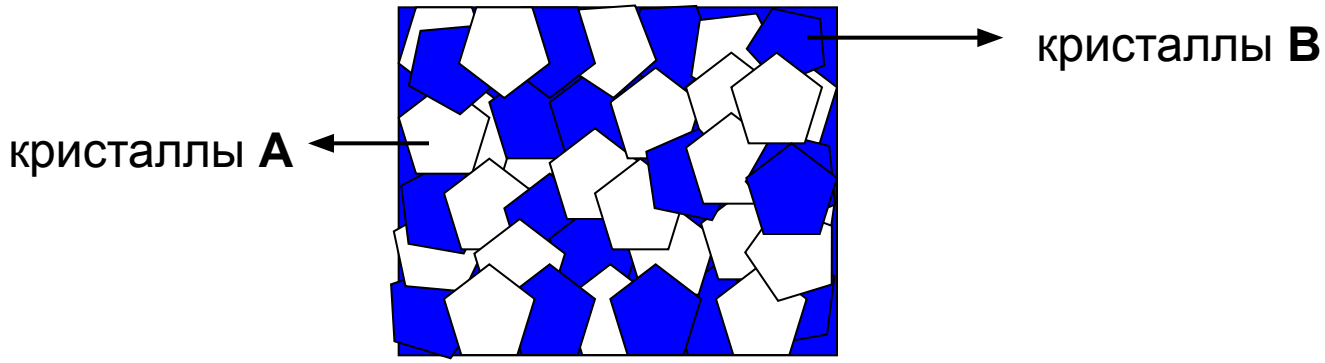
ТЕОРИЯ СПЛАВОВ

Аллотропия железа



Строение сплавов

- **Сплав –** вещество, получаемое сплавлением двух или более компонентов.
- **Механическая смесь**: компоненты, образующие сплав, не способны к взаимному растворению и не образуют соединения.

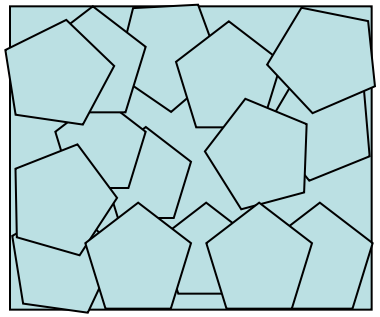


Кристаллы А и В имеют различные кристаллические решетки.

К
р

Строение сплавов

- **Твердый раствор на основе одного из компонентов сплава**: образуется в сплавах, сохраняющих однородность жидкого расплава при кристаллизации. Существует в интервале концентраций.



Состоит из одного вида кристаллов и имеет одну кристаллическую решетку. различают твердые растворы замещения (ограниченные и неограниченные) и внедрения.

Строение сплавов

- **Химическое соединение**:

1. Соотношение чисел атомов элементов соответствует стехиометрической пропорции и может быть выражено простой формулой (в общем виде - A_nB_m**).**
2. Образуется специфическая (отличная от элементов, составляющих химическое соединение) кристаллическая решетка с упорядоченным расположением в ней атомов компонентов.
3. Химическое соединение характеризуется определенной температурой плавления.

Правило фаз

$$C = k - f + 1$$

C – число степеней свободы

k – число компонентов

f - количество фаз

1 – число переменных

Это выражение применяют к металлическим системам, считая, что давление и концентрация постоянны.

Правило фаз (закон Гиббса)

- **Правило фаз** дает количественную зависимость между степенью свободы системы и количеством фаз и компонентов.

- **Фаза:** однородная часть системы, отделенная от других частей системы (фаз) поверхностью раздела, при переходе через которую химический состав или структура вещества изменяются скачком.

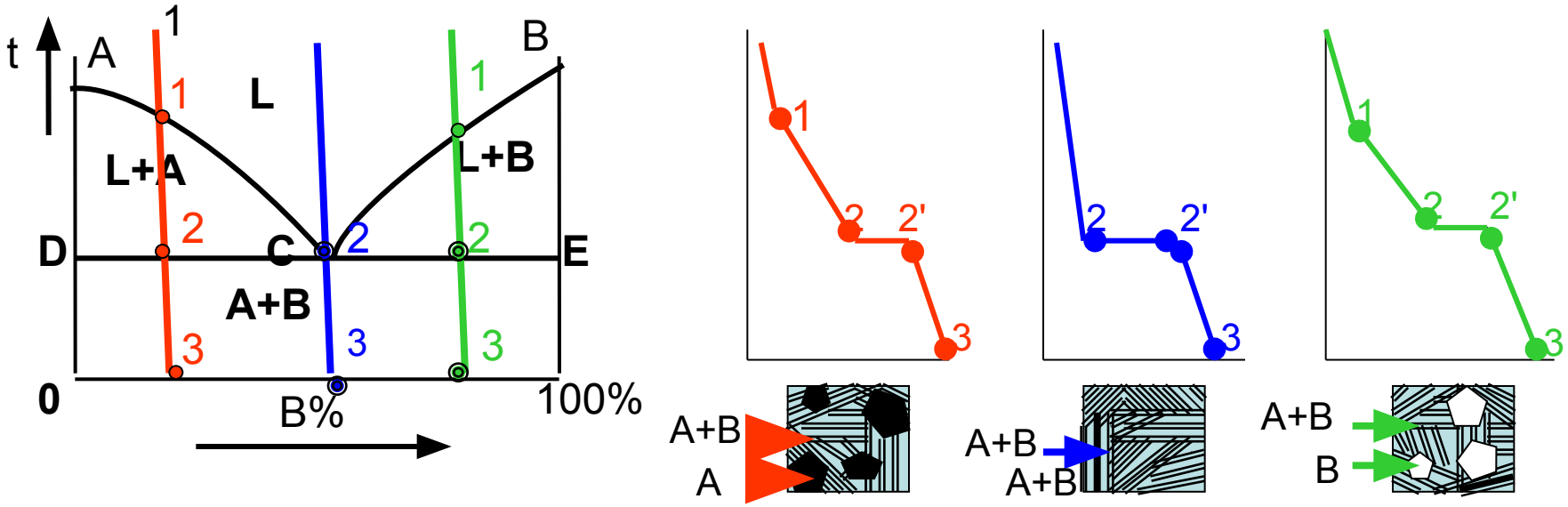
- **Компоненты**: вещества, образующие систему.

- **Число степеней свободы** (вариантность) системы: число внешних и внутренних факторов (температура, давление и концентрация), которое можно изменять без изменения числа фаз.

Диаграмма состояния

- **Диаграмма состояния** показывает изменение состояния в зависимости от температуры и концентрации (давление постоянно для всех рассматриваемых случаев).
- Для построения диаграмм состояния пользуются результатами термического анализа: строят кривые охлаждения и по остановкам и перегибами на этих кривых, определяют температуры фазовых превращений. Линиями соединяют точки аналогичных превращений.
- Каждая точка на диаграмме состояния показывает состояние сплава данной концентрации при данной температуре.

Диаграмма состояния для сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов (1 рода)



Компоненты: вещества A и B (k=2).

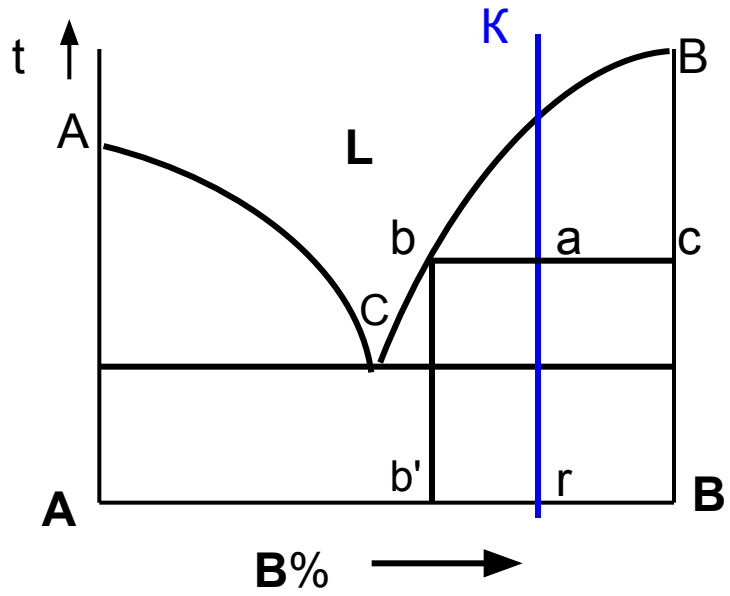
Фазы: жидкость L, кристаллы A и кристаллы B (максимальное значение f=3).

$$C = k - f + 1$$

Эвтектика – механическая смесь двух (или более) видов кристаллов, одновременно кристаллизовавшихся из жидкости.

$$L \rightleftarrows A + B$$

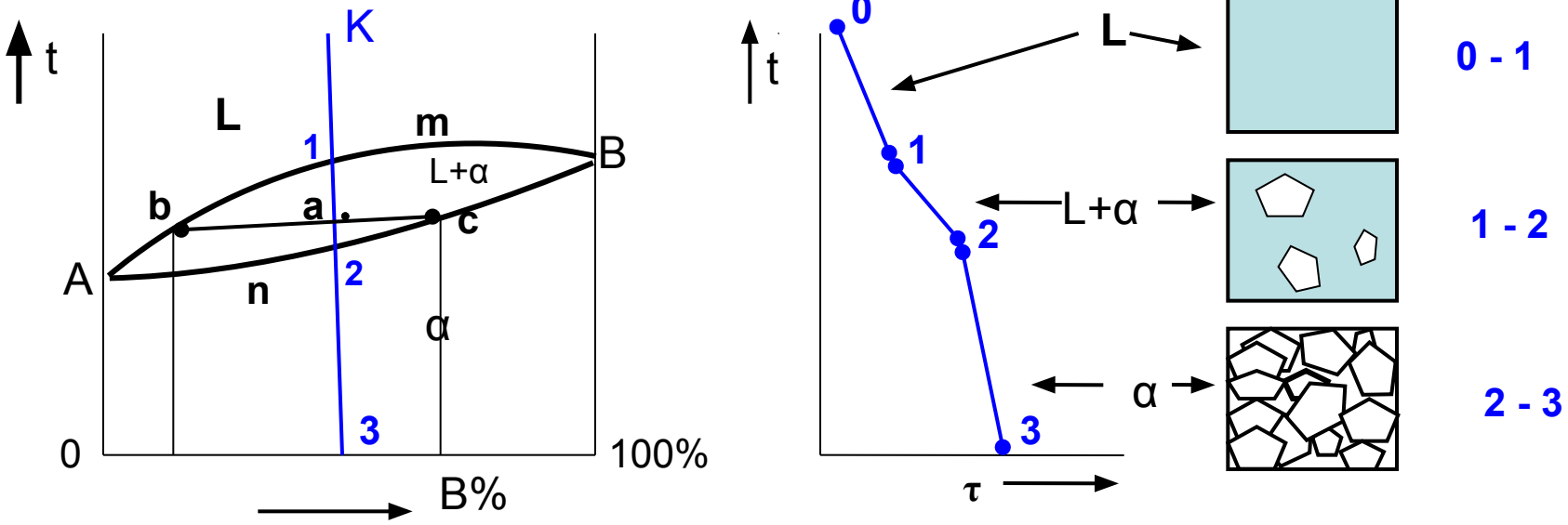
Правило отрезков



В сплаве К: r% B и (100 – r)%A.
AB – все количество сплава; rA – количество B;
rB – количество A в сплаве К.
В точке a: L + B; L имеет концентрацию b.
L содержит b‘% B (отрезок ab‘).
Если принять массу сплава К = 1 и она изображается bc, то масса кристаллов в точке a: x = ba / bc, а количество жидкости: 1 – x = ac / bc.
Отношение твердой и жидкой фаз:
x / (1-x) = ba / ac.

1. Чтобы определить концентрацию компонентов в фазах, через данную точку характеризующую состояние сплава, проводят горизонтальную линию до пересечения с линиями, ограничивающими данную область; проекции точек пересечения на ось концентраций показывают состав фаз.
2. Для того чтобы определить количественное соотношение фаз, через заданную точку проводят горизонтальную линию. Отрезки этой линии между заданной точкой и точками, определяющими составы фаз, обратно пропорциональны количествам этих фаз.

Диаграмма для сплавов с неограниченной растворимостью в твердом состоянии (2 рода)



Компоненты: A и B (к = 2); фазы: L и α, где L – жидкость; α – твердый раствор (f=2).

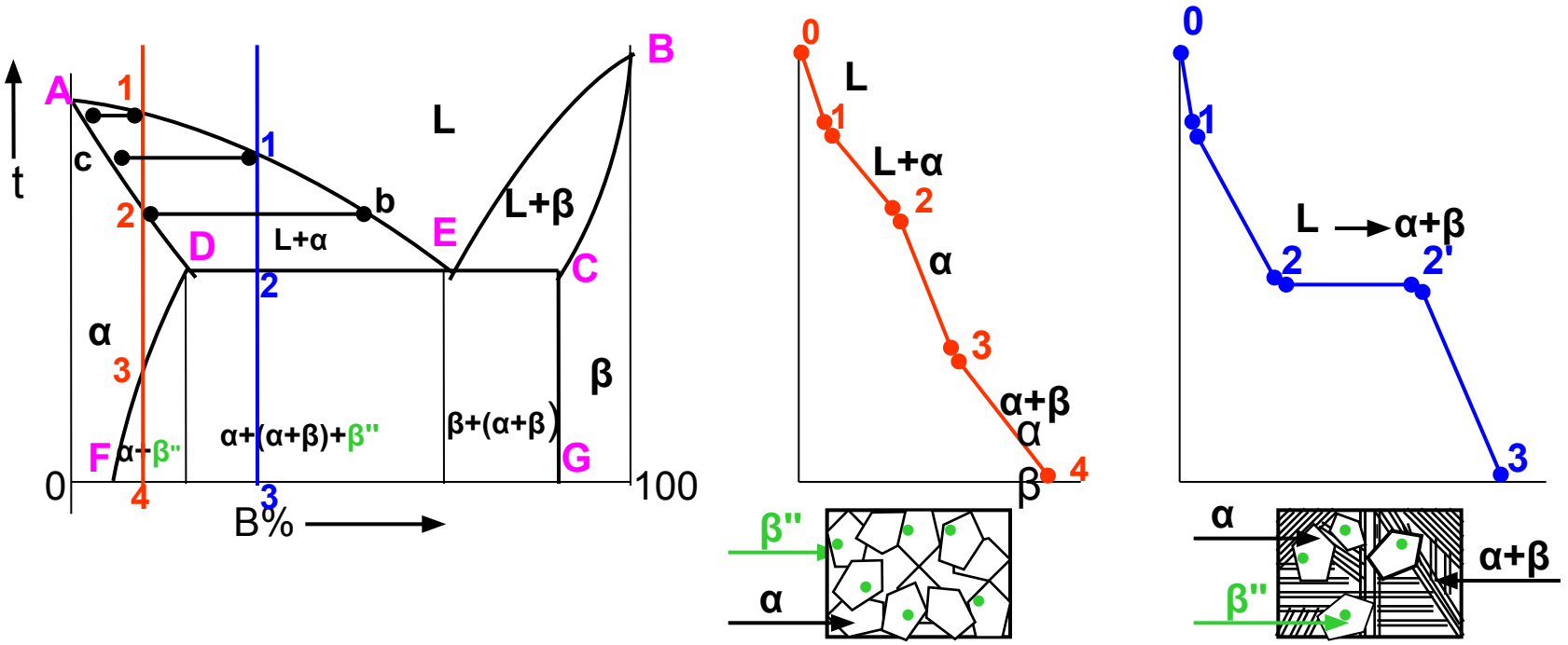
c = k – f + 1

AmB – линия ликвидус; AnB – линия солидус.

Сплав К в точке а: L состава b и α состава с. Количество жидкой фазы L = ac / bc; количество твердой фазы α = ba / bc.

Диаграммы состояния для сплавов с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (3 рода).

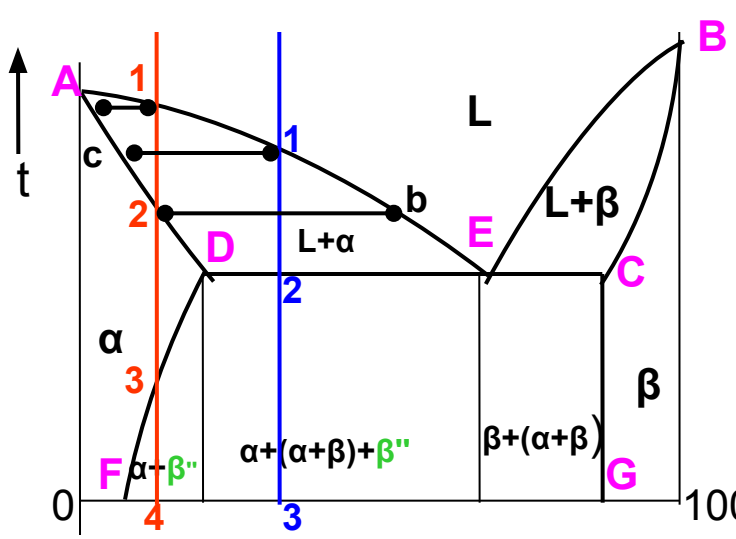
Диаграмма с эвтектикой.



Компоненты: A; B : k.=2. **Фазы:** L; α (твердый раствор B в A); β (твердый раствор A в B): f=3. Следовательно возможно нонвариантное равновесие при одновременном существовании трех фаз (c =k – f + 1). В заданной системе не образуются фазы, представляющие собой чистые компоненты.
AEB – линия ликвидус; ADCB – линия солидус.
В точках 3 и 4 – 2 **фазы:** α и β. В точке 3 – 2 **структурные составляющие**: α и β“. В точке 4 – 3 **структурные составляющие**: α, β и β".

.

Описание процесса охлаждения сплава 2

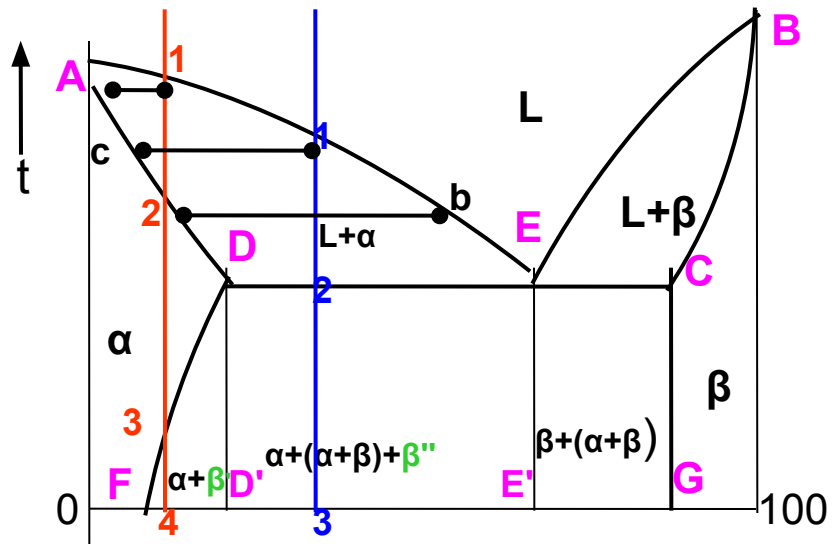


1. Выше точки 1 сплав находится в жидком состоянии.
2. В точке 1 начинается процесс кристаллизации. Выделяются кристаллы твердого раствора α. Концентрация которого изменяется по кривой cD, а состав жидкости по кривой 1E.
3. При достижении горизонтальной прямой DEC наступает нонвариантная реакция. В равновесии находятся три фазы: жидкость (состава E); α-кристаллы (состава D) и β-кристаллы (состава C).

4. В результате кристаллизации сплава, кроме первичных (выделившихся из жидкости) кристаллов α, образуется еще и эвтектика (α + β).

5. При охлаждении **сплава 2 ниже линии DEC,** вследствие изменения растворимости, α-кристаллы выделяют вторичные кристаллы β". Выделение вторичных кристаллов из эвтектических составляющих обычно не обнаруживается, так как вторичные кристаллы объединяются с такой же фазой эвтектики.

Количественное определение фаз и структурных составляющих в сплавах



Сплав 1

Количество фаз и структурных составляющих при комнатной температуре:

α = 4G / FG

β'' = F4 / FG

Сплав 2

Количество фаз при комнатной температуре:

α = 3G / FG

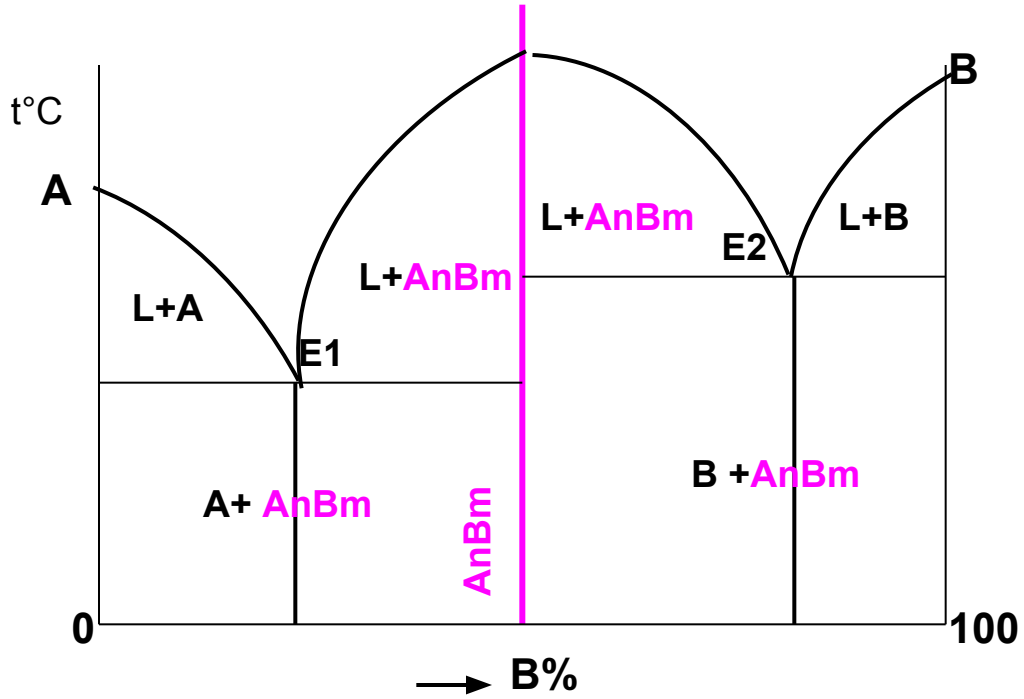
β = F3 / FG

Количество структурных составляющих при температуре эвтектического превращения:

(α + β) = D2 / DE

α = E2 / DE

Диаграмма с устойчивым химическим соединением



Хим. соединение и чистые компоненты не образуют в твердом состоянии растворов.
Компоненты: A, B, AnBm – можно рассматривать как однокомпонентную систему

Диаграмма железо – углерод.

Железоуглеродистые сплавы – стали и чугуны.

Стали содержат < 2,14% углерода; чугуны содержат > 2,14% углерода.

Железо образует с углеродом химическое соединение – цементит Fe_3C. Устойчивое химическое соединение можно рассматривать как компонент, а диаграмму при этом можно рассматривать по частям от железа до Fe_3C (6,67%C). Это оправдано еще и тем, что на практике применяют металлические сплавы с содержанием углерода не более 5%.

Свойства и строение компонентов диаграммы железо - углерод

1. Железо – Fe: Тпл =1539° С; в твердом состоянии может находиться в двух модификациях: α (δ – высокотемпературная модификация) - решетка о.ц.к. и γ –решетка г.ц.к.; при 768°С происходит магнитное превращение; с углеродом железо образует растворы внедрения; твердый раствор углерода в α-железе называют **ферритом**, а в γ-железе – **аустенитом**.
2. Цементит – химическое соединение углерода с железом (карбид железа) Fe_3C: Тпл = 1250°С; кристаллическая решетка крайне сложна; аллотропических превращений не испытывает; магнитные свойства теряет при 217°С; имеет практически нулевую пластичность; при определенных условиях распадается с образованием свободного углерода (графита); твердый раствор металлов на базе решетки цементита называют легированным цементитом.

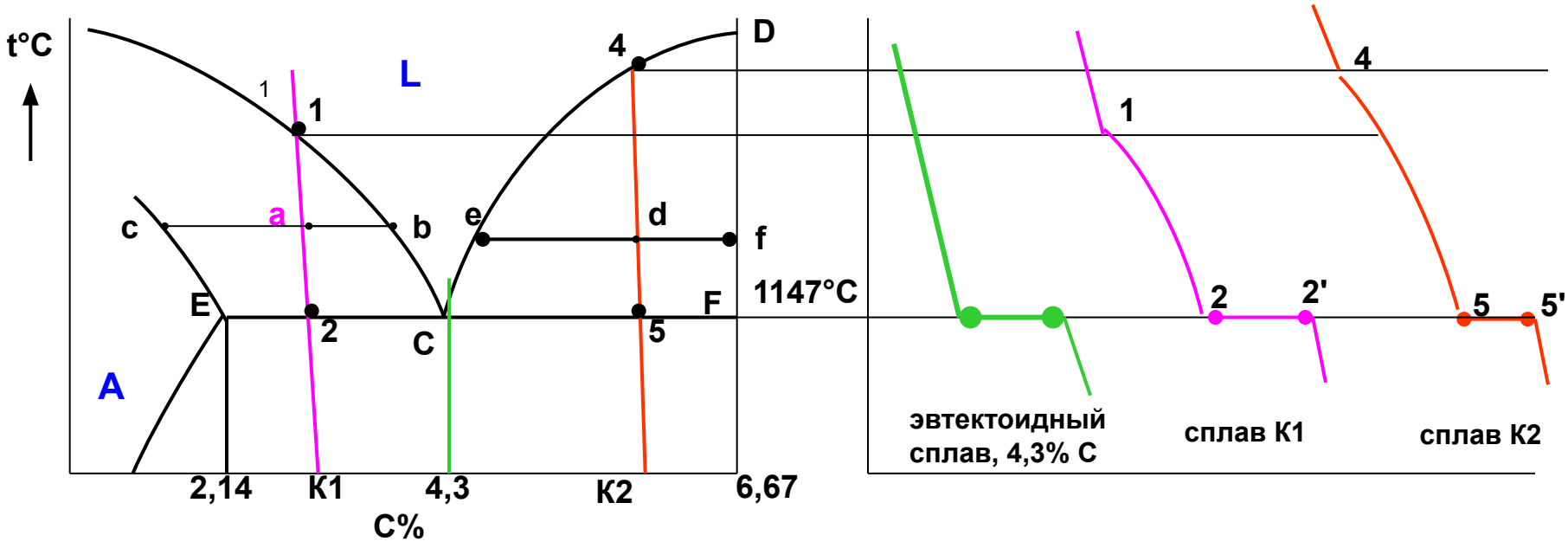
Обозначения, принятые для дальнейшего изложения.

- **L** – жидкость (жидкий раствор углерода в железе), существует выше линии ликвидус ABCD.
- **Ц** – цементит, соответствует линии DFKL.
- **Ф** – феррит – структурная составляющая, незначительный раствор углерода в α-железе, на диаграмме располагается левее линий GPQ и AHN.
- **А** – аустенит – структурная составляющая, твердый раствор углерода в γ-железе, область на диаграмме NJESG/

Нонвариантные реакции на диаграмме

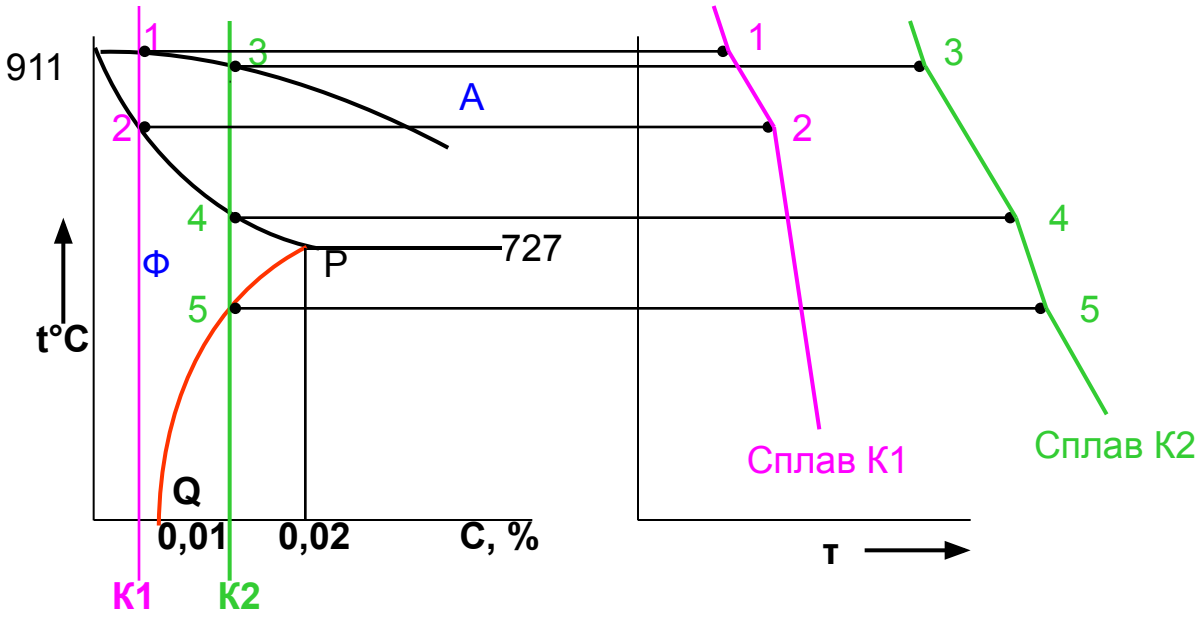
1. T=1499°C (линия HJB): L(B)+Ф(H)→A(J) - перетектическая реакция, наблюдается только у сплавов с содержанием углерода от 0,1% до 0,5%.
2. T=1147°C (линия ECF): L(C)→A(H)+Ц – эвтектическая реакция, наблюдается у сплавов с содержанием углерода более 2,14% С, образовавшуюся в результате реакции эвтектическую смесь называют ледебуритом.
3. T=727°C (линия PSK): A(S)→Ф(P)+Ц – эвтектоидная реакция, наблюдается у всех сплавов с содержанием углерода более 0,02%, образовавшуюся в результате реакции эвтектоидную смесь называют перлитом.

Процессы кристаллизации сплавов с содержанием углерода более 2,14%



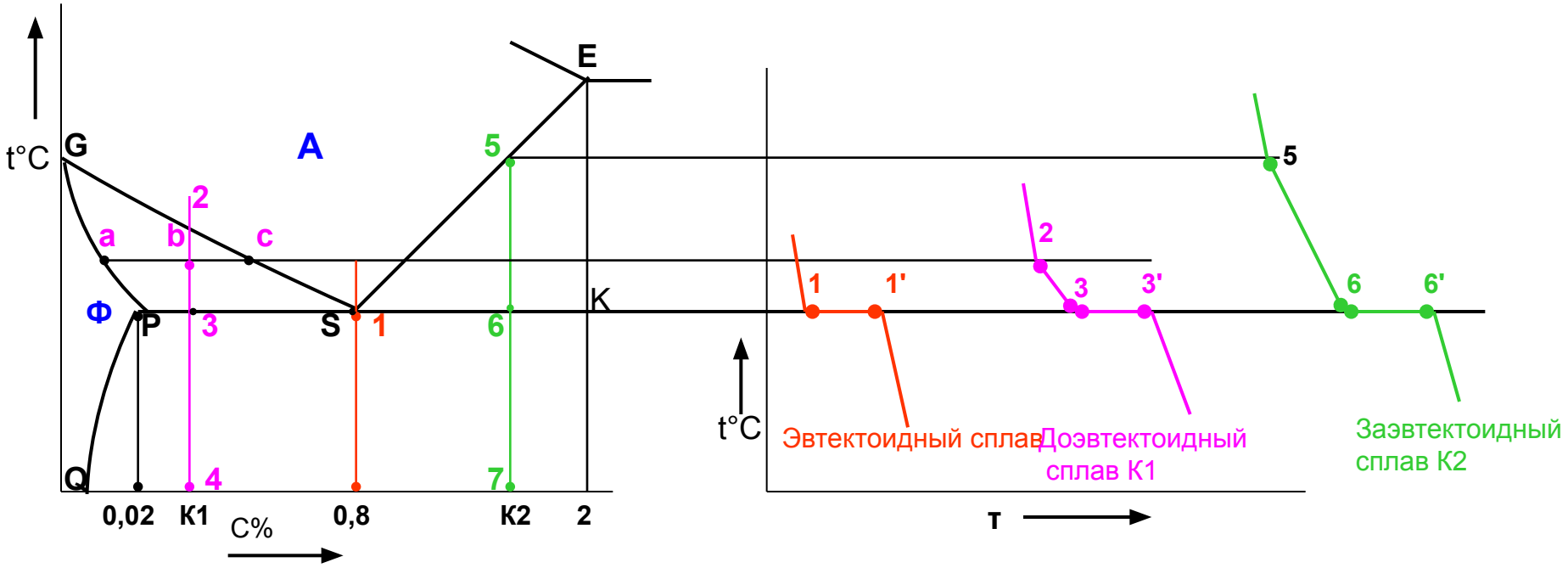
1. Первичная кристаллизация заканчивается эвтектической реакцией: L(4,3%C)→A(2,14% C)+Ц(6,67%C); в сплаве, содержащем 4,3%C происходит только эта реакция, структура в результате первичной кристаллизации – ледебурит.
2. В доэвтектическом сплаве К2 сначала идет выделение первичного аустенита; в точке a количество фаз определяется соотношением L(состава b) / A(состава c)=ca / ab; структура в результате первичной кристаллизации – ледебурит + аустенит.
3. В заэвтектическом сплаве К2 первоначально выделяется первичный цементит; соотношение фаз в точке d определяется аналогично; структура в результате первичной кристаллизации – ледебурит + цементит.

Вторичная кристаллизация весьма малоуглеродистых сплавов



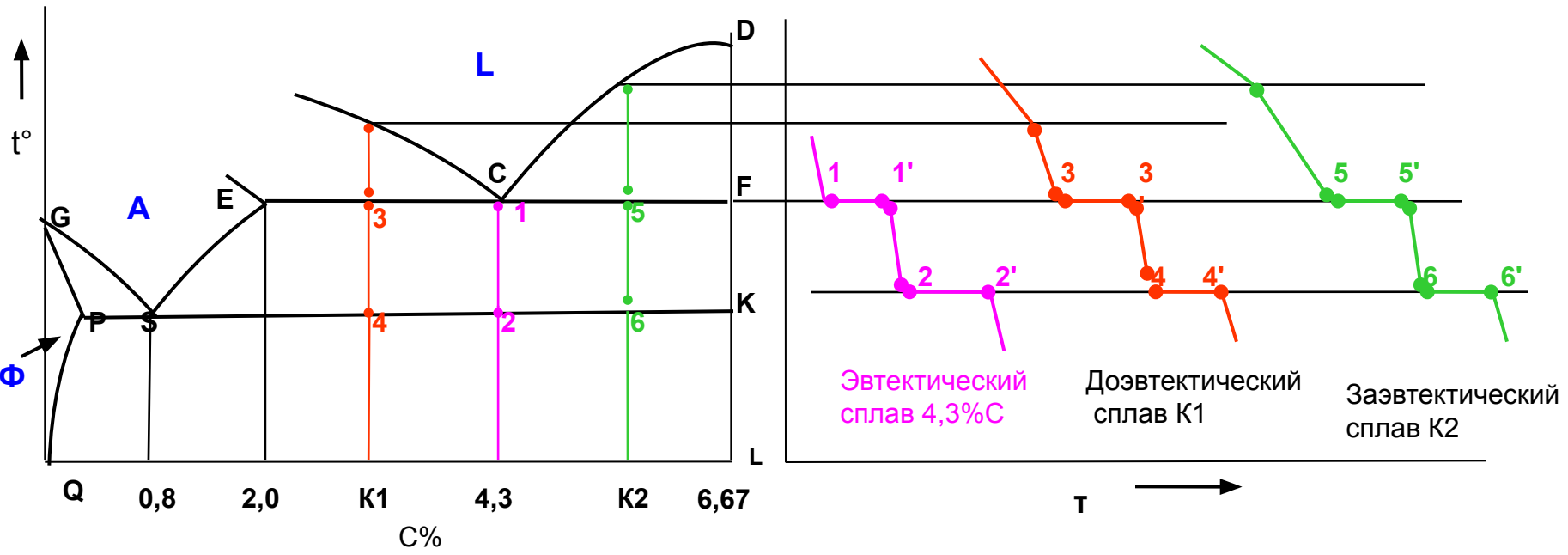
1. Сплав типа К1 (содержание углерода 0,01 <C%<0,02) : при охлаждении в интервале температур 1 – 2 происходит превращение А→Ф; ниже точки 2 сплав состоит из однородного α-твердого раствора феррита (Ф).
2. Сплав типа К2 (содержание углерода 0,01<C%<0,02): этот сплав отличается от сплава К1 тем, что вертикаль данного сплава пересекает линию PQ в точке 5. Ниже точки 5 происходит выделение из сплава высокоуглеродистой фазы – цементита (Ц), который называют **третичным цементитом** в отличие от **первичного цементита**, выделяющегося из жидкости, и **вторичного цементита**, выделяющегося из аустенита (**А**).

Вторичная кристаллизация сталей



1. Сплав 1:в точке S (727°C) происходит эвтектоидная реакция - **А→Ф+Ц;** образовавшуюся эвтектоидную смесь называют **перлитом (П); перлит не фаза, а структурная составляющая,** представляющая собой чередующиеся пластинки феррита и цементита.
2. Сплав К1: имеет избыток Fe по сравнению с эвтектоидной концентрацией 0,8%С; выделение Ф при охлаждении обогащает А углеродом и при 727°C происходит эвтектоидная реакция; после окончания превращения структура будет состоять из **П** и зерен **Ф.**
3. **Сплав К2:** при охлаждении в интервале **5 – 6** из **А** выделяется **Ц,** при этом А обедняется углеродом и при 727°C происходит эвтектоидная реакция; в результате получается структура, состоящая из **Ц**, выделяющегося по границам зерен в виде сетки и **П**.

Превращения при вторичной кристаллизации в высокоуглеродистых сплавах - чугунах



1. Эвтектический сплав (4,3%С): после затвердевания сплав имеет чисто ледебуритную структуру; при охлаждении от 1147°С до 727°С из **А**, входящего в состав эвтектики, выделяется **вторичный Ц, который обычно структурно не обнаруживается**; при 727°С **А** эвтектики имеет концентрацию 0,8%С и происходит перлитное превращение **А→Ф+Ц**; следовательно ниже 727°С ледебурит это смесь перлита и цементита.
2. Сплав К1: первичные кристаллы **А** изменяют свою концентрацию при охлаждении от точки **3** до точки **4** от 2,14 до 0,8%с и в точке **4** происходит перлитное превращение; структура такого чугуна ниже 727°С состоит из перлита, ледебурита и вторичного **Ц**.
3. Сплав К2: первичный **Ц** в заэвтектических чугунах не имеет превращений,поэтому в нем происходят превращения как в эвтектическом сплаве; структура ниже 727°С состоит из ледебурита и **Ц**