

Лекция №6. Тема: ТЕОРИЯ СПЛАВОВ

3. Фазовые превращения, критические точки сплавов

При изменении внешних условиях (температура, давление) происходит переход атомов из одного агрегатного состояния в другое. *Переход атомов из жидкого состояния в твердое называется затвердеванием* (для металлических материалов **кристаллизация**), *обратный переход-плавлением*.

Кристаллизация из жидкого состояния называется первичной кристаллизацией. Первичная кристаллизация имеет место при получении металлических слитков на металлургических предприятиях, при формировании сварного шва при соединении деталей сваркой.

В сплавах в твердом состоянии происходят изменения строения, называемые фазовыми превращениями.

Фазовое превращение в твердом состоянии, при котором с понижением температуры сплава происходит выделение вторичной фазы, называется вторичной кристаллизацией. Примером вторичной кристаллизации в сплавах является выделение вторичного цементита в железоуглеродистых сплавах, вторичной фазы CuAl_2 в дуралюминах и др.

Температуры, при которых в сплаве происходят фазовые превращения, называются критическими точками (или температурами) сплава.

Критические точки имеют названия в зависимости от физических процессов, сопровождающих фазовые превращения в сплаве при данной температуре (табл. 2). Критические температуры сплавов данной системы зависят от концентрации компонентов.

Таблица 2 Критич.точки сплавов и схемы фаз. превращ. в них

Название точки (обозначение)	Фазовое превращение при охлаждении	Примечания
Ликвидус $-(t_L)$ $J(L) \leftrightarrow TB(S)$ (точка начала первичной кристаллизации)	Начало выпадения твердой фазы TB в жидком расплаве J .	Для чистых компонентов и эвтектических сплавов точки ликвидус и солидус совпадают
Солидус $-(t_S)$ $J \leftrightarrow TB$ (точка окончания первичной кристаллизации)	Конец выпадения твердой фазы TB в жидком расплаве J .	$t_L = t_S$
Сольвус $-(t_C)$ $TB \leftrightarrow TB + TB_{II}$ (точка вторичной кристаллизации)	Выпадение вторичной фазы TB_{II} в результате снижения растворимости компонентов сплава в твердом состоянии.	Вторичная фаза представляет собой химическое соединение A_nB_m
Точка Кюри (точка магнитного превращения)	Приобретение ферромагнитных свойств твердой фазой.	Не связано с перекристаллизацией. $Ni - 360 \text{ }^\circ\text{C}$ $Fe - 768 \text{ }^\circ\text{C}$ $Co - 1150 \text{ }^\circ\text{C}$

<p>Точка полиморфного превращения ($t_{\alpha\beta}$) (точка перекристаллизации) $T_{V\beta} \leftrightarrow T_{V\alpha}$</p>	<p>Переход высокотемпературной $T_{V\beta}$ аллотропической формы в низкотемпературную $T_{V\alpha}$.</p>	<p>Для сплавов перекристаллизация проходит в интервале температур</p>
<p>Примечание: В схемах фазовых превращений стрелка \rightarrow указывает превращение, происходящее при охлаждении сплава, стрелка \leftarrow указывает превращение при нагревании сплава.</p>		

4. Диаграммы состояния

Фазовый состав – совокупность фаз, образующих сплав данного состава при данной температуре $\Phi C = \sum \Phi_i$. При анализе **Ф.с.** сплава определяют компонентный состав фаз, и их относительное количество.

Структурно-фазовый состав – совокупность элементов микроструктуры сплава данного состава при комнатной температуре. В сплавах, не имеющих в структуре элементов в виде механических смесей, **С-ф.с.** и фазовый состав идентичны.

Полное представление о фазовом составе данной системы дает диаграмма состояния.

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

Диаграмма состояния дает возможность:

- представить полную картину формирования структуры любого сплава данной системы;
- определить оптимальную температуру заливки сплава для получения литых деталей, оценить жидкотекучесть выбранного сплава и возможность получения химической неоднородности (*ликвации*);
- сделать заключение о возможности и условиях обработки сплава давлением;
- оценить возможность термического упрочнения сплава и назначить режим его термической обработки.

Экспериментальное построение диаграмм состояния возможно благодаря тому, что любое фазовое превращение сплава сопровождается либо изменением физико-механических свойств (электросопротивления, удельных объемов, коэрцитивной силы и др.), либо тепловым эффектом (термический анализ).

Термический анализ представляет собой исследование скорости охлаждения сплава. Анализ выполняется по кривым охлаждения.

Кривая охлаждения – графическое представление процесса охлаждения сплава в координатах «температура-время».

По остановкам и перегибам на кривых охлаждения, вызванным тепловыми эффектами фазовых превращений в сплавах, определяют **критические точки**. (рис. 4).

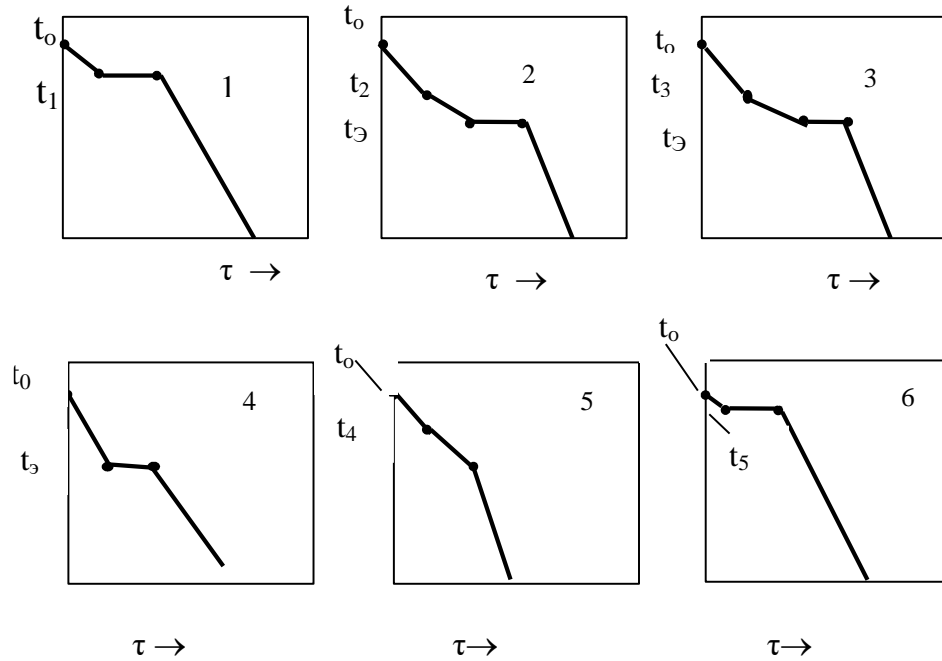


Рис.4.Схематические кривые охлаждения сплавов Рb-Sb, (компоненты не растворимы в твердом состоянии и образуют эвтектику): 1, 6 – чистые компоненты; 2, 3 – доэвтектические сплавы; 4 – эвтектический сплав; 5 – заэвтектический сплав.

Имея кривые охлаждения сплавов, заполняется **формуляр**, в котором указывается состав исследованных сплавов и значение определенных температур (ликвидус, солидус и др.).

В табл.3 в качестве примера представлен **формуляр сплавов Pb-Sb**.

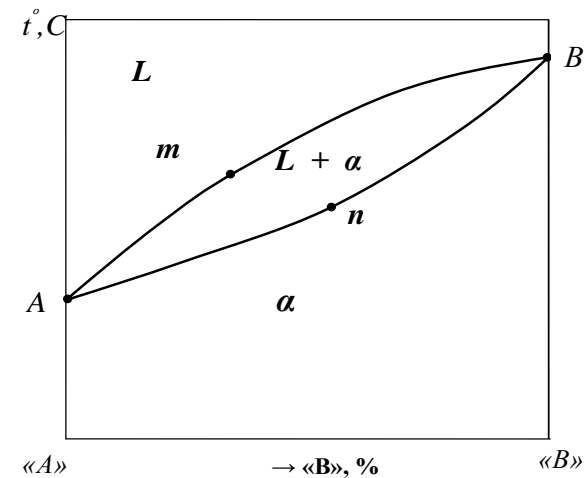
Таблица 3. Формуляр сплавов системы Рb – Sb

Критическая точка	Температура (°С) для сплава с содержанием Рb (%)					
	100	95	90	87	75	0
Ликвидус	$t_1 = 327$	$t_2 = 300$	$t_3 = 260$	$t_3 = 246$	$t_4 = 340$	$t_5 = 631$
Солидус	$t_1 = 327$	$t_3 = 246$	$t_3 = 246$	$t_3 = 246$	$t_3 = 246$	$t_5 = 631$

Имея формуляр сплавов определенной системы, строится **диаграмма состояния**, на которой **одноименные критические точки сплавов соединяются плавными линиями**.

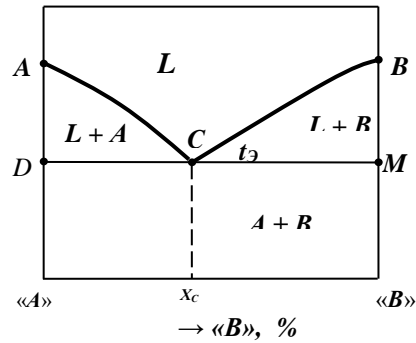
Таблица 2.2.5. Типовые диаграммы состояния двойных систем

Общие обозначения: L – жидкая фаза; A, B – температура плавления компонентов «А», «В»; α, β, γ – твердые растворы; C – эвтектическая точка; x_C – эвтектическая концентрация.



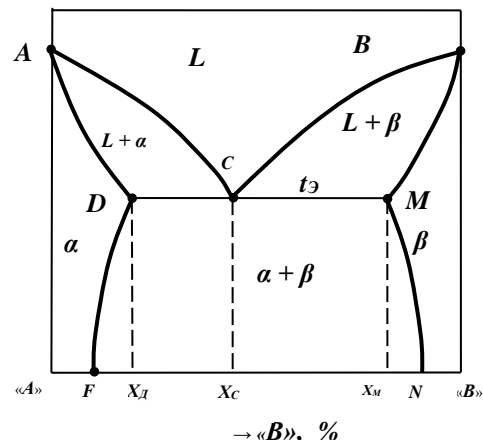
Компоненты сплава образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Линии: AmB – ликвидус; AnB – солидус. Системы: $Cu - Ni$, $Bi - Sb$ и др.



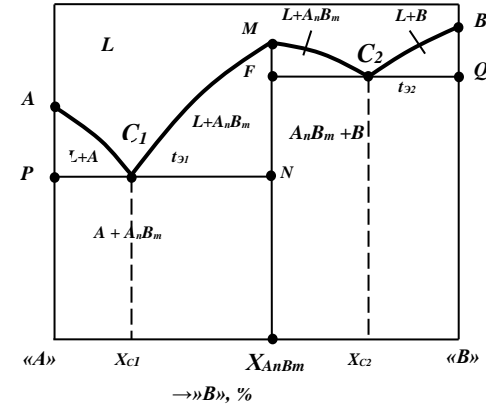
Компоненты сплава образуют эвтектику из чистых компонентов.

Линии: ACB – ликвидус; DCM – солидус.
Твердые фазы: A, B – чистые компоненты. Эвтектика = $(A+B)$.
Системы: $Al - Si$, $Bi - Cd$, $Cd - Pb$, $Zn - Sn$ и др.

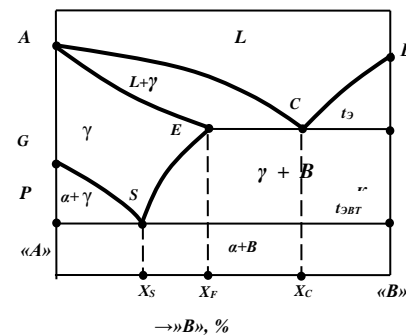


Компоненты сплава образуют эвтектику из твердых растворов, ограниченная растворимость в твердом состоянии.

Линии: ACB – ликвидус; $ADCMB$ – солидус; DF, MN – сольвус.
Системы: $Cd - Zn$, $Ag - Cu$, $Pb - Sb$, $Pb - Sn$ и др.



Компоненты сплава образуют устойчивое химическое соединение при концентрации x_{AnBm} , эвтектика состоит из чистого компонента и эвтектики. Линии: AC_1MC_2B – ликвидус; PC_1NFC_2Q – солидус.
Системы: $Al - Cu$, $Al - Mg$, $Fe - Fe_3C$ и др.



Сплавы имеют эвтектическое (x_c), эвтектоидное (x_s) и полиморфное $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращения.
Линии: ACB – ликвидус; $AECF$ – солидус; ES – сольвус; GS – полиморфное превращение.
Системы: $Fe - Fe_3C$ и др.

Диаграммы состояния позволяют выполнять количественный анализ фазового состава сплавов (правило концентраций и правило отрезков).

Правило концентраций (определение состава фаз) – для определения концентрации компонентов в двух фазах через данную точку k (рис. 8), характеризующую состояние сплава (концентрация k' , температура t_k), проводят изотерму и получают **коноду** ℓks (часть изотермы, лежащая внутри данной области диаграммы). Абсциссы концов коноды показывают состав фаз:

ℓ' → состав жидкой фазы L ; s' → состав твердой фазы α .

Правило отрезков (количественное соотношение фаз в сплаве) – отрезки коноды между точкой k и точками ℓ и s , определяющими составы фаз, обратно пропорциональны количествам этих фаз. Измерена длина коноды lks и составляющих её отрезков lk и ks в мм.

$$L/\alpha \text{ (ТВ)} = ks/\ell k$$

$$\text{Или } L = \frac{ks}{\lambda ks}; \quad \alpha \text{ (ТВ)} = \frac{\lambda k}{\lambda ks}$$

Следует иметь в виду, что правило отрезков можно применять только **в двухфазных областях** диаграммы состояния. В однофазной области любая точка внутри области характеризует концентрацию единственной фазы.

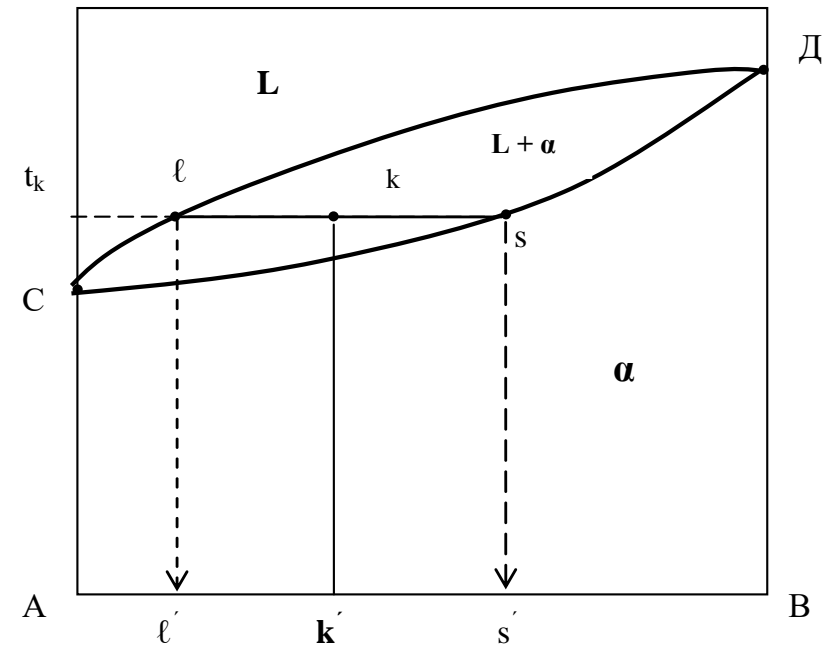
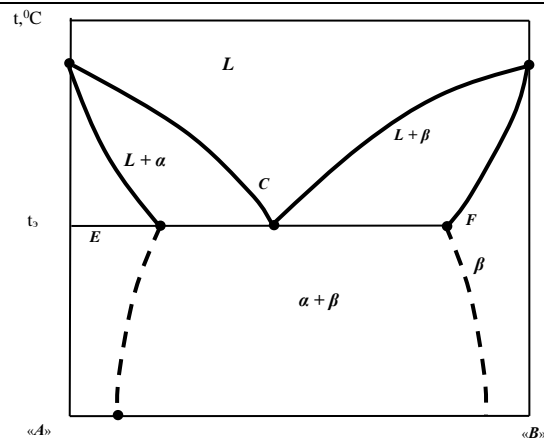


Рис. 8. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых полностью растворимы в жидком и твердом состояниях: $C\ell D$ – ликвидус; CsD – солидус; ℓks – конода;

k' – состав исследуемого сплава; ℓ' – состав жидкой фазы сплава точки k ; s' – состав твердой фазы сплава точки k

Таблица 2.2.7. Определение относительного количества фаз сплава по диаграмме состояния (правило отрезков)

Исходные данные и выполняемые действия: Рассматриваем сплав в твердом состоянии при эвтектической температуре t_3 . Эвтектический сплав имеет состав x_c . Эвтектика состоит из твердых растворов $\mathcal{E} = (\alpha_3 + \beta_3)$. Измерена длина эвтектической прямой EF и составляющих её отрезков EC и CF .



Расчетные формулы

$$\alpha_3 = \frac{CF}{EF}$$

$$\beta_3 = \frac{EC}{EF}$$

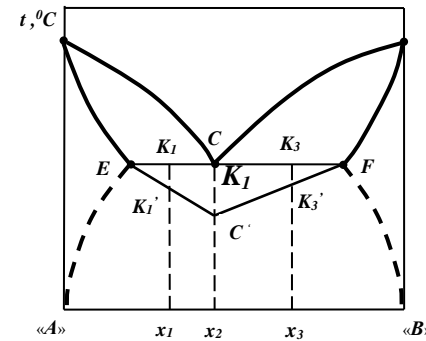
Примечание: соотношение фаз в эвтектике постоянно для всех сплавов.

Таблица 2.2.8. Определение относительного количества эвтектики в структуре сплава по диаграмме состояния (правило треугольника)

Определение: Относительное количество эвтектики в сплаве определяется из треугольника эвтектики и характеризуется длиной катета, совпадающего с концентрационным уровнем сплава.

Исходные данные и выполняемые действия: Рассматрива-

ем сплав в твердом состоянии. На эвтектической прямой ECF построены два треугольника ECC' и FCC' . Обращаем внимание, что длина катета CC' не влияет на результаты расчета и выбирается произвольно, например 15 мм. Заданы сплавы трех концентрационных уровней: доэвтектический x_1 , эвтектический $x_2 = x_c$ и заэвтектический x_3 .



Расчетные формулы

Количество эвтектики в доэвтектическом сплаве

$$\mathcal{E}_1 = \frac{EK_1}{EC}$$

Количество эвтектики в эвтектическом сплаве

$$\mathcal{E}_2 = \frac{EK_2}{EC} = \frac{FK_2}{FC} = 1$$

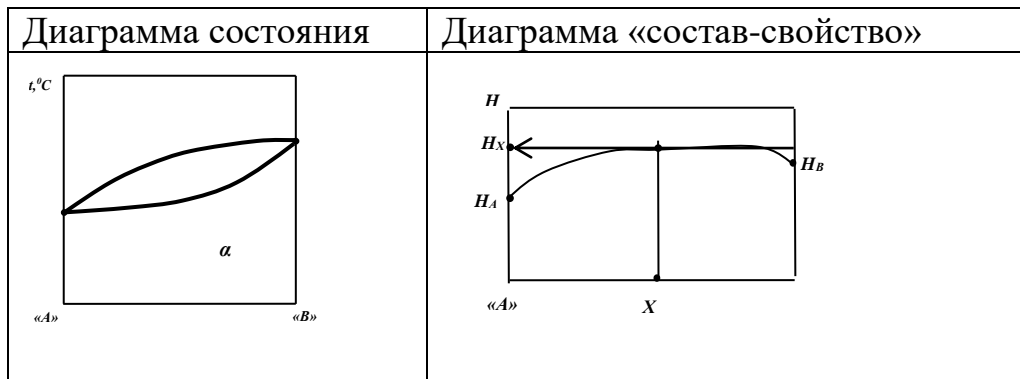
Количество эвтектики в заэвтектическом сплаве

$$\mathcal{E}_3 = \frac{FK_3}{FC}$$

Помимо анализа фазового состава диаграммы состояния позволяют также судить о свойствах сплавов, которые также в значительной степени определяются фазовым составом. Впервые на связь между видом диаграммы состояния и свойствами сплава указал наш соотечественник Н.С. Курнаков.

Таблица 2.2.9.	Прогнозирование физико-механических свойств сплавов по диаграмме состояния (правило Н.С.Курнакова)
-------------------	--

Общие пояснения: H_A, H_B – свойства компонентов сплава при комнатной температуре; x – состав исследуемого сплава; $x_{A_n B_m}$ – состав сплава, соответствующий химическому соединению; H_x – свойства исследуемого сплава при комнатной температуре, экстремальное значение свойства сплава в сингулярной точке (состава $x_{A_n B_m}$) при комнатной температуре.



Пояснения: При образовании **непрерывного ряда твердых растворов** свойства (твердость $HВ$, электропроводность ρ и др.) изменяются по криволинейной зависимости (рис. 9а).

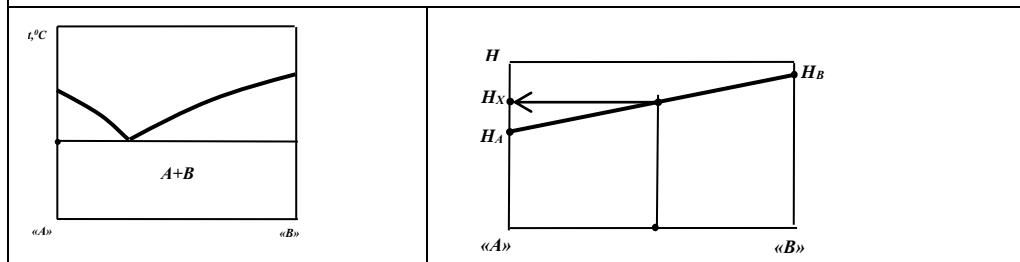
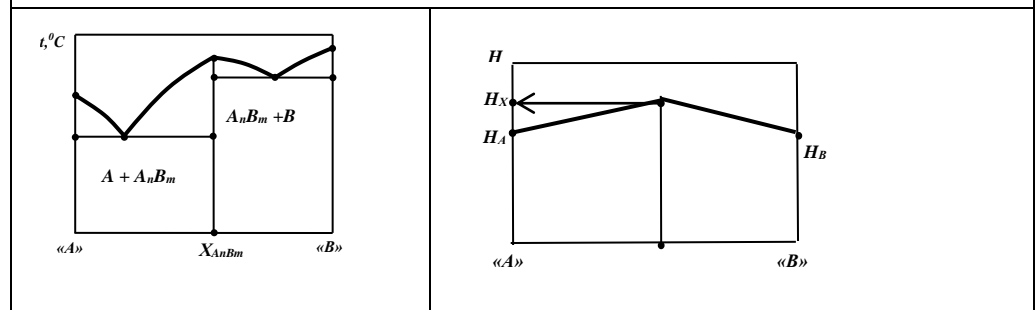


Диаграмма состояния	Диаграмма «состав-свойство»
---------------------	-----------------------------

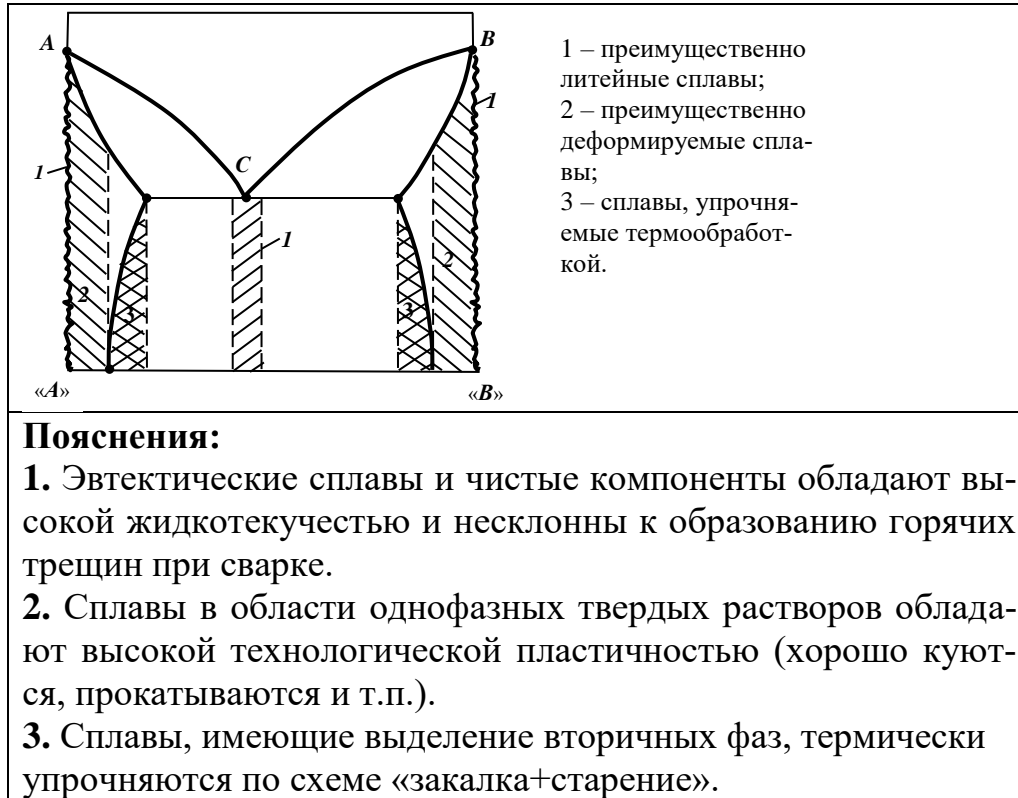
Пояснения: В области **двухфазных механических смесей** свойства сплавов **аддитивны** к концентрации компонентов, т.е. **изменяются линейно** между значениями свойств сплавов, **ограничивающих двухфазную область**. В сплавах с **ограниченной растворимостью** при концентрациях, отвечающих **однофазному** твердому раствору (α и β на рис.9б), свойства изменяются по **криволинейной** зависимости, а в **двухфазной** области ($\alpha + \beta$) - по **прямой**. Крайние точки на этой прямой являются свойствами предельно насыщенных твердых растворов.



Пояснения: Для сплавов, соответствующих химическому соединению на диаграмме «состав-свойство» имеет место **сингулярная (особая) точка**, при этом свойства сплава достигают **экстремума**. При концентрации, соответствующей **химическому соединению** ($A_n B_m$ на рис.9в), отмечается характерный **перелом на кривой свойств (сингулярная точка)**. Это объясняется тем, что химические соединения обладают индивидуальными свойствами, обычно резко отличающимися от свойств образующих их компонентов.

Таблица
2.2.10.

Прогнозирование технологических свойств
сплавов по диаграмме состояния (правило А.А.
Бочвара)



(твердость, пластичность, температура плавления) резко отличные от свойств компонентов сплава.

Закономерности, полученные Н.С. Курнаковым, являются основой при разработке состава сплавов с заданными свойствами. Однако применение их ограничено, т.к. правило Курнакова справедливо для сплавов в равновесном состоянии

А.А. Бочвар показал, что существует также определенная связь между технологическими свойствами сплавов и видом диаграммы состояния. Например, эвтектические сплавы обладают хорошей **жидкотекучестью**. Сплавы в области однородных твердых растворов имеют высокую **технологическую пластичность** (хорошо прокатываются, куется и т.д.) Кроме того, сплавы, имеющие фазовые превращения в твердом состоянии (вторичные фазы), могут термически обрабатываться с целью повышения механических свойств (**закалка + старение**).

Согласно правилу Курнакова у **твердых растворов** такие свойства, как твердость **НВ**, удельное электросопротивление ρ и др., всегда превосходят аналогичные свойства исходных компонентов сплава.

Сплавы – **химические соединения** (карбиды, нитриды, бориды, оксиды и др.) в большинстве имеют свойства