

Диаграммы состояния сплавов двухкомпонентных систем.



Понятие о сплавах

Сплавы - вещества, полученные сплавлением двух или более компонентов.

Вещества, образующие сплав, называются **компонентами**.

В сплавах компоненты могут различно взаимодействовать друг с другом, образуя те или иные фазы.

Фазой называется однородные части системы, имеющие одинаковые состав, агрегатное состояние, кристаллическое строение, свойства и поверхности раздела(границы), при переходе через которые свойства резко меняются.

Система – это совокупность взаимодействующих фаз, образующих сплав.

Классификация и структура сплавов



Твердыми растворами называют фазы, в которых один из компонентов сплава сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы другого или других компонентов располагаются в кристаллической решетке первого компонента (растворителя), изменяя ее размеры .

Различают *твердые растворы замещения* и *твердые растворы внедрения*.

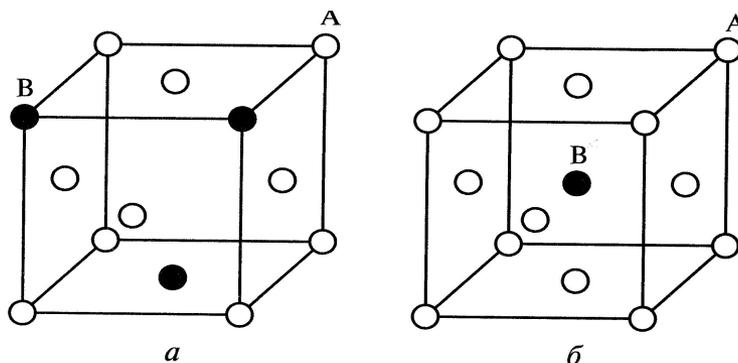


Рис. 2.17. Кристаллическая решетка твердого раствора замещения (а) и твердого раствора внедрения (б):
А — атомы компонента-растворителя; В — атомы растворяемого компонента

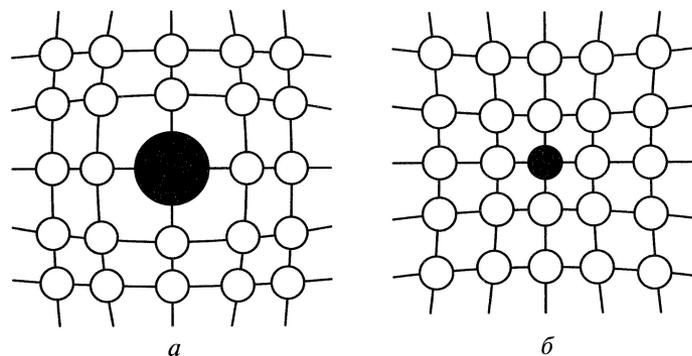


Рис. 2.18. Искажение кристаллической решетки в твердых растворах замещения:

a — радиус атома растворяемого компонента больше радиуса атома растворителя;
 b — радиус атома растворяемого компонента меньше радиуса атома растворителя

Твердые растворы замещения:

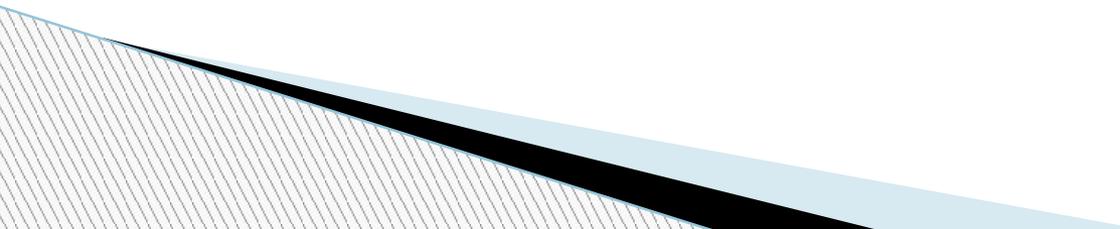
- с ограниченной растворимостью,
- неограниченной растворимостью (Ag - Au), (Ni - Cu), (Mo-W), (V - Ti)

Для образования неограниченных твердых растворов необходимо:

- однотипность кристаллических решеток сплавляемых компонентов;
- близость атомных радиусов компонентов (они не должны отличаться больше чем на 8...13%);
- близость физико-химических свойств компонентов.

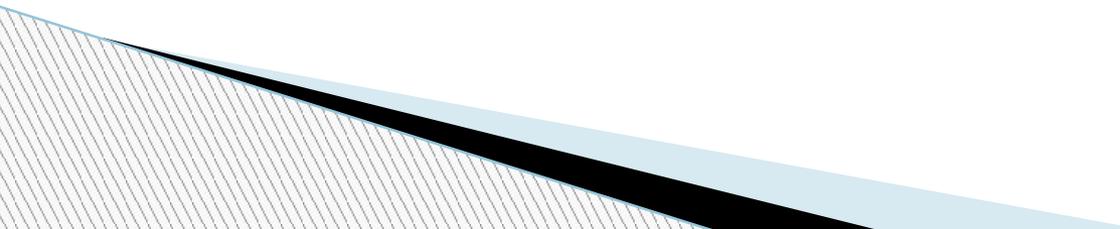
Твердые растворы обозначаются малыми буквами греческого алфавита:

$\alpha, \beta, \gamma \dots$



Химические соединения.

Характерные особенности:

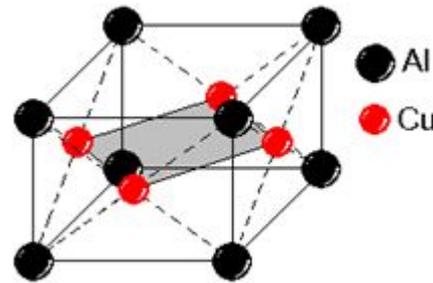
- наличие нового типа кристаллической решетки, отличного от типа решеток сплавляемых компонентов;
 - постоянство состава, которое может быть выражено формулой химического соединения A_mB_n ;
 - постоянство температуры кристаллизации.
 - образование химического соединения сопровождается значительным тепловым эффектом
 - свойства химического соединения сильно отличаются от свойств исходных элементов.
- 

Химические соединения:

Примеры химических соединений:

1. соединения металлов с металлами, так называемые **интерметаллиды**, например, CuAl_2 , Ni_3Al ,

2. соединения металлов с неметаллами, например:
карбиды Fe_3C (цементит), VC , WC
нитриды TiN , Fe_2N ;
бориды CrB , Ni_3B .



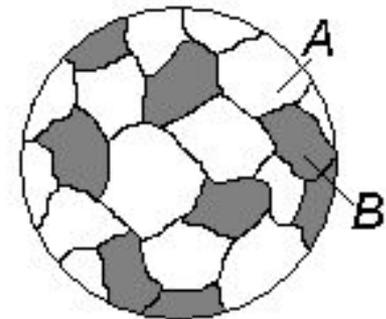
Химическое
соединение алюминия
с медью

Механическая смесь.

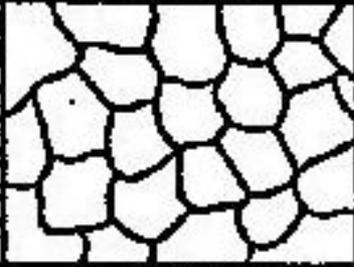
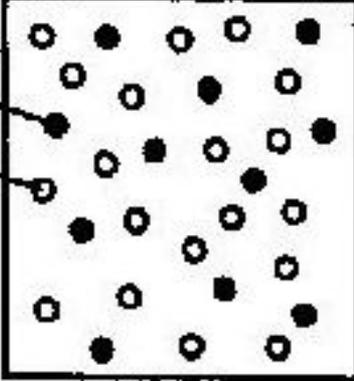
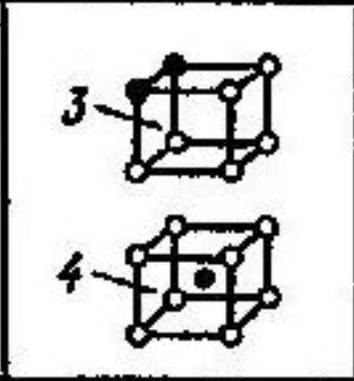
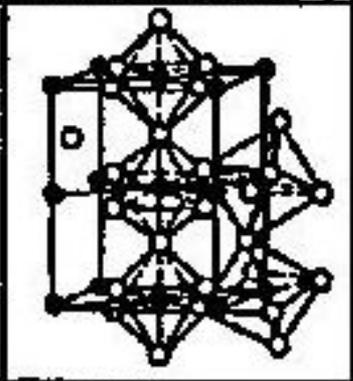
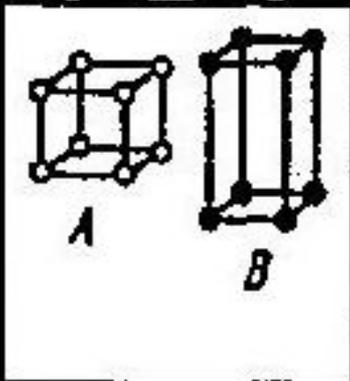
Механическая смесь двух компонентов А и В образуется, если они не способны к взаимодействию или взаимному растворению.

Каждый компонент кристаллизуется в свою собственную кристаллическую решетку.

Структура данных механических смесей неоднородна, состоит из отдельных зерен компонента А и компонента В.



Условное обозначение
механических смесей

Жидкое состояние	Твёрдый раствор	Химическое соединение	Механическая смесь
			
 <p>1 2</p>	 <p>3 4</p>		 <p>A B</p>
a)	б)	в)	г)

ПРАВИЛО ФАЗ

Общие закономерности сосуществования устойчивых фаз, отвечающих условиям равновесия, могут быть выражены в математической форме, называемой **правилом фаз** или **законом Гиббса**.

Правило фаз (или закон Гиббса) дает количественную зависимость между степенью свободы системы и количеством фаз и компонентов:

$$C = K - F + P,$$

где P – количество внешних фактор-температура и давление.

Считаем для металлов давление постоянным: $C = K - F + 1$,

C – число степеней свободы, т.е. число внешних (температура и давление) и внутренних (концентрация) факторов, которые можно изменить без изменения числа фаз;

K – число компонентов в системе;

F – число фаз.

Пример:

если $C = 0$, то любое изменение температуры вызывает изменение числа фаз;

если $C = 1$, то возможно изменение температуры без изменения числа фаз.

В жидком состоянии: $F = 1$ – одна фаза; $K = 1$ – один компонент (чистый металл); $C = 1 - 1 + 1 = 1$

$C = 1$ – можно изменять температуру без изменения агрегатного состояния.

В момент кристаллизации: $F = 2$ – две фазы (жидкость + кристаллы) $K = 1$ – один компонент (чистый металл);

$C = 1 - 2 + 1 = 0$ $C = 0$ – равновесие при строго определенной температуре ($T_{пл}$).

Основные равновесные диаграммы состояния двойных сплавов

Диаграмма состояния – это графическое изображение состояния сплава в зависимости от температуры и концентрации компонентов.

Диаграмма строится по кривым охлаждения сплава в координатах:

$T^{\circ}\text{C}$ – концентрация компонентов.

Диаграмма состояния позволяет:

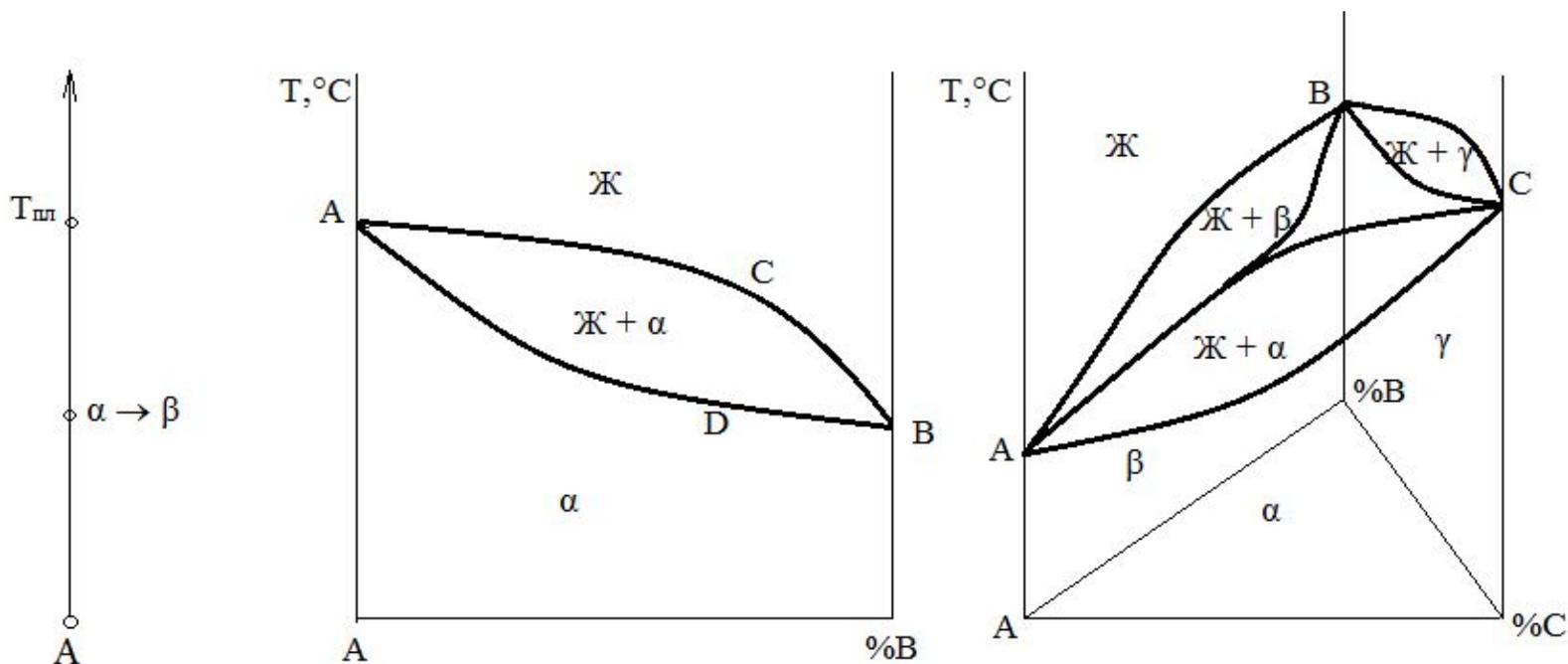
- определить температуру начала и конца кристаллизации,
- рассчитать концентрацию компонентов и количество фаз при определенной температуре.

Имеется **4 основных типа диаграмм состояния**, на которых основывается теория сплавов

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ НА ПАМЯТЬ

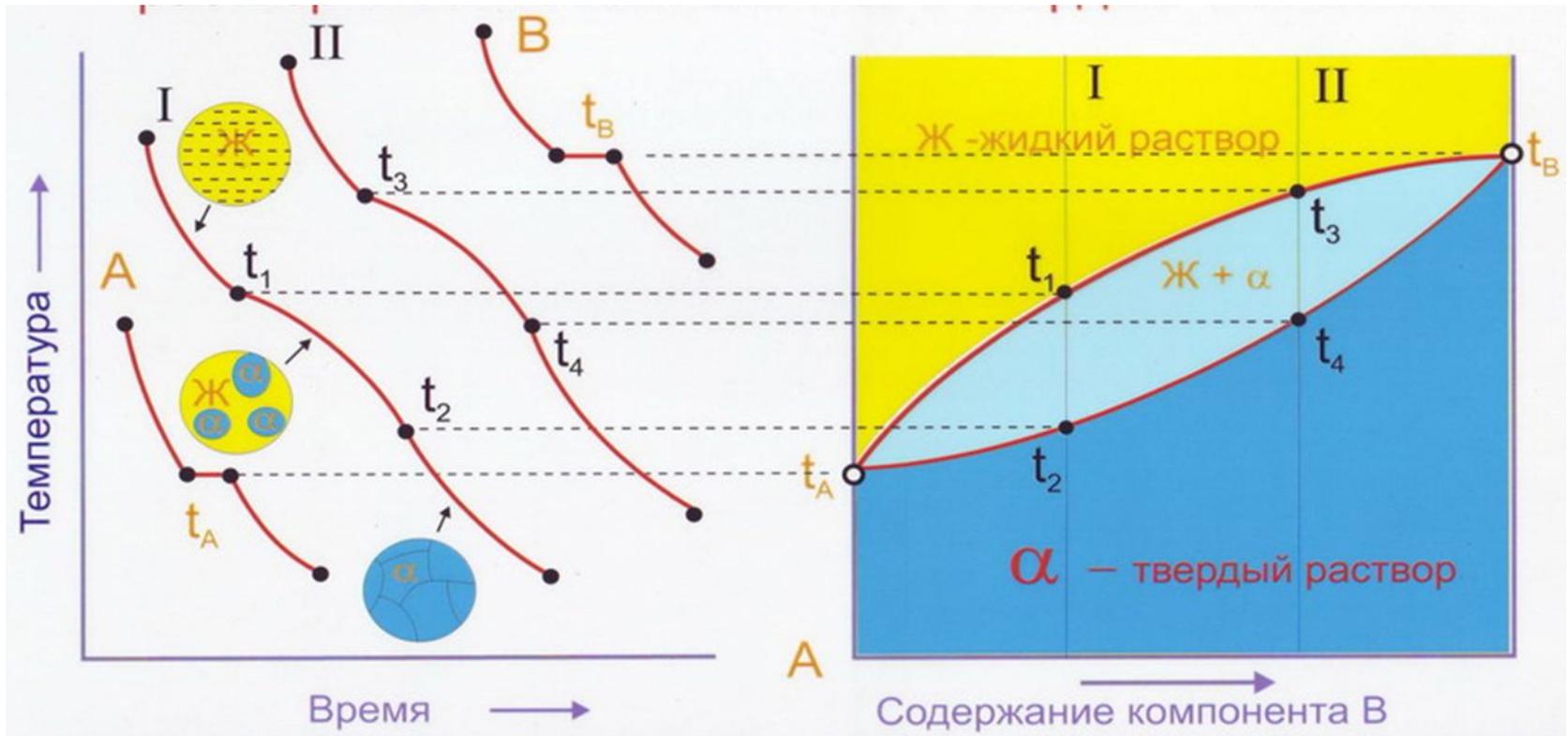
- В сплавах в зависимости от физико-химического взаимодействия компонентов могут образовываться следующие фазы:
жидкие растворы ,
твердые растворы,
химические соединения,
механические смеси из сплавляемых компонентов,
промежуточные фазы.
- Диаграмма состояния представляет собой графическое изображение фазового состояния сплавов данной системы в ***функции температуры и концентрации.***
- Правило фаз устанавливает зависимость между ***числом степеней свободы, числом компонентов, числом фаз.***

Диаграммы состояния



а – однокомпонентный сплав; б – двухкомпонентный сплав;
в - трехкомпонентный сплав

Построение диаграммы состояния

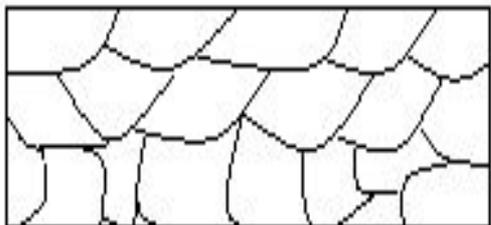
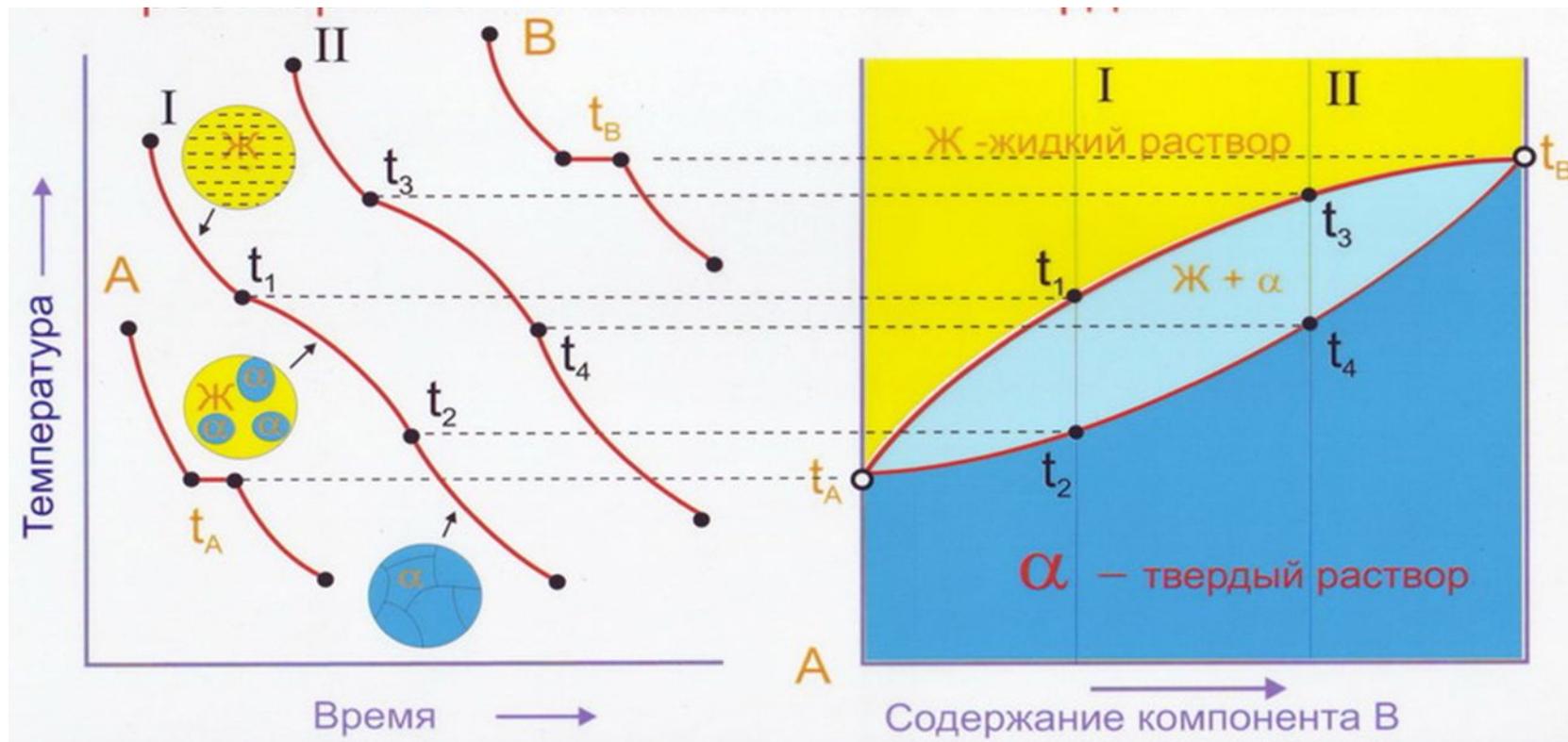


Ликвидус - кривая $t_A t_1 t_3 t_B$ - геометрическое изображение зависимости температур начала кристаллизации (или завершения расплавления) от химического состава сплава.

Солидус - кривая $t_A t_2 t_4 t_B$ - геометрическое изображение на диаграмме состояния зависимости температуры конца кристаллизации (или начала плавления) от химического состава сплава.

Диаграмма состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

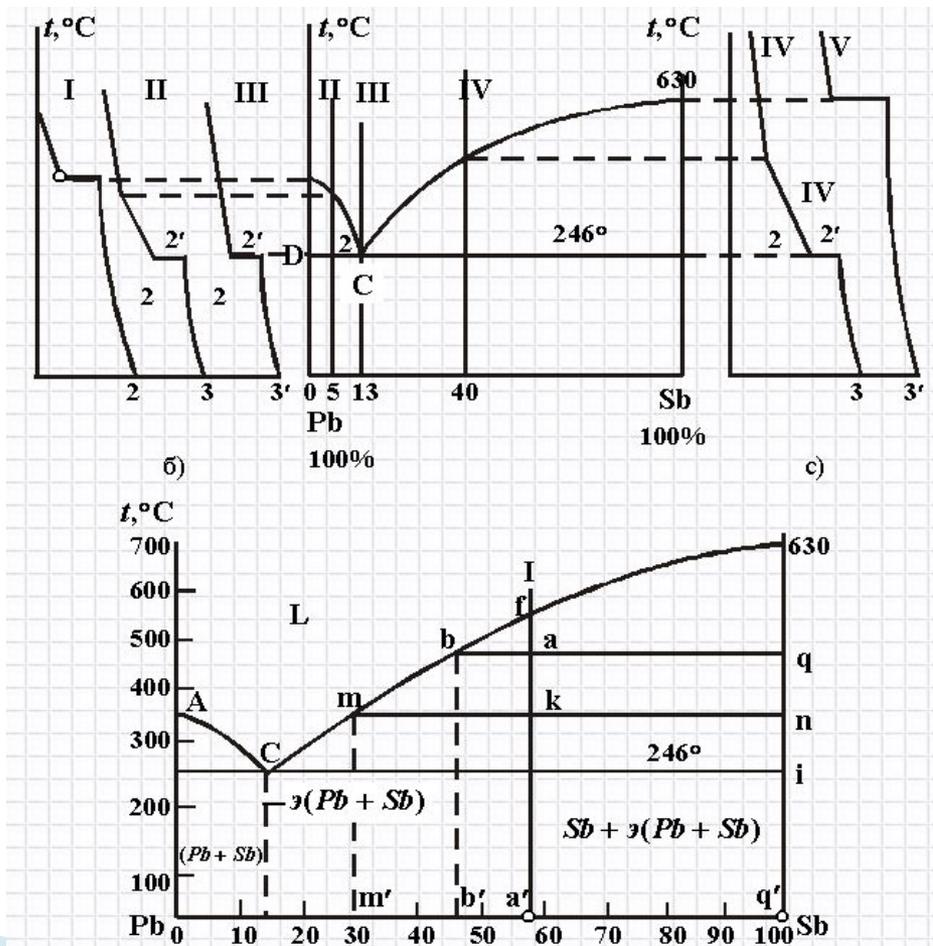
Эта диаграмма соответствует сплавам, у которых компоненты в твердом состоянии формируется твердый раствор замещения с полной растворимостью компонентов: Cu-Ni, Fe-Cr, Co-Cr и др.



α – неограниченный твердый раствор
компонентов А и В друг в друге

Диаграмма состояния сплавов с неограниченной растворимостью в жидком и полной нерастворимостью в твердом состояниях

Кривые охлаждения и диаграмма состояния сплавов системы свинец - сурьма (Pb - Sb).



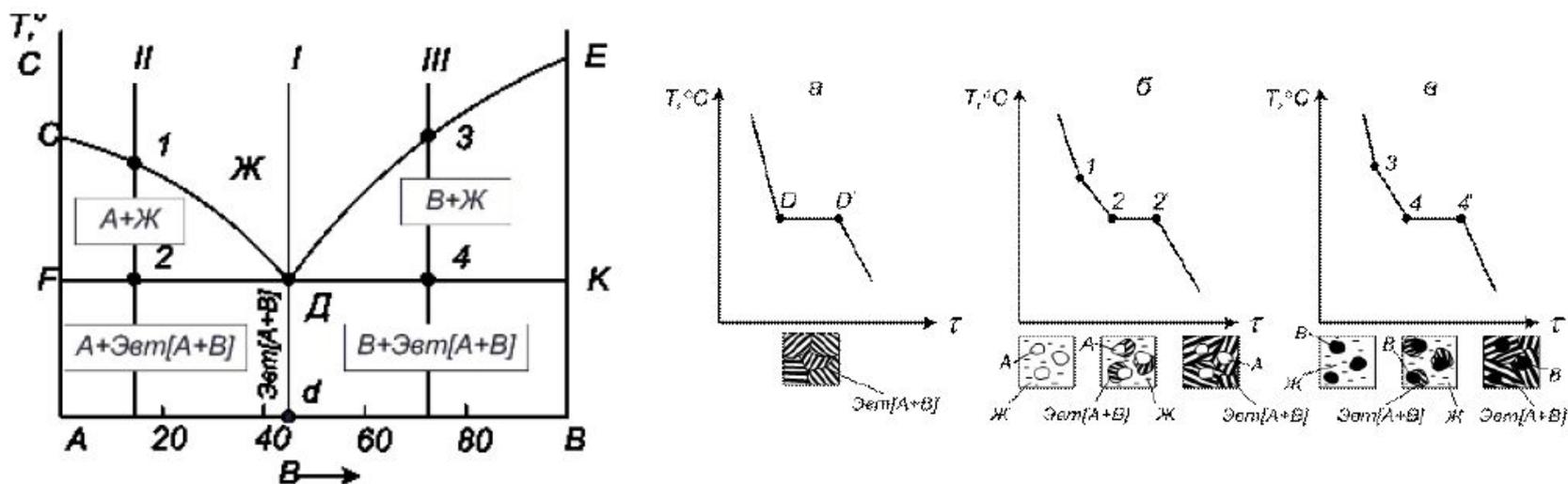
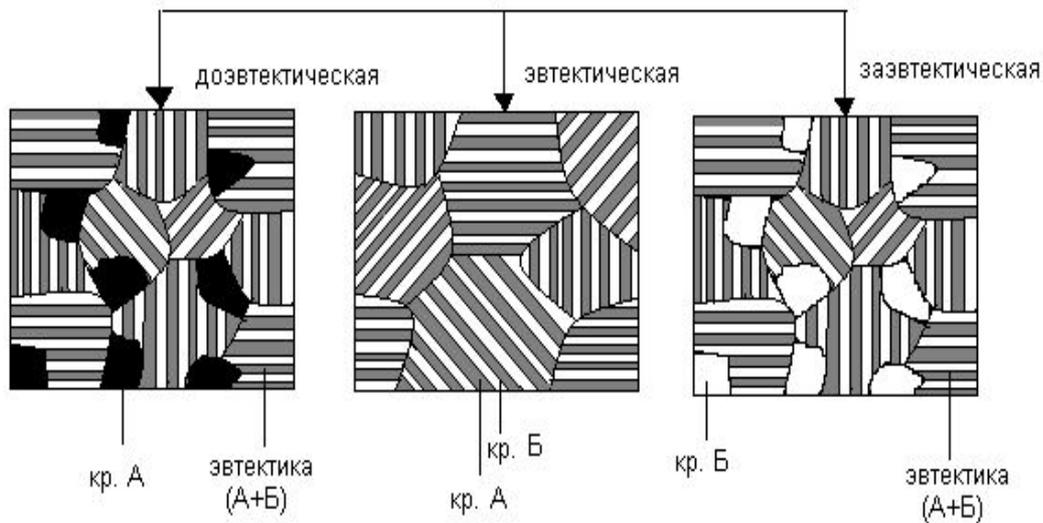


Рис. Диаграмма состояния I рода и кривые охлаждения сплавов

линия СДЕ – линия ликвидус, выше неё сплав находится в жидком состоянии;
линия FDK – линия солидус, ниже неё сплав находится в твердом состоянии.

В точке **Д** на диаграмме происходит кристаллизация из жидкости в механической смеси кристаллов **А** и **В** – **эвтектики**.

ВАРИАНТЫ СТРУКТУР СПЛАВОВ ПОСЛЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ



В зависимости от концентрации компонентов формируются **дозвтктические, эвтктические и заэвтктические сплавы.**

Эвтктика –это легкоплавкий сплав с самой низкой температурой кристаллизации(плавления) в рассматриваемой системе.

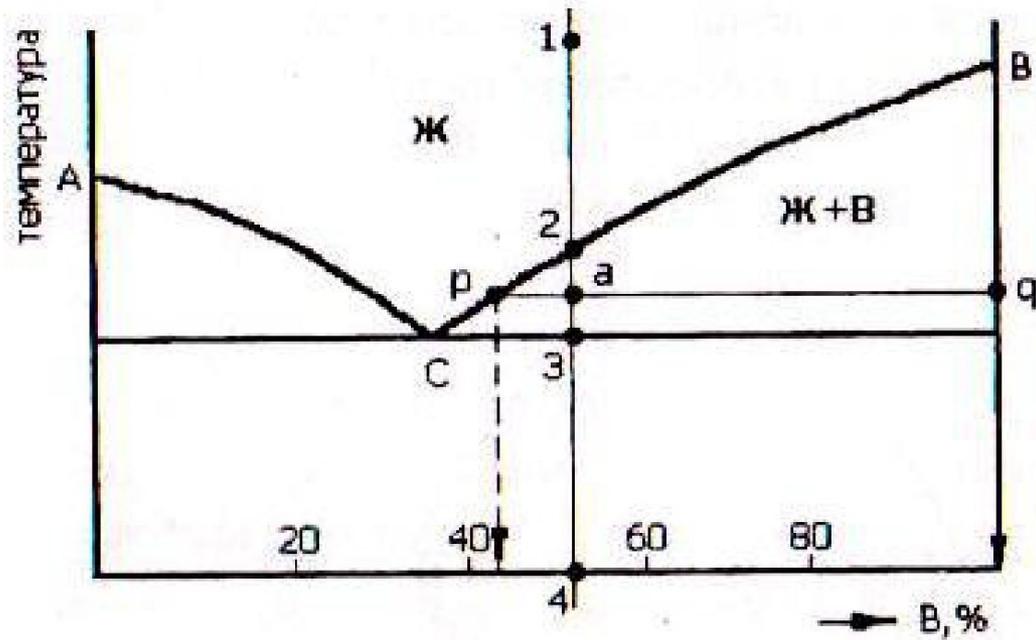
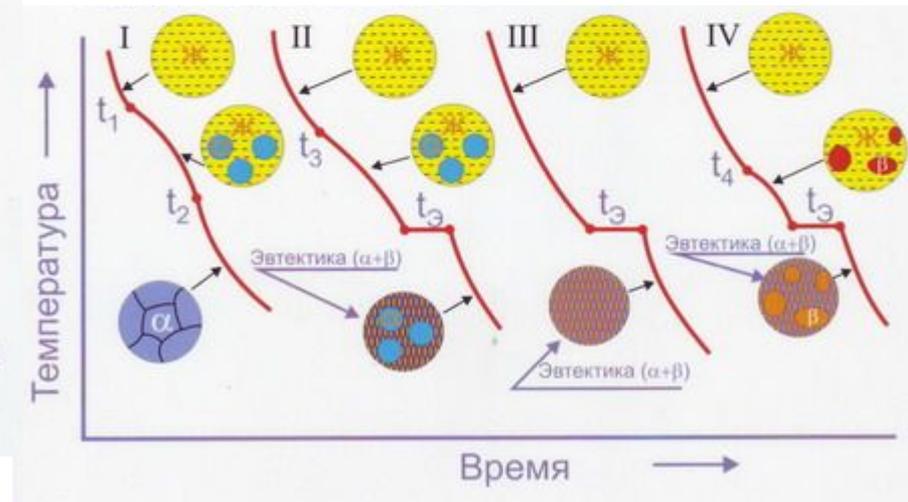


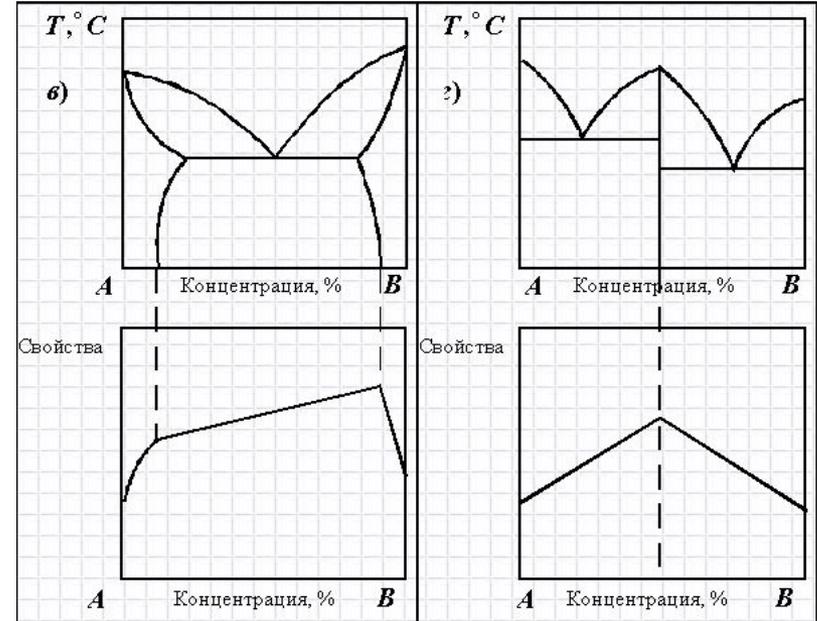
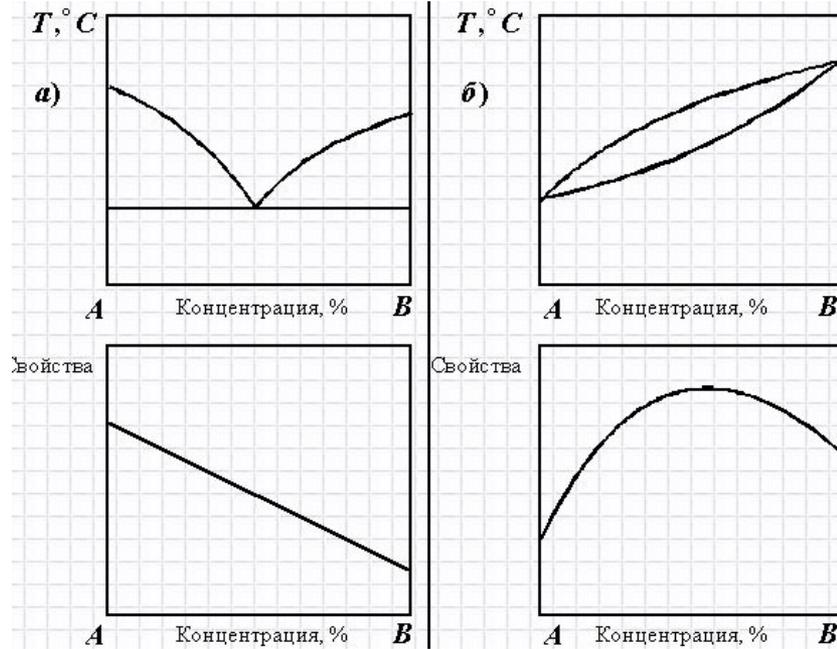
Рисунок. - Определение состава фаз и их количества по правилу отрезков

Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии



Эвтектика — это легкоплавкий сплав с самой низкой температурой кристаллизации (плавления) в рассматриваемой системе.

Связь между свойствами сплавов и типом диаграммы состояния (правило Курнакова Н.С.)



ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ НА ПАМЯТЬ

- Неограниченные твердые растворы замещения могут давать только те элементы, атомные диаметры которых отличаются не более чем на 8% (Cu - Ni, Co - Ni, Fe - C, Fe - Ni). Если различие атомных диаметров находится в пределах от 8 до 15 % образуются ограниченные твердые растворы.
- Механическая смесь двух (или более) разнородных кристаллов, одновременно кристаллизующихся из жидкости, называется эвтектикой.
- При кристаллизации доэвтектических и заэвтектических сплавов может иметь место явление, называемое ликвацией по удельному весу. Ликвацией по удельному весу называется неравномерное распределение фаз по объему слитка или отливки. Компоненты, имеющие меньший удельный вес, чем жидкость, будут всплывать; больший - оседать на дно.
- Эвтектическим превращением называется превращение, когда жидкая фаза постоянного состава при постоянной температуре превращается в смесь двух твердых фаз.
- Перитектическим называется превращение, когда при взаимодействии жидкой и твердой фаз при постоянной температуре образуется одна новая твердая фаза

ЖЕЛЕЗО И ЕГО СПЛАВЫ

Абсолютно чистое железо (100%) на современном уровне развития техники получить невозможно.

Технически чистым считается железо, содержащее 99,8-99,9% *Fe* и 0,1- 0,2% примесей .

Температура плавления этого железа 1539°C.

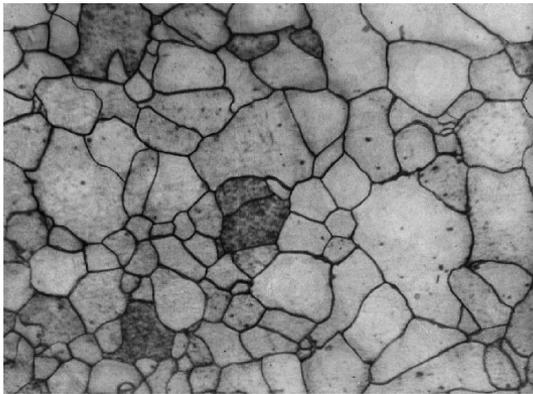
Железо претерпевает полиморфные превращения при двух температурах 1392° и 911°C.

При температурах ниже 911°C существует *Fe α* с решеткой ОЦК.

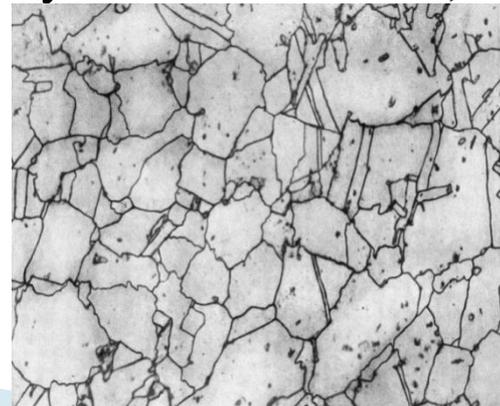
В интервале температур 911° и 1392°C устойчиво *Fe γ* с решеткой ГЦК. Выше 1392°C до температуры плавления (1535°C) железо снова имеет решетку ОЦК и называется *Fe α* (иногда, чтобы отличить низкотемпературное от высокотемпературного последнее обозначают *Fe β*).

Железо со многими элементами образует твердые растворы.

С углеродом $Fe\alpha$ образует твердый раствор внедрения, называемый *ферритом*. При 727°C в $Fe\alpha$ растворяется до $0,02\% \text{C}$, с понижением температуры до комнатной растворимость углерода в уменьшается до $0,006\%$.



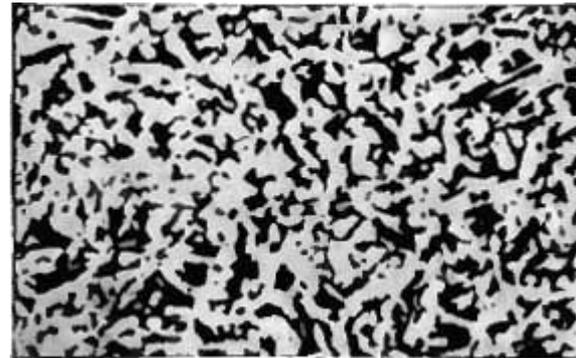
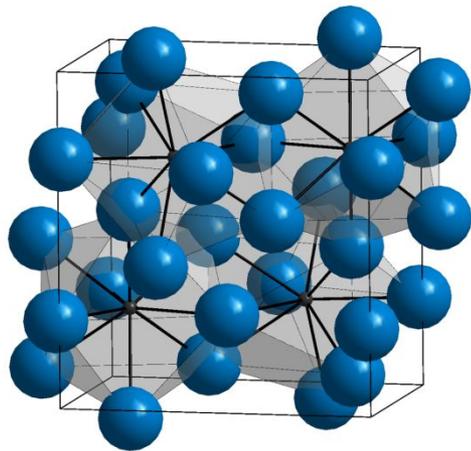
С углеродом $Fe\gamma$ образует твердый раствор внедрения, называемый *аустенитом*. При 1147°C в $Fe\gamma$ растворяется до $2,14\% \text{C}$, с понижением температуры до 727°C растворимость $Fe\alpha$ уменьшается до $0,8\% \text{C}$.



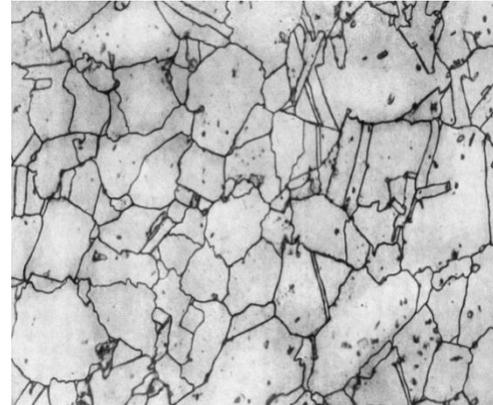
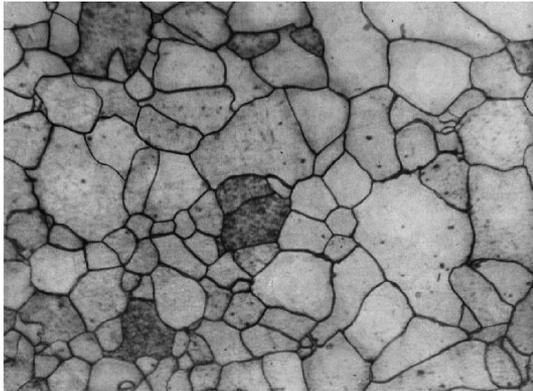
Химическое соединение железа с углеродом называется *цементитом* (Fe_3C).

Цементит содержит 6,67%С и $T_{\text{пл}}=1550^\circ\text{C}$.

Цементит - соединение неустойчивое и в определенных условиях может разлагаться на железо и углерод в виде графита.

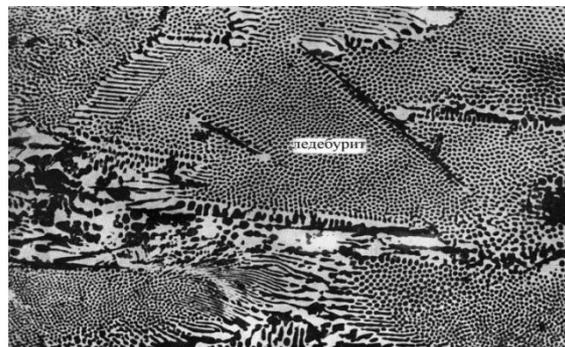
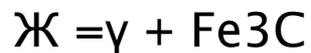


- Твердые растворы внедрения углерода и других примесей в α -железе называют ферритом, а в γ -железе – аустенитом.

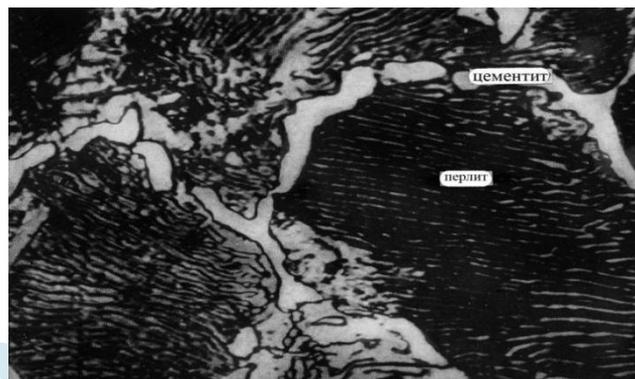


- Железо и углерод, взаимодействуя друг с другом, могут образовывать ряд металлических карбидов с различными химическими формулами: Fe_3C , Fe_2C , FeC и другие.
 Fe_3C – цементит.

- Смесь кристаллов аустенита и цементита и называется *ледебурит*
Ледебурит - образуется в процессе эвтектического превращения по реакции



- *Перлит* имеет наиболее удачное сочетание механических свойств из всех равновесных структур в сплавах железа с углеродом.



Смеси.

- При температуре 1147°C в сплавах ($2,14\%\text{C}$ и более) из жидкого состояния образуется *эвтектика*.
- Ледебурит(Л) –эвтектика в системе Fe – Fe₃C
$$\text{Ж}_{4,3} \rightarrow \text{Л}[\text{А}_{2,14} + \text{Ц}_{6,67}]$$

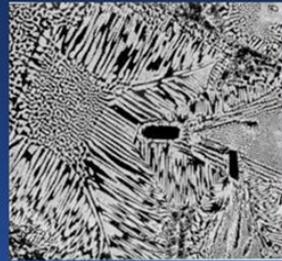
При температуре 727°C в сплавах ($0,02\%\text{C}$ и более) аустенит превращается в смесь феррита и цементита. Такое превращение из твердого раствора называется *эвтектоидным*.

- Перлит(П) - эвтектоид в системе Fe – Fe₃C
$$\text{А}_{0,8} \rightarrow \text{П}[\text{Ф}_{0,02} + \text{Ц}_{6,67}]$$

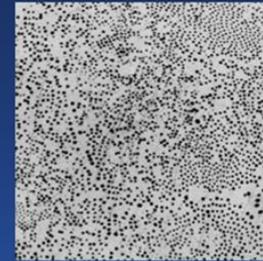
Превращения, происходящие на горизонтальных линиях *ECF* и *PSK* – это эвтектическое и эвтектоидное превращение.

Эвтектика - механическая смесь, состоящая из двух и более типов кристаллов. Образуется при строго определенной постоянной температуре *из жидкого раствора* строго определенного химического состава.

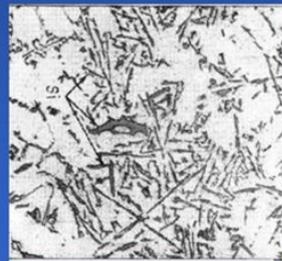
Эвтектоидная механическая смесь также образуется при строго определенной постоянной температуре, но только *при распаде твердого раствора* строго определенного химического состава.



Пластинчатая эвтектика
 $\alpha(\text{Al}) + \text{CuAl}_2$



Зернистая эвтектика
 $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$



Игольчатая эвтектика
 $\alpha(\text{Al}) + \text{Si}$

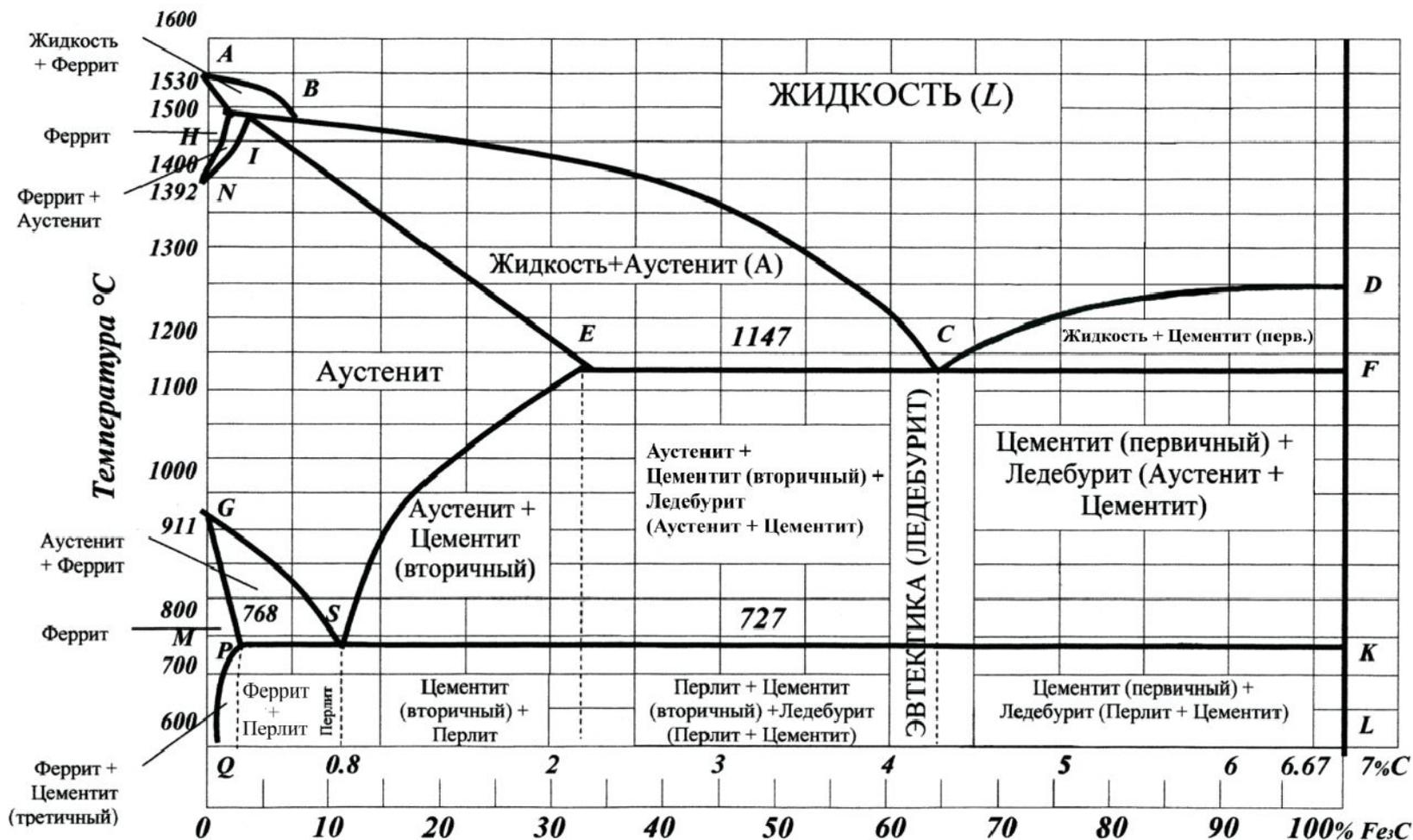


Скелетная эвтектика
 $\gamma(\text{Fe}) + (\text{W, Fe})_6\text{C}$

Линии диаграммы *DC*, *ES*, *PQ* показывают предельную растворимость углерода соответственно в жидкости, аустените и феррите.

- ▣ **Первичный цементит (ЦI)** – выделяется во время охлаждения сплавов (более 4,3%С) при достижении температуры, соответствующей линии DC.
- ▣ **Вторичный цементит (ЦII)** – выделяется при охлаждении сплавов, лежащих правее линии ES.
- ▣ **Третичный цементит (ЦIII)** – выделяется из феррита (линия PQ).

Диаграмма состояния железоуглеродистых сплавов



Компонентами в сплавах железа с углеродом являются металл железа и неметалл углерод.
Сложный вид диаграммы Fe – Fe₃C

- Диаграмму состояния Fe - Fe₃C по оси абсцисс – концентрация углерода – делят на следующие участки:
 - 0 - 0,02 % (точка *P*)- технически чистое железо;
 - 0,02 - 0,80 % (отрезок *PS*) - доэвтектоидные стали;
 - 0,80 % (точка *S*) - эвтектоидная сталь;
 - 0,80 - 2,14 % - заэвтектоидные стали;
 - 2,14 - 4,31 % (отрезок *ES*) - доэвтектические чугуны;
 - 4,31 % (точка *C*) - эвтектический чугун;
 - 4,31 - 6,67 % (отрезок *CF*) - заэвтектические чугуны.
-
- Железоуглеродистые сплавы с содержанием углерода до 2,14 %, называют **сталями**.