

Лекція 6 ОСНОВИ ТЕОРІЇ СПЛАВІВ

6.1 Поліморфні перетворення

Багато металів, в залежності від температури, можуть існувати в різних кристалічних формах (модифікаціях). У результаті поліморфного перетворення атоми кристалічного тіла, що мають ґратки одного типу, перебудовуються, утворюючи кристалічні ґратки іншого типу. Поліморфну модифікацію, стійку при низькій температурі, прийнято позначати буквою α , при більш високій - β , потім - γ тощо.

Відомі такі поліморфні перетворення: $Fe_{\alpha} \leftrightarrow Fe_{\gamma}$, $Co_{\alpha} \leftrightarrow Co_{\beta}$, $Ti_{\alpha} \leftrightarrow Ti_{\beta}$, $Sn_{\alpha} \leftrightarrow Sn_{\beta}$, $Mn_{\alpha} \leftrightarrow Mn_{\beta} \leftrightarrow Mn_{\gamma} \leftrightarrow Mn_{\delta}$. Метали Ca , Li , Na , Cs , Sr , V і велике число рідкоземельних металів також мають модифікації. Поліморфне перетворення протікає в тому випадку, якщо при даній температурі може існувати метал з іншою кристалічною ґраткою і меншим рівнем вільної енергії. На рис.6.1 наведена крива охолодження чистого заліза. З рис.6.1 видно, що в інтервалі температур 911...1392 °C стійким є γ -залізо (Fe_{γ}) (К12), яке має меншу вільну енергію, ніж α -залізо (Fe_{α}), а при температурах нижче 911 і вище 1392 °C стійким є α -залізо (Fe_{α}) (К8), тому що його вільна енергія менша, ніж γ -залізо (Fe_{γ}).

Перехід чистого металу з однієї поліморфної модифікації в іншу відбувається при постійній температурі (при критичній точці) і супроводжується виділенням тепла (якщо перетворення йде при охолодженні) чи його поглинанні (при нагріванні).

Як і при кристалізації з рідкої фази, для того щоб поліморфне перетворення відбувалося, потрібно деяке переохолодження (або перенагрівання) відносно рівноважної температури – для того, щоб виникла різниця вільних енергій між вихідною і новою модифікаціями. В твердому металі, на відміну від рідкого, можна досягнути великих ступенів переохолодження. Поліморфне перетворення за своїм механізмом - кристалізаційний процес і здійснюється шляхом утворення зародків і наступного їхнього зростання. Зародки нової модифікації найчастіше виникають на межах зерна вихідних кристалітів або в зонах з підвищеним рівнем

вільної енергії. Кристали, що знову утворюються, закономірно орієнтовані відносно кристалів вихідної модифікації.

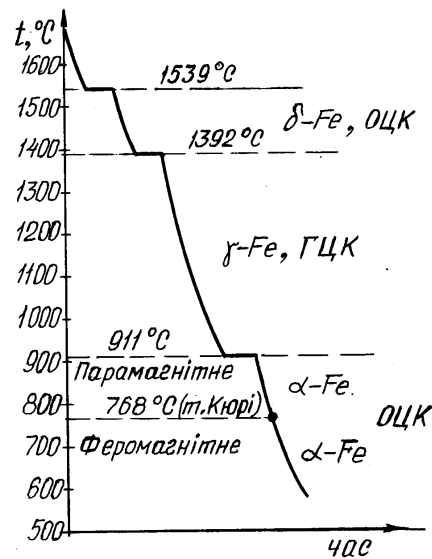


Рис.1 Крива охолодження чистого заліза.

У результаті поліморфного перетворення утворюються нові кристалічні зерна, які мають інший розмір і форму. Тому таке перетворення називають *перекристалізацією*. Якщо нагрівання металу проведено до температури, що трохи перевищує температуру поліморфного перетворення (критичної точки), утворюється дуже дрібне зерно. Це використовують для подрібнення великого зерна, отриманого при кристалізації з рідкого стану чи попереднього нагрівання до високих температур. Поліморфні перетворення відбуваються не тільки в чистих металах, але й у сплавах.

Поліморфне перетворення супроводжується стрибкоподібною зміною властивостей металів і сплавів: питомого об'єму, теплоємності, теплопровідності, електропровідності, магнітних, механічних і хімічних тощо.

6.2 Типи сплавів

В машинобудуванні чисті метали використовують дуже рідко. Роль сплавів у техніці значно важливіша, ніж чистих металів, що пов'язано з більшою різноманітністю властивостей цих речовин.

Сплавами називаються речовини, які отримують сплавленням двох або декількох металів чи металів і неметалів. Крім сплавлення сплави отримують також спіканням, електролізом тощо.

Речовини, з яких утворюється сплав, називаються *компонентами* сплавів. Компонентами сплаву можуть бути як чисті елементи, так і стійкі хімічні сполуки.

Фазою називається однорідна частина системи, відділена від інших складових (фаз) поверхнею поділу, при переході через яку стрибкоподібно змінюються хімічний склад і властивості. В залежності від фізико-хімічної взаємодії компонентів системи при кристалізації сплавів можуть утворюватися такі основні типи сплавів: тверді розчини, хімічні сполуки, механічні суміші компонентів, що сплавляються.

Тверді розчини. Твердими розчинами називають фази, в яких один із компонентів сплаву зберігає свою кристалічну ґратку, а атоми інших компонентів розміщуються у ґратці першого компонента (розчинника), змінюючи її параметри. В залежності від характеру розміщення атому компоненту, що розчиняється, у ґратці розчинника розрізняють тверді розчини заміщення і проникнення. При утворенні твердого розчину заміщення атоми компонента, що розчиняється, заміщують частину атомів розчинника в його кристалічній ґратці. Тверді розчини заміщення можуть бути як з обмеженою, так і з необмеженою розчинністю.

У твердих розчинах з необмеженою розчинністю можлива будь-яка концентрація розчинної речовини і розчинника. Для цього, згідно дослідженням Юм-Розері, необхідне виконання таких умов:

- 1) ізоморфність (однотипність) кристалічних ґраток компонентів, що сплавляються;
- 2) незначна різниця атомних радіусів компонентів – не більше 8...13%;
- 3) близькість фізико-хімічних властивостей компонентів.

Необмежено розчинюються, наприклад, *Ag* і *Au* ($\Delta R=0,2\%$, ГЦК), *Ni* і *Cu* ($\Delta R=2,7\%$, ГЦК).

Тверді розчини проникнення утворюються шляхом розміщення атомів розчинного компонента в порах кристалічної ґратки розчинника. Це можливо тільки в тому випадку, коли атоми елемента, що розчиняється, мають невеликий розмір. До таких речовин належать елементи, які розташовані на початку періодичної системи Д.І.Менделєєва: водень, вуглець, азот тощо ($R_H=0,046$ нм; $R_C=0,077$ нм; $R_N=0,071$ нм).

Хімічні сполуки. Характерними особливостями хімічних сполук є: постійність складу, який може бути виражений формулою хімічної сполуки; наявність нового типу кристалічної ґратки, відмінної від ґраток компонентів, що входять до складу сполуки; різко виражені індивідуальні властивості; постійність температури кристалізації; значний тепловий ефект при утворенні хімічної сполуки.

Хімічні сполуки на основі металів поділяються на дві групи.

Перша група – це сполуки з нормальною валентністю, які утворюють метали з неметалами (*O, S, Cl* тощо). До таких сполук відносяться оксиди, сульфідні, хлориди. У сплавах ці сполуки присутні у вигляді неметалевих включень.

Друга група – металічні сполуки. З цієї групи найважливішими є фази проникнення та електронні сполуки.

Металічні сполуки можуть бути з металевим, ковалентним та іонним типами міжатомних зв'язків. Вони характеризуються металевим блиском, електропровідністю та, в окремих випадках, надпровідністю. При звичайних температурах вони мають високу твердість і крихкість, але при нагріванні до температур, що складає 0,7...0,8 від температури плавлення, стають дуже пластичними.

До металічних сполук належать також сполуки перехідних металів з вуглецем (карбіди), азотом (нітриди), воднем (гідриди), бором (бориди). Ці сполуки можуть мати як дуже складну, так і просту ґратку типу ГЦК, ГЦУ, рідше - ОЦК. Сполуки з простою ґраткою називають фазами проникнення і до них відносяться сполуки типу MeX , Me_2X , MeX_2 , Me_4X , наприклад, Fe_2N , Fe_4N , WC .

Фази проникнення мають велике практичне значення в зв'язку з їх здатністю суттєво підвищувати міцність сплавів.

Електронні сполуки частіше утворюються між одновалентними металами (*Cu, Ag, Au, Li, Na*) або металами перехідної групи (*Fe, Mn, Co* та інші) з одного боку та простими металами з валентністю від 2 до 5 (*Be, Mg, Zn, Cd, Al* та інші) з другого боку. Сполуки цього типу мають певне співвідношення кількості валентних електронів до кількості атомів, тобто певну електронну концентрацію. Існують електронні сполуки з електронними концентраціями $3/2(1,5)$, $21/13(1,62)$ і $7/4(1,75)$, яким відповідають певні типи кристалічних ґраток. Сполуки з електронною концентрацією $3/2$ мають ОЦК, складну кубічну або гексагональну ґратку і позначається як β -сполуки; з концентрацією $21/13$ – складну ґратку і позначається γ -фазою (*Cu₅Zn₈, Cu₅Cd₈* та ін.); з концентрацією $7/4$ – ГЦУ-ґратку і позначається ε -фазою (*CuZn₃, CuCd₃* та ін.). На відміну від звичайних хімічних сполук з нормальною валентністю електронні сполуки утворюють з компонентами, що входять до їх складу, тверді розчини у широкому інтервалі концентрацій.

Фази Лавеса. Ці фази мають формулу AB_2 і утворюються між компонентами типу А і В при співвідношенні атомних діаметрів $D_A/D_B \cong 1,2$. Фази Лавеса мають ГЦУ (*MgZn₂, MgNi₂*) або ГЦК (*MgCu₂*) ґратку. До фаз Лавеса належать *AgBe₂, CuAl₂, TiBe₂, TiCr₂* та ін. (тип *MgCu₂*) і *BaMg₂, MoBe₂, TiMn₂* та ін. (тип *MgZn₂*).

Механічні суміші. При сплавлянні компонентів з великою різницею атомних радіусів і електрохімічних властивостей їх взаємна розчинність дуже мала і тому утворюється при кристалізації механічна суміш кристалів вихідних компонентів. До таких сплавів належать сплави *Pb-Sb, Zn-Sn, Pb-Bi* та ін. Однак слід мати на увазі, що абсолютної відсутності взаємної розчинності компонентів у реальних сплавах не зустрічається.

Системою називають сукупність речовин у твердому, рідкому і газоподібному станах. Системи бувають прості (один компонент) та складні (декілька компонентів).

Важливу роль у металознавстві відіграють діаграми стану. *Діаграма стану* – це графічне зображення фазового та структурного складу сплавів даної системи в залежності від температури і хімічного складу. Знання діаграми стану дозволяє уявити повну картину формування фазового складу будь-якого сплаву даної системи, визначати оптимальну температуру заливання сплаву в ливарну форму для отримання литих деталей, оцінити ливарні властивості та можливість отримання хімічної неоднорідності в литих деталях, зробити висновки про можливість та умови обробки тиском, визначити оптимальні режими термічної обробки сплавів даної системи.

Діаграми стану будують на основі експериментальних досліджень, наприклад, термічного аналізу, який дає можливість визначати *критичні точки*, тобто температури, при яких починаються або закінчуються фазові перетворення будь-якого сплаву. Це можливо тому, що будь-яке фазове перетворення супроводжується зміною певних властивостей або тепловим ефектом. Для визначення критичних точок у твердому стані звичайно застосовують фізичні методи досліджень, коли спостерігають за яким-небудь фізичним параметром, що суттєво змінюється при фазових перетвореннях.

Діаграми стану будують у координатах “температура - хімічний склад”. Положення ліній на діаграмах залежить від швидкості охолодження сплавів. Тому критичні точки визначають експериментально при повільному охолодженні чи нагріванні і тому діаграми називають рівноважними.

Загальні закономірності існування стійких фаз, які відповідають умовам рівноваги, виражаються математично правилом фаз або *законом Гіббса*:

$$c = k - f + 2, \quad (6.1)$$

де c – число ступенів свободи системи; k – число компонентів; f – число фаз; 2 – число зовнішніх факторів (температура і тиск).

Число ступенів свободи системи c – це число зовнішніх (t, P) і внутрішніх (хімічний склад) факторів, які можна змінювати без зміни кількості фаз у системі, що знаходяться у рівновазі.

При застосуванні правила фаз до металічних систем враховують лише один із зовнішніх факторів – температуру, адже в атмосферних умовах тиск залишається постійним. Тому для металічних систем правило фаз має такий вигляд:

$$c = k - f + 1. \quad (6.2)$$

Якщо число ступенів свободи системи дорівнює нулю (*нонваріантна рівновага*), то неможливо змінювати ні зовнішній, ні внутрішній фактори без зміни числа фаз. Якщо $c=1$ (*моноваріантна рівновага*), то зміна одного з факторів рівноваги не викличе зміну числа фаз. Якщо $c=2$ (*біваріантна рівновага*), то можлива зміна обох факторів рівноваги без зміни числа фаз. З правила фаз випливає, що в подвійній системі при постійному тиску неможливе існування одночасно більше трьох фаз.

Діаграми стану багатьох технічних сплавів дуже складні, але у більшості випадків вони можуть бути зведені до кількох простіших діаграм.

6.3 Основні типи діаграм стану подвійних сплавів

Діаграма стану сплавів, компоненти яких не розчиняються один в одному в твердому стані та не утворюють хімічних сполук. Діаграма стану таких сплавів наведена на рис.2. На цій діаграмі лінії мають такі назви та фізичний зміст. Лінія A_1CB_1 – *лінія ліквідус* – геометричне місце точок (температур) початку кристалізації сплавів даної системи. При цьому по лінії A_1C починається кристалізація чистого компонента A , а по лінії CB_1 – компонента B . Лінія DCE – *лінія солідус* – геометричне місце точок кінця кристалізації. Крім того лінія DCE має назву лінії евтектичного перетворення, суть якого полягає в тому, що рідка фаза, склад якої відповідає точці C діаграми, кристалізується з утворенням одночасно кристалів A і B . Механічна суміш двох видів кристалів, які одночасно кристалізуються із рідкої фази, називається *евтектикою*. Евтектичний сплав має найнижчу температуру кристалізації серед сплавів даної

системи. Сплави, які розміщені лівіше точки C , називаються *доевтектичними*. Їх структура складається окремих кристалів компонента A та евтектики. Сплав, який за хімічним складом відповідає точці C діаграми, називається *евтектичним* і його структура повністю складається з евтектики.

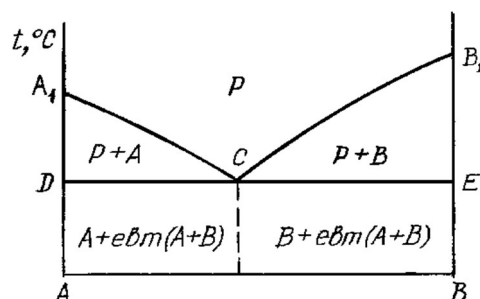


Рис. 2. Діаграма стану сплавів, компоненти яких утворюють механічну суміш чистих компонентів

Сплави, які розміщені правіше точки C діаграми, називаються *заевтектичними*. Їх структура складається із надлишкових окремих кристалів компонента B і евтектики.

Діаграма стану сплавів, компоненти яких можуть необмежено розчинятися як у рідкому, так і в твердому станах. Така діаграма (рис. 3) складається з двох ліній – ліквідус A_1MB_1 і солідус A_1NB_1 . Вище лінії A_1MB_1 усі сплави даної системи знаходяться у рідкому стані. При досягненні при охолодженні лінії A_1MB_1 (точка t_1) починається кристалізація α -твердого розчину складу x_e . При подальшому охолодженні до температури t_2 у рівновазі з рідиною складу x_a будуть знаходитися кристали α складу x_b , а при t_3 склад рідкої фази визначається точкою x_f , а α -твердого розчину - x_c . При повільному охолодженні внаслідок протікання дифузійних процесів хімічний склад вирівнюється і всі кристали в кінцевому підсумку будуть мати однаковий склад x_c . Але, якщо процес кристалізації відбувається в умовах прискореного охолодження, що звичайно має місце при отриманні литих деталей і злитків, дифузійне вирівнювання складу не встигає відбутися, внаслідок чого отримується неоднорідний склад не тільки в різних кристалах, але й у межах одного кристала. Явище неоднорідності хімічного складу у межах окремого кристала називається *мікроліквацією*. Має

місце також різниця в складах у різних зонах злитка. Це явище має назву *макроліквації*.

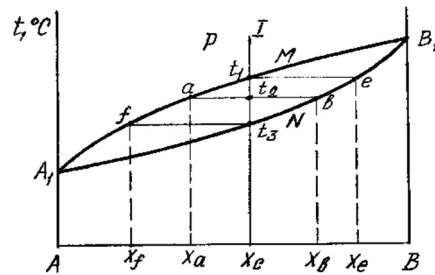


Рис. 3. Діаграма стану сплавів, компоненти яких утворюють необмежений твердий розчин

Ліквация, найчастіше, є негативним явищем, особливо, коли це стосується шкідливих домішок.

За діаграмою стану можна прослідкувати за фазовими перетвореннями будь-якого сплаву та визначити склад і кількісне співвідношення фаз у будь-якій точці двофазної області. Це здійснюється за допомогою двох простих правил.

1. *Правило визначення складу фаз (правило концентрацій)*. Для визначення концентрації компонентів у двох фазах через задану точку t_2 (рис.3), яка характеризує стан сплаву, необхідно провести горизонтальну лінію (коноду) до її перетину з лініями діаграми, які обмежують область, де знаходиться точка. Проекції точок перетину (a і b) на вісь концентрацій (x_a , x_b) визначають склад фаз. Зокрема, для сплаву I в точці t_2 (рис. 3.) склад рідкої фази визначається координатою x_a , а склад α -твердого розчину – x_b .

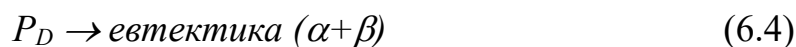
2. *Правило визначення кількісного співвідношення фаз (правило відрізків або правило важеля)*. Для визначення кількісного співвідношення фаз через задану точку t_2 проводять горизонтальну лінію. Відрізки цієї лінії (коноди) між точкою t_2 та точками a і b , які визначають склад фаз, (рис.3) обернено пропорційні кількостям цих фаз, тобто математично це можливо записати таким чином:

$$Q_p/Q_\alpha = bt_2/at_2, \quad (6.3)$$

де Q_p , Q_α - кількість відповідно рідкої фази та α - твердого розчину; bt_2 , at_2 – довжина відрізків коноди.

Ці правила виконуються у будь-якій точці, якщо вона знаходиться у двофазній області діаграми стану та не мають сенсу, якщо вона розташована в однофазній області.

Діаграма стану сплавів, компоненти яких обмежено розчинюються у твердому стані та утворюють евтектику. Діаграма стану таких сплавів (рис. 4) має риси як діаграми першого типу, так і діаграми другого типу. На відміну від діаграми першого типу в даній системі кристали чистих компонентів A і B в процесі кристалізації не утворюються, а утворюються кристали обмежених твердих розчинів α і β : α - це розчин компонента B в A , а β - компонента A в B . Тому по лінії A_1D починається утворення α -твердого розчину, а по лінії DB_1 - β -твердого розчину, тобто лінія A_1DB_1 - це лінія ліквідус. Лінія A_1CDEB_1 - це лінія солідус. По лінії A_1C закінчується процес кристалізації α -твердого розчину, а по лінії EB_1 - β -твердого розчину. Лінія CDE - це лінія евтектичного перетворення, суть якого полягає в утворенні із рідкого сплаву евтектичного складу одночасно суміші кристалів α і β - евтектики:



Лінії CF і EK - це лінії граничної концентрації, відповідно, компонента B в α -твердому розчині та A в β -твердому розчині. По лінії CF при зниженні температури із α -твердого розчину починається виділення надлишкового компонента B у вигляді β -фази (вторинні кристали), а по лінії EK - надлишкового компонента A у вигляді α -фази (вторинні кристали) із β -твердого розчину.

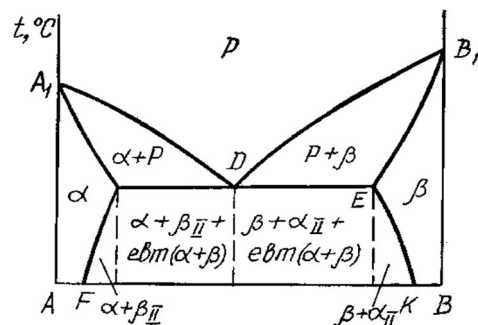


Рис.4. Діаграма стану сплавів, компоненти яких утворюють обмежені тверді розчини

Сплави даної системи також поділяються на доевтектичні, евтектичні та заевтектичні (аналогічно сплавам діаграми стану першого типу).

Діаграма стану сплавів, компоненти яких обмежено розчинюються у твердому стані та зазнають перитектичного перетворення. Діаграму такого типу наведено на рис. 5 Лінія A_1CB_1 – лінія ліквідус. По лінії A_1C починається кристалізація α -твердого розчину, по лінії CB_1 - β -твердого розчину. Лінія A_1EFB_1 – лінія солідус. По лінії A_1E закінчується процес кристалізації α -фази, а по лінії FB_1 - β -фази. Лінія CEF – це лінія перитектичного перетворення:



Якщо сплав за складом відповідає точці E діаграми, то після перитектичного перетворення залишається тільки одна фаза - α -твердий розчин. У доперитектичних (від C до E) і заперитектичних (від E до F) сплавах після протікання перитектичної реакції залишається частина другої (надлишкової) фази: у доперитектичних – рідка фаза, а у заперитектичних – β -твердий розчин, тобто процеси, які відбуваються по лінії CEF можна записати таким чином:

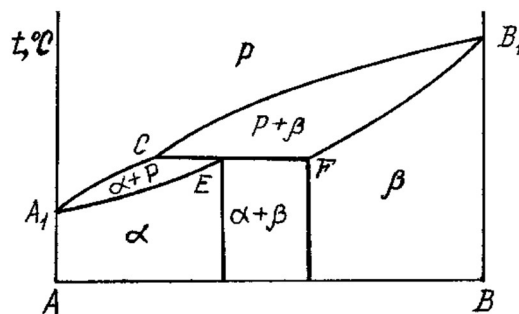
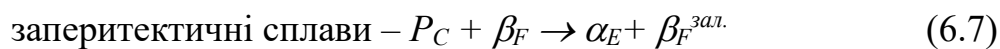
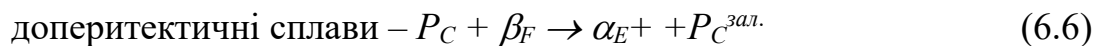


Рис.5. Діаграма стану сплавів, компоненти яких утворюють обмежені тверді розчини та зазнають перитектичного перетворення

Діаграма стану сплавів, компоненти яких утворюють стійку хімічну сполуку. Діаграму стану такого типу наведено на рис. 6 Хімічну сполуку A_mB_n ,

яку утворюють компоненти A і B , можна розглядати як новий, третій компонент, що поділяє діаграму стану $A-B$ на дві діаграми першого типу – $A-A_mB_n$ і A_mB_n-B .

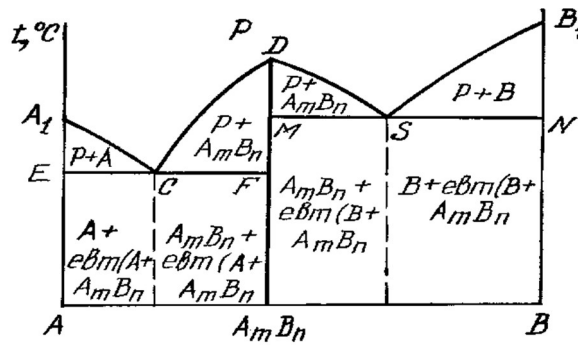


Рис.6. Діаграма стану сплавів, компоненти яких утворюють стійку хімічну сполуку

Для першої з них лінія A_1CD – це лінія ліквідус, лінія ECF – лінія солідус, а для другої діаграми лінія SB_1 – лінія ліквідус, лінія MSN – лінія солідус. По лінії A_1C починається кристалізація компонента A , по лінії SB_1 – компонента B , а по лініях CD і DS – хімічної сполуки A_mB_n . По лініях ECF і MSN відбуваються евтектичні перетворення, зокрема,

$$\text{по лінії } ECF: \quad P_C \rightarrow A + A_mB_n, \quad (6.8)$$

$$\text{по лінії } MSN: \quad P_S \rightarrow A_mB_n + B \quad . \quad (6.9)$$

6.4 Зв'язок між типом діаграми стану, складом і властивостями сплавів

Користуючись діаграмами стану, можна визначити перетворення, які відбуваються у сплавах даної системи в залежності від температури і хімічного складу, фази та структурні складові, які при цьому утворюються. Оскільки фазовий та структурний склад сплавів обумовлює їх фізико-механічні й експлуатаційні властивості, то за діаграмою стану можна прогнозувати характер зміни властивостей від хімічного складу сплаву. На рис. 7 наведено залежність між хімічним складом і властивостями сплавів для різних типів діаграм стану (правило М.С.Курнакова).

Знаючи діаграму стану, можна також визначити технологічні властивості: спроможність до деформації чи обробки різанням, ливарні властивості тощо.

Велика віддаль між лініями ліквідус і солідус на діаграмі стану показує на схильність сплаву до ліквідації по густині, утворення усадкових раковин і стовпчастої структури, можливості тріщин у виливках. Кращі ливарні властивості мають двофазні сплави, особливо евтектичного складу, які мають найменшу температуру плавлення. А ось деформаціям краще піддаються однофазні сплави – тверді розчини. Тісно пов’язана з типом діаграми стану і оброблюваність сплавів різанням. Двофазні сплави, якщо у них нема дуже твердих фаз, краще піддаються різанню. А однофазні сплави стійкіші до корозії.

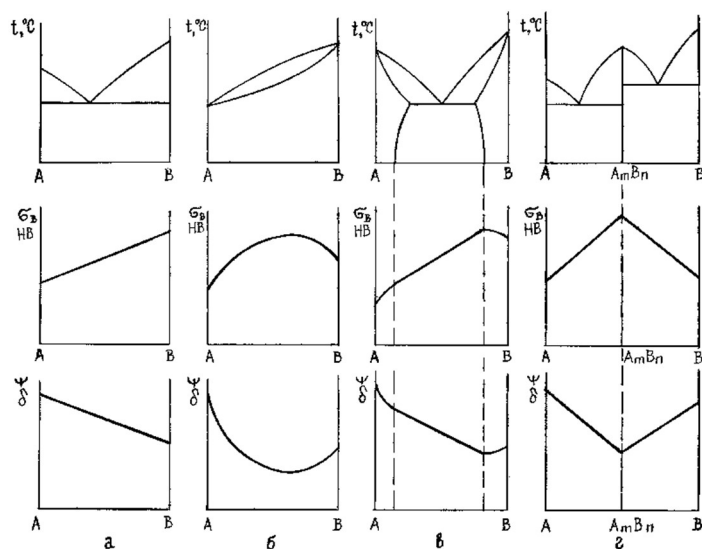


Рис. 7. Залежність між типом діаграми стану, хімічним складом і властивостями сплавів.