

Лекция №2

Металлические сплавы и диаграммы состояния

2.1. Теория сплавов. Диаграммы двухкомпонентных систем (сплавов)

Основные понятия о сплавах

Металлический сплав — вещество, состоящее из двух и более компонентов, обладающих механическими свойствами.

Компоненты - химические элементы или их соединения в составе сплава. В качестве компонентов сплавов могут присутствовать металлы (Fe), неметаллы (C) или химические соединения (Fe_3C).

Система - совокупность фаз, которые находятся в равновесии при определённых внешних условиях (давлении и температуре).

Сплавы:

- ❖ однофазные (гомогенные);
- ❖ двухфазные;
- ❖ многофазные (гетерогенные).

Сплавы получают:

- сплавлением (в жидком состоянии);
- спеканием (в твёрдом состоянии);
- диффузией (в твёрдом состоянии);
- осаждением нескольких элементов на катоде при электролизе водных растворов.

В сплавах компоненты могут вступать во взаимодействие с образованием различных фаз. Различают следующие фазы металлических сплавов: механические смеси; химические соединения; твердые растворы.

Расплавленный металл, химическое соединение, раствор - однофазные системы. Механическая смесь - двухфазная система.

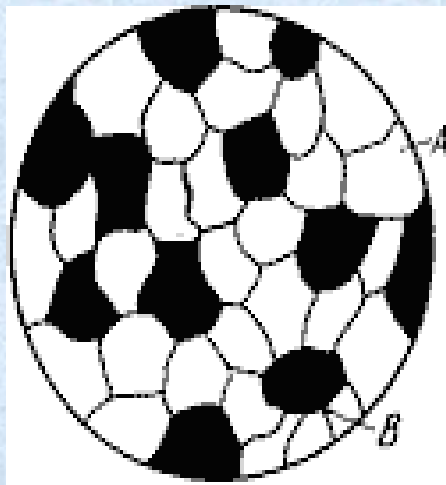


Рис.1. Схема микроструктуры механической смеси

Механические смеси образуют компоненты с большим различием атомных диаметров, не способные к взаимному растворению в твердом состоянии и не вступающие в химическую реакцию с образованием соединения. При этом каждый из компонентов сохраняет свой тип кристаллической решетки. Механические свойства смесей зависят от количественного соотношения компонентов, от размеров и формы зерен. Пример Pb – Sn (свинец - олово)

Химическое соединение компонентов происходит тогда, когда элементы **вступают в химическое взаимодействие между собой.**

Химические соединения имеют следующие особенности

- ❖ совершенно новую кристаллическую решетку, отличную от решеток элементов его образующих;
- ❖ свойства соединения резко отличаются от свойств элементов (высокая твердость и хрупкость);
- ❖ постоянный состав, подчиняются законам валентности и выражаются формулой $A_n B_m$, где n и m — взаимно простые целые числа.

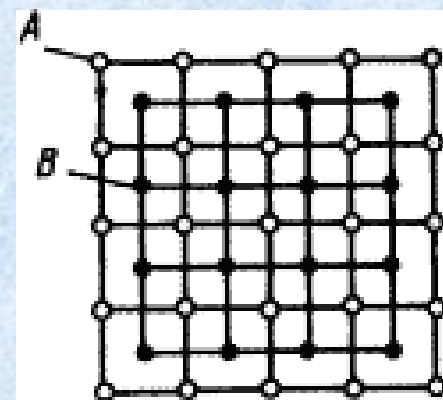


Рис.2. Кристаллическая решетка химического соединения

Твердые растворы (рис. 3, 4) характеризуется тем, что один компонент (растворитель) сохраняет свою кристаллическую решетку, а другой (растворимый) – отдает свои атомы в решетку растворителя.

Существуют твердые растворы *внедрения* и твердые растворы *замещения*. А

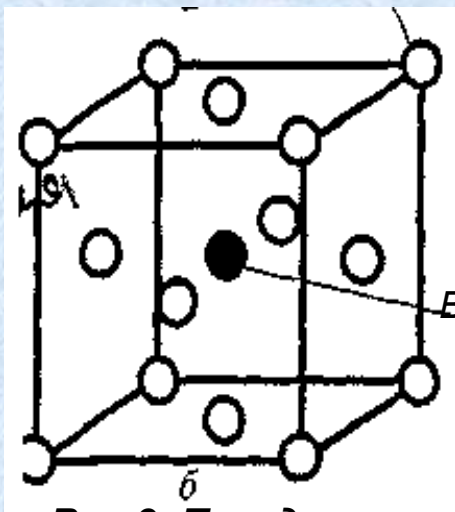


Рис.3. Твердые растворы внедрения

При образовании **твердых растворов внедрения** атомы растворенного компонента **B** размещаются между атомами растворителя **A** в его кристаллической решетке.

Это возможно если внедряемые атомы имеют малые размеры, это H, N, O, C и т.д. Твердые растворы внедрения также обозначаются малыми буквами α , β , γ и т.д.

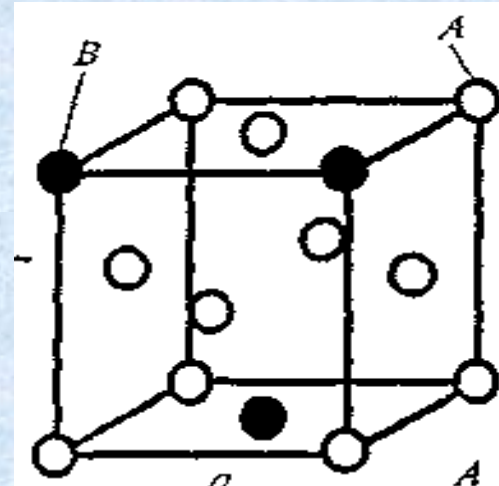


Рис.4. Твердые растворы замещения

При образовании **твердых растворов замещения** атомы растворенного компонента **B** замещают часть атомов растворителя (компонент **A**) в его кристаллической решетке.

Твердые растворы замещения могут быть ограниченной и неограниченной растворимостью.

В твердых растворах с ограниченной растворимостью концентрация растворенного компонента возможна до определенных пределов. При дальнейшем повышении концентрации твердый раствор распадается и образуется двух фазные смеси.

В твердых растворах с неограниченной растворимостью возможна любая концентрация растворенного компонента (от 0 до 100%).

Твердые растворы с неограниченной растворимостью образуются при соблюдении следующих условий:

1. у компонентов должны быть одноптипные кристаллические решетки;
2. различие в атомных радиусах компонентов не должно превышать для сплавов на основе железа 9%, а для сплавов на основе меди 15%;
3. компоненты должны обладать близостью физико-химических свойств.

Однако соблюдение этих условий не всегда приводит к образованию твердых растворов замещения с неограниченной растворимостью. На практике, как правило, образуются твердые растворы с ограниченной растворимостью

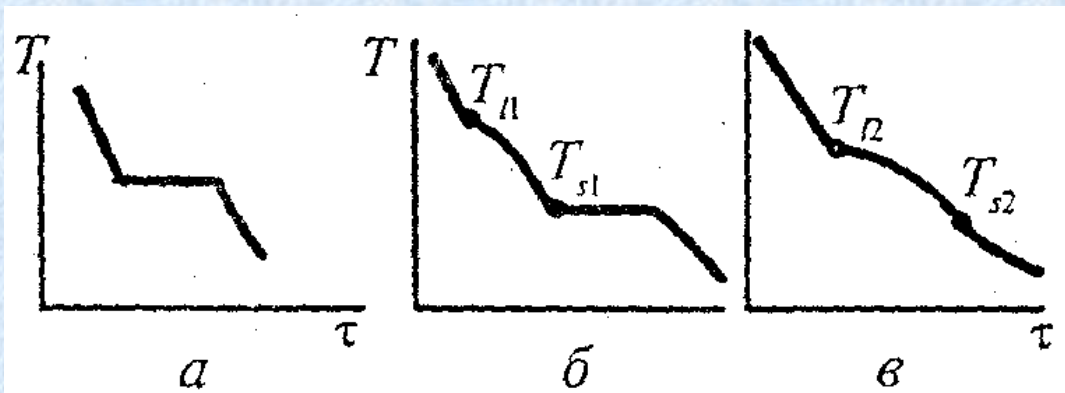
Диаграммы состояния двойных сплавов и методы их построения

Диаграмма состояния - графическое изображение состояния сплава в зависимости от температуры и концентрации сплава.

Диаграмма состояния иллюстрирует устойчивые, равновесные состояния сплава, её называют **диаграммой фазового равновесия**.

По диаграмме состояния можно определить:

- превращения в сплавах при нагревании и охлаждении;
- структуру сплава при данной температуре;
- температуру начала и конца кристаллизации;
- установить режимы термической обработки;
- установить температурные интервалы литья;
- установить температурные интервалы обработки давлением.



Для построения диаграмм состояния готовят несколько сплавов разного состава из одних и тех же компонентов и получают серию кривых охлаждения.

Рис.5. Кривые охлаждения: а — чистого металла; б, в — сплав

Сплавы, как правило, кристаллизуются в интервале температур. Температура T_1 начала первичной кристаллизации, при которой образуются зародыши твердой фазы, называется температурой **ликвидус**, а температура конца первичной кристаллизации T_s , при которой исчезают последние капли жидкости, — температурой **солидус**.

Получив серию кривых охлаждения, строят диаграмму состояния. Строим систему координат, на оси абсцисс откладываем изменение состава, на оси ординат изменение температуры. При этом левый и правый концы абсцисс соответствуют числам компонентов (Cu - Ni). Далее на оси абсцисс отмечают точки, характеризующие составы изученных сплавов, и указывают температуры ликвидус, получают **линию**

ликвидус, а соединив температуры солидус, — **линию солидус**.

Линия ликвидус по своей физической сущности является линией насыщения, т.е. она указывает насыщенный состав жидкого раствора

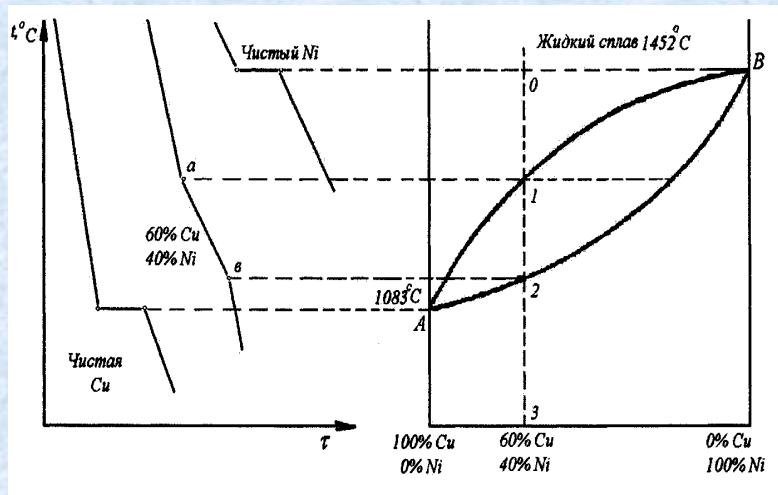


Рис.6. Диаграмма состояния сплава с неограниченной растворимостью в твердом состоянии (Cu - Ni)

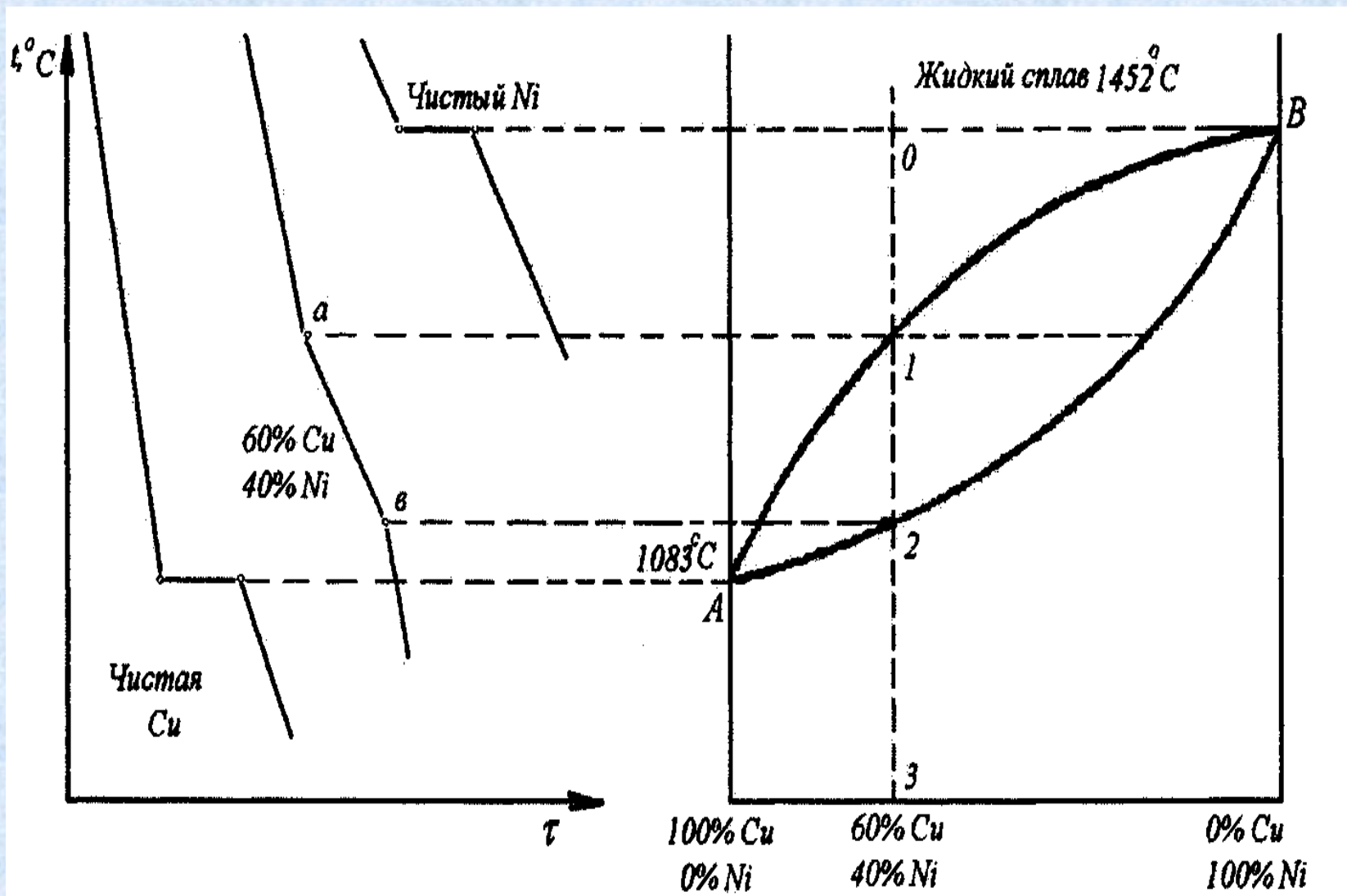


Рис.6. Диаграмма состояния сплава с неограниченной растворимостью в твердом состоянии (Cu - Ni)

Диаграммы состояния бывают четырёх типов

- ◆ **I** - компоненты сплава в твёрдом нерастворимы (образуют механическую смесь);
- ◆ **II** - компоненты сплава неограниченно растворимы в жидком состоянии (образуют твёрдый раствор);
- ◆ **III** - компоненты сплава ограниченно растворимы в жидком состоянии (образуют твёрдый раствор и механическую смесь);
- ◆ **IV** - компоненты сплава образуют химическое соединение.

На рисунке 6 представлен II тип диаграмм на

Точка А (100% Cu, 1083°C) соответствует температуре плавления меди.

Точка В (100%, 1452°C) - температура плавления никеля.

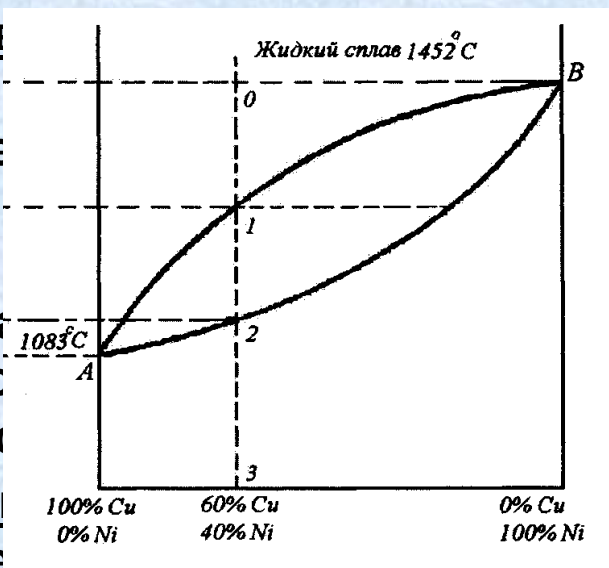
Верхняя линия диаграммы - линия ликвидуса, нижняя - солидуса.

Рассмотрим процесс кристаллизации сплава *Cu - Ni* с содержанием 40% *Ni* и 60% *Cu* при очень медленном охлаждении.

При охлаждении сплава до температуры точки 1 сплав находится в жидком состоянии. При охлаждении сплава ниже критической точки 1 (лежит на линии ликвидус) начинается процесс кристаллизации. В сплаве выделяются кристаллы твёрдого раствора (твёрдый раствор *Cu* в *Ni*).

Между точками 1 и 2 сплав состоит из жидкой и твёрдой фаз. Твёрдая фаза - твёрдый раствор *Ni* в *Cu*, так как никеля в сплаве меньше (40% *Ni* и 60% *Cu*).

Ниже линии солидус процесс затвердевания заканчивается. Сплав - твёрдый раствор никеля в меди. Элементы сплава *Cu* и *Ni* составляют общую кристаллическую решетку.



I тип диаграмм рассмотрим на примере сплава Pb - Sb

100% Pb - 95% Pb и 5% Sb - 87% Pb и 13% Sb; 60% Pb и 40% Sb - 100% Sb.

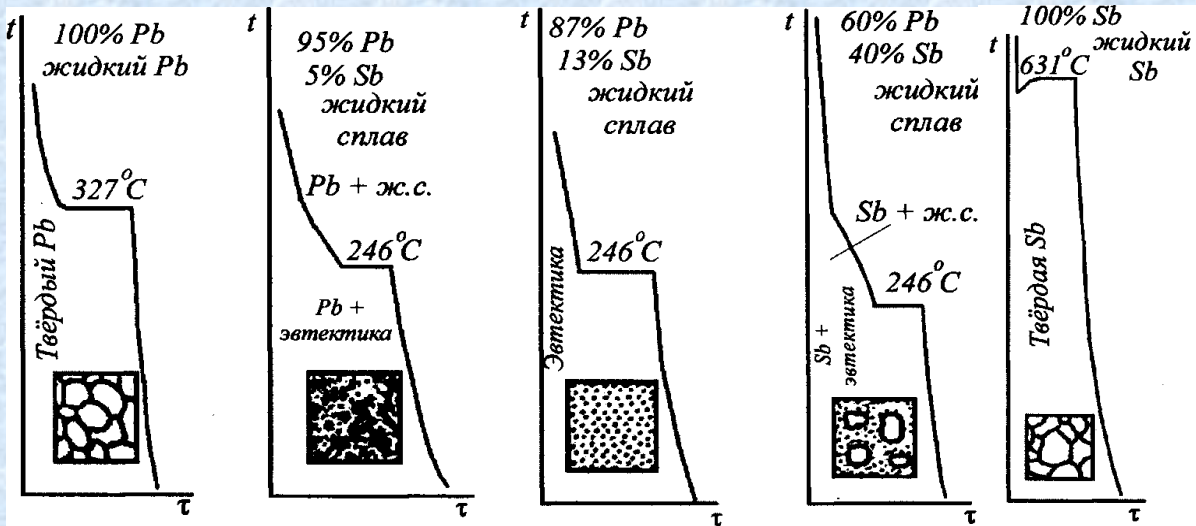


Рис.7. Кривые охлаждения сплава Pb - Sb

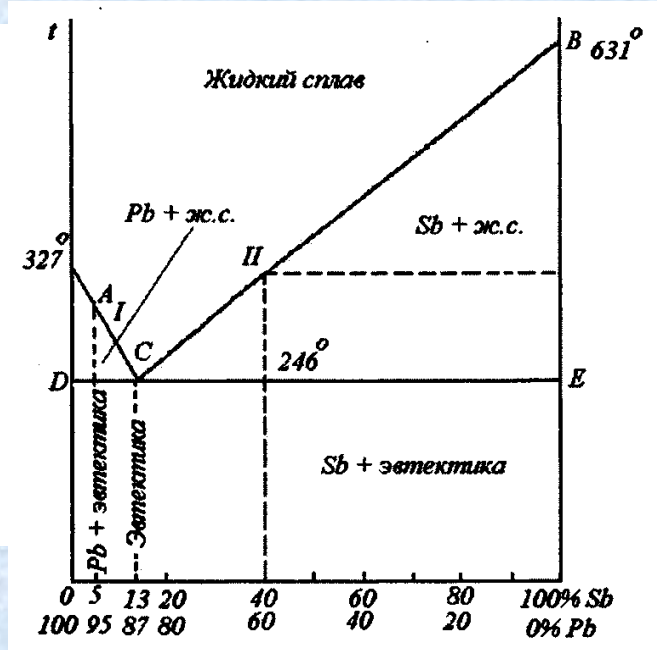


Рис.8. Диаграмма состояния сплавов Pb - Sb

Линия начала затвердевания сплава **ACB** - линия ликвидуса (лат. *liquidus* - жидкий).

Линия окончания затвердевания **DCE** - линия солидуса (лат. *solidus* - твёрдый).

Линия **DCE** - линия эвтектического превращения. При температурах ниже 246°C происходит кристаллизация механической смеси кристаллов Pb и Sb из жидкого сплава.

Механическая смесь, образованная из жидкого сплава - эвтектика (греч. «легкоплавящийся»).

Эвтектика – мелкодисперсная механическая смесь разнородных кристаллов, кристаллизующихся одновременно при постоянной, самой низкой для рассматриваемой системы, температуре.

Эвтектический сплав – сплав, соответствующий концентрации компонентов в точке С. Кривая охлаждения этого сплава, аналогична кривым охлаждения чистых металлов

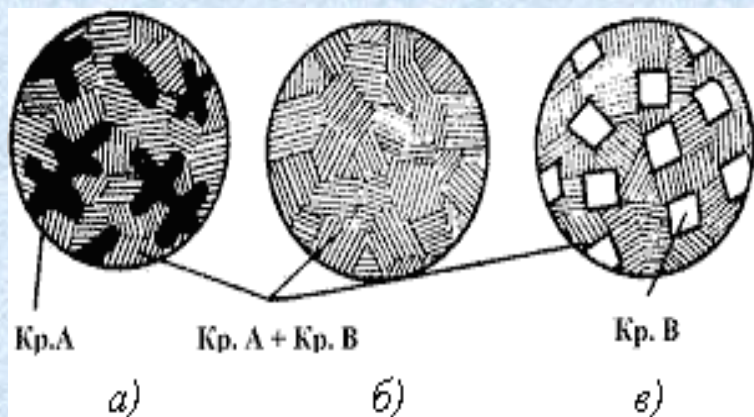


Рис.9. Схема микроструктур сплавов: а – доэвтектического, б – эвтектического, в – заэвтектического

При полном охлаждении структуры следующие:

доэвтектическая - $Pb + (Pb + Sb)$;

эвтектическая - эвтектика ($Pb + Sb$);

заэвтектические - $Sb +$ эвтектика ($Pb+Sb$).

Процессы кристаллизации по диаграмме протекают при очень медленном охлаждении, т.е. в условиях равновесия. Конечные структуры сплавов тоже равновесные.

Равновесные состояния сплава:

закончились химические реакции между компонентами;
уравновесились диффузионные процессы;
установилась постоянная температура.

III тип. Компоненты сплава ограниченно растворимы друг в друге (образуют твёрдый раствор и механическую смесь). [Cu - Ag, Si - Pb, Pb-Bi, Al-Si, Cu-A1].

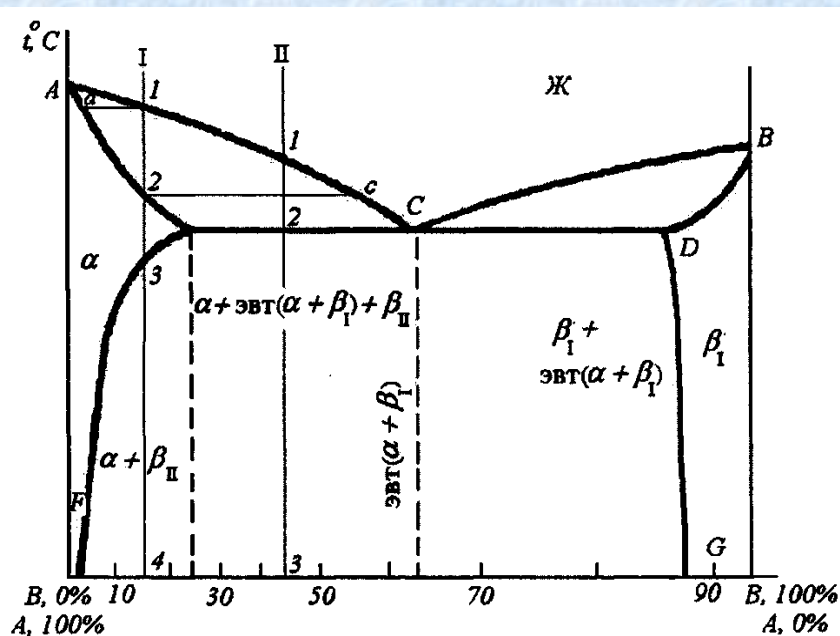


Рис.10. Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Ниже точки 3 твердый раствор α пересыщен и выделяет избыточные кристаллы β – твердого раствора.

Кристаллы β , выделившиеся из твердого раствора называются вторичными кристаллами и обозначаются символом β_{II} в отличие от первичных β - кристаллов, выделяющихся из жизни.

ACB - линия ликвидус;

AECDB

- линия солидус;

ECD - линия эвтектических превращений.

α - твёрдый раствор компонента B в компоненте A.

β - твёрдый раствор компонента A в компоненте B.

EF- линия переменной растворимости компонента в компоненте A.

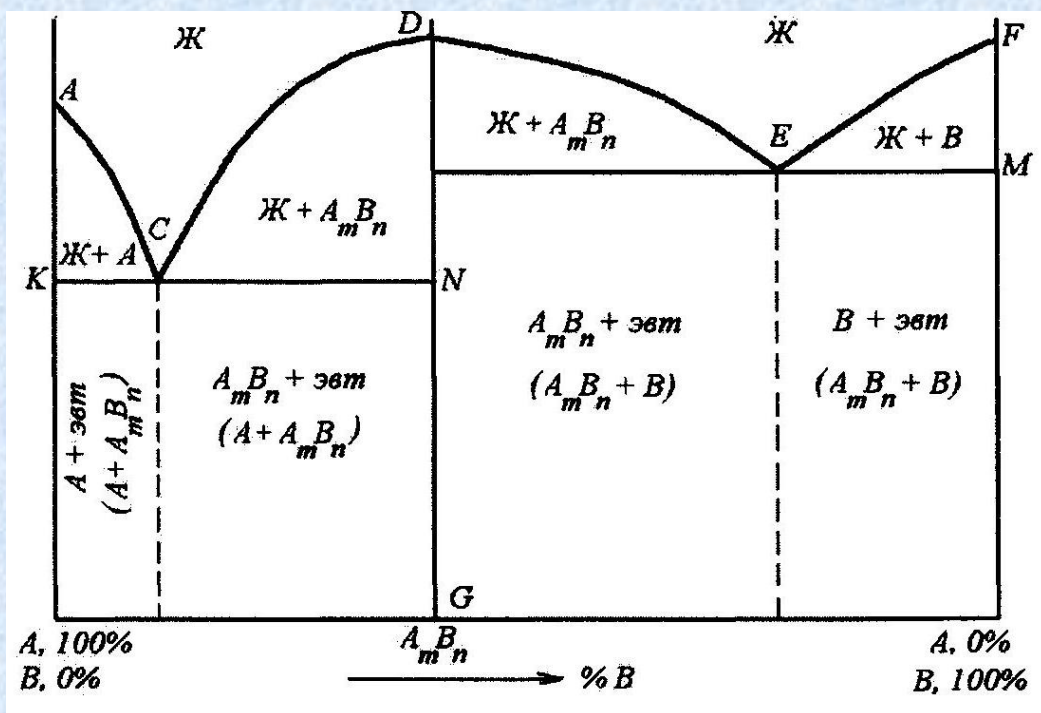
DG - линия, ограничивающая область твёрдого раствора β_1 .

Анализ сплава I. Выше точки 1 в жидком состоянии. В точке 2 кристаллизация заканчивается. Кристаллы не претерпевают изменений до точки 3.

IV тип. Компоненты сплава образуют химическое соединение. [*Sn – Mg, Mn-Si, Co-Sb, Mg-Ca*]

Химическое соединение обозначается A_mB_n . Химическое соединение разделяет диаграмму состояния на несколько отдельных диаграмм. Число компонентов и количество диаграмм зависит от того, сколько химических соединений образуют основные компоненты системы.

Число фаз и вид простых диаграмм определяются характером взаимодействия между компонентами.



Эвт1 (кр. A + кр. A_mB_n);

Эвт2 (кр. B + кр. A_mB_n).

Кристаллизация сплавов происходит аналогично кристаллизации сплавов, образующих механическую смесь кристаллов чистых компонентов A и B.

Рис. 11. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых образуют химические соединения

Связь между структурой и свойствами сплавов

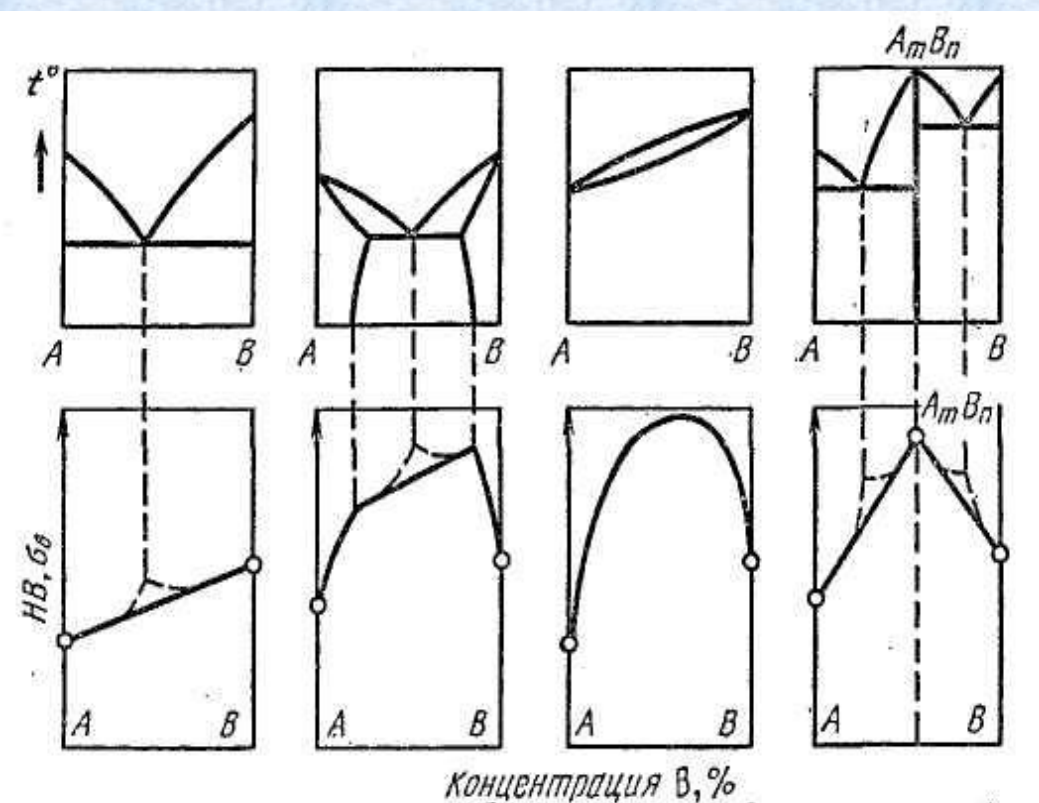


Рис. 12. а Зависимость свойств от состава сплавов (вида диаграммы состояния)
б

а) В сплавах, имеющих структуру механических смесей (рис. 12, а), свойства изменяются в основном прямолинейно. Некоторые свойства механических смесей, в первую очередь HB и σ_b , зависят от размеров частиц, т. е. от степени дисперсности. В эвтектических и близко к ним расположенных сплавах фазы измельчены в наибольшей степени, поэтому механические свойства, как это показано на рис. 12, а и б штриховыми линиями, значительно повышаются.

б) В сплавах-твердых растворах свойства изменяются по криволинейной зависимости, т. е. более существенно, чем для сплавов, имеющих структуру смеси кристаллов (12, в).

в) Если диаграмма показывает, что в сплавах образуется разнообразная структура, то и зависимость свойств тоже неоднозначна (рис.12, б). А именно, в сплавах-твердых растворах, граничных с чистыми компонентами *A* и *B*, свойства изменяются по кривым, а в сплавах-смесях твердых растворов зависимость вновь прямолинейная.

г) При образовании химических соединений (рис.12, г) свойства изменяются скачком, очень резко.

При образовании твердого раствора предел прочности, текучести и твердость повышаются при сохранении достаточно высокой пластичности. Сочетание повышенной прочности и хорошей пластичности позволяет использовать твердые растворы как основу конструкционных сплавов.

Благодаря высокой пластичности сплавы — твердые растворы легко деформируются, но плохо обрабатываются резанием. Такие сплавы имеют низкие литейные свойства.

При образовании твердых растворов значительно увеличивается электросопротивление. Поэтому сплавы — твердые растворы широко применяют для изготовления проволоки электронагревательных элементов и реостатов.

Эвтектические сплавы обладают хорошей жидкотекучестью. Но при появлении в структуре сплава эвтектики сильно снижается его пластичность.

Химические соединения имеют очень высокую твердость, но хрупки. Химические соединения имеют большое значение в качестве твердых структурных составляющих в сплавах.

Итак подведем итог, диаграммы состояния позволяют правильно выбрать сплав для конкретного изделия и вид обработки для получения необходимой структуры и свойств сплава.

2.2. Оборудование и методика структурных исследований металлов и сплавов

Методы исследования строения и качества металлов

Для определения связи между структурой металлических материалов и их свойствами используют структурные и физические методы.

Структурные - непосредственное наблюдение строения металла или сплава:

- макроскопический анализ;
- микроскопический анализ;
- просвечивающая электронная микроскопия;
- растровая электронная микроскопия.

Физические - основаны на измерения различных физических свойств металлов: тепловых, электрических, магнитных и т.д. Применяются для контроля качества:

- просвечивание рентгеновскими и γ -лучами;
- магнитный;
- люминесцентный;
- ультразвуковой.

Макроскопический анализ исследует макроструктуру металлов и сплавов.

Макроструктура - строение металла, видимое невооруженным глазом или через лупу при увеличении до 30 раз. Макроструктуру изучают:

- на поверхности детали;
- на специально вырезанном образце (темилете);
- на изломе в месте разрушения детали.

Методами макроанализа определяют:

- форму и размеры зёрен;
- макродефекты;
- поры;
- трещины;
- раковины;
- неметаллические включения;
- ликвацию элементов.

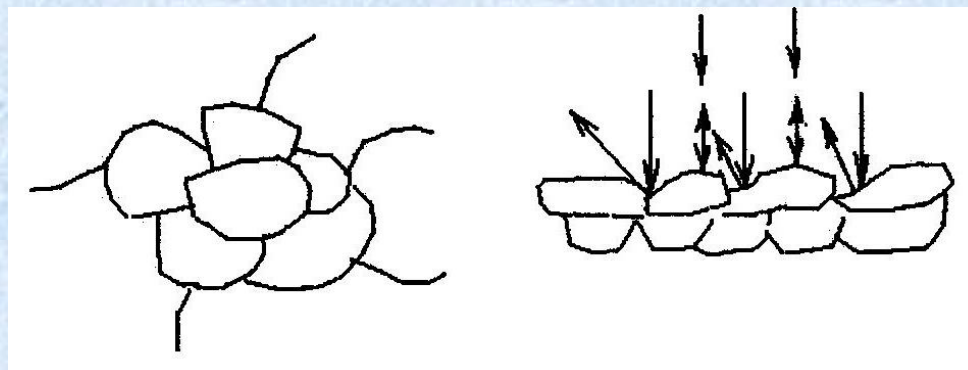
Макрошлиф - образец, вырезаемый из отливки, слитка, детали. Его шлифуют, травят в специальных реактивах, изучают.

Микроструктурный анализ применяют для изучения микроструктуры металлов.

Микроструктура - внутреннее строение металла, наблюдаемое с помощью оптических микроскопов при увеличении от 50 до 200 раз.

Микроанализом определяют:

- форму и размеры кристаллических зёрен;
- изменения, происходящие при термической обработке, обработке давлением, сварке и т.д.;
- частицы, имеющие разный химический состав, называемые фазами;
- неметаллические включения, несплошности, невидимые не вооруженным глазом.



Микрошлиф – образец, шлифованный, полированный и травленный для исследования под микроскопом

Протравленные границы зёрен - микробороздки.
Лучи света рассеиваются. Границы зёрен темнее.
Лучи от плоской поверхности зёрен отражаются и зерно на шлифе светлое.

Электронная микроскопия позволяет наблюдать:

- мелкие частицы включений;
- несовершенства кристаллического строения;
- субзёрна;
- дислокации.

Широко применяются просвечивающие и растровые электронные микроскопы.

Просвечивающий электронный микроскоп работает по схеме проходящих электронных лучей. Увеличение достигает 100 000 раз. Образцы - прозрачные для электронов объекты.

Реплики (слепки) - с поверхности хорошо отполированных и протравленных шлифов (косвенный метод).

Металлические фольги - утоненные исследуемые массивные образцы. Толщина реплики 0,01 мкм - напылённый углерод, кварц, тигель. Образец 0,1 ÷ 0,15 мм электрополируют до появления отверстия. Исследуют края отверстия, где наиболее тонкие участки. Исследуют объекты 0,2 ÷ 0,6 мкм.

Растровая электронная микроскопия - зондирование поверхности образца электронным зондом.

Рентгеноструктурный анализ применяют для изучения расположения атомов в кристаллической решетке.

Дефектоскопия применяется для обнаружения дефектов, невидимых в материалах.

Методы дефектоскопии:

- магнитный;
- люминесцентный;
- ультразвуковой.

- **Магнитный метод** дефектоскопии основан на том, что если в детали дефект, то при намагничивании магнитный поток рассеивается в месте расположения дефекта и выходе на поверхность.

Намагниченную деталь покрывают ферромагнитным порошком, который присаживается в месте расположения дефекта. Невидимый дефект становится заметным. Определяют расположение близко к поверхности.

- **Люминесцентный метод**. Деталь очищают, погружают в флюоресцирующий раствор и выдерживают 10 ... 15 мин. Раствор проникает в микротрещины детали. Затем его смывают, деталь сушат, облучают ультрафиолетовым светом и осматривают. Под действием света флюоресцирующий раствор в микротрещинах начинает светиться.

- **Ультразвуковой метод** пригоден для любых металлов. Выявляет пороки в толщине металла на значительной глубине, не обнаруживаемые магнитным методом. Применяют звуковые колебания частотой 2 ... 10 МГц. Колебания распространяются в металле, почти не рассеиваясь. Можно рассеивать металлы до 1 м толщиной.



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ