

Лекция 4

Общая теория сплавов. Строение, кристаллизация и свойства сплавов. Диаграмма состояния.

1. Понятие о сплавах и методах их получения
2. Основные понятия в теории сплавов.
3. Особенности строения, кристаллизации и свойств сплавов: механических смесей, твердых растворов, химических соединений
4. Классификация сплавов твердых растворов.
5. Кристаллизация сплавов.
6. Диаграмма состояния.

Понятие о сплавах и методах их получения

Под сплавом понимают вещество, полученное сплавлением двух или более элементов. Возможны другие способы приготовления сплавов: спекания, электролиз, возгонка. В этом случае вещества называются псевдосплавами.

Сплав, приготовленный преимущественно из металлических элементов и обладающий металлическими свойствами, называется металлическим сплавом. Сплавы обладают более разнообразным комплексом свойств, которые изменяются в зависимости от состава и метода обработки.

Основные понятия в теории сплавов.

Система – группа тел выделяемых для наблюдения и изучения.

В металловедении системами являются металлы и металлические сплавы. Чистый металл является простой однокомпонентной системой, сплав – сложной системой, состоящей из двух и более компонентов.

Компоненты – вещества, образующие систему. В качестве компонентов выступают чистые вещества и химические соединения, если они не диссоциируют на составные части в исследуемом интервале температур.

Фаза – однородная часть системы, отделенная от других частей системы поверхностного раздела, при переходе через которую структура и свойства резко меняются.

Вариантность (C) (число степеней свободы) – это число внутренних и внешних факторов (температура, давление, концентрация), которые можно изменять без изменения количества фаз в системе.

Если вариантность $C = 1$ (моновариантная система), то возможно изменение одного из факторов в некоторых пределах, без изменения числа фаз.

Если вариантность $C = 0$ (нонвариантная система), то внешние факторы изменять нельзя без изменения числа фаз в системе

Существует математическая связь между числом компонентов (K), числом фаз (Φ) и вариантностью системы (C). Это *правило фаз* или *закон Гиббса*

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

Если принять, что все превращения происходят при постоянном давлении, то число переменных уменьшится

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

где: C – число степеней свободы, K – число компонентов, Φ – число фаз, 1 – учитывает возможность изменения температуры.

Особенности строения, кристаллизации и свойств сплавов: механических смесей, твердых растворов, химических соединений

Строение металлического сплава зависит от того, в какие взаимодействия вступают компоненты, составляющие сплав. Почти все металлы в жидком состоянии растворяются друг в друге в любых соотношениях. При образовании сплавов в процессе их затвердевания возможно различное взаимодействие компонентов.

В зависимости от характера взаимодействия компонентов различают сплавы:

1. механические смеси;
2. химические соединения;
3. твердые растворы.

Сплавы *механические смеси* образуются, когда компоненты не способны к взаимному растворению в твердом состоянии и не вступают в химическую реакцию с образованием соединения.

Образуются между элементами значительно различающимися по строению и свойствам, когда сила взаимодействия между однородными атомами больше чем между разнородными. Сплав состоит из кристаллов входящих в него компонентов (рис. 4.1). В сплавах сохраняются кристаллические решетки компонентов.

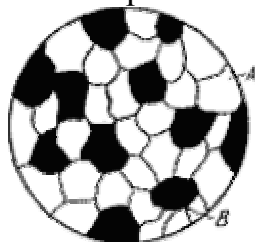


Рис. 4.1. Схема микроструктуры механической смеси

Сплавы *химические соединения* образуются между элементами, значительно различающимися по строению и свойствам, если сила взаимодействия между разнородными атомами больше, чем между однородными.

Особенности этих сплавов:

1. Постоянство состава, то есть сплав образуется при определенном соотношении компонентов, химическое соединение обозначается $A_n B_m$;
2. Образуется специфическая, отличающаяся от решеток элементов, составляющих химическое соединение, кристаллическая решетка с правильным упорядоченным расположением атомов (рис. 4.2)
3. Яркие выраженные индивидуальные свойства
4. Постоянство температуры кристаллизации, как у чистых компонентов.

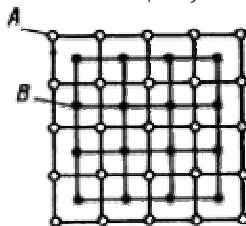


Рис. 4.2. Кристаллическая решетка химического соединения

Сплавы *твердые растворы* – это твердые фазы, в которых соотношения между компонентами могут изменяться. Являются кристаллическими веществами.

Характерной особенностью твердых растворов является наличие в их кристаллической решетке разнородных атомов, при сохранении типа решетки растворителя.

Твердый раствор состоит из однородных зерен (рис. 4.3).

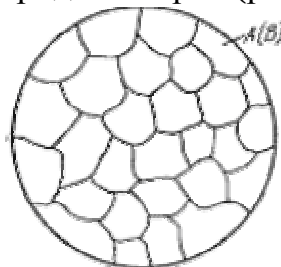


Рис.4.3. Схема микроструктуры твердого раствора

Классификация сплавов твердых растворов

По степеням растворимости компонентов различают твердые растворы:

- с неограниченной растворимостью компонентов;
- с ограниченной растворимостью компонентов.

При неограниченной растворимости компонентов кристаллическая решетка компонента растворителя по мере увеличения концентрации растворенного компонента плавно переходит в кристаллическую решетку растворенного компонента.

Для образования растворов с неограниченной растворимостью необходимы:

1. изоморфность (однотипность) кристаллических решеток компонентов;
2. близость атомных радиусов компонентов, которые не должны отличаться более чем на 8...13 %.
3. близость физико-химических свойств подобных по строению валентных оболочек атомов.

При ограниченной растворимости компонентов возможна концентрация растворенного вещества до определенного предела, При дальнейшем увеличении концентрации однородный твердый раствор распадается с образованием двухфазной смеси.

По характеру распределения атомов растворенного вещества в кристаллической решетке растворителя различают твердые растворы:

- замещения;
- внедрения;
- вычитания.

В растворах замещения в кристаллической решетке растворителя часть его атомов замещена атомами растворенного элемента (рис. 4.4 а). Замещение осуществляется в случайных местах, поэтому такие растворы называют неупорядоченными твердыми растворами.

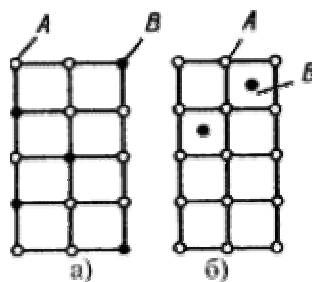


Рис.4.4. Кристаллическая решетка твердых растворов замещения (а), внедрения (б)

При образовании растворов замещения периоды решетки изменяются в зависимости от разности атомных диаметров растворенного элемента и растворителя. Если атом растворенного элемента больше атома растворителя, то элементарные ячейки увеличиваются, если меньше – сокращаются. В первом приближении это изменение пропорционально концентрации растворенного компонента. Изменение параметров решетки при образовании твердых растворов – важный момент, определяющий изменение свойств. Уменьшение параметра ведет к большему упрочнению, чем его увеличение.

Твердые растворы внедрения образуются внедрением атомов растворенного компонента в поры кристаллической решетки растворителя (рис. 4.4 б).

Образование таких растворов, возможно, если атомы растворенного элемента имеют малые размеры. Такими являются элементы, находящиеся в начале периодической системы Менделеева, углерод, водород, азот, бор. Размеры атомов превышают размеры межатомных промежутков в кристаллической решетке металла, это вызывает искажение решетки и в ней возникают напряжения. Концентрация таких растворов не превышает 2-2.5%

Твердые растворы вычитания или растворы с дефектной решеткой. образуются на базе химических соединений, при этом возможна не только замена одних атомов в узлах кристаллической решетки другими, но и образование пустых, не занятых атомами, узлов в решетке.

К химическому соединению добавляют, один из входящих в формулу элементов, его атомы занимают нормальное положение в решетке соединения, а места атомов другого элемента остаются, незанятыми.

Кристаллизация сплавов

Кристаллизация сплавов подчиняется тем же закономерностям, что и кристаллизация чистых металлов. Необходимым условием является стремление системы в состояние с минимумом свободной энергии.

Основным отличием является большая роль диффузионных процессов, между жидкостью и кристаллизующейся фазой. Эти процессы необходимы для перераспределения разнородных атомов, равномерно распределенных в жидкой фазе.

В сплавах в твердых состояниях, имеют место процессы перекристаллизации, обусловленные аллотропическими превращениями компонентов сплава, распадом твердых растворов, выделением из твердых растворов вторичных фаз, когда растворимость компонентов в твердом состоянии меняется с изменением температуры.

Эти превращения называют фазовыми превращениями в твердом состоянии.

При перекристаллизации в твердом состоянии образуются центры кристаллизации

и происходит их рост.

Обычно центры кристаллизации возникают по границам зерен старой фазы, где решетка имеет наиболее дефектное строение, и где имеются примеси, которые могут стать центрами новых кристаллов. У старой и новой фазы, в течение некоторого времени, имеются общие плоскости. Такая связь решеток называется когерентной связью. В случае различия строения старой и новой фаз превращение протекает с образованием промежуточных фаз.

Нарушение когерентности и обособления кристаллов наступает, когда они приобретут определенные размеры.

Процессы кристаллизации сплавов изучаются по диаграммам состояния.

Диаграмма состояния

Диаграмма состояния представляет собой графическое изображение состояния любого сплава изучаемой системы в зависимости от концентрации и температуры (рис. 4.5)

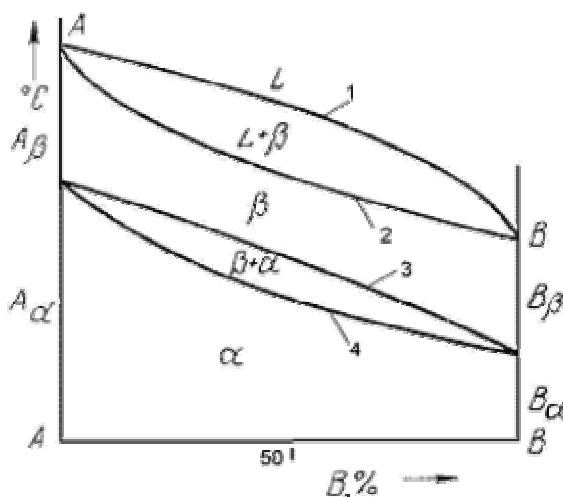


Рис. 4.5. Диаграмма состояния

Диаграммы состояния показывают устойчивые состояния, т.е. состояния, которые при данных условиях обладают минимумом свободной энергии, и поэтому ее также называют диаграммой равновесия, так как она показывает, какие при данных условиях существуют равновесные фазы.

Построение диаграмм состояния наиболее часто осуществляется при помощи термического анализа.

В результате получают серию кривых охлаждения, на которых при температурах фазовых превращений наблюдаются точки перегиба и температурные остановки.

Температуры, соответствующие фазовым превращениям, называют критическими точками. Некоторые критические точки имеют названия, например, точки отвечающие началу кристаллизации называют точками *ликвидус*, а концу кристаллизации – точками *солидус*.

По кривым охлаждения строят диаграмму состава в координатах: по оси абсцисс – концентрация компонентов, по оси ординат – температура.

Шкала концентраций показывает содержание компонента B. Основными линиями являются линии ликвидус (1) и солидус (2), а также линии соответствующие фазовым превращениям в твердом состоянии (3, 4).

По диаграмме состояния можно определить температуры фазовых превращений, изменение фазового состава, приблизительно, свойства сплава, виды обработки, которые можно применять для сплава.