

Тема 1.5 «Сплавы, их состав, виды, особенности. Диаграммы состояния сплавов»

1 Понятие о сплавах

Металлическими сплавами называют сочетания двух или нескольких металлов и неметаллов, у которых сохраняются металлические свойства. Большинство сплавов получают сплавлением, но могут быть получены и путем спекания, электролиза, конденсации из парообразного состояния.

Все сплавы состоят из компонентов. Компонентами называют химические элементы или их соединения, входящие в состав сплава. По числу компонентов сплавы делят на двухкомпонентные и многокомпонентные. Обязательным условием образования сплава является получение однородного жидкого раствора соединившихся компонентов. Например, железо со свинцом или свинец с цинком не образуют сплава, так как в жидком состоянии они не смешиваются и не дают однородного раствора. В большинстве случаев входящие в сплав элементы в жидком состоянии полностью растворимы друг в друге, т.е. представляют собой жидкий раствор. При затвердевании сплавы образуют три типа соединений: 1) твердый раствор, 2) химическое соединение, 3) механическая смесь.

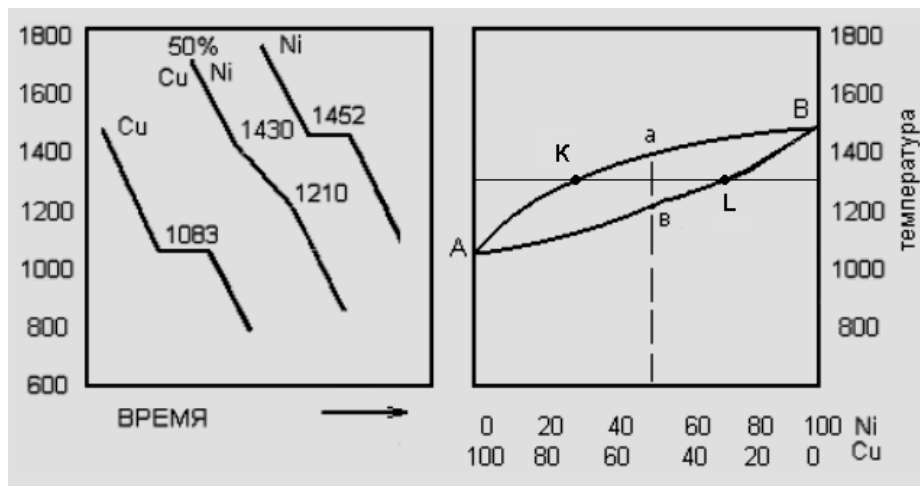
В сплавах в виде твердых растворов атомы растворяющегося элемента и атомы растворителя образуют общую кристаллическую пространственную решетку. Растворителем называют тот металл, кристаллическая решетка которого сохраняется при образовании твердого раствора. Если два металла, образующие твердый раствор, имеют одинаковые по типу кристаллические решетки, то растворителем является тот металл, концентрация которого превышает 50 атомных процентов. Атомы растворимого вещества, если они соизмеримы с атомами растворителя, замещают атомы растворителя в кристаллической решетке. Такие растворы называют твердыми растворами замещения. Если атомы растворимого элемента размещаются между атомами растворителя, то такие растворы называют твердыми растворами внедрения. Сплавы в виде твердых растворов однородны по структуре.

Химические соединения имеют совершенно новую кристаллическую решетку, в отличие от решеток исходных компонентов. В связи с этим физико-химические свойства таких сплавов резко отличаются от свойств входящих компонентов.

Сплавы в виде механической смеси неоднородны и представляют собой механическую смесь кристаллов исходных компонентов.

2 Диаграммы состояния двойных сплавов

Диаграмма состояния - графическое изображение состояния сплава в зависимости от температуры и соотношения компонентов. По оси ординат откладывают температуру, а по оси абсцисс - процент содержания двух компонентов. По диаграмме состояния можно определить температуру начала и конца плавления сплава, получить сведения о структурных превращениях, их характере, температурах, при которых они начинаются и заканчиваются. Эти сведения необходимы при разработке технологии термической обработки деталей из данного сплава.



а)

б)

Рисунок 1.1 - Диаграмма состояния сплавов *Cu- Ni*

Диаграмма состояния типа "ПЕТЛЯ" характеризует сплавы, компоненты которых неограниченно растворяются как в жидкой, так и в твёрдой фазах. Примерами служат сплавы *Si-Ge*, *Cu-Ni*, *Bi-Sb*, *Ag-Au*.

Диаграмму состояния строят в два этапа. На первом этапе строят, например, кривые охлаждения для чистого никеля и чистой меди, а также для сплава с содержанием 50% Ni (рисунок 1.1а). Нагревают каждый металл и сплав до полного расплавления и снимают кривые охлаждения. Горизонтальные площадки на кривых охлаждения чистых металлов (при температуре 1083°C для меди и при 1452°C для никеля) являются температурами их кристаллизации. Для сплава с 50% Ni и Cu имеются две критические точки *a* и *b* указывающие на затвердевание сплава в интервале температур 1452 и 1210°C.

На втором этапе построения диаграммы состояния критические точки с кривых охлаждения переносят в систему координат "температура-концентрация". Соединяя точки температур кристаллизации чистых металлов с точкой *a*, получим кривую *AaB*, а с точкой *b* - кривую *AbB*. Выше линии *AaB* все сплавы находятся в жидком состоянии. Линию *AaB* называют линией ликвидуса (от лат. ликвидус - жидкий). Линию *AbB* называют линией солидуса (от лат. слова солидус - твёрдый). Между линиями *AaB* и *AbB* сплав находится в жидкой и твердой фазах.

Проследим процесс затвердевания на примере сплава, содержащего 50% Ni выше точки *a* сплав находится в жидком состоянии. При охлаждении в точке *a* из жидкого раствора начинают выделяться кристаллы твердого раствора меди в никеле. Причем концентрация этого первоначального твердого раствора отличается от исходной повышенным содержанием компонента с более высокой температурой плавления и может быть примерно определена, если из точки *a* провести горизонталь до пересечения с линией солидуса. Точку пересечения спроектировать на ось концентраций и получим 83% Ni в центрах кристаллизации. При дальнейшем охлаждении кристаллы твердого раствора растут, концентрация никеля в жидкой фазе уменьшается. С понижением температуры последние доли жидкого раствора содержат значительно меньше никеля, чем исходный жидкий раствор. Таким образом, внутренние части каждого кристалла содержат больше тугоплавкого компонента (никеля), чем внешние. Это явление называется внутрикристаллической ликвацией. Она может быть уничтожена отжигом.

Пользуясь диаграммой состояния, по правилу отрезков, можно определить фазовый состав любого сплава при любой температуре. Для этого для данного сплава (например, 50% Ni и 50% Cu рисунок 1.1б) для данной температуры (например, 1300) надо провести горизонтальную прямую, параллельную оси концентраций, и отметить

точки пересечения этой прямой с ликвидусом и солидусом т.К и т.S. Отрезок KS называется конодой. Масса жидкой фазы в сплаве будет определяться отношением отрезка LS к KS(в процентах), а масса твердой фазы- отношением отрезка KL к KS.

Диаграмма состояния типа "Эвтектика" характеризует сплавы, компоненты которых в жидкой фазе растворяются неограниченно, а в твердой фазе не растворяются или растворяются ограниченно. Примером диаграмм состояния с нерастворимыми компонентами в твердой фазе служат сплавы свинец-сурьма, мышьяк-свинец, олово-германий, олово-кремний, алюминий-олово, цинк-олово; с ограниченным растворением компонентов - железо-углерод, олово-свинец, медь-серебро, мышьяк-германий, сурьма-германий, висмут-олово, висмут-германий, алюминий-кремний, золото-германий, серебро-кремний, серебро-германий.

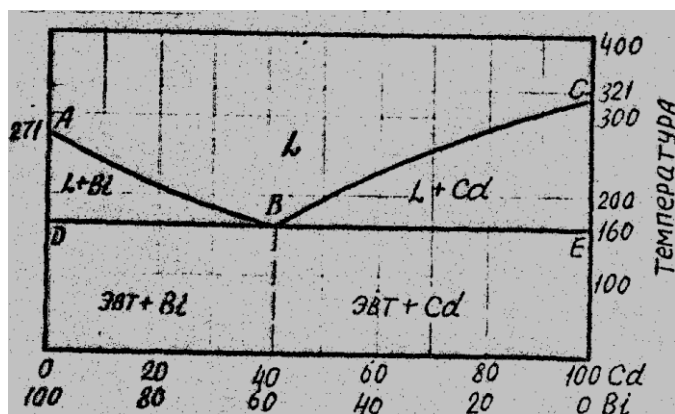


Рисунок 1.2- Диаграмма состояния сплавов *Bi-Cd*

Если взять несколько сплавов *Bi-Cd* различной концентрации и построить кривые охлаждения, подобие тому как это делалось со сплавами *Cu-Ni*, то по полученным критическим точкам можно построить диаграмму состояния сплавов *Bi-Cd* (рисунок 1.2). Выше линии ликвидуса все сплавы находятся в жидком состоянии (линия ABC). Ниже линии солидуса ДВЕ все сплавы находятся в твердом состоянии. В точке В при содержании 40% Cd, 60%Bi и при температуре 160°C кристаллизация висмута и кадмия происходит одновременно. При этом образуется тонкая механическая смесь кристаллов висмута и кадмия. Эта смесь называется эвтектикой (от греч. -эвтектика – легкоплавкий), а сплав соответствующего состава - эвтектическим. Сплавы с содержанием менее 40% кадмия называют доэвтектическими. Они имеют после затвердевания мелкозернистую структуру, состоящую из висмута и эвтектики. Сплавы с содержанием более 40% кадмия называют заэвтектическими. После затвердевания они имеют структуру кадмий + эвтектика.

На рисунок 1.3. дана диаграмма состояния сплавов Sn-Pb с ограниченной растворимостью в твердом состоянии олова в свинце и свинца в олове. Линия ABC – ликвидус; выше этой линии находятся жидкие растворы. Линия АДВЕС - солидус, ниже этой линии сплавы находятся в твердом состоянии. Линия ДВЕ показывает, что оба компонента взаимнорастворимы, но в ограниченной доле. Предельная концентрация раствора λ (олово в свинце) – 20%, а раствора β (свинца в олове) - 6,6%.

При большей концентрации по линии ДЕ образуется эвтектика растворов $\lambda+\beta$. Точки Д и Е - точки предельной растворимости олова в свинце и свинца в олове соответственно.

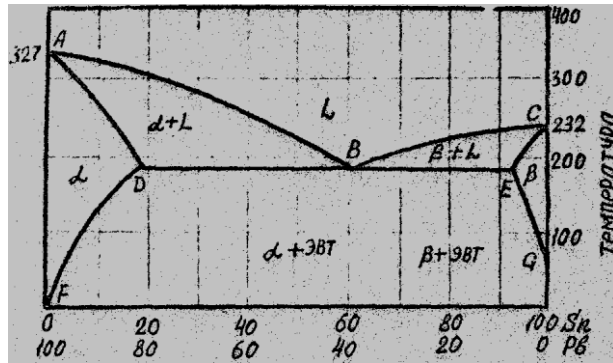


Рисунок 1.3 - Диаграмма состояния сплавов Pb- Sn

Диаграмма состояния сплавов типа "дистектика" характеризует сплавы, обладающие полной растворимостью в жидком состоянии, нерастворимостью в твердом состоянии и образующие химическое соединение компонентов

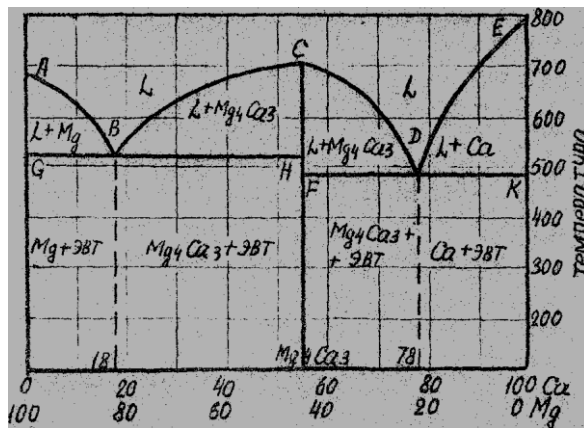


Рисунок 1.4 - Диаграмма состояния сплавов Mg- Ca

На рисунке 1.4 приведена диаграмма состояния сплавов магний - кальций (Mg-Ca). Химическое соединение Mg_4Ca_3 можно рассматривать как новый, третий компонент, который делит диаграмму состояния Mg-Ca на две диаграммы типа "эвтектика": Mg- Mg_4Ca_3 и Mg_4Ca_3 -Ca. Линия ABCDE - линия ликвидус, а линия GHFK - линия солидус. По линии АВ начинается выпадение кристаллов магния ; по линии ВСД - выпадение кристаллов соединения Mg_4Ca_3 , а по линии ДЕ - выпадение кристаллов кальция. В точках В и Д одновременно кристаллизуются Mg и Mg_4Ca_3 и Mg_4Ca_3 и Ca соответственно, образуя эвтектику. Доэвтектические сплавы представляют собой смесь кристаллов магния и эвтектики, а заэвтектические - смесь кристаллов соединения Mg_4Ca_3 и эвтектики. Вторая часть диаграммы аналогична, только вторым компонентом в ней является Ca.

3 Диаграмма "состав-свойство"

Физические свойства сплавов зависят от фазового состояния сплавов. Исследованиями Н.С.Курнакова, А.А.Бочвара установлена связь между диаграммами состояния сплавов, физическими и технологическими свойствами сплавов.

На рисунке 1.5 а..г приведены четыре основных типа диаграмм состояния и изменения свойств у этих сплавов в зависимости от состава, которые заключаются в следующем.

1 Если при сплавлении компонентов образуется механическая смесь фаз, то свойства сплавов с изменением состава изменяются по закону прямой линии (аддитивно) (рисунок 1.5 а).

2 Если при сплавлении компонентов образуются неограниченные твердые растворы, то свойства изменяются по криволинейному закону с максимумом или минимумом (рисунок 1.5б).

3 Если при сплавлении компонентов образуются органические твердые растворы, то в той части, где имеют место однофазные области твердых растворов, свойства изменяются по закону кривой линии. В двухфазных областях свойства изменяются аддитивно (рисунок 1.5в).

4 Если компоненты образуют химическое соединение, то составу химического соединения соответствует максимум или минимум по кривой изменения свойств. Это точка перелома, соответствующая составу химического соединения, называется сингулярной точкой (рисунок 1.5г).

Представленная на рисунок 1.5 а...г связь между свойствами и видом диаграммы состояния сплавов является приближенной схемой, так как здесь не учитываются влияния на свойства структуры (формы и размеров кристаллов) и температурного

фактора, которые во многих случаях оказывают очень большое влияние на свойства сплавов. Так, в частности, при образовании дисперсной механической смеси фаз дисперсные фазы (эвтектические и эвтектоидные структуры) могут достаточно резко отличаться по твердости и прочности от грубодисперсных структур, что приводит к нарушению закона аддитивности.

Также влияет на свойства наличие в структурах отдельных сплавов различного количества составляющих с низкой температурой плавления. Знание этих закономерностей значительно облегчает создание новых сплавов с заданными свойствами и содействует более целенаправленному использованию существующих сплавов.

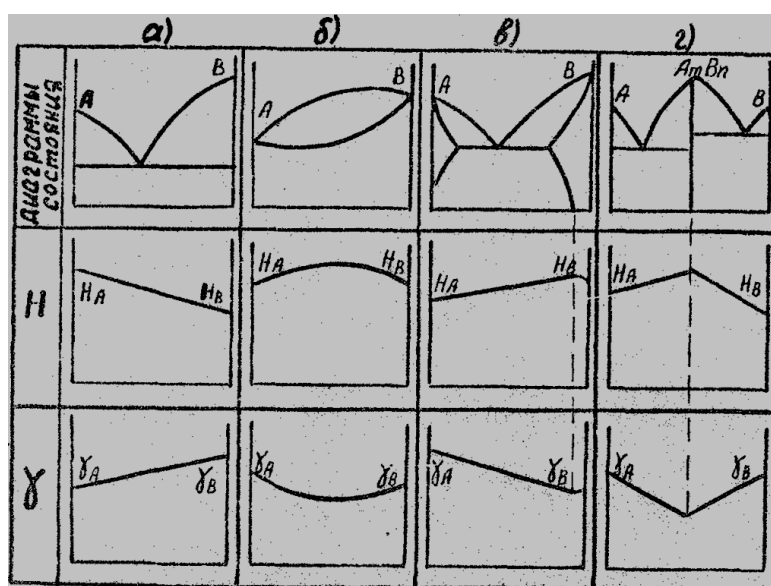


Рисунок 1.5- Диаграмма "состав - свойство".

Помимо твердости, прочности, электропроводности диаграммы состояния дают возможность определять литейные свойства, способность поддаваться горячей механической обработке, обработке резанием и др.

На диаграмме 1.6 показана зависимость пластичности и литейных свойств от состава сплавов. Из рисунка видно, что наиболее пластичными являются чистые компоненты и однофазные твердые растворы. Пластичность резко понижается при появлении двухфазных смесей. Видно, как изменяются жидкотекучесть и усадочные явления в сплавах в зависимости от состава.

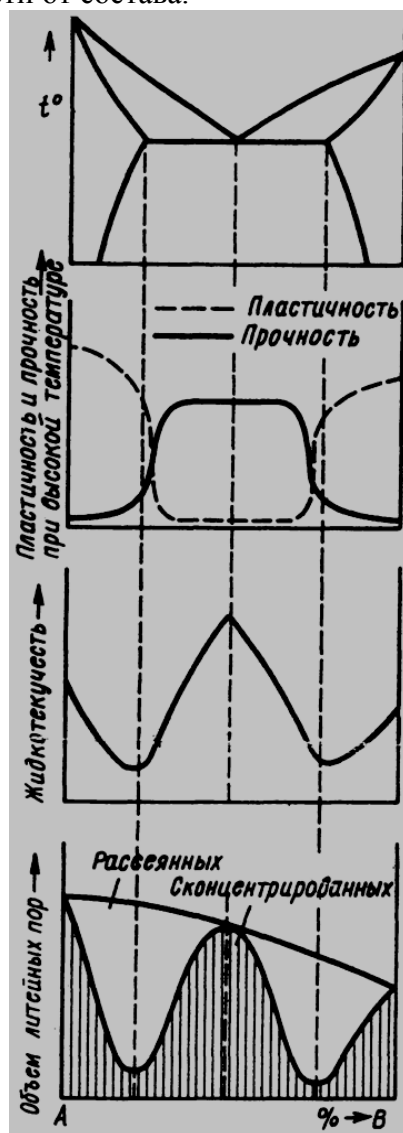


Рисунок 1.6 – Диаграмма состояния и технологические свойства сплавов

4 Диаграмма состояния сплавов железо-углерод.

Диаграмма состояния железо-углерод (цементит) является фундаментом науки о стали и чугуне (рисунок 1.7). Она характеризует фазовый состав и структуру сплавов с концентрацией от чистого железа до цементита (6,67%С). Следовательно, компонентами этих сплавов являются железо и цементит.

Линия ABC - ликвидус, а линия ADBE - солидус. Форма этих линий показывает, что данная диаграмма состоит из диаграммы типа "эвтектика" (от точки D до точки E).

По линии AB из жидкого раствора начинают выпадать кристаллы твердого раствора углерода в гамма-железе ($\gamma - Fe$), который называется Аустенитом (аустенит А –

по имени англ. металлурга У.Робертса-Аустена). В области ABD будет находиться смесь двух фаз - жидкого раствора L и аустенита A. По линии BC из жидкого раствора начинают выпадать кристаллы цементита Ц. В области BEC находится смесь двух фаз - жидкого раствора L и цементита Ц. В точке В при содержании 4,3%С и температуре 1130°С происходит одновременно кристаллизация аустенита и цементита и образуется их тонкая механическая смесь - эвтектика, называемая ледебуритом (по имени немец. металлурга Д.Ледебур).

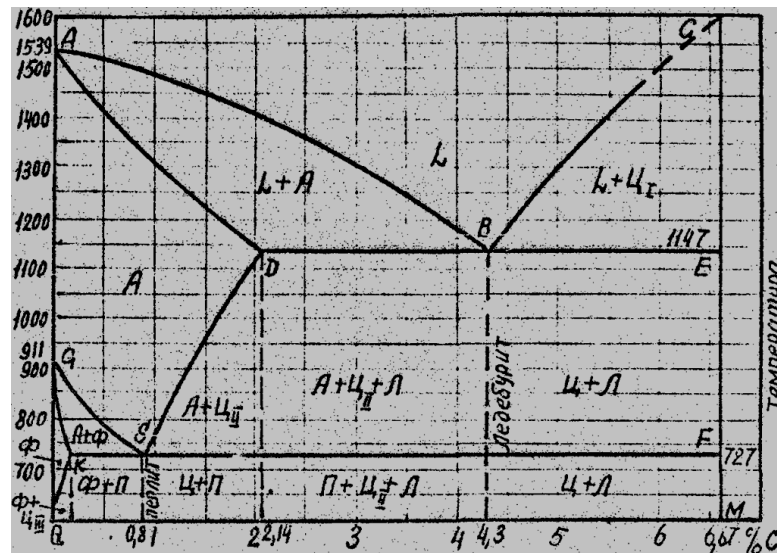


Рисунок 1.7 - Диаграмма состояния Fe+C

Ледебурит (эвтектика) присутствует во всех сплавах, содержащих от 2,0 до 6,67%С. Эти сплавы относятся к группе чугуна.

Точка D соответствует предельному насыщению железа углеродом 2,14%. Сплавы, содержащие менее 2% углерода относятся к группе стали.

Линии GSD, KSF и GKQ показывают, что в сплавах в твердом состоянии происходят изменения структуры (вторичная кристаллизация). Превращения в твердом состоянии происходят вследствие перехода Fe из одной модификации в другую, а также в связи с изменением растворимости углерода в железе.

При охлаждении сплавов аустенит распадается с выделением по линии GS феррита (Ф) - твердого раствора углерода в λ - железе, а по линии SD- цементита (Ц) вторичного. В точке S при содержании 0,83% углерода весь аустенит при температуре 723°С распадается и одновременно образуется тонкая механическая смесь феррита и цементита - эвтектоид (т.е. подобный эвтектике), который называется перлитом (П). По линии KSF происходит распад всего аустенита, оставшегося в любом сплаве, с образованием перлита, поэтому линия KSF называется линией перлитного (эвтектоидного) превращения. Прямая DEB- линия эвтектического (ледебуритного) превращения. По линии MO при температуре 768°С происходит магнитное превращение выпавших кристаллов феррита, то есть немагнитный феррит становится магнитным. По линии KQ при дальнейшем понижении температуры феррит распадается с выделением третичного цементита (Ц3). Содержание углерода в феррите постепенно понижается от 0,025% при 723°С до 0,006% при 0°С.

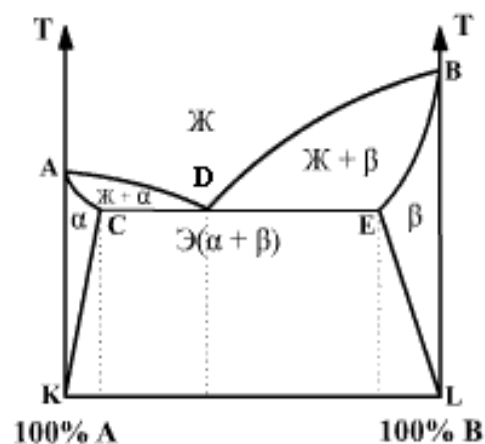
Свойства сплавов зависят и от состава и от структуры. Феррит - фаза мягкая и пластичная; цементит, наоборот, придает стали твердость и хрупкость ; перлит содержит 1/8 цементита и поэтому имеет повышенную твердость и прочность по сравнению с ферритом; ледебурит хрупкий, он содержится только в чугунах. Аустенит обладает высокой пластичностью и прочностью. Сплавы, содержащие $\leq 0,02\%$ углерода (точка K), называют техническим железом.

Контрольные вопросы:

- 1 Что такое сплав?
- 2 Какие виды сплавов вы знаете?
- 3 Что такое диаграмма состояния сплавов?
- 4 Что определяют кривые ликвидуса и солидуса на диаграмме состояния сплавов?
- 5 Чем отличается эвтектический сплав?
- 6 Как определяется количество фаз в сплаве определенного состава для конкретной температуры?

Контрольное тестирование по теме:

1. Какая из указанных кривых ликвидус?
 - а) АСК
 - б) АДВ
 - в) КСЕЛ
2. Укажите область твердых растворов В в А (α-растворов):
 - а) ЕВЛ
 - б) КСЕЛ
 - в) КАС



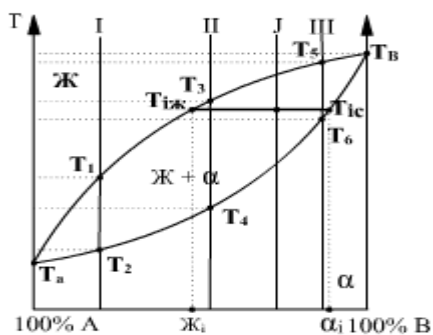
3. К чему приводит образование твердых растворов?
 - а) увеличение электрического сопротивления
 - б) уменьшение электрического сопротивления
 - в) увеличение температурного коэффициента электрического сопротивления
4. Из каких компонентов состоит латунь?
 - а) медь-олово
 - б) никель-цинк
 - в) медь-цинк
5. Что такое механические смеси?
 - а) сплавы, в которых исходные компоненты растворяются только в твердом состоянии
 - б) сплавы, в которых соотношение компонентов подчиняется правилу валентности
 - в) сплавы, в которых исходные компоненты растворяются только в жидком состоянии
6. Что такое ликвация сплава?
 - а) неоднородность сплава
 - б) состав и соотношение фаз сплава
 - в) жидкотекучесть сплава

7. Какие основные компоненты входят в сплав мельхиор?

- а) никель-цинк
- б) медь-никель
- в) цинк-медь

8. Какая из указанных линий является конодой?

- а) $T_a - T_b$
- б) $T_{iж} - T_{ic}$
- в) $T_3 - T_4$



9. Какая из указанных кривых солидус?

- а) $T_a - T_2 - T_4 - T_6 - T_b$
- б) $T_a - T_1 - T_3 - T_5 - T_b$
- в) $T_{iж} - T_{ic}$

10. Что определяет проекция точки пересечения коноды с линией солидус?

- а) состав твердой фазы в процентах
- б) эвтектику сплава
- в) состав жидкой фазы в процентах