

# **Строение сплавов, диаграммы состояний**

**ЛЕКЦИЯ №3**

# ТЕОРИЯ СПЛАВОВ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

В большинстве случаев металлы не могут обеспечить необходимые для промышленности физико-механические свойства, которые удается получить в *сплавах*.

**Сплавы** состоят из металла-основы, добавок специально вводимых в сплав легирующих и модифицирующих элементов, а также из примесей (природных, технологических и случайных).

Сплавы представляют собой сложную физико-химическую систему, которая характеризуется определенным фазовым составом и комплексом свойств.

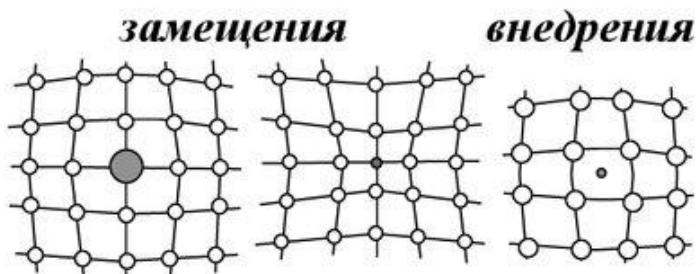
**Компоненты сплава** – химические элементы, в результате взаимодействия которых образуются все фазы сплавов. Компонентами могут быть не только химические элементы, но и соединения.

**Фаза** – гомогенная часть гетерогенной системы (сплава), имеющая одинаковый состав, одно и то же агрегатное состояние и отделенная от остальных частей системы границей раздела, при переходе через которую свойства меняются скачкообразно.

**Сплавы могут быть двойными, тройными и многокомпонентными.** Например, сплав системы Pb-Sb является двойным, а сплав системы Al-Cu-Mg-Mn - четверным.

# Типичные твердые фазы металлических сплавов

## Твердый раствор



- кристаллическая решетка одного из компонентов;
- расположение растворенных атомов стохастическое
- содержание растворенного компонента и свойства изменяются в пределах области гомогенности;
- Тип химической связи металлический или комбинированный;

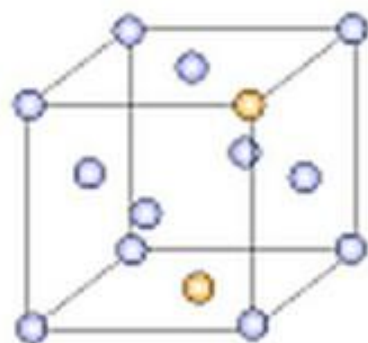
## Химическое соединение (промежуточная фаза)

- кристаллическая структура отличается от структур компонентов;
- расположение атомов каждого компонента в определенных для него узлах;
- состав фазы может быть стехиометрическим, может меняться, соответственно свойства постоянные или изменяющиеся;
- тип химической связи ковалентный, комбинированный или металлический.

№ пп	Название промежуточной фазы	Условия образования
1	фаза Лавеса	Близкие размеры атомов $R_A \approx R_B$ ; $AB_2$
2	фаза Юм-Розери	Предельная электронная концентрация
3	фаза Цинтля	Один из компонентов ЦМ или ЦЗМ
4	фаза внедрения	$R_A \gg R_B$ , разная электроотрицательность
5	Карбиды; нитриды, бориды	Соединения металла с С, N или В
6	Упорядоченные твердые растворы (сверхструктуры)	$t$ ниже температуры упорядочения

## Твердые растворы замещения

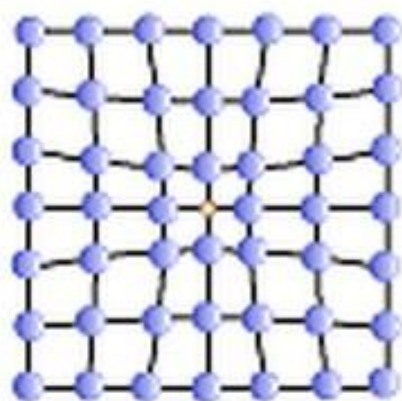
Растворы такого типа образуются путем замены атомов металла - растворителя в его кристаллической решетке атомами растворенного элемента



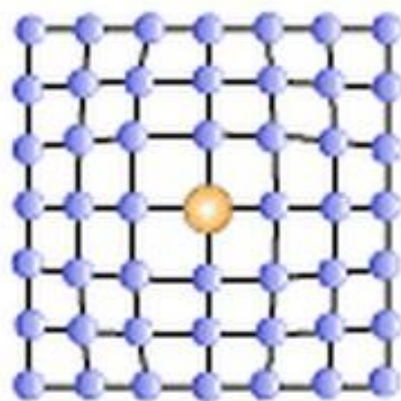
● – Атом растворителя

● – Атом растворенного элемента

Искажения кристаллической решетки  
в твердых растворах замещения



Атом растворяемого элемента  
меньше атома растворителя



Атом растворяемого элемента  
больше атома растворителя

## Твердые растворы внедрения

Растворы такого типа образуются путем размещения атомов растворяемого элемента в порах решетки растворителя

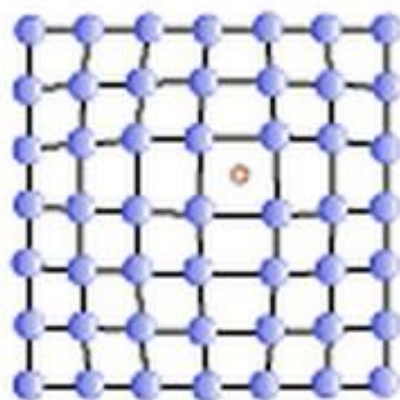


● Атом растворителя

● Атом растворенного элемента

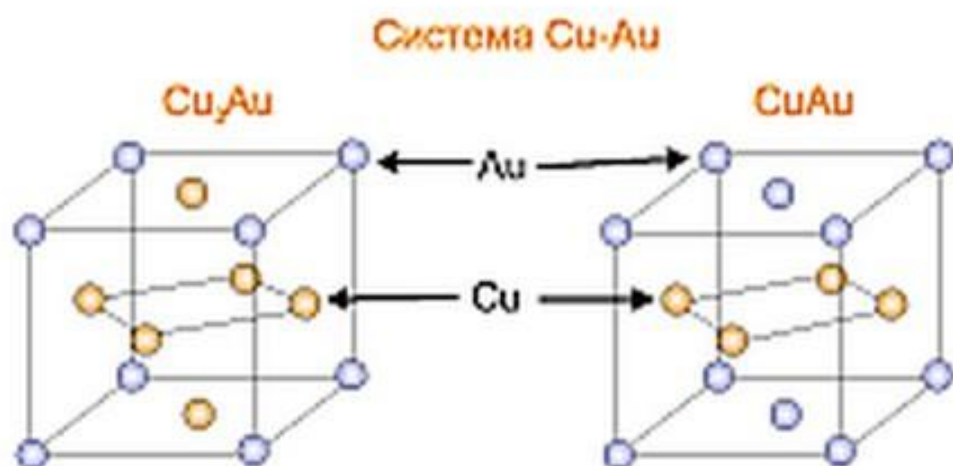
Твердые растворы внедрения образуются в случае, когда радиус атома растворенного элемента невелик. Например, при растворении в железе атомов углерода, азота или подорода.

Искажения кристаллической решетки  
в твердых растворах внедрения



## Упорядоченные твердые растворы (сверхструктуры)

Они представляют твердые растворы замещения, в которых атомы растворителя и растворенного элемента занимают определенные положения в кристаллической решетке.



Упорядочение наблюдается при относительно невысоких температурах. В случае нагрева до определенной температуры (точка Курнакова -  $T_c$ ) упорядочение исчезает

## Химические соединения

Химические соединения имеют следующие особенности:

- состав, который может быть выражен простой формулой  $A_n B_m$ , где  $A$  и  $B$  – соответствующие элементы, а  $n$  и  $m$  – целые числа
- кристаллическую решетку, отличную от кристаллических решеток элементов, образующих соединение;
- свойства, резко отличающиеся от свойств образующих соединение элементов
- постоянную температуру кристаллизации, как и у чистых металлов;

Соединения одних металлов с другими носят общее название интерметаллидов или интерметаллических соединений:  $Fe Cr, Ni_3 Nb, Fe_2 W$

# Промежуточные фазы в металлических сплавах

## *Определение:*

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

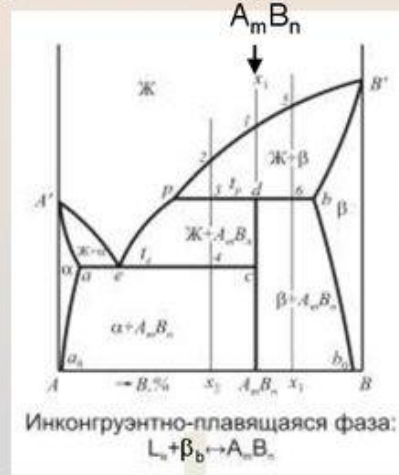
1. Промежуточные фазы на диаграммах состояния отделены от граничных твердых растворов или от других промежуточных фаз двухфазными областями.
2. Промежуточные фазы отличаются типом кристаллического строения от элементов, из которых они образованы.
3. В металловедении понятию «промежуточная фаза» придается 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 неинвариантным реакциям из жидкости или за счет неинвариантных превращений в твердом состоянии, этому отвечают соответствующие диаграммы состояния.



# Промежуточные фазы в металлических сплавах

## Промежуточные фазы и соответствующие им диаграммы состояния.

### Фазы кристаллизационного происхождения

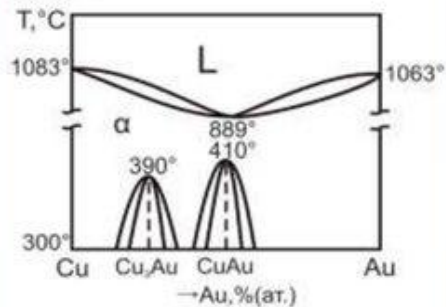


### Фазы, образующиеся за счет реакции в твердом состоянии



# Упорядоченные твердые растворы. Сверхструктура.

Диаграмма состояния Cu-Au



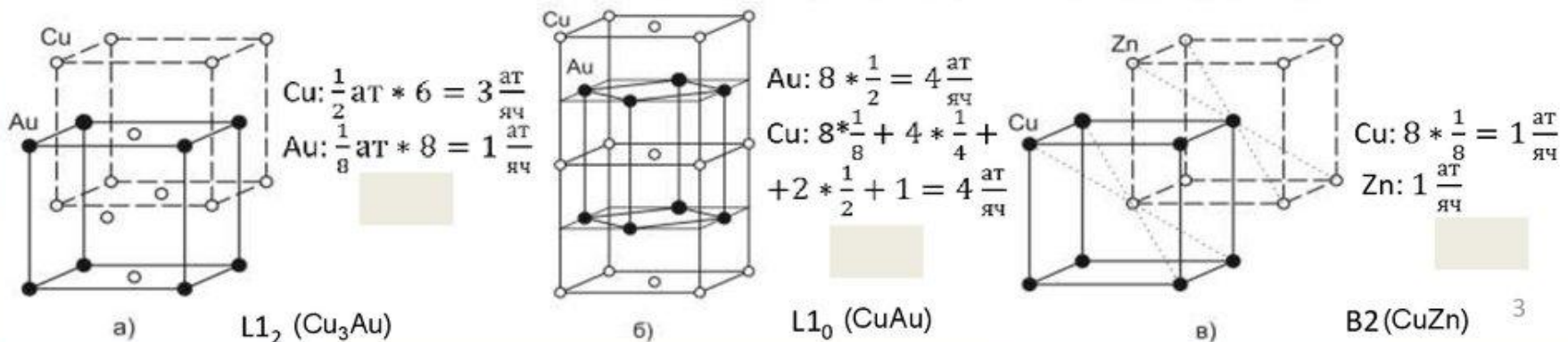
Существует ряд металлических систем, относящихся к растворам замещения, в которых наблюдаются закономерное расположение атомов: атомы металла-растворителя (А) размещаются на одних кристаллографических плоскостях, атомы растворенного компонента (В) – на других.

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

Такие растворы называются упорядоченными. Впервые такие твердые растворы были обнаружены Н. С. Курнаковым с сотрудниками (1914) в системе Cu-Au, в которой под солидусом существует непрерывный ряд твердых растворов (рис). При охлаждении происходит образования соединений  $Cu_3Au$  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  $Cu_3Au$  и  $CuAu$  атомы одного сорта занимают узлы своей подрешетки, что характерно для химических соединения. Поэтому процесс упорядочения можно трактовать как образование соединений  $Cu_3Au$  и  $CuAu$  из твердого раствора. Сверхструктуры могут образовываться и в промежуточных фазах, напрр,  $\beta(CuZn)$  – фаза в системе Cu-Zn (рис):

Расположение атомов в сверхструктурах  $Cu_3Au$  (а-ГЦК), Cu-Au (б-ГЦК) и  $\beta'$  (в-ОЦК)



# 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.

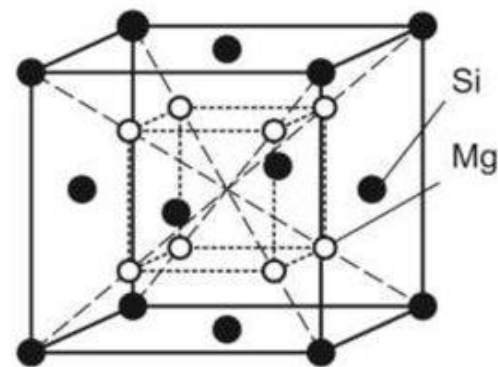
## 1. Валентные соединения магния

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 занимают определённые положения в кристаллической решетке, образуя свои подрешетки.

Например, в соединении  $Mg_2Si$  атомы кремния занимают позиции решетки ГЦК, а атомы магния находятся на пространственных диагоналях куба – по 2 атома на расстоянии  $\frac{1}{4}$  от вершины.

Структура  $Mg_2Si$



Расчет стехиометрического состава соединения  $Mg_2Si$ :

$$Si(\text{ГЦК}): \frac{1}{8} * 8 + \frac{1}{2} * 6 = 4 \frac{\text{ат}}{\text{яч}}$$

$$Mg(\text{кубич.}): 8 * 1 = 8 \frac{\text{ат}}{\text{яч}}$$

# Электронные соединения, фазы Юм-Розери (продолжение 1)

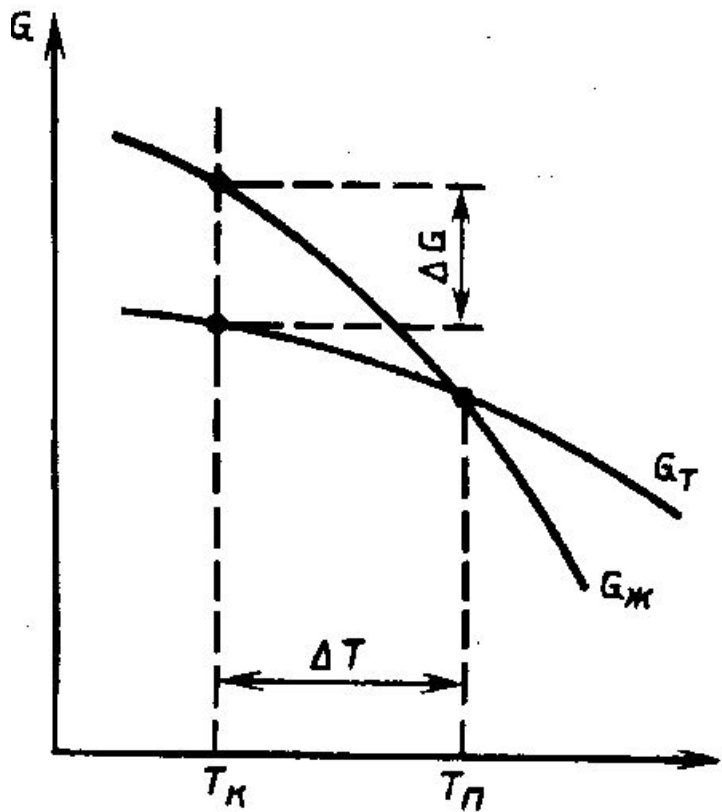
Структура электронных соединений и методика расчета электронной концентрации показана в таблице 1.

## 1. Электронные соединения

Структура $\beta$ -латуни; ОЦК; $e/a=3/2$	Структура $\gamma$ -латуни; Сложная кубическая ( $52^{ат}/_{яч}$ ); $e/a=21/13$	Структура $\epsilon$ -латуни; ГП; $e/a=7/4$
$CuZn[(1+2)/(1+1)]$	$Cu_5Zn_8[(1\cdot5+8\cdot2)/(5+8)]$	$CuZn_3[(1+3\cdot2)/(1+3)]$
$Cu_5Sn[(1\cdot5+4)/(5+1)]$	$Cu_{31}Sn_8[(1\cdot31+4\cdot8)/(31+8)]$	$Cu_3Sn[(1\cdot3+4)/(3+1)]$
$Cu_3Al[(1\cdot3+3\cdot1)/(3+1)]$	$Cu_{31}Si_8[(1\cdot31+4\cdot8)/(31+8)]$	$Cu_3Si[(1\cdot3+4)/(3+1)]$

Эти фазы имеют значительную область гомогенности на диаграммах состояния. 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.**

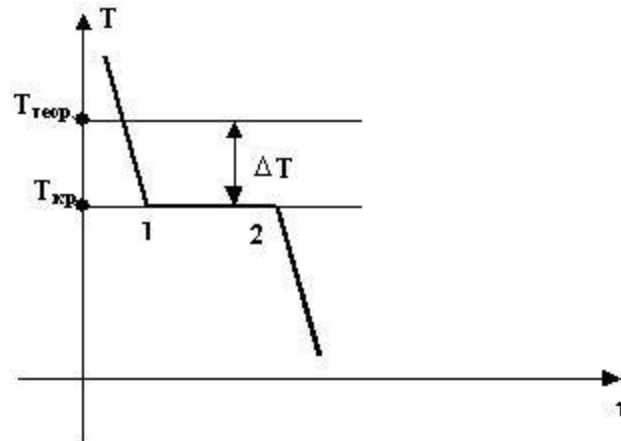
Фазы Юм-Розери встречаются во многих промышленных сплавах (латуни, бронзы). Они во многих случаях определяют их свойства и особенности обработки этих материалов. В  $\beta$ -латунях и алюминиевых бронзах с высокотемпературной  $\beta$ -фазой обнаружен ЭЗФ.



$G_J, G_T$  – энергия Гиббсона для жидкого и твердого металла;

$$\Delta T = T_H - T_K,$$

где  $T_K$  – температура переохлаждения,  $T_H$  – равновесная температура, при которой могут существовать обе фазы – жидкая и твердая.



Рост зародышей происходит в результате перехода атомов из переохлажденной жидкости к кристаллам.

# Диаграммы состояния

- **Диаграмма состояния - графическое изображение фазового состояния сплавов в зависимости от концентрации компонентов и температуры.** Это понятие охватывает и равновесные и неравновесные состояния, например, переохлажденные или перегретые. С понятием "диаграмма состояния" не следует отождествлять понятие "диаграмма равновесия фаз", которое отражает равновесное состояние системы, т.е. состояние, когда в системе все превращения полностью завершились. Диаграммами равновесия фаз являются теоретически выведенные диаграммы состояния, т.к. в экспериментальных исследованиях, как правило, не достигается состояния равновесия и изучаются превращения с различным приближением к этому состоянию.
- Тем не менее, диаграммы, построенные по экспериментальным данным в условиях медленного изменения температуры, хорошо согласуются с теоретически построенными диаграммами состояния.
- **Правило фаз Гиббса** - закон термодинамики, который для любой термодинамически равновесной системы устанавливает количественную зависимость между варианностью, т.е. числом термодинамических степеней свободы системы  $C$ , числом компонентов, образующих систему, -  $K$  и числом находящихся в равновесии фаз  $\Phi$ :
  - **$C = K + 2 - \Phi$** .
  - В этом уравнении 2 - число внешних параметров, влияющих на состояние сплава, - температура и давление. Эти два параметра имеют главнейшее значение из внешних факторов. Число степеней свободы, или варианность системы, указывает число независимых переменных, при изменении которых число фаз, находящихся в равновесии, не изменяется.

# Диаграммы фазового равновесия

## Правило фаз

Число степеней свободы (вариантность системы) – число независимых переменных, при изменении которых не изменяется число фаз, находящихся в равновесии

$$C = K - \Phi + 2$$

$C$  - число степеней свободы,  $K$  – число компонентов, образующих систему,  $2$  - число независимых переменных,  $\Phi$  - число фаз, находящихся в равновесии

$$C = K - \Phi + 1$$

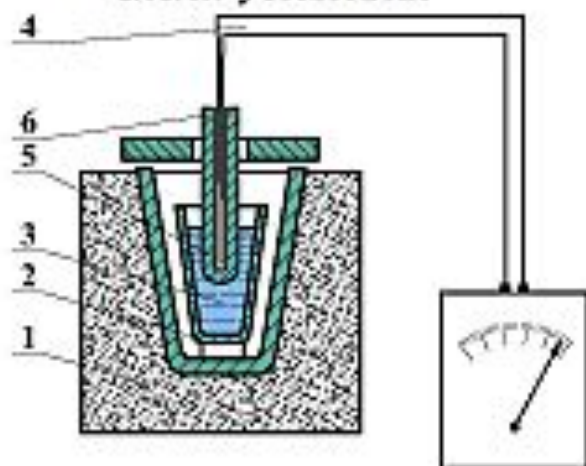
$C = 0$  – инвариантное равновесие (безвариантное)

$C = 1$  – моновариантное равновесие (одновариантное)

$C = 2$  – бивариантное равновесие (двухвариантное)

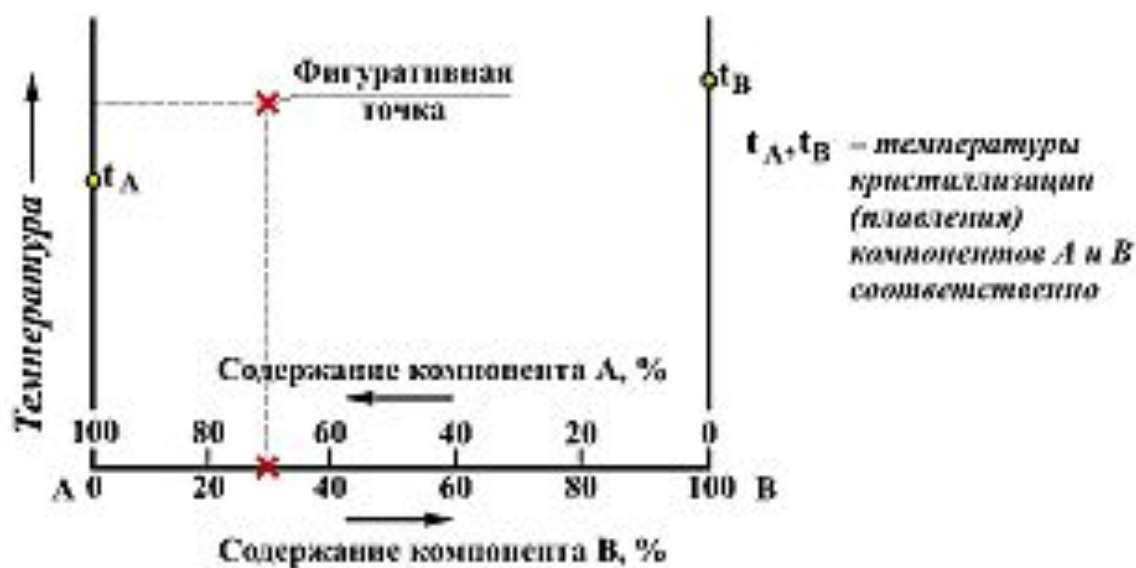
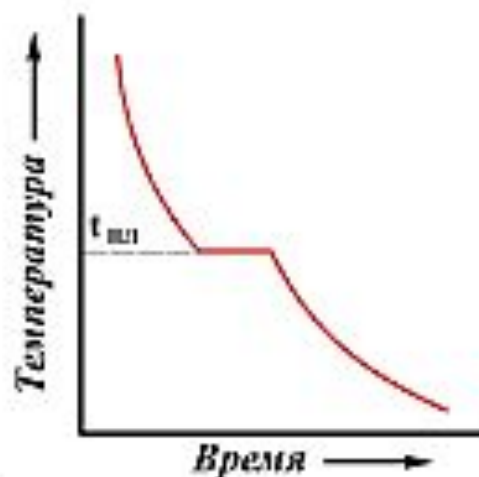
# Построение диаграммы состояний двойных сплавов

Схема установки



- 1 – печь; 2 – тигель; 3 – расплавленный металл;  
 4 – термопара с измерительным прибором;  
 5 – рабочий спай термопары; 6 – чехол термопары

Кривая охлаждения  
чистого металла

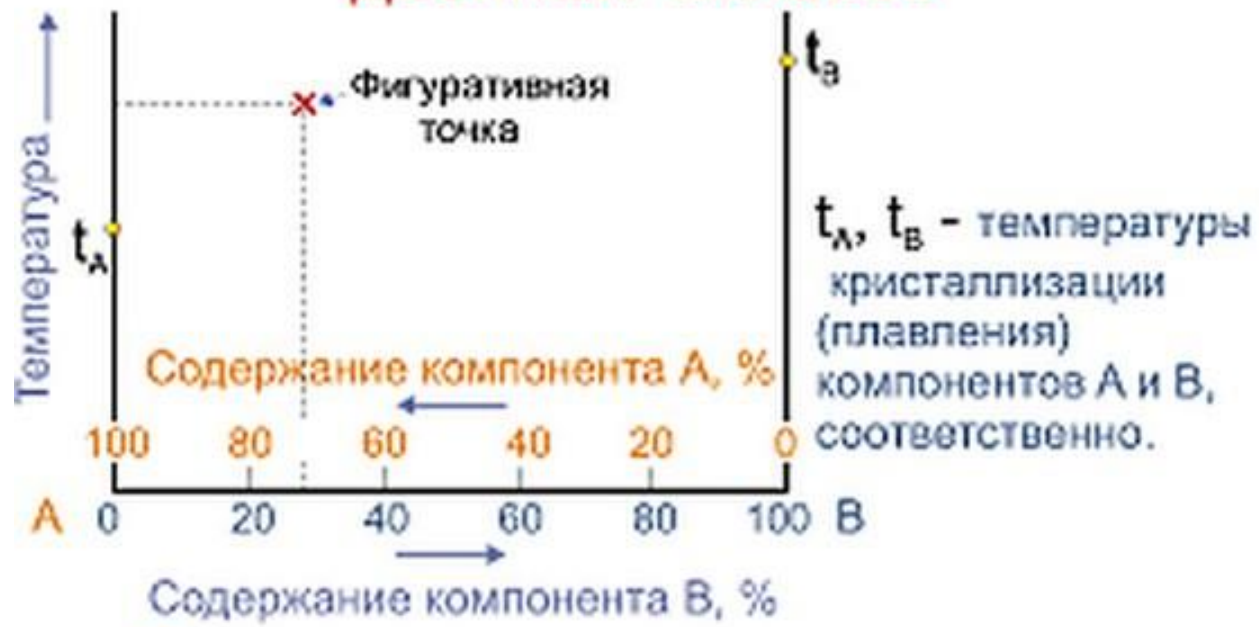




# Фазовый и структурный анализ.

- Фазовый анализ – описание фаз и указание их на ДС.
- Задачи ФА:
  - 1. Для любой точки ДС определить химический состав и количество каждой фазы.
  - Хим. Состав определяется по правилу концентраций с помощью КНОД – горизонталь, проведенная через ближайшие границы фазовых областей. Точки пересечения – хим. Состав равновесных фаз.
  - Кол-во фаз определяется по правилу обратных отрезков.
- Для любого сплава определить его конечную структуру, т.е. структуру в затвердевшем состоянии.
  - Построение кривых охлаждения.
  - Анализ протекающих в сплаве превращений.

# Построение диаграммы состояний двойных сплавов



## Кривая охлаждения чистого металла

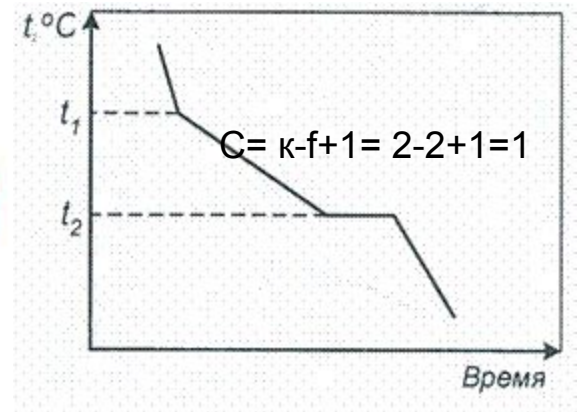
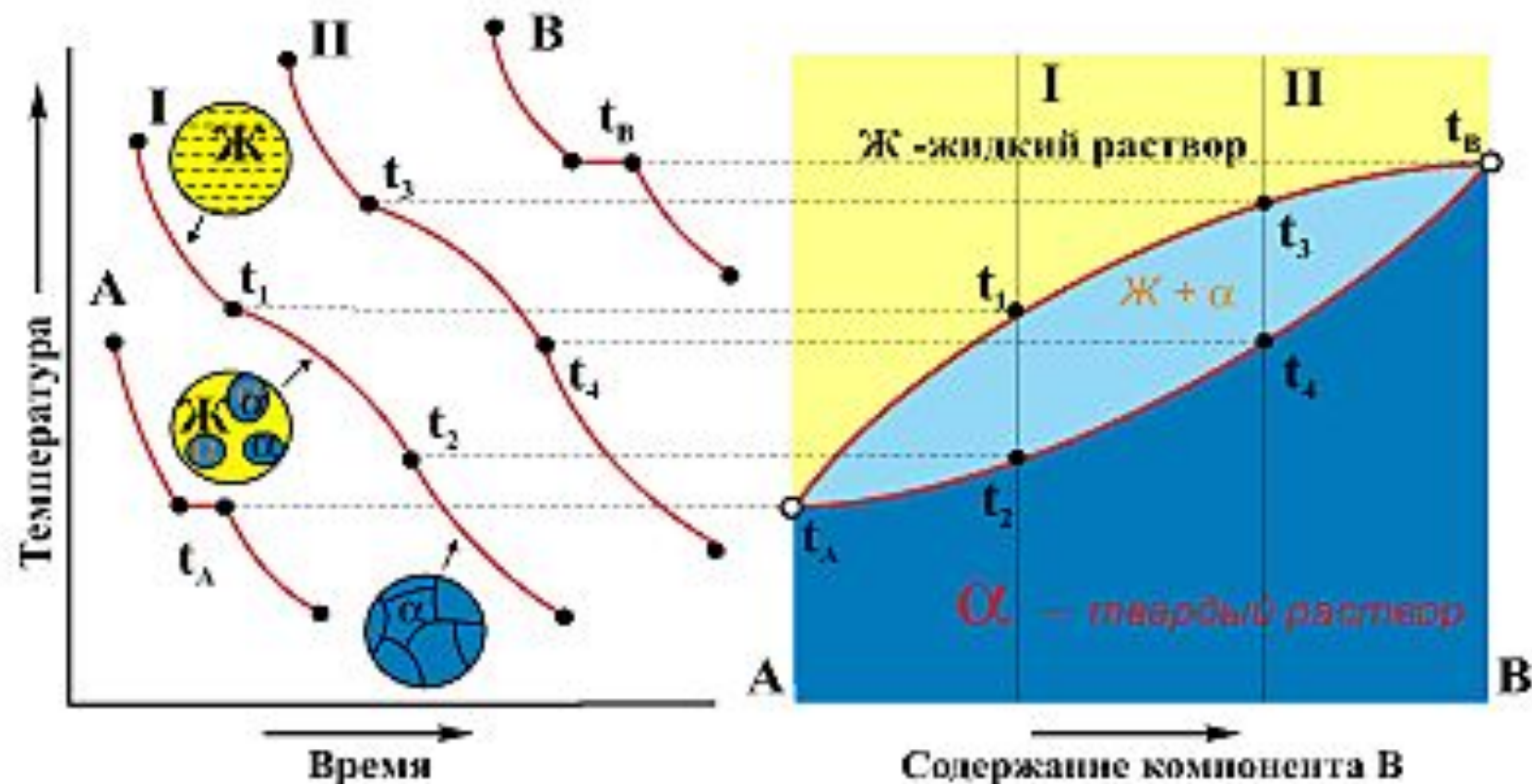


Диаграмма состояний сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

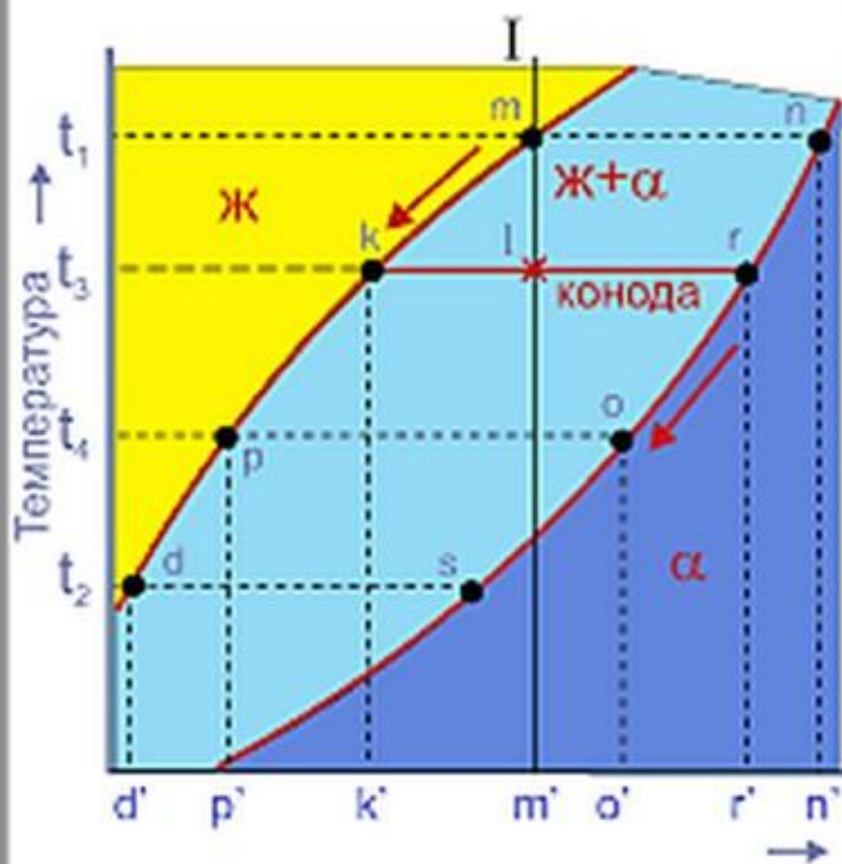


- Совокупность критических точек начала и конца превращения образуют границу фазовой области.
- ДС – представляет расположение всех границ фазовых областей в зависимости от химического состава сплава и его температуры.
- Линия начала кристаллизации – ликвидус
- Линия конца кристаллизации - солидус

# Правила концентраций и отрезков

**Правило концентраций** устанавливает концентрации фаз при заданной температуре. Через фигуративную точку проводят **коноду**. Проекция точки пересечения **коноды** с линией ликвидус на ось концентраций определяет состав жидкой фазы. Проекция точки пересечения **коноды** с линией солидус на ось концентраций определяет состав твердой фазы. Для  $t_1$  - состав жидкой фазы соответствует точке  $k'$ , а твердой  $g'$ .

**Правило отрезков** устанавливает количественное соотношение фаз при заданной температуре. Фигуративная точка делит коноду на отрезки, пропорциональные количеству фаз.



на отрезки, пропорциональные количеству фаз.

При температуре  $t_1$ :  
количество жидкой фазы

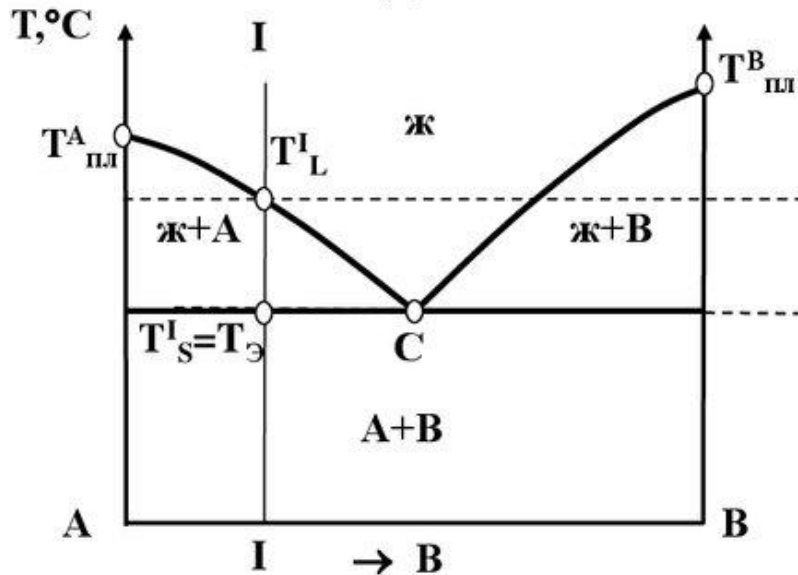
$$Q_x = \frac{lr}{kr} 100\%$$

При температуре  $t_2$ :  
количество твердой фазы

$$Q_s = \frac{kl}{kr} 100\%$$

# Бинарная система сплавов с эвтектикой

Диаграмма состояния идеальной системы



Кривая охлаждения сплава I-I

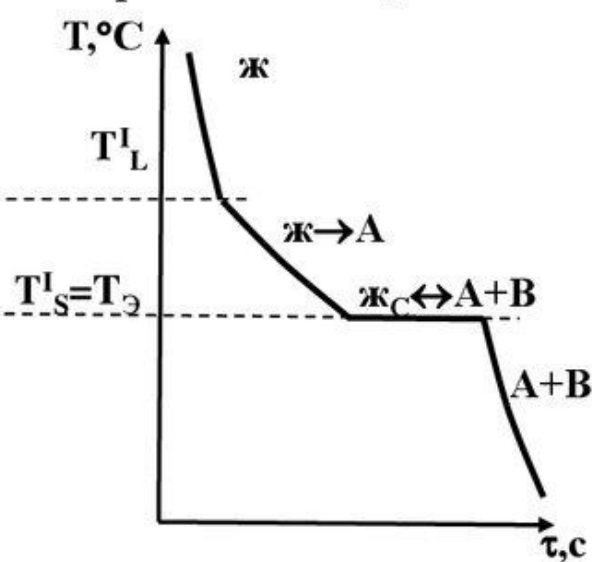
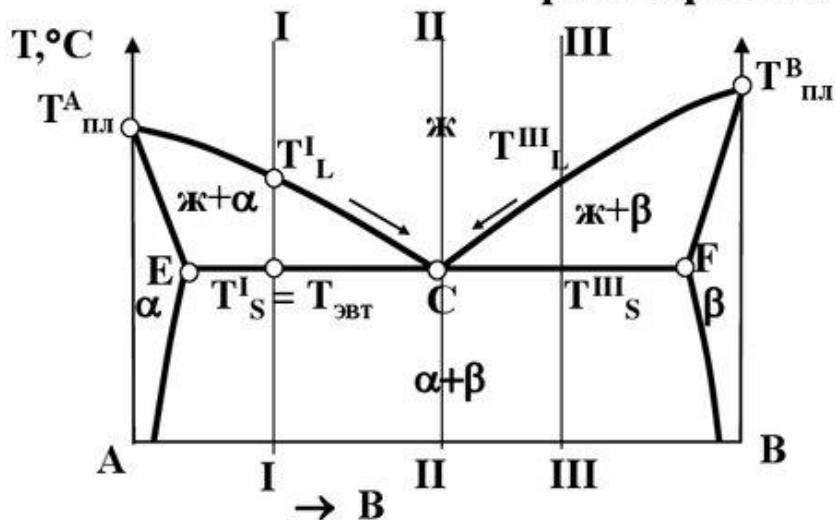


Диаграмма состояния системы с ограниченными твердыми растворами и с эвтектикой



Сплав I-I в интервале  $T^I_L - T_{эвт}$ :  $ж \rightarrow \alpha$ ;  
при  $T_{эвт}$  эвтектическое превращение:  
 $ж(C) \leftrightarrow \alpha(E) + \beta(F)$ .

Правило фаз:  $c = k - f + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ .

Сплав III-III в интервале  $T^{III}_L - T_{эвт}$ :  
 $ж \rightarrow \beta$ ; далее эвтектическое превращение.

Сплав II-II при температуре  $T_{эвт}$  сразу  
эвтектическое превращение.

## Диаграмма состояний сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

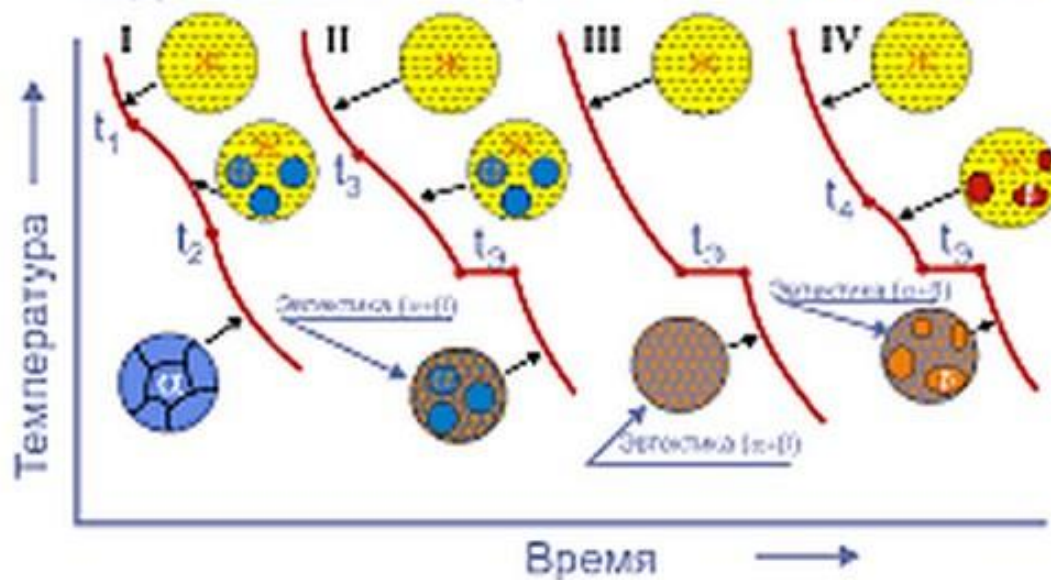
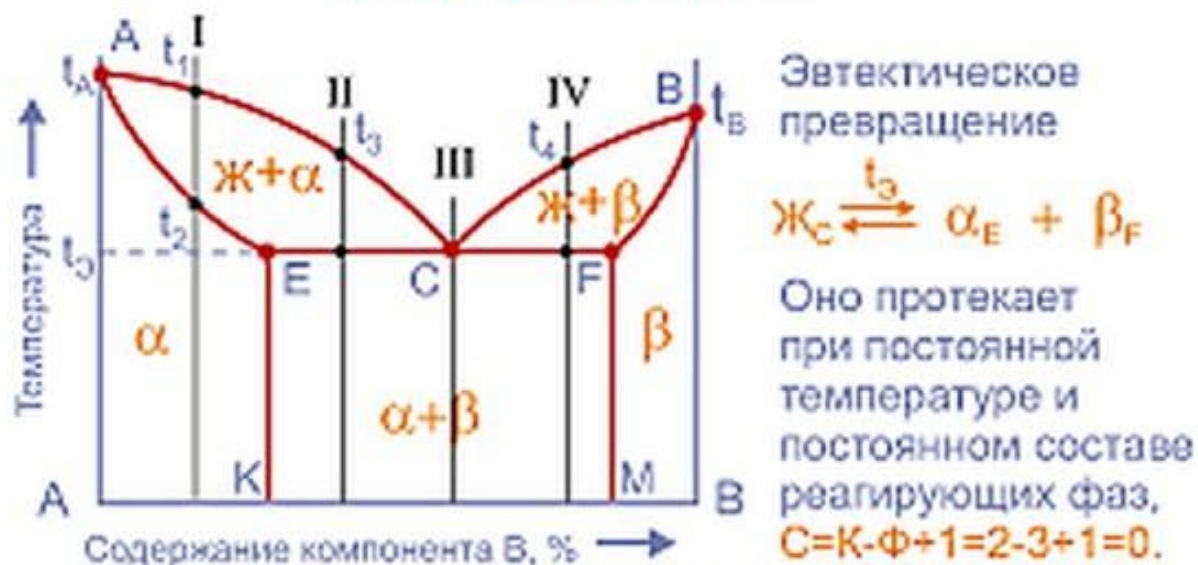
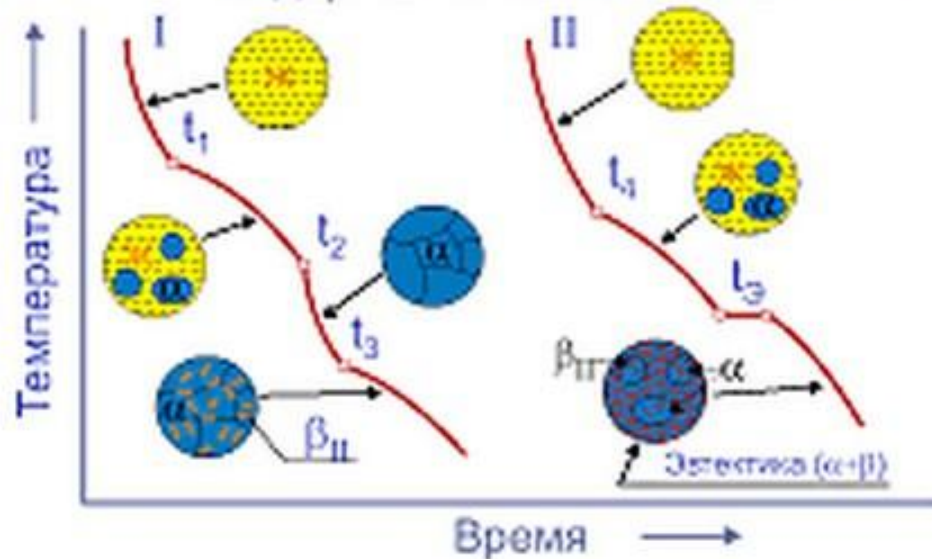
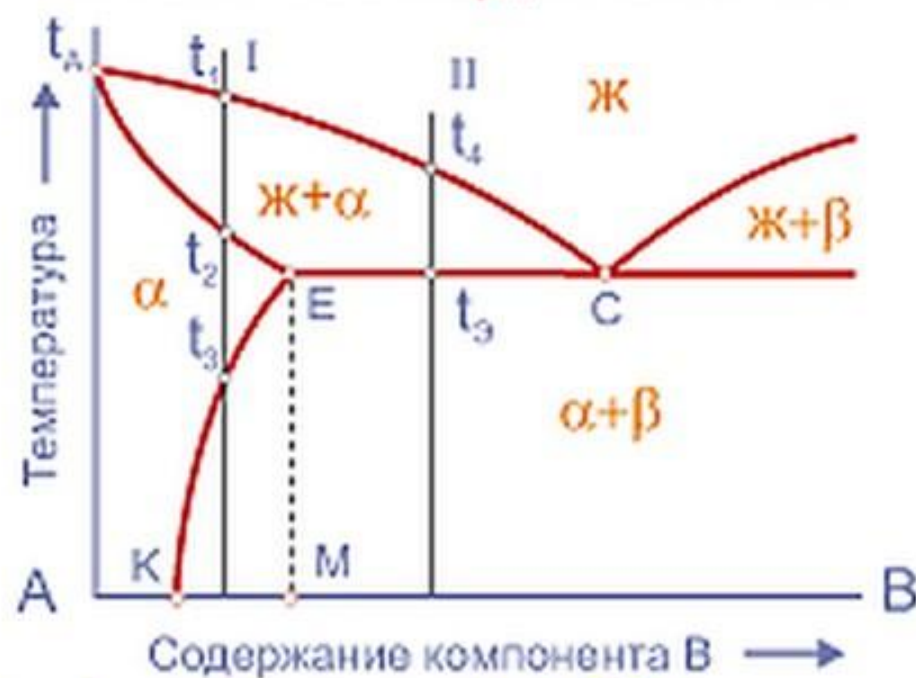
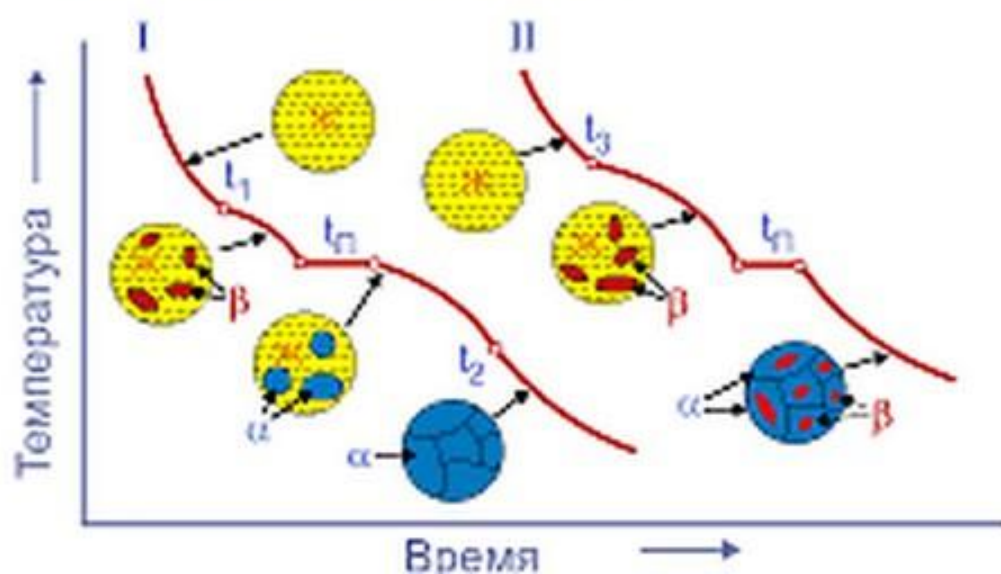
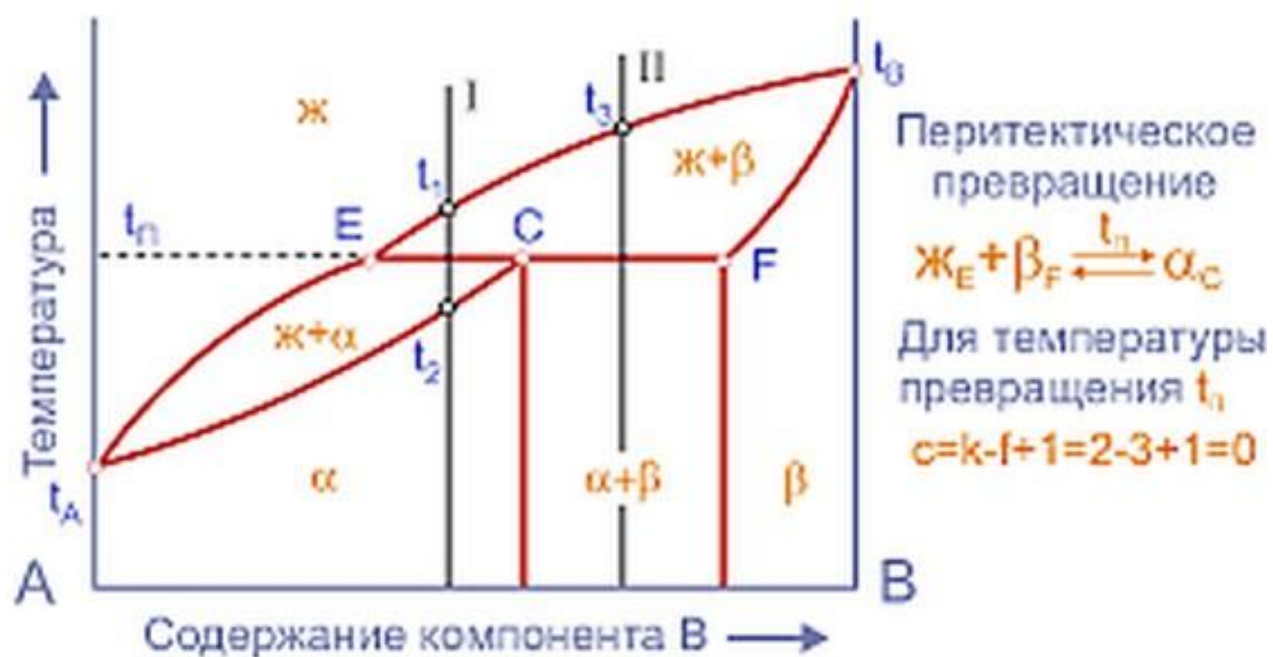


Диаграмма состояний сплавов с ограниченной переменной растворимостью компонентов в твердом состоянии

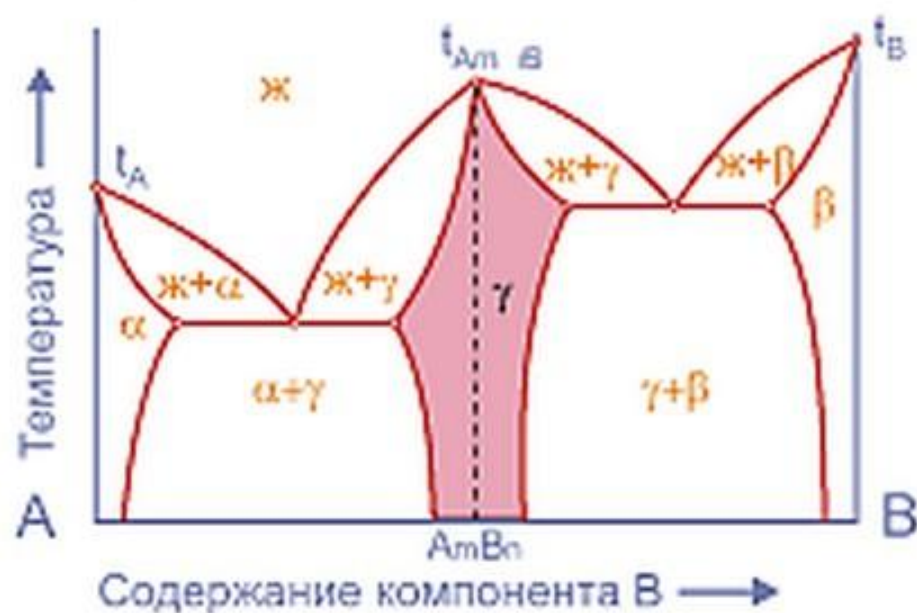
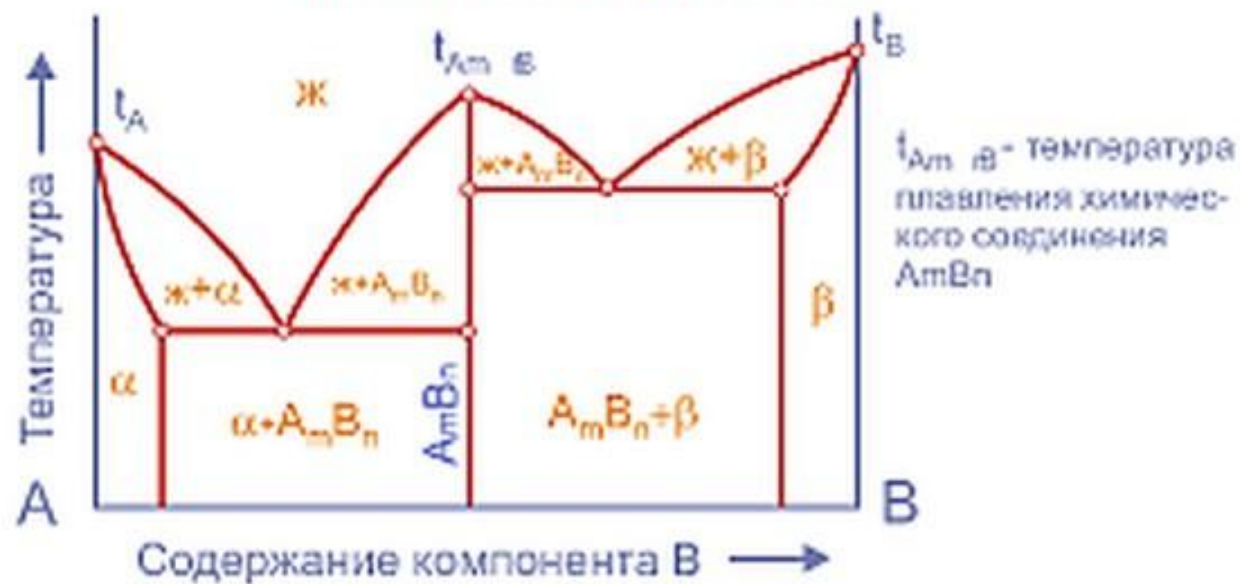




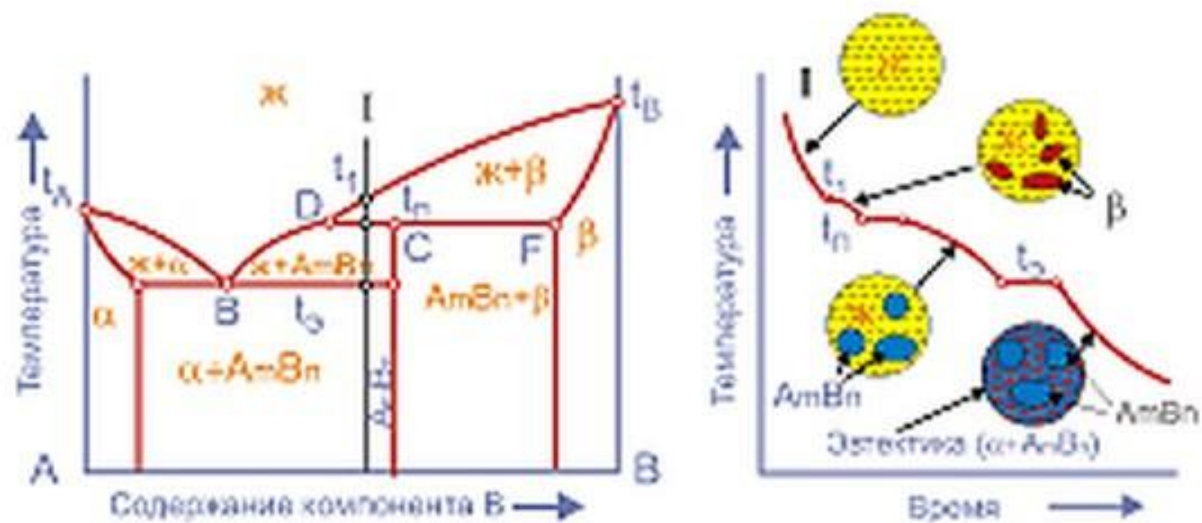
## Диаграмма состояний сплавов с перитектическим превращением



Диаграммы состояний сплавов,  
компоненты которых образуют устойчивые  
химические соединения



Диаграммы состояний сплавов,  
компоненты которых образуют неустойчивые  
химические соединения

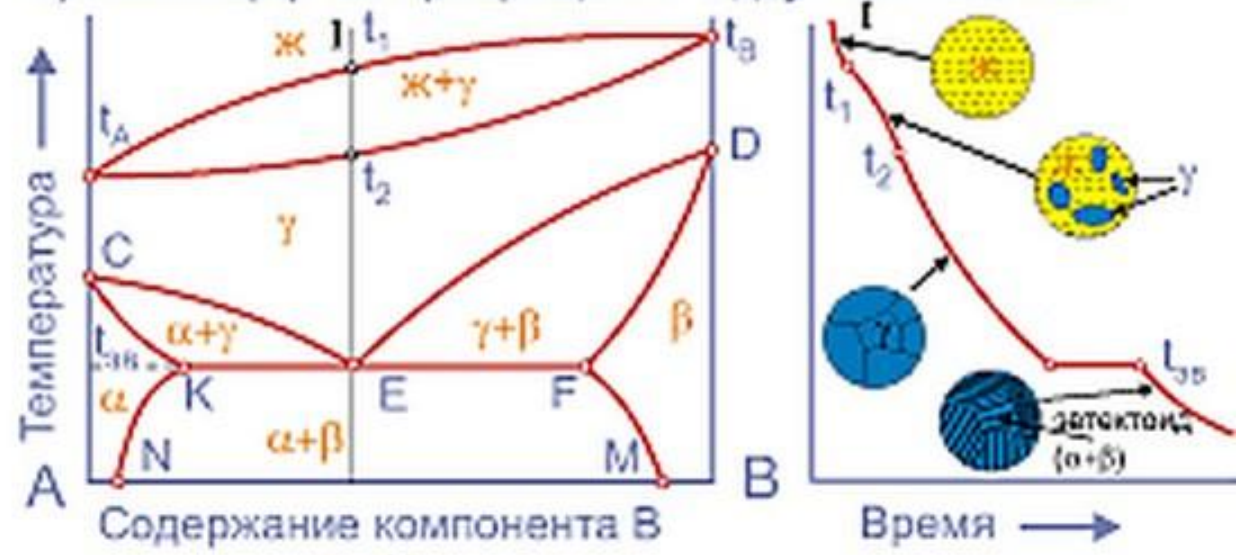


## Диаграммы состояний сплавов, компоненты которых имеют полиморфные превращения

а) Полиморфное превращение в одном компоненте



б) Полиморфное превращение в двух компонентах



## Связь между свойствами сплавов и типом диаграммы состояний

