

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

А. А. Мельников

Физика твердого тела. Конспект лекций

Электронное учебное пособие

Самара

2012

Автор: **Мельников Алексей Александрович**

Рецензенты:

Лосев М. Г., доцент кафедры обработки металлов давлением;

Журавель Л. В., доцент кафедры физики твердого тела и неравновесных систем СамГУ.

Мельников, А. А. Физика твердого тела. Конспект лекций. [Электронный ресурс] : электрон. учеб. пособие / А. А. Мельников; Минобрнауки России, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (нац. исслед. ун-т). - Электрон. текстовые и граф. дан. (1,7 Мбайт). - Самара, 2012. - 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

Рассмотрено строение и свойства материалов строение сплавов, диаграммы состояния двойных и тройных систем. Большое внимание уделено процессам деформации и рекристаллизации металлов

Электронное учебное пособие предназначено для студентов инженерно-технологического факультета по направлению подготовки бакалавров 150400.62 «Металлургия» по профилю «Обработка металлов давлением», изучающих дисциплину «Физика твердого тела» во 2 семестре.

Учебное пособие разработано на кафедре технологии металлов и авиационного материаловедения.

© Самарский государственный
аэрокосмический университет, 2012

Содержание

Введение-----	4
1.Строение и свойства материалов-----	4
1.1.Типы связи между частицами в кристалле-----	4
1.2. Характеристика и типы кристаллических решеток-----	6
1.3. Дефекты кристаллов-----	10
2.Строение и свойства металлических сплавов-----	14
2.1. Процессы диффузии в металлах и сплавах-----	14
2.2.Кристаллизация металлов-----	15
3.Диаграммы состояния сплавов-----	21
3.1.Строение сплавов-----	21
3.2.Взаимодействие компонентов в сплавах-----	23
3.3.Построение диаграмм фазового состояния сплавов-----	26
3.4.Диаграмма состояния сплавов с неограниченной взаимной растворимостью компонентов-----	27
3.5.Диаграмма состояния сплавов с полным отсутствием растворимости компонентов-----	29
3.6.Диаграмма состояния с перитектическим превращением-----	32
3.7.Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии-----	33
3.8.Диаграмма состояния сплавов, в которых образуется химическое соединение компонентов-----	36
3.9.Диаграмма состояния сплавов, испытывающих полиморфные превращения-----	37
3.10.Зависимость свойств сплава от вида диаграммы состояния-----	39
4.Тройные диаграммы-----	40
4.1.Геометрические основы изображения диаграмм состояния тройных систем-----	40
4.2.Правило рычага и центра тяжести треугольника-----	43
4.3.Диаграмма состояния систем с непрерывными рядами жидких и твердых растворов между тремя компонентами-----	45
4.4.Диаграмма состояния с невариантным эвтектическим равновесием-----	51
5 Деформация и разрушение металлов-----	60
5.1.Упругая деформация-----	61
5.2.Пластическая деформация-----	61
5.3.Разрушение-----	64
5.4.Структура и свойства деформированных металлов-----	65
5.5.Изменение структуры и свойств деформированного металла при нагреве-----	68
5.6.Горячая и холодная пластическая деформация-----	70
6.Способы упрочнения металлов и сплавов-----	70
Список рекомендуемой литературы-----	73

Введение

Физика твердого тела – часть материаловедения прикладной науки о связи состава, строения и свойств материалов. Теоретической основой материаловедения являются соответствующие разделы физики и химии. Для конструкционных материалов основными свойствами являются:

- физические:- плотность, теплопроводность, теплоемкость, электропроводность, магнитные свойства;
- химические:- т.е. способность вступать в химические соединения;
- механические:- прочность, пластичность, твердость, упругость и вязкость;
- технологические: - жидкотекучесть, штампуемость, обрабатываемость резанием;
- эксплуатационные: сопротивление коррозии, изнашиванию и усталости, жаропрочность, хладостойкость и др.

Все эти свойства определяются составом и строением материалов.

1.Строение и свойства материалов

В природе существуют две разновидности твердых тел, различающиеся по своим свойствам: кристаллические и аморфные.

Кристаллические тела остаются твердыми, т.е. сохраняют приданную им форму до определенной температуры, при которой они переходят в жидкое состояние. При охлаждении процесс идет в обратном направлении. Переход из одного состояния в другие протекает при определенной температуре плавления.

Аморфные тела при нагреве размягчаются в большом температурном интервале, становятся вязкими, а затем переходят в жидкое состояние. При охлаждении процесс идет в обратном направлении.

Кристаллическое состояние твердого тела более стабильно, чем аморфное. В результате длительной выдержки при температуре, а в некоторых случаях при деформации, нестабильность аморфного состояния проявляется в частичной или полной кристаллизации. Пример: помутнение неорганических стекол при нагреве

1.1.Типы связи между частицами в кристалле

Между частицами в кристалле могут существовать различные *типы связи*. *Тип связи* определяется электронным строением атомов, вступающих во взаимодействие. Элементарные частицы сближаются на определенное расстояние, которое обеспечивает наибольшую термодинамическую стабильность - минимум энергии связи.

Атомы в кристалле расположены на строго определенном расстоянии, на котором энергия взаимодействия между ними минимальна. Силы

притяжения и отталкивания между двумя соседними атомами с увеличением расстояния уменьшаются. Но это уменьшение не одинаково: силы отталкивания уменьшаются быстрее. Равнодействующая сила проходит через нуль при некотором межатомном расстоянии d_0 . На этом расстоянии силы притяжения и отталкивания уравниваются: $F_{\text{пр}} = F_{\text{отт}}$ (рис. 3, а), а энергия связи $E_{\text{св}}$ минимальна (рис. 3, б). Поэтому кристалл термодинамически стабилен.

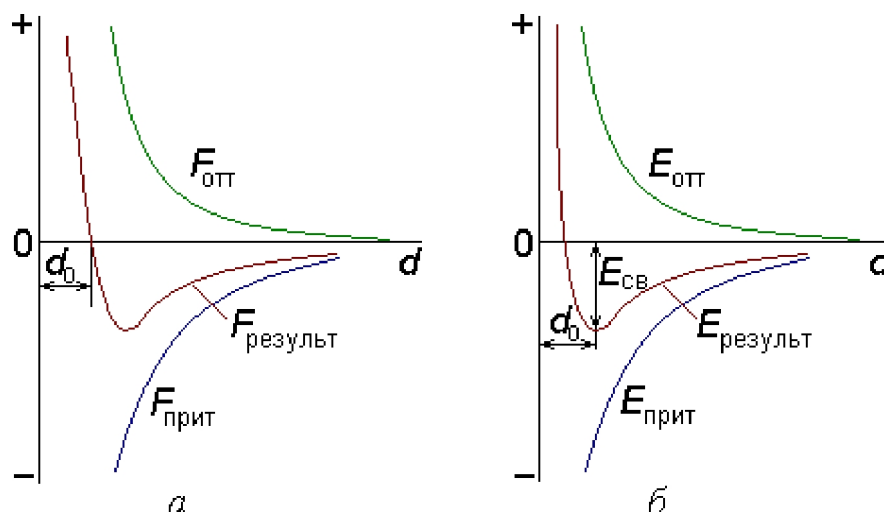


Рис. 1. Зависимость сил межатомного взаимодействия (а) и энергии взаимодействия (б) от расстояния между атомами

Каждое кристаллическое вещество имеет свое значение энергии связи, это важнейшая термодинамическая характеристика кристалла. От величины энергии связи зависят температура плавления T_s , модуль упругости E , температурный коэффициент линейного расширения $\epsilon_{\text{л}}$.

Энергия связи определяет физические свойства материалов. Все кристаллы по характеру связи условно подразделяют на: молекулярные, ковалентные, металлические и ионные, но такое деление условно, т.к. может действовать и несколько типов связи.

Молекулярные кристаллы - это кристаллы, в которых преобладает связь Ван-дер-Ваальса. Например, в кристаллах инертных газов при очень низких температурах и больших давлениях (твердое состояние) при сближении атомов обмен электронами невозможен, силы притяжения между ними объясняются мгновенной поляризацией атомов при сближении. При нормальных условиях к молекулярным относятся кристаллы J_2 , H_2O , CO_2 , CH_4 . Энергия связи невелика, поэтому кристаллические тела с молекулярным типом связи имеют низкие температуры плавления и испарения, большие температурные коэффициенты линейного расширения, обладают диэлектрическими свойствами.

Ковалентные кристаллы - это кристаллы, у которых преобладает ковалентный тип связи. Такие кристаллы образуют элементы 4, 5, 6 подгруппы В периодической системы. Атомы обобществляют свои валентные электроны с соседними атомами, достраивая валентную зону.

Пример: углерод, кремний, германий, сурьма, висмут и др. Для этих материалов характерна направленность межатомных связей и не плотноупакованные кристаллические структуры. Материалы с ковалентным типом связи обладают низкой пластичностью и высокой твердостью, имеют высокую температуру плавления, по электрическим свойствам относятся к полупроводникам и диэлектрикам.

Металлические кристаллы – это кристаллы, у которых преобладает металлический тип связи. Их образуют элементы всех подгрупп А и 1 - 3 подгрупп В. Валентные энергетические зоны перекрываются, образуя общую зону со свободными электронами в объеме всего кристалла. Для элементов с металлическим типом связи имеет место явление *полиморфизма* - способность в твердом состоянии при различных температурах (или давлении) иметь различные типы кристаллических структур, которые называются *аллотропическими формами* или *модификациями*. Энергия металлической связи несколько меньше, чем энергия ковалентной связи, поэтому металлы, по сравнению с ковалентными кристаллами, имеют более низкие температуры плавления, испарения, меньший модуль упругости, но более высокий температурный коэффициент линейного расширения; металлы более пластичные и менее твердые; обладают хорошей электрической проводимостью.

Ионные кристаллы – характерны для сложных кристаллов, состоящих из элементов различной валентности. Между элементами происходит перераспределение электронов, электроположительный элемент теряет свои валентные электроны и превращается в положительный ион, а электроотрицательный - приобретает, достраивая свою валентную зону до устойчивой конфигурации, как у инертных газов. Пример - кристалл оксида железа FeO, решетка которого состоит из отрицательно заряженных ионов кислорода и положительно заряженных ионов железа. Величина энергии связи кристаллов с ионным типом связи близка к ковалентным кристаллам. Она превышает металлические силы связи и тем более молекулярные. Такие кристаллы имеют высокую температуру плавления и испарения, высокий модуль упругости и низкий коэффициент линейного расширения.

1.2. Характеристика и типы кристаллических решеток

Кристаллические тела характеризуются упорядоченной структурой. В зависимости от размеров структурных составляющих и применяемых методов их выявления используют следующие понятия: тонкая структура, микро- и макроструктура.

Тонкая структура описывает расположение элементарных частиц в кристалле и электронов в атоме. Изучается дифракционными методами рентгенографии и электронографии. Большинство кристаллических материалов состоит из мелких кристалликов - зерен. Наблюдают такую *микроструктуру* с помощью оптических или электронных микроскопов.

Макроструктуру изучают невооруженным глазом или при небольших увеличениях, при этом выявляют раковины, поры, форму и размеры крупных кристаллов.

Закономерности расположения элементарных частиц в кристалле задаются *кристаллической решеткой*. Наименьший объем кристаллической решетки, который характеризует расположение атомов в кристалле, называют **элементарной кристаллической ячейкой** (рис.2). Перемещая элементарную кристаллическую ячейку вдоль трех пространственных осей, можно получить кристалл любой величины, так же как из одинаковых кирпичиков строятся разные по величине и архитектуре здания.

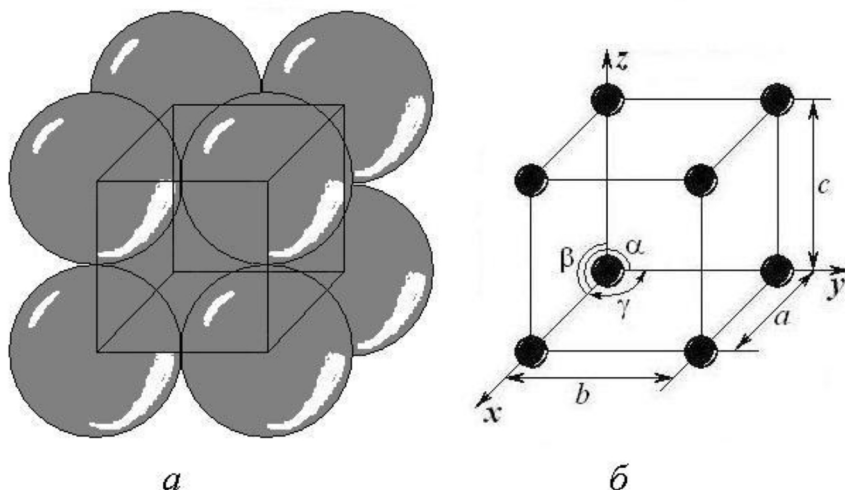


Рис. 2. Элементарная кристаллическая ячейка: пространственное изображение (а) и схема (б)

Для описания элементарной ячейки кристаллической решетки используют шесть величин: три отрезка - равные расстояния до ближайших элементарных частиц по осям координат a , b , c и три угла между этими отрезками α, β, γ . Соотношения между этими величинами определяют форму ячейки. По форме ячеек все кристаллы подразделяются на семь систем, типы кристаллических решеток которых представлены на рис.3.

Любую из них можно охарактеризовать шестью параметрами: тремя линейными (размерами a , b и c ячейки по трем осям координат) и тремя угловыми (углами α , β и γ между этими отрезками).

Межатомные расстояния измеряются в нанометрах (нм) или ангстремах ($\text{\AA}$). $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$; $1 \text{ нм} = 10 \text{ \AA}$. Размеры элементарных ячеек металлов составляют от 2 до 6 $\text{\AA}$, или от 0,2 до 0,6 нм.

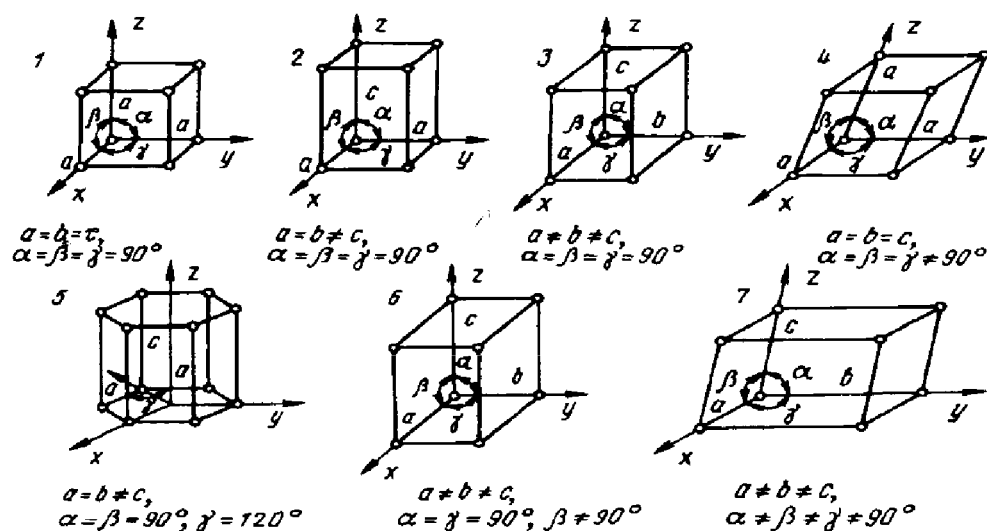


Рис.3. Типы кристаллических решеток:

1 – кубическая; 2 – тетрагональная; 3 – ромбическая; 4 – ромбоэдрическая; 5 – гексагональная; 6 – моноклинная; 7 – триклинная

Отрезки a , b , c - периоды решетки, определяют размер элементарной ячейки. В большинстве случаев решетки сложнее, так как элементарные частицы находятся не только в узлах кристаллической решетки, но и на ее гранях или в центре решетки. Наиболее распространенные сложные кристаллические решетки металлов представлены на рис.4.

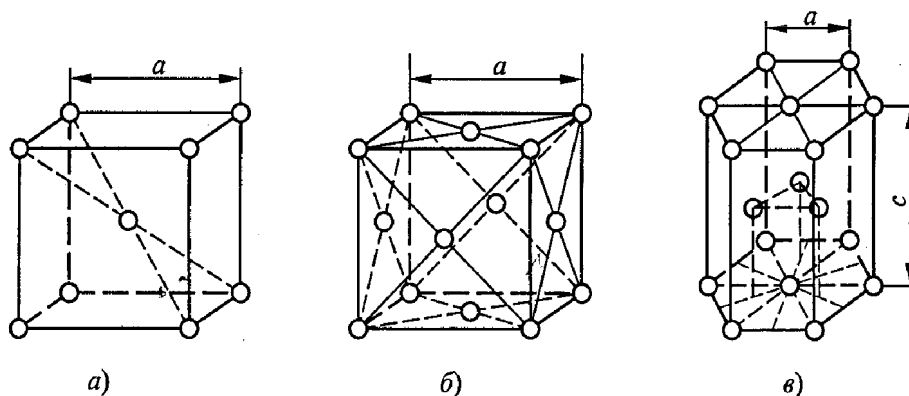


Рис. 4. Основные типы кристаллических решеток металлов:

а) объемноцентрированная кубическая (ОЦК); б) гранецентрированная кубическая (ГЦК); в) гексагональная плотноупакованная (ГПУ).

Плотность упаковки элементарных частиц в кристалле определяется двумя параметрами:

- 1) *координационным числом* – числом ближайших соседей, т.е. атомов, равноудаленных от данного. В ОЦК решетке координационное число K_8 , что легко увидеть на изображении элементарной ячейки; в ГЦК решетке – K_{12} , что очевидно при рассмотрении 8 соседних элементарных ячеек; в ГПУ решетке – тоже K_{12} , а в простой кубической – K_6 ;

2) коэффициентом компактности – отношением объема атомов, приходящихся на одну ячейку, к ее объему:

$V_{\text{ат}}/V_{\text{яч}} = 0,52$ в простой кубической решетке,

$V_{\text{ат}}/V_{\text{яч}} = 0,68$ в ОЦК решетке,

$V_{\text{ат}}/V_{\text{яч}} = 0,74$ в ГЦК решетке и ГПУ решетке.

Между атомами в металле всегда имеются поры: шары не могут заполнить весь объем.

Для задания направления в кристаллической решетке и расположения плоскостей кристалла используются кристаллографические индексы (индексы Миллера). Положение атомных плоскостей в кристалле определяется отрезками, отсекаемыми этими плоскостями при их пересечении с осями координат x , y , z . Эти отрезки измеряются целыми числами m , n , p , равными длине ребер ячейки a , b , c , которые являются единичными расстояниями вдоль осей координат. За индексы плоскостей принято брать обратные отрезки: $h = 1/m$, $k = 1/n$, $l = 1/p$. Эти числа заключаются в круглые скобки. На рис.5 представлен ряд плоскостей в простой кубической решетке.

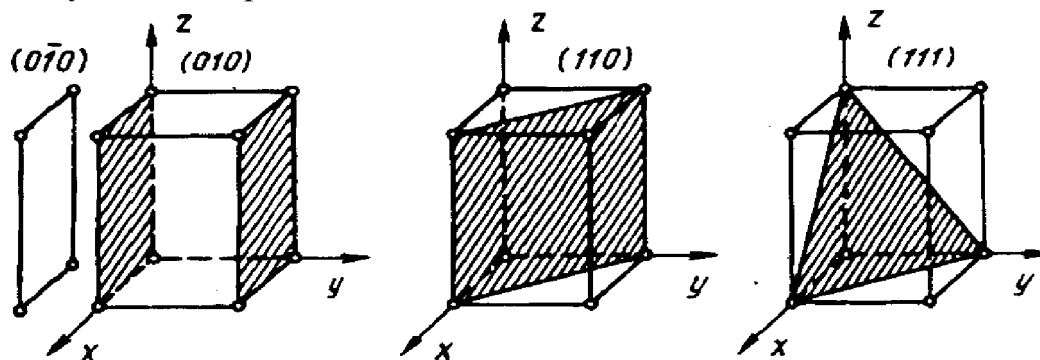


Рис.5. Индексация кристаллографических плоскостей

Индексы направления $[u, v, w]$ определяют координаты узла кристаллической решетки в единицах отрезков a , b , c , проходят через начало координат и узлы кристаллической решетки, их обозначают целыми числами и заключают в квадратные скобки. Кристаллографические направления и их индексы в простой кубической решетке представлены на рис.6.

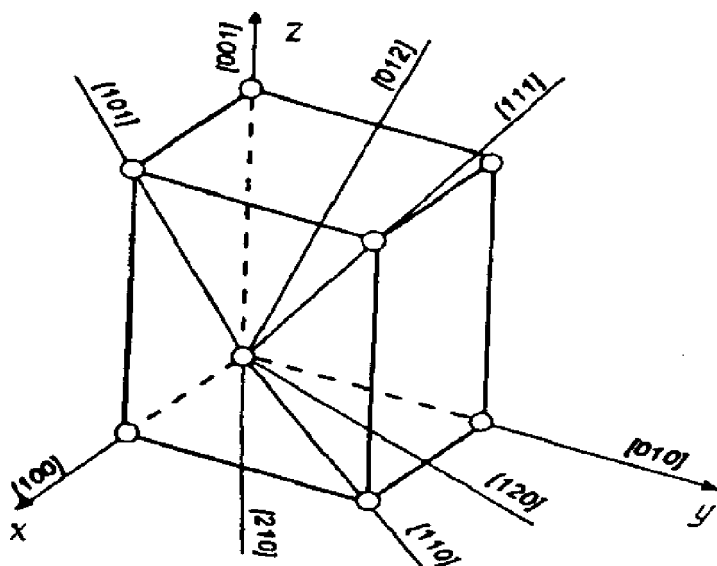


Рис.6. Индексация кристаллографических плоскостей

Кристаллические тела обладают свойством анизотропии.

Анизотропия - это зависимость свойств кристаллических тел от направления, возникающая в результате разных расстояний между атомами (ионами, молекулами) в различных кристаллографических направлениях. Анизотропия присуща всем свойствам кристаллов: температурному коэффициенту линейного расширения, удельному электрическому сопротивлению, магнитным свойствам, модулю упругости. Но это все характерно для монокристаллов, которые получают в основном искусственным путем. В природе кристаллические тела - поликристаллы, т.е. состоят из множества различно ориентированных кристаллов. В этом случае анизотропии нет, их считают квазиизотропными. В процессе обработки давлением наблюдается параллельная ориентация различных кристаллов, такие структуры называют текстурованными и они анизотропны.

1.3. Дефекты кристаллов

Строение реальных кристаллов отличается от идеальных. В реальных кристаллах всегда содержатся дефекты, которые подразделяются на: точечные, линейные, поверхностные и объемные.

Размеры точечного дефекта близки к межатомному расстоянию.

Точечными называют дефекты, которые малы во всех трех пространственных направлениях, т.е. соизмеримы с межатомным расстоянием. Это вакансии, межузельные атомы, примеси замещения и внедрения.

Вакансия – это отсутствие атома в узле кристаллической решетки, - пустой узел кристаллической решетки. Они появляются из-за тепловых колебаний атомов. Каждой температуре соответствует равновесная концентрация вакансий и межузельных атомов, пересыщение точечными дефектами достигается при резком охлаждении после высокотемпературного

нагрева, при пластическом деформировании и при облучении нейтронами. Атомы вокруг вакансии сближаются, так как в этом месте $F_{пр} > F_{отт}$. Кристалл как бы сжимается, стремится «залечить» дефект (рис. 7, а).

Вакансии играют огромную роль в процессах диффузии: они способствуют движению атомов внутри металла.

Число их растет с увеличением температуры: атомы с поверхности металла могут улетать, получив дополнительную энергию, а образовавшиеся вакансии продвигаются вглубь металла.

Межузельный атом – это собственный, атом металла, выбитый из узла. Их всегда меньше, чем вакансий. Вокруг межузельного атома соседи раздвигаются: здесь $F_{отт} > F_{пр}$ (рис. 7, б).

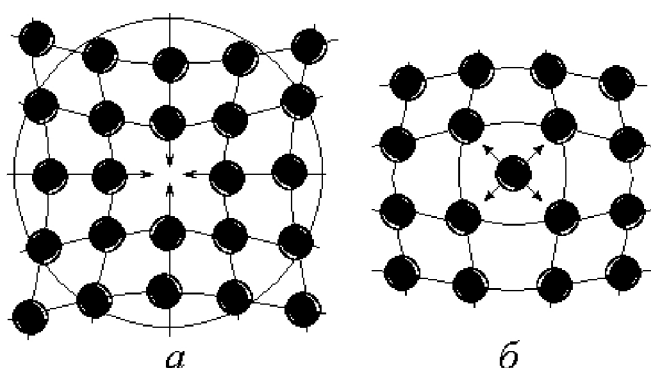
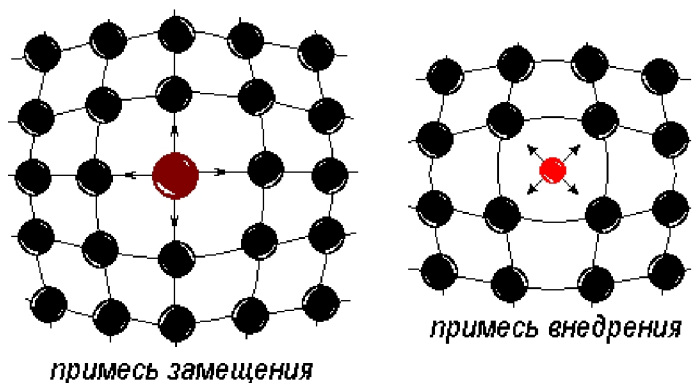


Рис. 7. Точечные дефекты:

Примесный атом, или **примесь** – это атом другого, вещества, попавшего в металл (обычно из руды при выплавке). Примесные атомы могут замещать собственные в узлах кристаллической решетки (*примесь замещения*) или занимать поры между ними (*примесь внедрения*). Примесные атомы искажают решетку сильнее, чем собственные межузельные (рис. 8).



Из всех точечных дефектов существенное влияние на прочность металла оказывают только примеси, особенно примеси внедрения. Они затрудняют пластическую деформацию металла, поэтому повышают прочностные характеристики.

Рис. 8. Точечные дефекты примесные атомы

Линейными называют дефекты, которые малы только в двух пространственных направлениях, а в третьем имеют протяженность в тысячи и миллионы межатомных расстояний. Эти дефекты называют **дислокациями**. Дислокации бывают краевые, винтовые и смешанные.

Краевая дислокация – это область под краем незавершенной, недостроенной атомной плоскости в металле (рис.9). Недостроенная

плоскость является как бы «лишней», нарушающей идеальную структуру металла (рис. 10, а). Ее называют *экстра-плоскостью*.

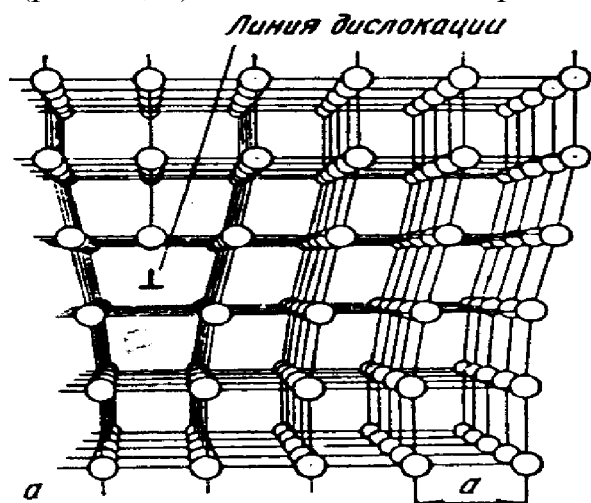


Рис.9.Краевая дислокация

Краевая дислокация может возникнуть при воздействии силы P , деформирующей кристалл: в верхней части кристалла сдвиг прошел до линии AB , а левее этой линии кристалл остался недеформированным. Возникла экстра-плоскость, край ее AB и есть линия краевой дислокации (рис. 10, б).

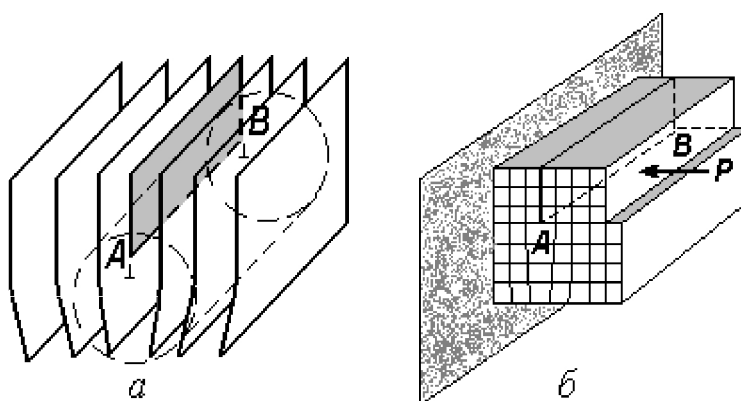


Рис.10.Краевая дислокация (а) и ее возникновение (б)

У края экстра-плоскости создается разрезание атомов, поэтому ближайшие к нему атомы сдвигаются в сторону отсутствующего ряда. Решетка здесь стремится сжаться, «закрыть» дефект. Область искажения решетки мала в двух направлениях, а в

третьем может проходить через весь кристалл. Можно представить краевую дислокацию как трубку диаметром в 2-3 межатомных расстояния, но очень большой длины. В эту разрезанную область должны стремиться атомы примесей, так как это энергетически выгодно.

Винтовая дислокация подобна винтовой лестнице; это атомная плоскость, закрученная в спираль и ставшая винтовой поверхностью.

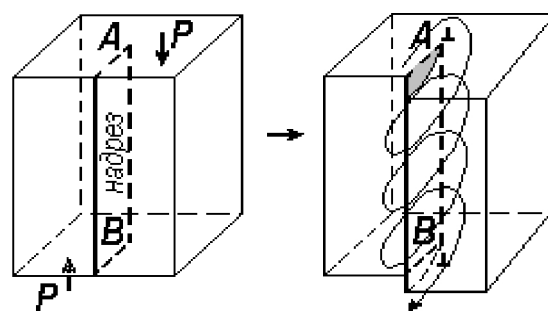


Рис. 11. Винтовая дислокация

Условно можно представить, что винтовая дислокация возникает, если надрезать кристалл до какой-то прямой AB , а затем сдвинуть одну надрезанную половинку вниз относительно другой на одно межатомное расстояние. В области надреза образуется ступенька на каждой атомной плоскости. Получается, что весь кристалл представляет собой винтовую поверхность, «закрученную» вокруг линии AB (рис. 11).

Чаще всего встречаются **смешанные дислокации**: краевая и винтовая переходят одна в другую. На рис. 12 AB – линия смешанной дислокации.

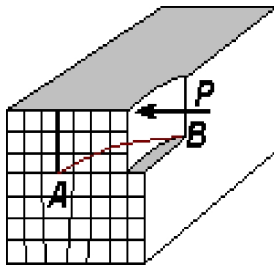


Рис. 12. Смешанная дислокация

Количество дислокаций в металле характеризуют их плотностью. *Плотность дислокаций* ρ – это суммарная их длина в единице объема:

$$\rho = \frac{\sum l}{V} \text{ м}^{-2}.$$

Дислокации возникают при зарождении и росте кристаллов, а также при деформации.

Дислокации играют важнейшую роль в теории прочности, пластичности и разрушения металлов. Влияние их на прочность неоднозначно: с появлением дислокаций прочность идеального кристалла резко снижается, но при очень большой их плотности снова начинает расти (рис. 13).

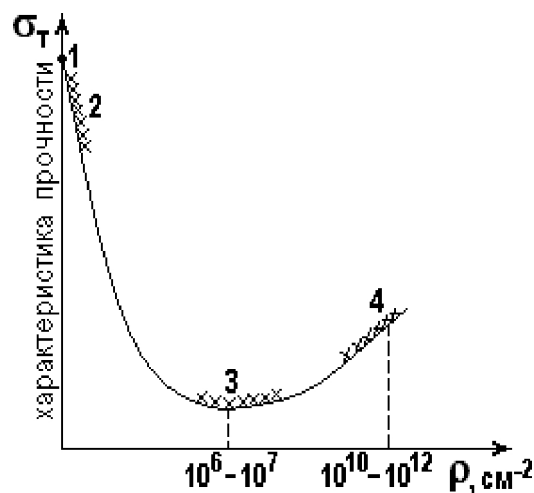


Рис. 13. Влияние плотности дислокаций на прочность:

1 – идеальный кристалл; 2 – «усы», кристаллы с минимальной плотностью дефектов; 3 – отожженные металлы; 4 – сильно деформированные металлы с высокой плотностью дислокаций.

Поверхностными называют дефекты, которые малы в одном направлении, а в двух других – намного больше межатомного расстояния.

Это *границы зерен* в поликристаллах, границы субзерен (фрагментов) и двойников (рис14).

Угол разориентировки между двумя соседними зернами может быть любым, а между двумя субзернами в зерне – не более 6° .

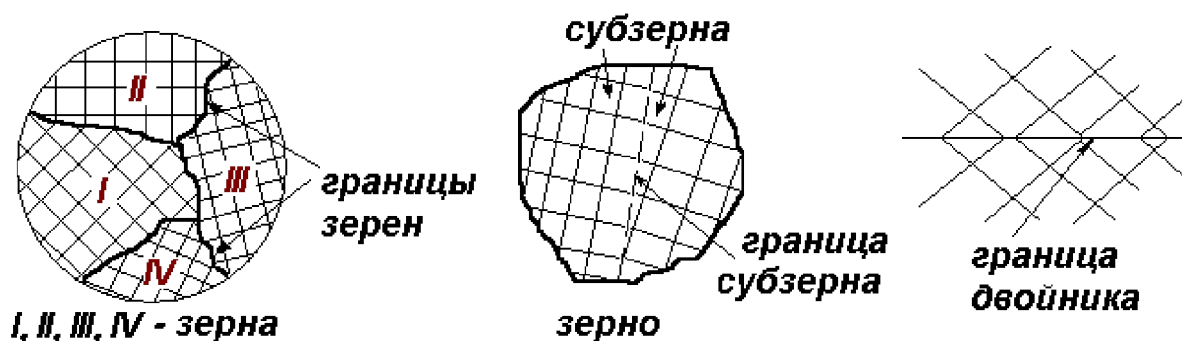


Рис. 14. Поверхностные дефекты: границы зерен, субзерен и двойников

Поверхностные дефекты имеют малую толщину и значительные размеры в двух измерениях. Обычно это места стыков двух ориентированных участков кристаллической решетки. Ими могут быть границы зерен, границы фрагментов внутри зерна, границы блоков внутри фрагментов. Фрагменты имеют угол разориентировки не более 6° , такие границы называют малоугловыми границами. Для поликристаллических материалов границы между зернами представляют собой переходный слой, в котором нарушена правильность расположения атомов, имеются скопления дислокаций, повышена концентрация примесей. Границы между зернами - большеугловые дефекты, значительно влияют на физические и механические свойства материалов: чем меньше зерно - тем выше предел текучести, вязкость и меньше хрупкость.

Объемные дефекты во всех трех измерениях намного больше межатомного расстояния. Это раковины, поры, зародыши трещин, неметаллические включения. Все объемные дефекты являются очагами возможного разрушения, т.е. влияют на прочность отрицательно.

2.Строение и свойства металлических сплавов

2.1. Процессы диффузии в металлах и сплавах

Многие процессы, протекающие в металлах и сплавах, особенно при повышенных температурах, связаны с самодиффузией или диффузией.

Самодиффузия - переход атома металла из узла кристаллической решетки в соседний или в межузлие под действием теплового возбуждения.

Диффузия - перенос разнородных атомов, который сопровождается изменением концентрации компонентов в отдельных зонах сплава.

Для описания процессов диффузии и самодиффузии предложено несколько механизмов: обменный, циклический, межузельный,

вакансионный и др. Однако реализуется тот механизм, при котором окажется наименьшей величина энергетического барьера (энергия активации), преодолеваемого перемещающимися атомами. Энергия активации зависит от сил межатомной связи и дефектов кристаллической решетки, которые облегчают диффузионные переходы (энергия активации по границам зерен в 2 раза меньше, чем в объеме зерна). Для металлических атомов более вероятен вакансионный механизм.

Классическими законами диффузии считаются законы Фика, которые справедливы для систем с малым градиентом концентрации - $\frac{\partial c}{\partial x}$.

Первый закон Фика:

$$dm = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \cdot dS \cdot d\tau.$$

При постоянной температуре количество диффундирующего вещества dm в единицу времени через единицу поверхности dS пропорционально градиенту концентрации $\frac{\partial c}{\partial x}$ и коэффициенту диффузии D (см²/с). Знак минус указывает, что диффузия протекает в направлении, обратном вектору градиента концентрации.

Когда градиент концентрации изменяется во времени, а коэффициент диффузии не зависит от концентрации, процесс диффузии описывается вторым законом Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Коэффициент диффузии определяет скорость диффузии при перепаде концентрации, равном единице, зависит от состава сплава, размеров зерен и температуры процесса.

Для определения диапазона температур Аррениус установил экспоненциальную зависимость коэффициента диффузии от температуры:

$$D = D_0 \cdot e^{-Q/RT},$$

где D_0 – пред экспоненциальный множитель, зависящий от сил связи между атомами кристаллической решетки; Q - энергия активации процесса диффузии; R - газовая постоянная.

Диффузионные процессы лежат в основе кристаллизации и рекристаллизации, фазовых превращений и насыщения поверхности сплавов другими элементами.

2.2. Кристаллизация металлов

Кристаллизация – это переход металла из жидкого состояния в твердое, кристаллическое. В жидкости не существует дальнего порядка: расстояния между атомами не являются постоянными во всем объеме. В

процессе кристаллизации должен установиться этот дальний порядок: во всем объеме металла атомы должны расположиться упорядоченно, образуя кристаллическую решетку.

Процесс кристаллизации может идти самопроизвольно, а может вызываться какими-то искусственными причинами.

В термодинамике самопроизвольно идут только те процессы, которые приводят к уменьшению свободной энергии системы. Свободная энергия как жидкого, так и твердого металла снижается с повышением температуры (рис.15).

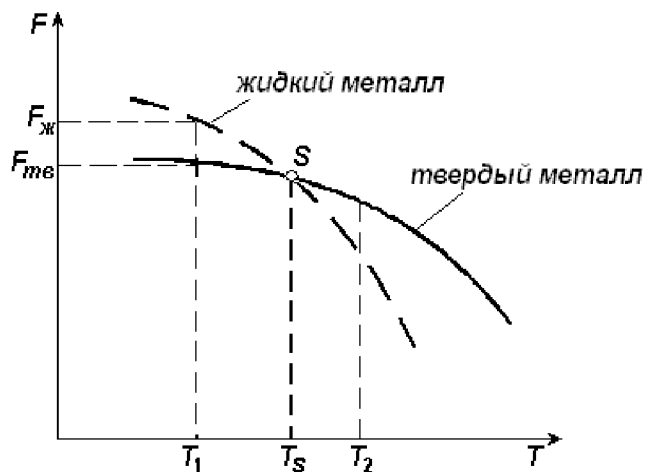


Рис. 15. Зависимость свободной энергии металла от температуры

Кривые зависимости $F(T)$ для твердого и жидкого состояния одного и того же металла пересекаются в точке S , которой соответствует температура T_s . При температуре $T_1 < T_s$ термодинамически устойчиво твердое состояние металла, так как $F_{тв} < F_{ж}$. Значит, при любой температуре ниже T_s будет идти процесс кристаллизации. Если же температура $T_2 > T_s$, то, наоборот, устойчиво жидкое состояние металла: $F_{ж} < F_{тв}$. При температуре превышающей T_s , металл будет

плавиться.

В точке S система находится в состоянии равновесия: $F_{ж} = F_{тв}$. Поэтому в объеме металла будут одновременно присутствовать и жидкость, и кристаллы. Кристаллы будут то появляться, то снова плавиться, но до конца не дойдет ни плавление, ни кристаллизация, потому что нет энергетического стимула — разности свободных энергий (рис. 15). Так ведет себя вода при 0°C : она остается в виде каши из жидкости и кристаллов льда или снега до тех пор, пока температура не поднимется или не снизится.

Температура T_s , при которой свободная энергия жидкого и твердого состояния одинакова, называется **теоретической температурой кристаллизации**.

Самопроизвольная кристаллизация начинается только при некотором переохлаждении относительно теоретической температуры кристаллизации.

Разность между теоретической и реальной температурой кристаллизации $T_s - T_p = \Delta T$ называется **степенью переохлаждения**. У чистых металлов

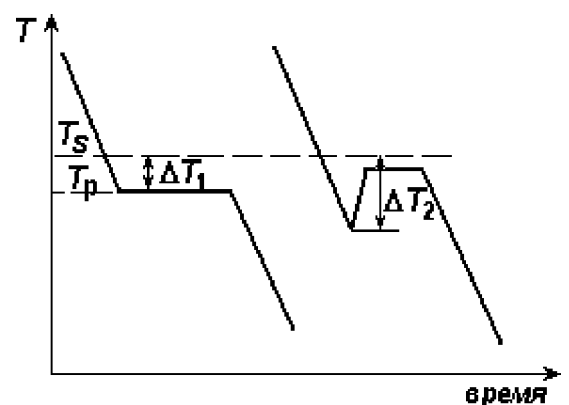


Рис. 16. Кривые охлаждения

степень переохлаждения может достигать сотен градусов, но обычно при изготовлении отливок из металлов технической чистоты и сплавов она не превышает 30-40°.

Закономерности кристаллизации

1) На кривой охлаждения при кристаллизации возникает горизонтальная площадка. Это происходит из-за выделения *скрытой теплоты кристаллизации*, которая компенсирует отвод тепла в окружающую среду (рис. 16).

2) Чем больше скорость охлаждения, тем *большая* степень переохлаждения достигается при кристаллизации (рис. 17):

$$V_3 > V_2 > V_1 \rightarrow \Delta T_3 > \Delta T_2 > \Delta T_1$$

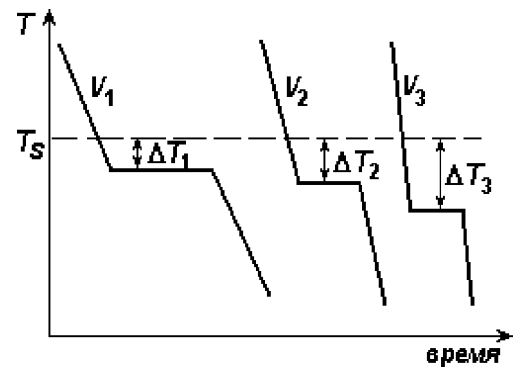


Рис. 17. Зависимость степени переохлаждения от скорости

Механизм процесса кристаллизации

Процесс кристаллизации состоит из двух элементарных процессов:

- 1) зарождение центров кристаллизации или зародышей;
- 2) рост кристаллов из этих центров.

Процесс кристаллизации схематично показан на рис. 18.

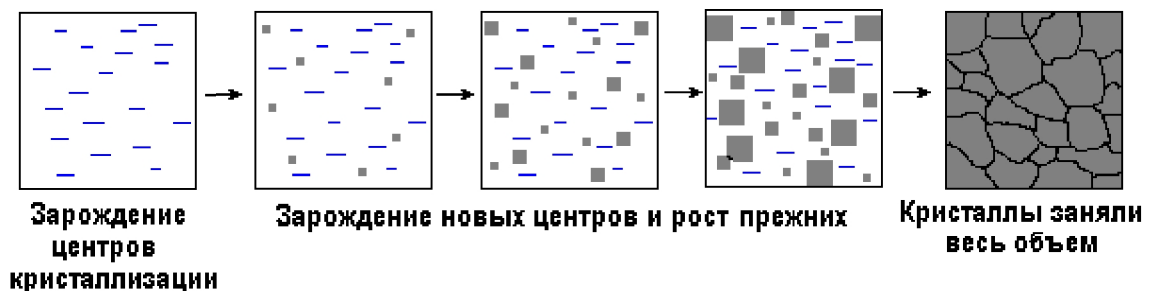
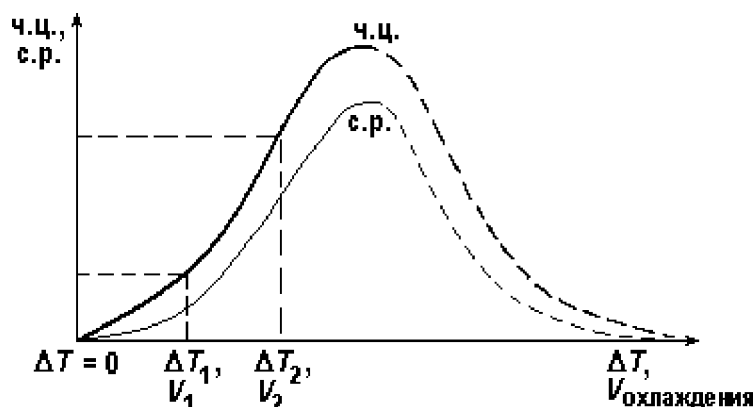


Рис. 18. Схема процесса кристаллизации

Каждую секунду появляется какое-то количество новых центров кристаллизации, в то же время появившиеся ранее зародыши подрастают с определенной скоростью на какую-то величину. Столкновение растущих кристаллов приводит к потере ими правильной огранки. Это уже не кристаллы, а *зерна*.

Общая скорость процесса кристаллизации складывается из скорости элементарных процессов и зависит от степени переохлаждения или скорости охлаждения расплава (рис. 19).

При медленном охлаждении V_1 и малой степени переохлаждения ΔT_1 возникает малое число зародышей в единицу времени. Из них вырастает небольшое количество крупных зерен. В этом случае получается крупнозернистая структура металла.



На рис. 19:

ч.ц. — число центров кристаллизации, возникших за 1 с в 1 мм^3 расплава,

с.р. — линейная скорость роста кристалла, мм/с.

Рис. 19. Зависимость скорости зарождения центров кристаллизации и скорости их роста

При большой скорости охлаждения V_2 и значительной степени переохлаждения ΔT_2 возникает множество зародышей в единицу времени, и из них вырастает много мелких зерен. Структура получается мелкозернистая.

В производственных условиях изготовления отливок встречаются скорости охлаждения, расположенные в левой части графика. Правая же часть этих зависимостей (после максимумов) может быть реализована только в специальных условиях, так как для этого необходимы очень большие скорости охлаждения жидкого металла.

Таким образом, практически увеличение скорости охлаждения при кристаллизации приводит к формированию более мелкозернистого металла, имеющего более высокие механические свойства.

Крайняя левая точка графика соответствует теоретической температуре кристаллизации T_s . Степень переохлаждения $\Delta T = 0$, то есть, нет движущей силы процесса, кристаллизации не будет. Очень маленькая скорость охлаждения может привести к получению только одного зародыша, из которого можно вырастить монокристалл.

В крайней правой точке, при очень большой скорости кристаллизации, атомы не успевают перестроиться в правильную кристаллическую решетку. Зародыши кристаллов не образуются совсем! Металл становится переохлажденной жидкостью, не имеющей дальнего порядка. Такие затвердевшие, но не ставшие кристаллическими металлы называют *металлическими стеклами*, или *аморфными металлами*.

Строение слитков и отливок

На процесс кристаллизации всегда влияет множество факторов: направление теплоотвода, наличие нерастворимых примесей в расплаве и т.д.

В слитке или отливке кристаллизация всегда начинается у стенок формы, так как металл здесь охлаждается быстрее (рис. 19). Степень переохлаждения у стенок велика, поэтому здесь образуется множество мелких кристалликов, по-разному ориентированных. Эту часть слитка называют *мелкозернистой коркой* 1.

Затем кристаллы начинают расти от поверхности в направлении, обратном отводу тепла, т.е. перпендикулярно стенке формы. В поперечном направлении кристаллы мешают друг другу расти, поэтому они приобретают вытянутую форму. Их называют *столбчатыми кристаллами* 2.

В центре крупного слитка образуется объем жидкого металла с почти одинаковой температурой во всех точках. Тепло от этой зоны отводится медленно, с одинаковой скоростью во всех направлениях. Поэтому зародыши здесь возникают в разных участках и не имеют преимущественного направления роста. Это зона крупных, по-разному ориентированных *равноосных кристаллов* 3.

В верхней части слитка за счет усадки возникает крупная пустота – *усадочная раковина* 4. Наилучшие механические свойства должны быть в первой зоне – корке, наихудшие – в сердцевине слитка, особенно в верхней части.

Размер зон в конкретном изделии зависит от состава металла, скорости охлаждения при кристаллизации и температуры заливаемого в форму металла.

В отливках небольшого поперечного сечения при быстром охлаждении и большом перегреве может происходить *транскристаллизация*: столбчатые кристаллы дорастают до столкновения, равноосные кристаллы в центре вообще не образуются.

Свободно растущий в жидкости кристалл при малой степени переохлаждения принимает форму *дендрита* – разветвляется подобно дереву. При росте дендритов максимальная скорость роста наблюдается по плоскостям и направлениям, которые имеют

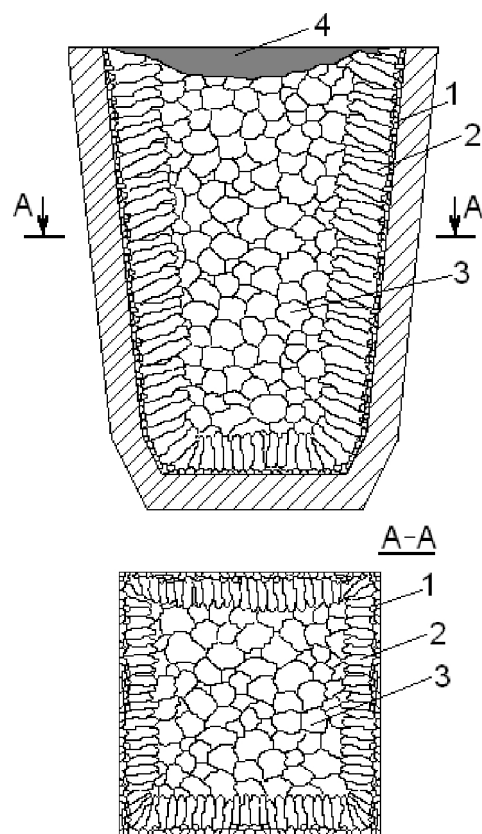
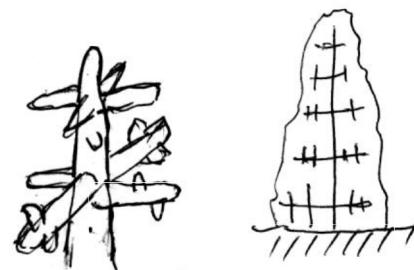


Рис. 20. Строение слитка



наибольшую плотность упаковки атомов. В результате вырастают длинные ветви, которые называют *осями первого порядка*. На них появляются ветви второго порядка и т.д. В последнюю очередь идет кристаллизация в участках между осями дендритов. Примеси оттесняются гранями растущего кристалла. Кроме того, при затвердевании происходит усадка металла. Все это приводит к тому, что в участках, расположенных между осями дендритов, сконцентрированы примеси и имеются микропоры. Такая особенность строения литого металла приводит к понижению его механических свойств, особенно пластичности.

При прокатке дендриты деформируются, вытягиваются в длинные волокна, но междендритные промежутки с повышенной концентрацией примесей сохраняются. Этим объясняется неоднородная, волокнистая структура проката при травлении и разница в механических свойствах вдоль и поперек прокатанного изделия.

Аморфные металлы

Для получения аморфного металла нужны огромные скорости охлаждения: 10^6 - 10^7 °C/с. Достичь этого можно, только охлаждая очень тонкие слои металла или мельчайшие капли. Для этого распыляют расплав жидкостью, холодным воздухом или инертным газом, льют тонкой струйкой на массивный вращающийся водоохлаждаемый барабан и т.п.

Изделия из металлических стекол очень малы по толщине (доли микрона) и используются в приборостроении.

Свойства аморфных сплавов: высокая твердость, прочность, износостойкость. Пластичность в них подобна вязкому течению жидкости. Нет анизотропии. Нет границ зерен, поэтому они не подвержены коррозии, которая легче всего развивается по границам. Особо важны их уникальные магнитные свойства: прямоугольная петля гистерезиса, высокая магнитная проницаемость, малая коэрцитивная сила. Все это находит применение в аудиотехнике (звукозапись и звуковоспроизведение).

При нагреве металла, находящегося в термодинамически неустойчивом аморфном состоянии, он кристаллизуется. Можно получить смесь кристаллов с аморфной основой, имеющую уникальные свойства.

Несамостоятельная кристаллизация

Несамостоятельной называют кристаллизацию на уже имеющихся центрах (нерастворенных частицах примесей) или с помощью поверхностно-активных примесей, которые способствуют измельчению зерна.

Специальное введение в расплав добавок, измельчающих зерно, называют *модифицированием*, а сами добавки – *модификаторами*.

Для стали модификаторами, образующими тугоплавкие частицы примесей, являются титан и алюминий, для алюминиевых сплавов – титан и цирконий. Поверхностно-активные модификаторы: для стали – бор, для алюминия – натрий.

Способствуют измельчению зерна механические колебания расплава с ультразвуковой частотой. Так получают пластичные литейные сплавы, не имеющие дендритной структуры.

3. Диаграммы состояния сплавов

3.1. Строение сплавов

Чистые металлы обычно имеют низкую прочность и невысокие технологические свойства. В технике применяют сплавы. Сплавами называют сложные материалы, полученные сплавлением нескольких компонентов. Компонентами сплавов могут быть металлы, неметаллы и химические соединения. В зависимости от числа компонентов сплавы могут быть двойные, тройные и т. д. При физико-химическом взаимодействии компоненты образуют фазы, число и тип которых характеризуют состояние сплава.

Фаза – однородная часть сплава, характеризующаяся определенным составом, типом кристаллической решетки и отделенная от других частей поверхностью раздела. В зависимости от количества фаз сплавы могут одно- двух- и многофазными. В жидком состоянии компоненты сплава обычно не ограничено растворяются друг в друге, образуя жидкие растворы. В твердом состоянии компоненты могут образовывать: твердые растворы, механические смеси, химические соединения.

Механические смеси. Если элементы, входящие в состав сплава, при затвердевании из жидкого состояния не растворяются друг в друге и не взаимодействуют, то образуется механическая смесь (олово – свинец, алюминий – медь). В механических смесях существуют два типа кристаллических решеток.

Химические соединения по структуре представляют однородные твердые тела, свойства их отличаются от свойств элементов их образующих, имеют постоянную температуру плавления, их состав выражается стехиометрической пропорцией в виде простой формулы A_mB_n . Различают химические соединения двух типов: металл – неметалл и металл – металл. К химическим соединениям *металлов с неметаллами* относят фазы с ионным типом связи: сульфиды, оксиды, фосфиды, и фазы внедрения: карбиды, нитриды, бориды и гидриды. К системе *металл – металл* относятся электронные соединения. Электронные соединения образуются между одновалентными металлами (медь, серебро, литий) или металлами переходных групп (железо, марганец, кобальт), с одной стороны, и металлами с валентностью от 2 до 5 (алюминий, бериллий, магний, цинк) с другой стороны. Электронные соединения являются фазами переменного состава. Соединения этого типа имеют определенную электронную концентрацию, т. е. определенное соотношение числа валентных электронов

к числу атомов: $3/2$ – обычно имеют ОЦК решетку, относятся CuZn, CuBe, Cu₃Al; $21/13$ – имеют сложную кубическую решетку Cu₅Zn₈, Co₅Zn₂₁, Fe₅Zn₂₁; $7/4$ – с гексагональной решеткой CuZn₃, Cu₃Sn₂, Cu₃Si. Электронные соединения характерны для медных сплавов (латуней и бронз).

Твердые растворы – один из компонентов (растворитель) сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы других (растворяемых) компонентов располагаются в его решетке, искажая ее. Твердые растворы могут быть двух типов: замещения и внедрения. Твердые растворы замещения имеют более упорядоченную структуру и по своим свойствам ближе к химическим соединениям; могут быть неограниченной растворимости. В твердых растворах внедрения растворимость ограничена.

Правило фаз Гиббса. Закономерности существования устойчивых фаз в условиях равновесия определяются правилом фаз Гиббса. Правило фаз, устанавливая количественную зависимость между числом фаз Φ , количеством компонентов K и числом степеней свободы C , дает возможность предсказать процессы, проходящие в сплавах при нагреве и охлаждении, и определить число фаз в системе при данных условиях. Правило фаз выражается следующим уравнением:

$$C = K - \Phi + P.$$

Под числом степеней свободы, или вариантностью системы, понимают число внешних P (температура, давление) и внутренних (концентрация) факторов, которые можно изменять без изменения числа фаз, находящихся в равновесии. Для металлических сплавов внешним фактором является только температура, поэтому правило фаз:

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

Вариантность не может быть отрицательной, поэтому для равновесия металлических сплавов необходимо, чтобы в их структуре число фаз не превышало число компонентов более, чем на 1.

В случае кристаллизации чистого металла, когда имеются две фазы (жидкая и твердая), число степеней свободы равно 0, т.е. система инвариантна и обе фазы находятся в равновесии при строго определенной температуре. Чистый металл в жидком состоянии имеет число степеней свободы 1 (моновариантная система) т.е. имеется возможность изменять в определенных пределах температуру без изменения числа фаз.

Из правила фаз следует, что в двойных системах число одновременно существующих фаз не может быть более 3. При большем количестве сплав не будет находиться в равновесном состоянии.

3.2. Взаимодействие компонентов в сплавах

Чистые металлы применяются сравнительно редко. Основой современной техники являются сплавы, которые имеют гораздо более широкий спектр механических и эксплуатационных свойств.

Сплавы – это металлические материалы, состоящие из двух и более элементов, в том числе и неметаллов. Входящие в состав сплава вещества принято называть *компонентами* сплава, причем компоненты могут быть простыми (Fe, Cu) и сложными (Fe_3C , CuAl_2). При взаимодействии компоненты сплава образуют различные фазы. *Фазой* называется однородная по составу, строению и свойствам часть сплава, отделенная четко выраженной границей от других его частей.

Компоненты, входящие в состав сплава, могут взаимодействовать по-разному. От вида взаимодействия зависят строение и свойства сплава.

В расплавленном состоянии большинство металлов растворяются друг в друге без ограничений, образуя жидкий раствор. При кристаллизации атомы одного компонента располагаются в кристаллической решетке другого. Иногда компоненты вступают в химическое взаимодействие и образуют химическое соединение. Но бывает и так, что между компонентами в твердом состоянии нет никакого взаимодействия, и тогда они кристаллизуются раздельно, каждый образует свои собственные кристаллы, а сплав представляет собой механическую смесь кристаллов исходных компонентов.

1) **Твердые растворы** возникают, если атомы одного компонента могут встраиваться в кристаллическую решетку другого компонента.

Тот компонент, которого в сплаве больше и решетка которого сохраняется, называется *растворителем*. Компонент, доля которого меньше, занимает какие-то места в решетке растворителя и называется *растворенным веществом*.

Твердые растворы могут быть образованы двумя способами:

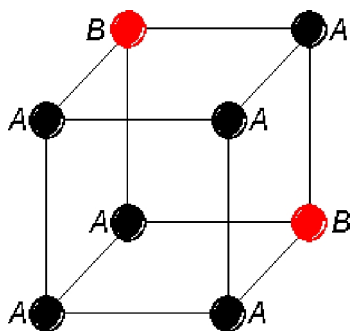


Рис. 21. Твердый раствор замещения

а) **Твердые растворы замещения** возникают, если атомы одного компонента замещают атомы другого компонента в его решетке (рис. 21).

Здесь компонент *A* является растворителем, а компонент *B* – растворенным веществом.

Таким образом обычно растворяются друг в друге металлы, если их атомные радиусы близки (разница в размерах атомов не должна превышать 15 %). У металлов возможна даже *неограниченная растворимость*, когда атомы компонента *B* замещают атомы компонента *A* в любой пропорции, от 0 до 100 %. Для этого, кроме близкого размера

атомных радиусов, они должны иметь один тип решетки и одинаковое строение валентной электронной оболочки. Такими парами являются, например, Cu и Ni, Fe_α и Cr.

Гораздо чаще встречается *ограниченная растворимость*, когда замещение атомов растворителя атомами растворенного компонента возможно до какого-то определенного содержания, называемого *пределом растворимости*. Так, например, растворяются цинк или олово в меди. Предел растворимости цинка в меди составляет 39 %.

б) *Твердые растворы внедрения* возникают, если атомы одного компонента (B) находятся в порах кристаллической решетки другого компонента (A).

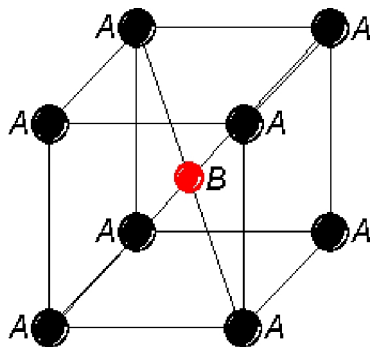


Рис. 22. Твердый раствор внедрения

Так неметаллы с маленькими размерами атомов растворяются в металлах (рис. 22). Твердые растворы внедрения всегда ограниченные, так как количество пор в решетке ограничено и не любого размера поры годятся для размещения атомов растворенного вещества. Примеры твердых растворов внедрения: углерод в железе, кремний в алюминии.

Под микроскопом твердые растворы выглядят так же, как и чистые металлы: видны только границы зерен (рис.23). Твердый раствор – это одна фаза, поэтому рентгеноструктурный анализ покажет только решетку металла-растворителя, но ее параметры будут отличаться в большую или меньшую сторону из-за искажений, вызванных растворенным веществом.

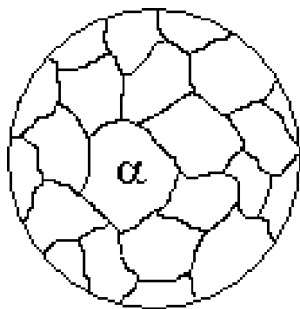


Рис. 23. Микроструктура твердого раствора

Свойства сплавов, представляющих собой твердые растворы, могут очень сильно отличаться от свойств исходных компонентов. Именно твердые растворы являются основой большинства современных промышленных сплавов, потому что они дают наибольшие возможности для получения необходимых эксплуатационных свойств.

Обозначают твердые растворы греческими буквами: α, β, γ, δ, ... или A(B), где A – растворитель, B – растворенный компонент.

2) **Механическая смесь** кристаллов возникает, если компоненты не могут растворяться друг в друге и не вступают в химическую реакцию.

Такие сплавы представляют собой смесь сросшихся между собой кристаллов исходных компонентов. Под микроскопом в сплаве, представляющем собой механическую смесь кристаллов, видны зерна двух разных видов: зерна A и зерна B (рис. 24). Это двухфазная структура, поэтому

рентгеноструктурный анализ сплава показывает два вида решеток: металла *A* и металла *B*.

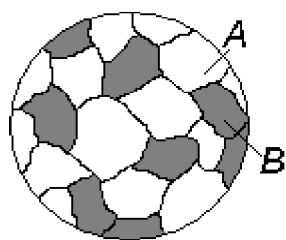


Рис. 24. Микроструктура механической смеси

Различие между сплавом-твердым раствором и сплавом-механической смесью легко представить на таком простом примере. Строится стена из кирпичей разного цвета: красных и белых, например. В одном случае кирпичи располагаются вперемешку, выбирает их каменщик, не глядя. В другом случае часть стены сложена только из красных кирпичей, а вторая ее половина – только из белых. В обоих случаях получится стена одинакового размера,

но первая похожа на твердый раствор, где перемешивание идет на уровне атомов, а вторая – на механическую смесь кристаллов разных веществ.

Свойства сплава линейно зависят от количества кристаллов того и другого компонента; значения механических и физических характеристик являются промежуточными между свойствами чистых исходных веществ. Поэтому возможности выбора сплава с нужными свойствами ограничены.

Обозначается механическая смесь как сумма двух компонентов: $A + B$.

3) **Химическое соединение** возникает, если компоненты могут вступать в химическую реакцию друг с другом и образовывать устойчивое сложное вещество со строго определенным соотношением между атомами одного и другого компонента.

Химическое соединение можно выразить простой формулой A_mB_n , где m и n – натуральные числа.

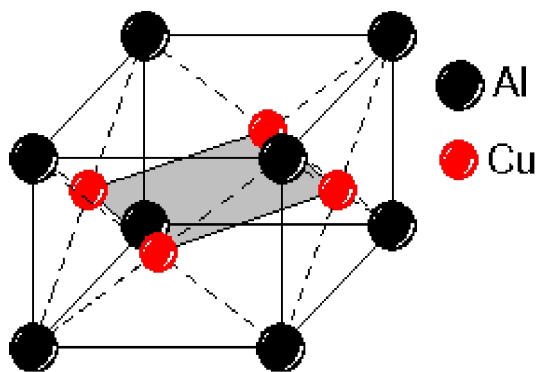


Рис. 25. Химическое соединение алюминия с медью

Химические соединения возникают между компонентами с разными кристаллическими решетками или разным строением валентной электронной оболочки.

Пример: медь и алюминий имеют одинаковый тип кристаллической решетки (ГЦК), но разное строение внешней электронной оболочки. Они образуют химическое соединение CuAl_2 со своей кристаллической решеткой (рис. 25).

Такие соединения называются *интерметаллидами*. Их кристаллическая решетка, температура плавления, все физические, химические и механические свойства резко отличаются от свойств исходных компонентов. Как правило, интерметаллидные соединения имеют менее компактные, более сложные кристаллические решетки, чем металлы. Поэтому они тверже и прочнее исходных металлов, но менее пластичны.

Встречаются в сплавах и соединения металлов с неметаллами: карбиды Me_xC_y , нитриды Me_xN_y и т.п.

В сплавах химические соединения являются упрочняющими фазами, но состоящие только из химического соединения сплавы применяются редко.

Образовавшееся соединение тоже становится компонентом сплава, оно вступает во взаимодействие с исходными компонентами – простыми веществами.

Под микроскопом химические соединения обычно выглядят как мелкие частицы внутри кристаллов одного из компонентов или твердого раствора (рис.26). Рентгеноструктурный анализ, конечно, покажет новый тип решетки: не исходных компонентов, а их соединения.

Итак, компоненты, образовавшие новый материал – сплав, – невооруженным глазом в нем неразличимы, но различные методы анализа позволяют их обнаружить и определить их количество.

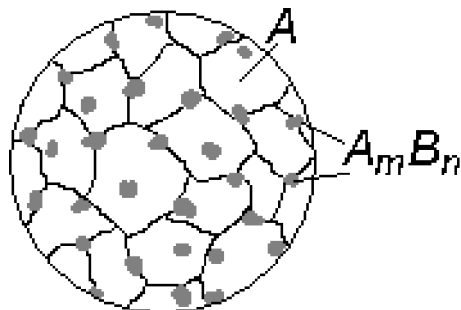


Рис. 26. Микроструктура сплава с химическим соединением

3.3. Построение диаграмм фазового состояния сплавов

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

Диаграмма состояния строится в координатах «температура-состав» и показывает равновесные фазы, возникающие в сплавах при различных сочетаниях этих факторов.

Для построения диаграмм состояния используют, прежде всего, *метод термического анализа*: строят кривые охлаждения для сплавов с разным содержанием исходных компонентов. Параллельно изучают состояние сплава, применяя микроанализ, рентгеноструктурный анализ, электронную микроскопию, магнитные методы, определение физических и механических характеристик.

Все изменения фазового состава сплава сопровождаются тепловыми эффектами – выделением или поглощением тепла. На кривой охлаждения эти эффекты отражаются перегибами или остановками. Одновременно изменяются физические и механические свойства сплава. Измеряя их, можно уточнить температуру фазового превращения, если тепловой эффект слабо выражен. Точки перегибов и остановок на кривой охлаждения называются *критическими точками*, или *точками фазовых превращений* данного сплава.

Получив множество кривых охлаждения, критические точки переносят на график в координатах «температура – состав», получая, таким образом, диаграмму состояния (рис. 27).

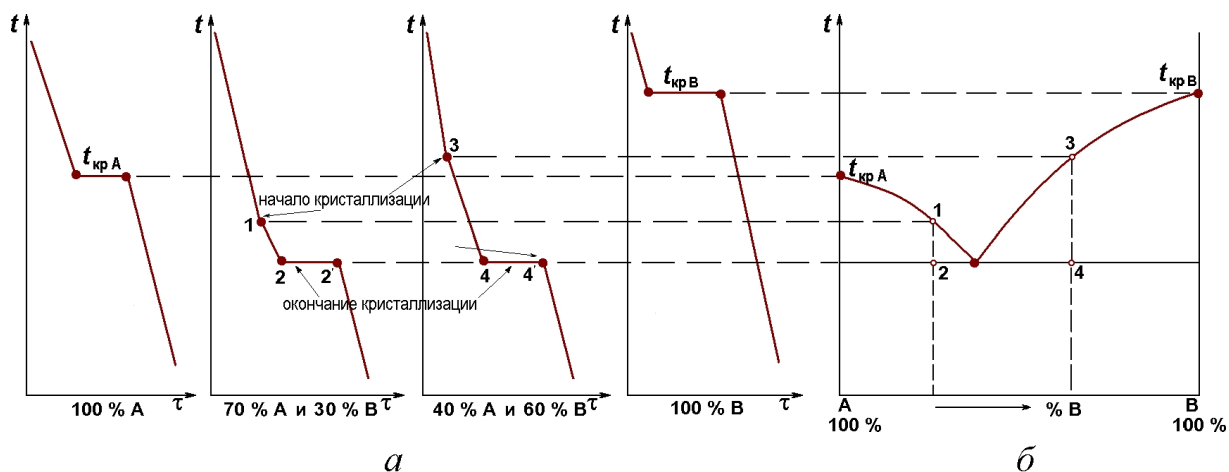


Рис. 27. Кривые охлаждения (а) получены экспериментально; диаграмма состояния (б) построена по экспериментальным данным

Элементы, образующие сплав называют компонентами. Свойства сплава определяются составом компонент и их количественным соотношением. Наглядное представление дают диаграммы состояния сплава. Зная диаграмму состояния, можно представить полную картину формирования структуры любого сплава, определить оптимальную температуру заливки, оценить жидкотекучесть и возможность получения химической неоднородности, определить режим термической обработки, необходимый для данного сплава.

3.4. Диаграмма состояния сплавов с неограниченной взаимной растворимостью компонентов

Если компоненты сплава образуют неограниченные твердые растворы, то на диаграмме состояния имеются только две линии: линия начала кристаллизации и линия окончания кристаллизации (рис. 28). Каждая из них является совокупностью критических точек для всех сплавов данной системы.

Линию начала кристаллизации 1-2-3 называют линией *ликвидус* (от латинского слова *liqua* – жидкость). Выше этой линии все сплавы системы находятся в жидком состоянии.

Линию окончания кристаллизации 1'-4'-3 называют линией *солидус* (от латинского слова *solid* – твердое тело). Ниже этой линии все сплавы системы находятся в твердом состоянии.

Все сплавы с такой диаграммой состояния кристаллизуются в интервале температур, в отличие от чистых компонентов *A* и *B*. Между линиями ликвидус и солидус все сплавы находятся в двухфазном состоянии: жидкость и кристаллы твердого раствора. После кристаллизации все сплавы системы являются однофазными и представляют собой твердый раствор

компонента B в решетке компонента A (или, наоборот, твердый раствор компонента A в решетке компонента B). На диаграмме твердый раствор обозначают греческими буквами, например, α .

В твердом состоянии сплавов с такой диаграммой не имеют фазовых превращений и поэтому не могут подвергаться упрочняющей термообработке.

Механические и физические свойства сплавов, имеющих такую диаграмму состояния, сильно отличаются от свойств исходных компонентов. В частности твердость, прочность, электросопротивление сплавов выше, чем у чистых металлов, а пластичность и магнитная проницаемость – ниже.

По законам физической химии, первые образующиеся из жидкости кристаллики богаче

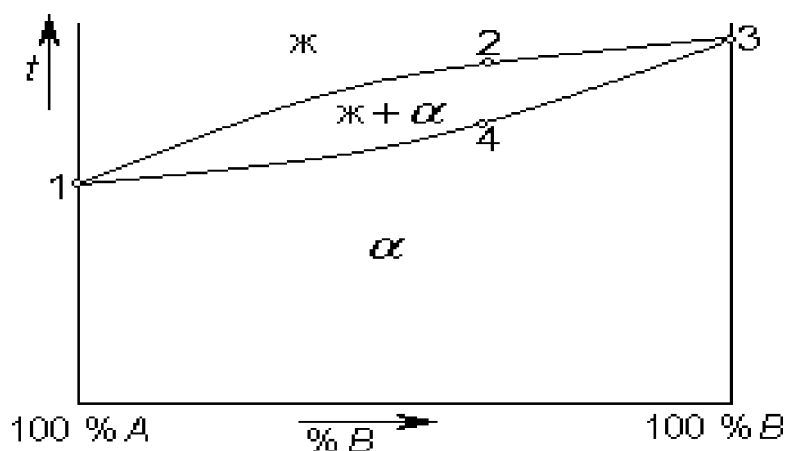


Рис. 28. Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов

тугоплавким компонентом B , чем те, что кристаллизуются последними. Так как первые кристаллы зарождаются у стенок литейной формы, а последние – в сердцевине отливки, то по сечению отливка может оказаться химически неоднородной.

Поверхностные слои будут богаче тугоплавким

компонентом B , а сердцевина – легкоплавким компонентом A . Такое явление называется *ликвацией*.

Ликвация может проявляться и в объеме одного кристалла: в центре он окажется обогащен тугоплавким компонентом, а у границ – легкоплавким. Это – *микроликвация* (*внутрикристаллическая* или *дендритная ликвация*).

Ликвация – явление нежелательное. Микроликвация проявляется при большой скорости охлаждения, а при медленном охлаждении успевает пройти диффузия, выравнивающая состав сплава в объеме зерна. Если микроликвация все же возникла, то для ее устранения применяют диффузионный отжиг: нагрев отливки до температур, близких к солидусу, в течение длительного времени. Но ликвация во всем объеме отливки отжигом не устраняется.

Примеры сплавов с полной взаимной растворимостью компонентов: $\text{Cu} - \text{Ni}$, $\text{Ag} - \text{Au}$, $\text{Mo} - \text{W}$, $\text{Mo} - \text{V}$.

3.5. Диаграмма состояния сплавов с полным отсутствием растворимости компонентов

Если компоненты сплава не растворяются друг в друге, то из жидкого расплава образуются или кристаллы чистого компонента A (в левой части диаграммы состояния), или кристаллы чистого компонента B (в правой части) на которой начинается кристаллизация компонента A , и линия 2-3, на которой начинается кристаллизация компонента B (рис. 29).

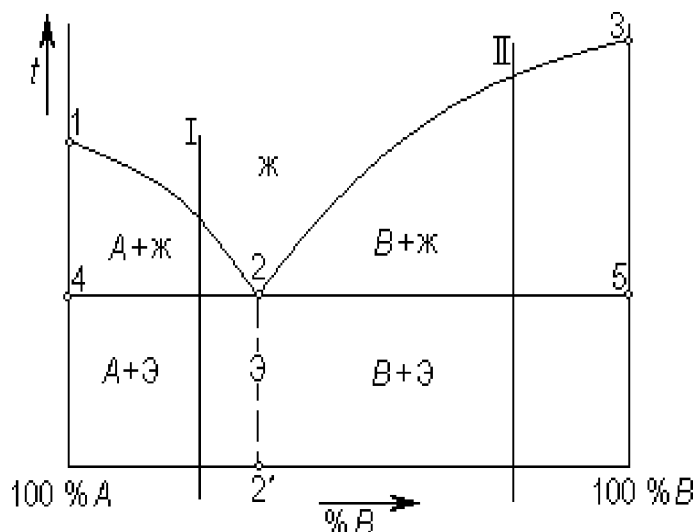


Рис. 29. Диаграмма состояния с полным отсутствием растворимости

Итак ликвидус диаграммы состоит из двух частей: линия 1-2, и линия 2-3. На этой линии начинается кристаллизация сплавов при охлаждении (и заканчивается плавление при нагреве). Солидус диаграммы – прямая, параллельная оси концентраций: 4-2-5. На этой линии заканчивается кристаллизация сплавов при охлаждении (и начинается плавление при нагреве).

В левой области 1-2-4-1 из расплава кристаллизуется компонент A , следовательно, в жидкости содержание компонента A убывает, а содержание компонента B , наоборот, растет. В правой области 2-3-5-2 идет кристаллизация компонента B ; при этом содержание компонента B в расплаве убывает, а содержание компонента A , наоборот, растет.

К моменту достижения температуры солидуса (линии 4-2-5) в любом сплаве концентрация компонентов в жидкости соответствует точке 2.

Точка 2 принадлежит обеим ветвям ликвидуса и обеим областям кристаллизации. Кроме того, она находится одновременно на ликвидусе и на солидусе. Это означает, что сплав состава 2' начинает и заканчивает кристаллизоваться при одной и той же температуре. В этом сплаве при кристаллизации образуются одновременно кристаллы и компонента A , и компонента B . Они должны быть очень мелкими, так как температура точки 2 значительно ниже температур кристаллизации обоих компонентов и степень переохлаждения очень велика. Такая смесь очень мелких кристаллов двух компонентов, кристаллизующаяся при постоянной и самой низкой для данной системы температуре, называется *эвтектикой* (от греческого слова «легкоплавкая»).

Сплав состава 2' называют *эвтектическим*; сплавы в левой области диаграммы, до точки 2', называют *доэвтектическими*, а в правой области – *заэвтектическими*.

Из диаграммы видно, что кристаллизация всех сплавов данной системы заканчивается образованием эвтектики. Эвтектика представляет собой мелкозернистую структурную составляющую сплава со своими механическими свойствами. Ее принято обозначать русской буквой «Э». Состав эвтектики кратко можно записать: $\text{Э} = A + B$. Важно помнить, что эвтектика – это смесь двух фаз, а не одна фаза.

Структура сплавов состоит из эвтектики и кристаллов чистых компонентов, которые образовались из расплава в начале кристаллизации. В доэвтектических сплавах (сплав I на рис. 29) это кристаллы компонента *A* и эвтектика (рис. 30, *a*), в заэвтектических (сплав II на рис. 29) – кристаллы компонента *B* и эвтектика (рис. 30, *б*).

Сплавы с такой диаграммой тоже не имеют фазовых превращений в твердом состоянии, они всегда двухфазные, и поэтому не могут подвергаться упрочняющей термообработке.

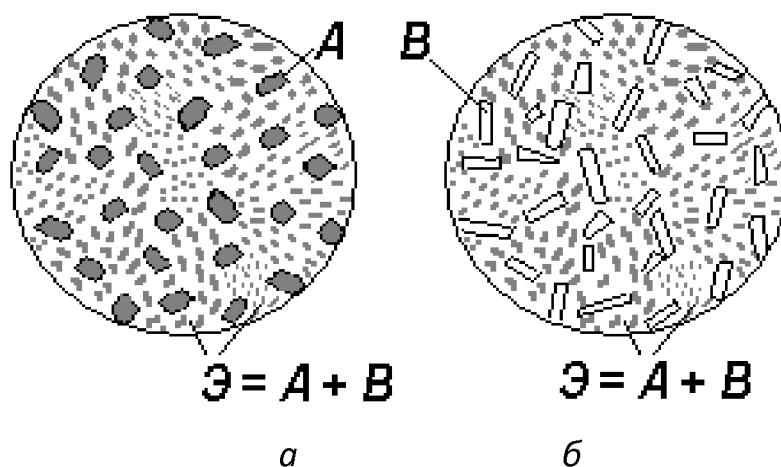


Рис. 30. Микроструктура сплавов: *a* – доэвтектического; *б* – заэвтектического

Сплавы для получения отливок должны иметь состав, близкий к эвтектическому, так как именно эвтектика, кристаллизующаяся при постоянной температуре, обладает наилучшими литейными свойствами: малой усадкой и высокой жидкотекучестью. Из эвтектических сплавов делают припой, плавкие вставки, предохранители, их используют в подшипниках скольжения как антифрикционный слой.

Примеры сплавов с полной взаимной нерастворимостью компонентов: Pb – Sb, Pb – Pd, Ca – Mg.

Для определения относительного количества каждой фазы и состава фаз на диаграммах состояния любого типа, пользуются *правилом отрезков*, основные положения которого формулируются следующим образом. Чтобы определить концентрации компонентов в двухфазной области, через интересующую нас точку, характеризующую состояние сплава, проводят горизонтальную линию до пересечения с линиями, ограничивающими

двухфазную область. Проекции точек пересечения на ось концентраций покажут состав жидкой и твердой фазы.

Чтобы определить количественное соотношение жидкой и твердой фаз, необходимо составить обратно пропорциональную зависимость между их количеством и отрезками горизонтальной линии, образованными между точкой, характеризующей состояние сплава, и точками, определяющими состав жидкой и твердой фаз.

Рассмотрим на примере двух типов диаграмм (рис.31) правило отрезков для определения количества и состава фаз, например, в точке k .

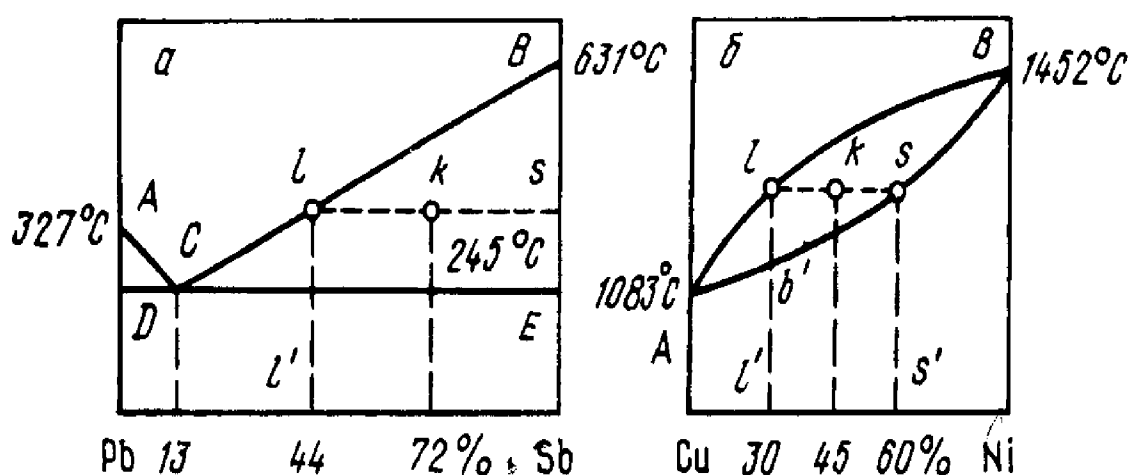


Рис.31 Правило отрезков

Для определения соотношения фаз и их состава через точку k проводим горизонтальную линию до пересечения с линиями, ограничивающими двухфазную область на диаграмме (точки l и s , рис.31). Проекции точек пересечения на ось концентраций показывают состав жидкой фазы (точка l' проекция точки l , лежащей на линии ликвидус) и твердой фазы (точка s' проекция точки s). В соответствии с правилом отрезков горизонтальные линии между точкой k и точками, определяющими составы фаз, обратно пропорциональны количествам этих фаз, т.е. можно записать: $Q_s \cdot sk = Q_l \cdot lk$; $Q_s/Q_l = lk/sk$, где Q_s , Q_l – количество твердой и жидкой фаз соответственно.

Для определения отношения какой-либо фазы (твердой или жидкой) ко всему количеству сплава Q_{s+l} используются выражения: $Q_s/Q_{s+l} = lk/sl$, $Q_s = Q_{s+l} \cdot lk/sl$, где sl – вся длина горизонтальной линии.

При охлаждении сплава в интервале кристаллизации состав жидкой фазы меняется в соответствии с правилом отрезков по линии ликвидус, а твердой фазы – по линии солидус.

Правило отрезков можно использовать не только для изучения процесса кристаллизации сплавов, но и для рассмотрения процессов, происходящих в твердом состоянии.

3.6. Диаграмма состояния с перитектическим превращением.

Твердые растворы могут образоваться не только из жидкой фазы, но и при ее взаимодействии с твердой. Процесс образования новой фазы за счет растворения существующей твердой фазы в жидкости называется перитектическим.

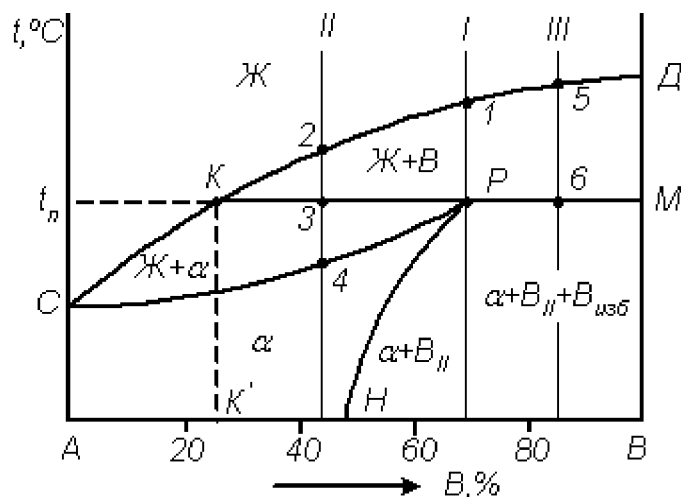


Рис.32. Диаграмма состояния с перитектическим превращением

Диаграмма состояния такого типа приведена на рис.32. Компоненты диаграммы: компонент А и компонент В. Фазы: жидкая – ж, ограниченный твердый раствор компонента В в компоненте А – а и кристаллы компонента В. Линия СКД – линия ликвидуса, СРМ – линия солидуса, РН – линия растворимости компонента В в компоненте А, КРМ – линия перитектического превращения, которое происходит при температуре $t_{\text{П}}$.

Сплав I (перитектический) начинает кристаллизоваться при температуре, соответствующей точке 1 с выделением кристаллов компонента В. При понижении температуры количество кристаллов В увеличивается, а его концентрация в жидкой фазе уменьшается. Состав жидкой составляющей изменяется по линии 1К и при температуре $t_{\text{П}}$ достигает концентрации компонентов, соответствующей точке К, т. е. достигаются условия, при которых происходит перитектическая реакция: жидкий расплав состава К взаимодействует с кристаллами компонента В и образует твердый раствор а, состав которого соответствует точке Р. Следовательно, для образования а перитектического состава (в соответствии с правилом отрезков) необходимо, чтобы количество жидкой фазы состава К соответствовало отрезку РМ, а количество кристаллов В – отрезку КР.

При дальнейшем охлаждении сплава, ввиду ограниченной растворимости компонента В в компоненте А (линия РН), из твердого

раствора а перитектического состава будут выделяться кристаллы ВП. В итоге после полного охлаждения перитектический сплав I состоит из твердого раствора а и вторичных кристаллов компонента В: а + ВП.

Кристаллизация сплава II начинается при температуре, соответствующей точке 2, с выделением первичных кристаллов В. При достижении температуры t_P (точка 3) состав жидкого раствора соответствует точке К. При этой температуре происходит перитектическая реакция, для которой требуется количество жидкой фазы, соответствующее отрезку РМ. В рассматриваемом случае количество жидкой фазы соответствует отрезку ЗМ, что больше необходимого для перитектической реакции. В связи с этим часть жидкого расплава в перитектическом превращении принимать участия не будет, и сплав II в точке 3 состоит из кристаллов твердого раствора а (состав Р) и жидкой фазы (состава К). При дальнейшем охлаждении до точки 4 оставшаяся жидкость затвердевает с образованием а. После окончательного охлаждения сплав состоит только из зерен твердого раствора а.

В сплаве III кристаллизация начинается также с выделения первичных кристаллов компонента В. При понижении температуры (между точками 5 и 6) количество жидкого расплава уменьшается, его состав изменяется по линии 5К и к точке 6 достигает соответствующего точке К. По окончании кристаллизации (точка 6) происходит перитектическая реакция от взаимодействия жидкой фазы состава точки К и первичных кристаллов В. В связи с тем, что для этой реакции количество кристаллов В требуется соответствующее отрезку КР, а имеется больше (отрезок К6), часть кристаллов В в перитектическом превращении принимать участия не будет и сплав после кристаллизации состоит из твердого раствора а состава Р и первичных кристаллов компонента В, которые называются избыточными (Визб). При дальнейшем охлаждении, ввиду ограниченной растворимости компонента В в А, из твердого раствора а будут выделяться вторичные кристаллы компонента В. Окончательно структура сплава III будет: а + ВП + Визб.

3.7. Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

Оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, и ограничено растворимы в твердом состоянии.

Компоненты: химические элементы А и В ($K = 2$).

Фазы: жидкость Ж, твердые растворы α (раствор компонента А в В) и β (раствор В в А) ($\Phi = 3$).

На диаграмме растворимость В в А не меняется с изменением температуры, а растворимость А в В – меняется. Линия GCH – линия ликвидус, линия GEDH – линия солидус (рис.33).

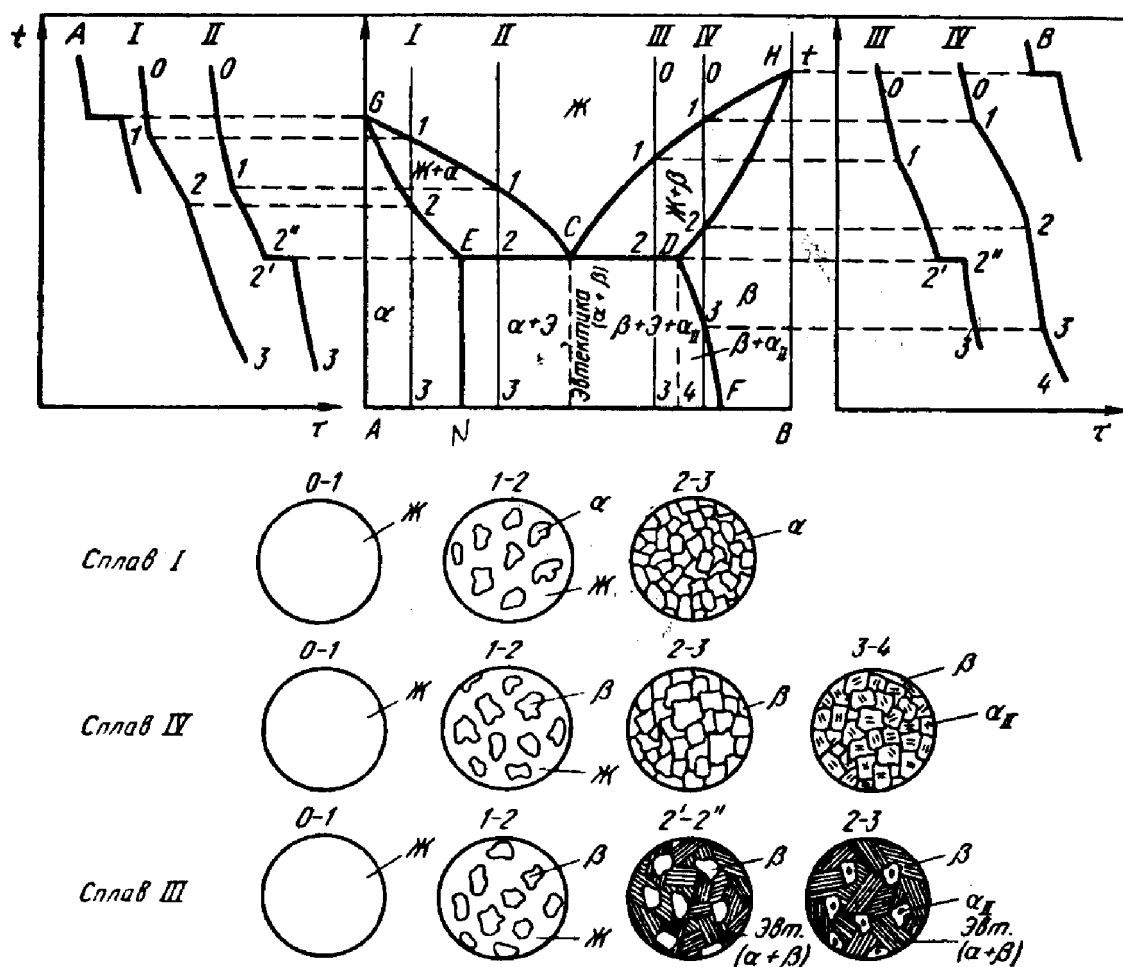


Рис.33

В рассматриваемой системе компоненты A и B не могут при затвердевании образовывать собственных кристаллов, так как они между собой образуют твердые растворы α и β в тех областях диаграммы, которые расположены соответственно слева от вертикали EN и справа от линии DF . В этих областях все сплавы кристаллизуются в интервале между ликвидусом и солидусом, также как этот процесс проходит в любом сплаве на диаграммах состояния 2 рода. Соответственно в области, лежащей слева от линии EN , при кристаллизации из жидкости начинают выделяться кристаллы твердого раствора α (например, для сплава I в точке 1). В интервале кристаллизации сплавы имеют двухфазную структуру $Ж + \alpha$. После завершения кристаллизации и вплоть до окончательного охлаждения все эти сплавы имеют структуру однородного твердого раствора α . Аналогичная ситуация имеет место у всех сплавов, расположенных правее точки F , с той лишь разницей, что вместо α -твердого раствора у них выделяются кристаллы β -твердого раствора.

У сплавов, расположенных в интервале между точкой F и проекцией точки D, первичная кристаллизация в интервале между ликвидусом и солидусом протекает аналогично ранее описанной. При этом эти сплавы после завершения кристаллизации, вплоть до пересечения с линией DF имеют однородную структуру β -твердого раствора (например, сплав IV в интервале между точками 2 и 3). При дальнейшем охлаждении этих сплавов, вплоть до полного охлаждения, в их структуре происходят изменения, связанные с выделением из β -твердого раствора второй фазы α_{II} (например, у сплава IV), причиной появления которой является уменьшение предела растворимости β -твердого раствора при снижении температуры сплава. На это указывает наклонный характер кривой DF. При понижении температуры твердый раствор β становится *пересыщенным* компонентом A, и для приведения системы в равновесие из этого твердого раствора β выделяется избыток растворенного компонента A. Но так как в рассматриваемой системе чистые компоненты не могут существовать как самостоятельные фазы (они должны образовывать твердые растворы), то на базе избыточных кристаллов компонента A образуется сразу же α -твердый раствор, кристаллы которого и выделяются из β -твердого раствора и располагаются в виде мелкодисперсных включений внутри зерен основной фазы (рис.34). Такие избыточные кристаллы, выделяющиеся не из жидкости, а из твердой фазы, обозначаются α_{II} (вторичные α кристаллы), а сам процесс выделения новой фазы в твердом состоянии называется *вторичной кристаллизацией*.

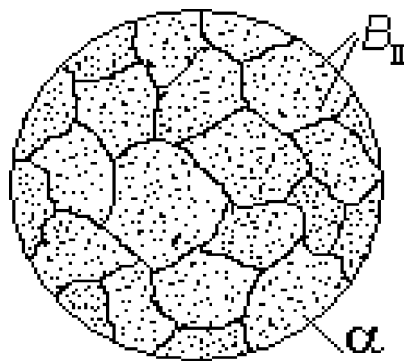


Рис.34. Микроструктура сплава ниже кривой предельной растворимости

Точки E и N характеризуют предельную растворимость компонента B в компоненте A, т.е. предельную растворимость α -твердого раствора при эвтектической и нормальной температурах, а точки D и F - предельную растворимость компонента A в компоненте B, т.е. предельную растворимость β -твердого раствора также при эвтектической и комнатной температурах. Точки E и D являются границами линии ED, в пределах которой протекает эвтектическое превращение, а точка C - эвтектической точкой. Следовательно, во всех сплавах, расположенных в пределах границ эвтектической линии, будет проходить эвтектическое превращение, аналогичное тому, которое имеет место на диаграммах состояния I рода с той лишь разницей, что в данном случае эвтектика состоит не из механической смеси компонентов A и B, а из механической смеси их твердых растворов α и β . Соответственно эвтектика в этом случае будет иметь вид $\Xi(\alpha + \beta)$, а

эвтектическая реакция может быть записана так: $Ж \rightarrow \alpha_E + \beta_D$. Сплав с концентрацией компонентов А и В, соответствующих проекции точки С, т.е. сплав состава точки С, называется *эвтектическим*.

Все сплавы, расположенные между точками С и Е, называются *дозэвтектическими*. Их кристаллизация будет начинаться с выделения кристаллов α -твердого раствора (например, у сплава II в точке 1). В интервале кристаллизации (например, между точками 1 и 2) у этих сплавов будет двухфазная структура $Ж + \alpha$. На линии ЕС (например, в точке 2) в доэвтектических сплавах будет проходить эвтектическая реакция у той части жидкости Ж, которая еще осталась в сплаве на этот момент (ее количество можно определить по правилу отрезков). Поэтому для доэвтектических сплавов правомерно будет записать эвтектическую реакцию в следующем виде: $\alpha + Ж \rightarrow \alpha + \Xi(\alpha + \beta)$.

Все сплавы, расположенные между точками С и D называются *заэвтектическими*. Их кристаллизация будет начинаться с выделения кристаллов β -твердого раствора (например, у сплава III в точке 1) В интервале кристаллизации (например, у сплава III между точками 1 и 2) эти сплавы имеют двухфазную структуру $Ж + \beta$. На линии CD у заэвтектических сплавов будет проходить эвтектическая реакция, подобная реакции доэвтектических сплавов, т.е. $\beta + Ж \rightarrow \beta + \Xi(\alpha + \beta)$. Но при дальнейшем охлаждении заэвтектических сплавов в их структуре будут проходить последующие превращения, которых не было в доэвтектических сплавах. Причиной этих превращений является наклонный характер линии DF. При наклонном характере кривой растворимости компонента А в компоненте В (линия DF) с понижением температуры предельная растворимость А в В становится меньше того количества А, которое в данный момент присутствует в сплаве. Поэтому из твердого раствора β будет выделяться $\alpha_{||}$. Следовательно, все заэвтектические сплавы ниже температуры эвтектического превращения (например, сплав III ниже точки 2) будут иметь следующую структуру: $\beta + \Xi(\alpha + \beta) + \alpha_{||}$. Эта структура содержит три структурных составляющих - β , $\Xi(\alpha + \beta)$ и $\alpha_{||}$, но при этом структура является двухфазной: α -фаза и β -фаза.

3.8. Диаграмма состояния сплавов, в которых образуется химическое соединение компонентов

Если компоненты сплава А и В взаимодействуют между собой с образованием химического соединения A_mB_n , то диаграмма состояния рассматривается как две отдельные диаграммы, для каждой из которых химическое соединение является одним из компонентов (рис.35).

Ведь химическое соединение – это новое сложное вещество со своей собственной кристаллической решеткой, температурой плавления и свойствами. При кристаллизации сплава химическое соединение образует

свои кристаллы, которые могут смешиваться с кристаллами исходных компонентов или растворять в своей решетке какую-то их долю.

Диаграммы состояния таких сплавов выглядят более сложными, чем рассмотренные ранее, но если мысленно разделить («разрезать») диаграмму по линии, соответствующей составу химического соединения, то левая и правая части окажутся уже известными простыми диаграммами.

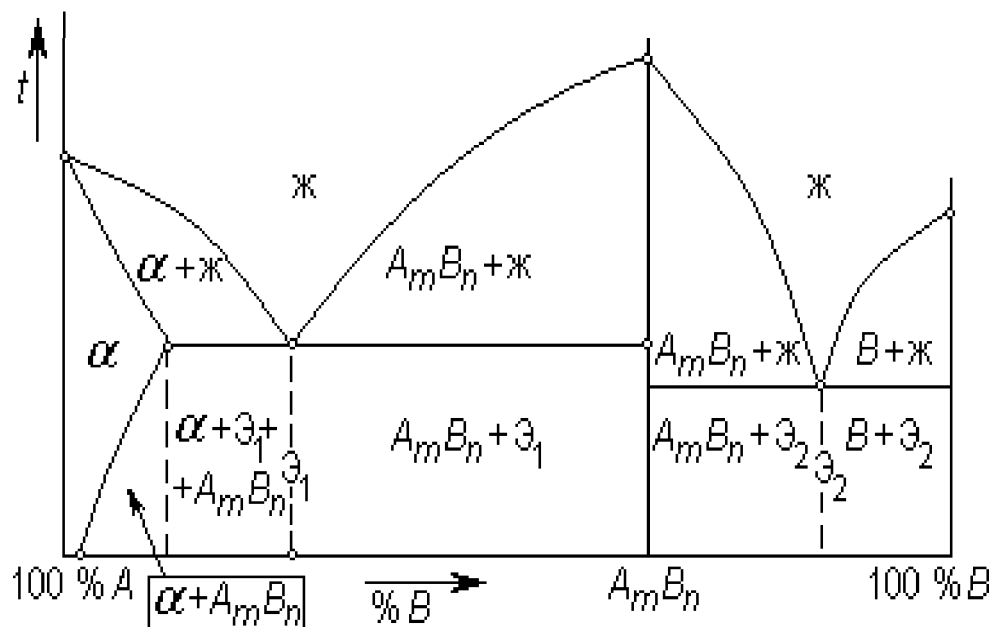


Рис. 35. Диаграмма состояния с химическим соединением

На рис. 35 левая часть диаграммы (до химического соединения A_mB_n) представляет собой уже известную диаграмму с ограниченной растворимостью компонентов, а правая – диаграмму с полным отсутствием растворимости. Эвтектика $\mathcal{E}_1$ состоит из кристаллов твердого раствора α и химического соединения A_mB_n . Твердый раствор α – это раствор компонента B в решетке A (или химического соединения A_mB_n в решетке компонента A). Под кривой предельной растворимости из твердого раствора выделяются кристаллы химического соединения. В правой части диаграммы эвтектика $\mathcal{E}_2$ строится из кристаллов компонента B и химического соединения A_mB_n .

3.9. Диаграмма состояния сплавов, испытывающих полиморфные превращения

Оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, в твердом состоянии могут образовывать механические смеси в результате эвтектического или перитектического превращения, а также могут образовывать непрерывные твердые растворы и кроме всего перечисленного, хотя бы один из компонентов обладает полиморфизмом.

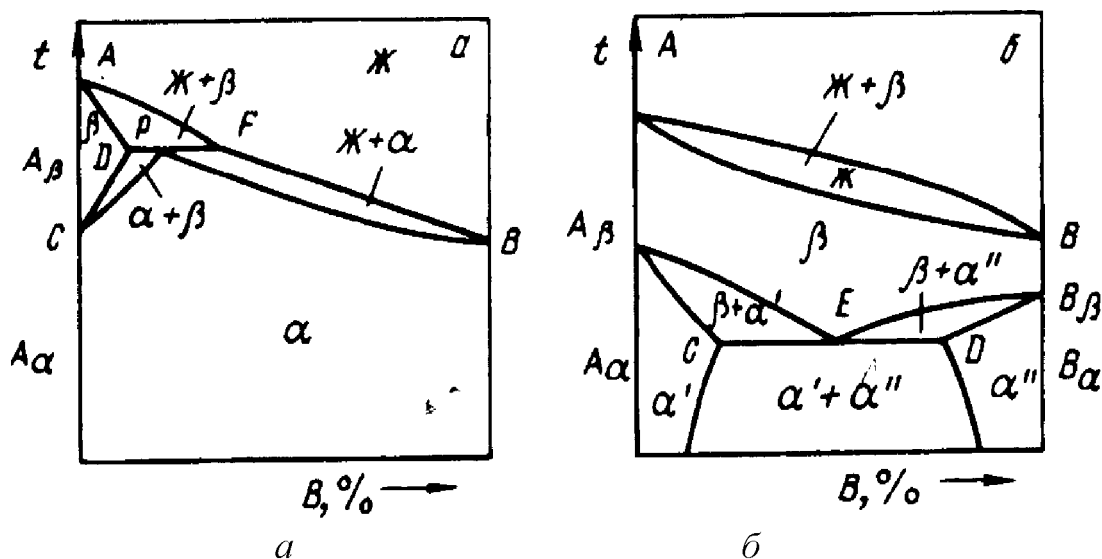


Рис.36. Диаграммы состояния с полиморфными превращениями в компонентах

Компоненты: химические элементы: А, В ($K=2$).

Фазы: жидкость Ж, твердые растворы α , β , γ .

При полиморфных превращениях в сплавах происходит перекристаллизация существующих твердых фаз, которая подчиняется тем же закономерностям, которые определяют процесс кристаллизации из жидкого состояния.

Если в сплавах один или оба компонента обладают полиморфизмом, то и сами сплавы из этих компонентов претерпевают полиморфные превращения в твердом состоянии. В этом случае диаграммы состояния становятся «многоярусными», причем верхний ярус диаграммы характеризует первичную кристаллизацию из жидкого состояния, а нижняя часть - вторичную (перекристаллизацию). т.е. выделение кристаллов новой твердой фазы из твердой первичной фазы, например, кристаллов α -твердого раствора из первичного β -твердого раствора с другой кристаллической решеткой (рис. 14, а).

В общем случае вид рассматриваемой диаграммы зависит от того, какие фазы образуются в сплавах в процессе полиморфных превращений. Всевозможных вариантов может быть много. Но мы рассмотрим два наиболее характерных случая (рис. 36, а, б).

В первом случае (рис. 36, а) компонент А имеет аллотропические модификации A_α и A_β , которые образуют с компонентом В два твердых раствора α и β . В результате сплавы до температуры, соответствующей точке С (температура полиморфного превращения), имеют либо однофазную структуру β -твердого раствора, либо двухфазную структуру $\alpha + \beta$ твердого раствора. В этих сплавах при охлаждении ниже температуры полиморфного превращения проходит полиморфное превращение $\beta \rightarrow \alpha$ с изменением кристаллической решетки.

Во втором случае (рис.36, б) оба компонента испытывают полиморфные превращения, при этом низкотемпературные модификации их ограниченно растворимы друг в друге, а высокотемпературные - неограниченно. В нижнем ярусе диаграммы фактически представлена диаграмма 3 рода, т.е. диаграмма с образованием твердых растворов ограниченной растворимости и протеканием эвтектического превращения. Однако отличительная черта данного эвтектического превращения состоит в том, что исходной фазой распада является не жидкость Ж, а твердый раствор γ , который при переходе через линию KCN распадается на два новых раствора α и β по реакции $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$.

Такое превращение, по сути аналогичное эвтектическому, но происходящее в твердом состоянии называется *эвтектоидным*, а полученная механическая смесь - *эвтектоидом*. Сплав состава точки С называется *эвтектоидным*. Соответственно сплавы, расположенные слева от точки С (сплав эвтектоидного состава) называются *доэвтектоидными*, а справа от нее - *заэвтектоидными*.

3.10.Зависимость свойств сплава от вида диаграммы состояния

Впервые на зависимости между видом диаграммы и свойствами сплавов в равновесном состоянии указал российский ученый Н.С. Курнаков, и поэтому они называются *правилами Курнакова*. Оказывается, если известны свойства чистых компонентов и вид диаграммы состояния для этой системы сплавов, то можно предсказать свойства любого сплава данной системы.

На рис. 37 показаны рассмотренные типы диаграмм состояния сплавов и со(*закономерности Курнакова*)ответствующее им изменение свойств (твердости по Бринеллю HB и относительного удлинения δ) при комнатной температуре. Конечно, другие свойства подчиняются таким же закономерностям.

У неограниченных твердых растворов свойства изменяются по криволинейной зависимости (рис.37, а). Они могут иметь, например, более высокие значения прочностных характеристик, чем у чистых компонентов. Особенно сильно проявляется в твердых растворах криволинейная зависимость изменения электросопротивления, что используется при построении диаграмм состояния.

Если сплав представляет собой механическую смесь компонентов, то свойства сплавов изменяются линейно, пропорционально концентрации (рис.37, б). Другими словами – значение любого из свойств сплавов будет изменяться только в пределах свойств чистых компонентов.

В системе сплавов с ограниченными твердыми растворами свойства в области твердого раствора изменяются по криволинейной зависимости, а в областях, где присутствует эвтектика, – по линейной зависимости (рис.37, в).

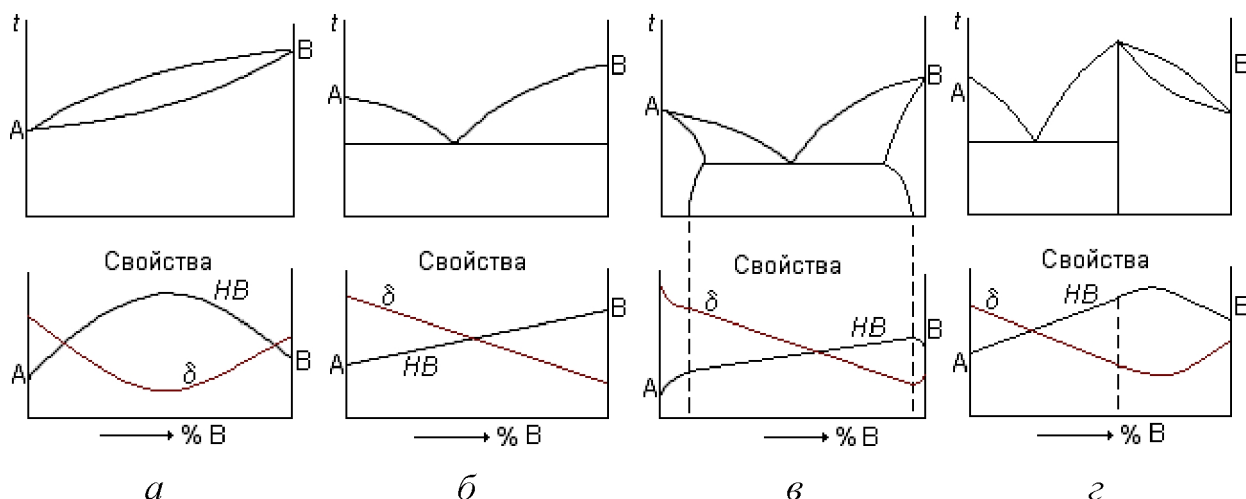


Рис. 37. Изменения свойств сплавов в зависимости от концентрации компонентов

Если при кристаллизации сплавов образуется химическое соединение, то свойства сплавов при концентрации компонентов, соответствующей образованию этого химического соединения, достигают максимума (или минимума) на кривой изменения свойств с соответствующим изломом кривой. Точка перелома называется сингулярной точкой (рис.37,г).

Эти закономерности указывают на то, что у твердых растворов такие свойства, как твердость, удельное электрическое сопротивление, коэрцитивная сила и другие, всегда превосходят свойства исходных компонентов. Эти закономерности являются основой при разработке составов сплавов с заданными свойствами. Однако эти закономерности относятся к сплавам в равновесном состоянии, поэтому применение их ограничено.

4.Тройные диаграммы

Тройные системы, трёхкомпонентные системы, физико-химические системы, состоящие из трёх компонентов. Примерами практически важных Т. с. являются металлические сплавы, а также сплавы солей, окислов (шлаки), сульфидов.

4.1.Геометрические основы изображения диаграмм состояния тройных систем.

Двойные и тройные диаграммы, состояния, описывающие взаимодействие компонентов АВ или АВС геометрически изображают в координатах $T = f(c)$, где Т-температура, с- концентрация компонентов в сплавах (%).

Составы двойных сплавов АВ изображают точками на прямой АВ, а составы тройных сплавов, образованных компонентами А, В, С – точками на плоскости.

Тройные диаграммы состояния представляют собой трехгранные призмы, в основании которых лежит равносторонний треугольник который называют концентрационным (рис.38).

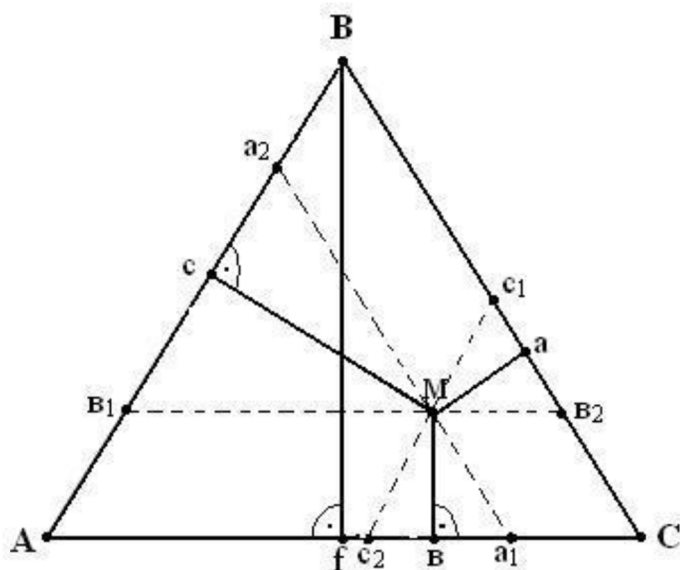


Рис. 38. Концентрационный треугольник тройной диаграммы ABC

Вершины треугольника соответствуют 100% чистых компонентов А, В, С; стороны треугольника показывают составы двойных сплавов АВ, ВС, АС, а на плоскости, ограниченной сторонами концентрационного треугольника показывают точками составы тройных сплавов АВС, например сплав М.

В тройных системах по положению фигуративной точки тройного сплава на плоскости концентрационного треугольника определяют его химический состав, то есть концентрацию компонентов А, В и С и решают обратную задачу – по заданному составу тройного сплава находят положение его фигуративной точки на плоскости концентрационного треугольника. Для того, чтобы решить прямую и обратную задачи используют одно из свойств равностороннего треугольника.

1. Сумма трех перпендикуляров ($M_a + M_b + M_c$), проведенных из фигуративной точки сплава М на стороны концентрационного треугольника (рис.1.1), есть величина постоянная и равна высоте треугольника:

$$Bf: M_a + M_b + M_c = Bf = \text{const} = 100\%.$$

Концентрация компонентов А, В и С в сплаве М будет равна:

$$X_A = M_a / Bf \times 100 ;$$

$$X_B = M_b / B_f \times 100 \%;$$

$$X_C = M_c / B_f \times 100\%$$

2. Сумма трех отрезков ($Ca_1 + Bc_1 + Ab_1$), которые отсекают на сторонах концентрационного треугольника ABC прямые a_1a_2 , b_1b_2 и c_1c_2 , проходящие через фигуративную точку сплава М параллельно его сторонам – это величина постоянная и равна стороне треугольника: $Ca_1 + Ab_1 + Bc_1 = \text{const} = 100\%$.

Концентрация компонентов А, В и С в сплаве М будет равна:

$$X_A = Ba_2 / AB \times 100 \%$$

$$X_B = Ab_1 / AB \times 100 \%;$$

$$X_C = Bc_1 / AB \times 100\%$$

Первый метод несколько неудобен, так как составы двух и трехкомпонентных сплавов одной и той же системы имеют различный масштаб. Второй метод лишён этого недостатка и ему отдают предпочтение. Если же задан химический состав сплава, то находят положение его фигуративной точки методом отрезков на сторонах концентрационного треугольника. На двух сторонах треугольника ABC, например AB и AC от вершин C и A в одном направлении (например, по часовой стрелке) откладывают отрезки Ca_1 и Ba_2 , которые соответствуют концентрации компонентов А и В. (рис.38). Через точки a_1 и b_1 проводят прямые a_1a_2 и b_1b_2 , параллельные сторонам BC и AC, соответственно. В точке пересечения этих прямых будет находиться фигуративная точка сплава М. Концентрацию компонента С находят так: $C = 100\% - (A + B)$.

При определении химического состава тройных сплавов следует учитывать следующие положения:

Если фигуративные точки сплавов находятся на прямой, параллельной одной из сторон концентрационного треугольника, то в них будет одинаковое количество того компонента, вершины которого находятся напротив этой прямой. Сплавы, фигуративные точки которых лежат на прямой b_1b_2 , параллельной стороне AC, содержат одинаковое количество компонентов В, так как $Ab_1 = Cb_2$ (рис.39).

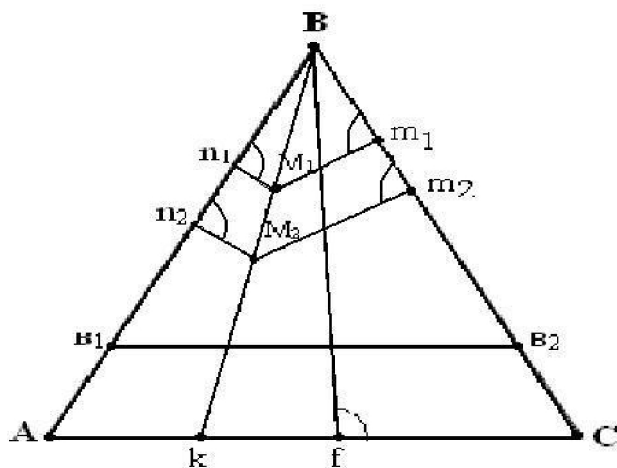


Рис. 39. Концентрационный треугольник ABC.

Если фигуративные точки сплавов лежат на прямой, проходящей через любую вершину концентрационного треугольника, то в них будет постоянное соотношение количеств тех компонентов, которые находятся в вершинах треугольника, расположенных по обе стороны от этой прямой. Так сплавы M1 и M2 прямой Bk имеют постоянное соотношение концентрацией компонентов A к C.

$$A / C = M_1 m_1 / M_1 n_1$$

Если же фигуративные точки сплавов лежат на высоте концентрационного треугольника, то в них одинаковое содержание компонентов, которые находятся в вершинах концентрационного треугольника по обе стороны от вершины. В сплавах высоты Bf (рис.39) одинаковое количество компонентов A и C, так как точка f делит сторону AC на равные части:

$$A f = f C.$$

4.2.Правило рычага и центра тяжести треугольника

Согласно правилу фаз Гиббса ($C=K-\Phi+1$) для трехкомпонентной системы $C=0$, если $\Phi=4$ ($C=K-\Phi+1=3-4+1=0$). Следовательно, максимально возможное число равновесных фаз в тройной системе должно быть равно 4. Это означает, что тройной сплав может быть одно, двух, трех и четырехфазным. Если сплав однофазный, его состояние описывается точкой и состав стабильной фазы совпадает с составом сплава. Если сплав двухфазный в тройной системе, то относительные весовые количества равновесных фаз находят с помощью правила рычага.

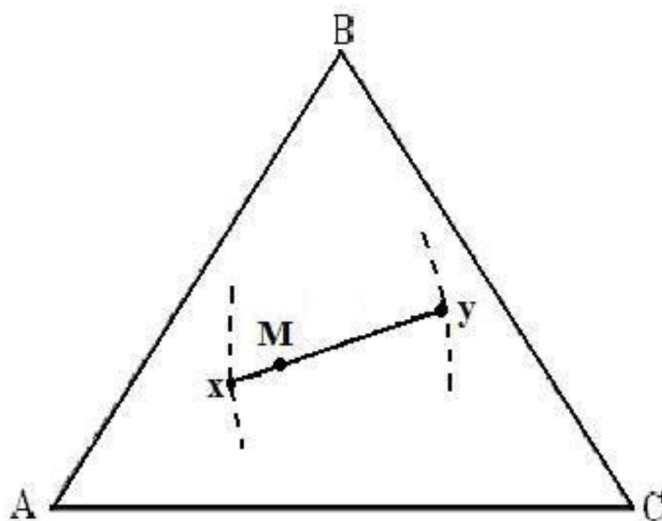


Рис.40. Правило рычага в тройных сплавах.

М – это тройной сплав при какой-то температуре; точки х и у показывают составы двух равновесных фаз в нем (рис.40). Это могут быть жидкие, граничные твердые растворы или промежуточные фазы. Равновесие этих двух фаз показывает конода ху, которая проходит через фигуративную точку сплава М. Поэтому относительные весовые количества фаз находят по правилу рычага:

$$m_x = My / xy \times m_{\text{спл}} 100 \%;$$

$$m_y = Mx / xy \times m_{\text{спл}} 100 \%.$$

Соотношение количество фаз х и у в сплаве находят так:
 My / Mx .

Таким образом, относительные количества фаз в двухфазных сплавах тройных систем находят также, как и в двойных сплавах.

3. Если тройной сплав М при заданной температуре состоит из трех равновесных фаз х, у и z, (рис.41) то относительные количество фаз находят по правилу центра тяжести треугольника. Для этого необходимо соединить прямыми линиями точки х, у, и z, то есть провести коноды ху, хz, уz. Получим конодный треугольник хуz. Он показывает равновесие трех фаз х, у, z.

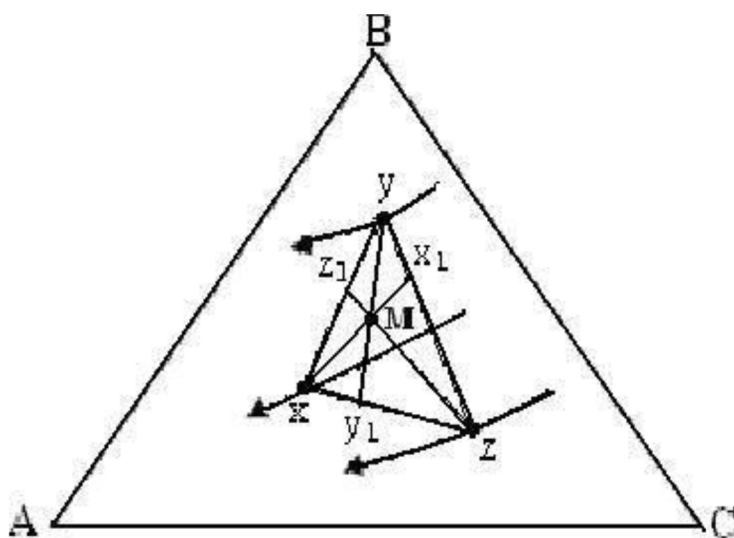


Рис. 41Правило центра тяжести треугольника.

Затем через вершины конодного треугольника хуz и фигуративную точку сплава М провести прямые хх1, уу1 и zz1. Относительно весовые количества фаз х, у, z в тройном сплаве находят по правилу отрезков:

$$m_x = Mx_1 / xx_1 \times 100 \%;$$

$$m_y = M_{y_1} / y_{y_1} \times 100 \%;$$

$$m_z = M_{z_1} / z_{z_1} \times 100\%$$

При этом фигуративная точка М является центром тяжести конодного треугольника хуz. Если фигуративная точка сплава М окажется на одной из сторон треугольника, то по правилу центру тяжести сплав будет не трех, а двухфазный.

По правилу центру тяжести треугольника следует, что фигуративная точка трехфазного сплава М не может находиться за пределами конодного треугольника хуz, потому что тогда сплав не будет содержать все три фазы х, у и z.

4.3. Диаграмма состояния систем с непрерывными рядами жидких и твердых растворов между тремя компонентами.

Фазовые равновесия в тройных сплавах системы АВС при разных температурах характеризуют пространственные диаграммы состояния, в координатах состав - температура. Они представляют собой трехгранные прямоугольные призмы, где в основании лежит равносторонний концентрационный треугольник АВС, а боковые грани – это двойные диаграммы состояния систем АВ, АС, ВС.

Тройная диаграмма состояния системы с непрерывным рядом жидких и твердых растворов выглядит следующим образом (рис.42). Как видно, она образована тремя двойными диаграммами состояния систем с непрерывными рядами жидких и твердых растворов. В такой тройной диаграмме есть только две поверхности. Кривые ликвидуса двойных диаграмм АВ, АС, ВС образуют в пространственной диаграмме АВС поверхность начала кристаллизации (поверхность ликвидуса), а кривые солидуса – поверхность конца кристаллизации или поверхность солидуса тройных α- твердых растворов. Поверхности ликвидуса и солидуса пересекаются только в трех точках А', В', С' – температурах кристаллизации (плавления) компонентов. Эти поверхности делят диаграмму состояния на три фазовые области. Выше поверхности ликвидуса все тройные сплавы являются жидкими ненасыщенными – это область жидких растворов Ж. Ниже поверхности солидуса при любых температурах все сплавы твердые насыщенные это α-растворы.

Между поверхностями ликвидуса и солидуса весь объем – двухфазный, состоящий из жидкости Ж и αтвердого раствора, насыщенных относительно друг друга. Интервал температур между ликвидусом и солидусом называют интервалом кристаллизации, который зависит от химического состава сплава.

Чаще всего поверхность ликвидуса выпукла в сторону существования жидкой фазы, а поверхность солидуса – в сторону α- твердых растворов.

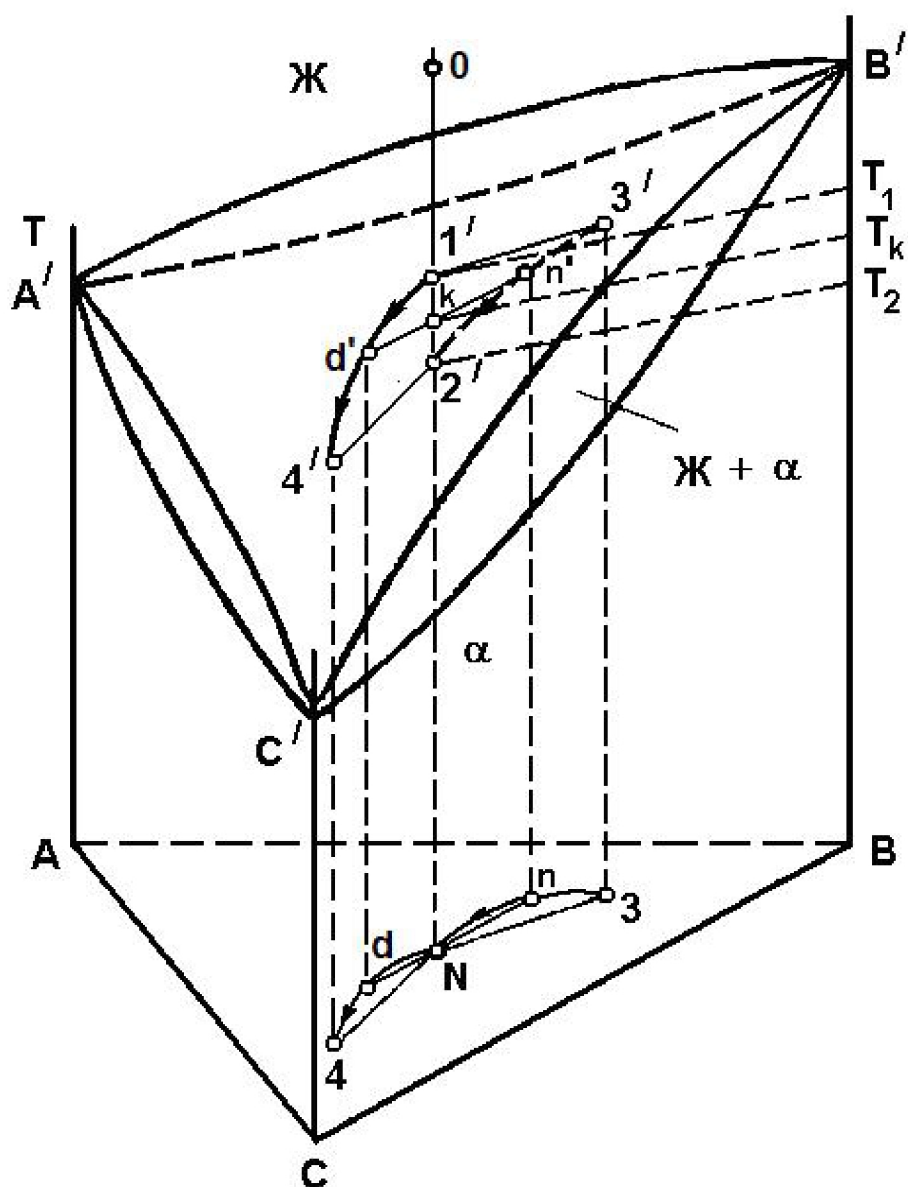


Рис. 42 Тройная диаграмма состояния системы с непрерывными рядами жидких и твердых растворов.

Фазовые превращения в сплавах при кристаллизации.

В данной тройной диаграмме есть только две поверхности – ликвидуса и солидуса, которые разделяют ее на три области: жидких растворов (Ж), жидкотвердых растворов (Ж+α) и от твердых растворов. Это значит, что при кристаллизации любого тройного сплава на кривых охлаждения должно быть две критические точки. Согласно правилу фаз Гиббса $C = K - \Phi + 1 = 3 - 2 + 1 = 2$ кристаллизующийся сплав имеет две степени свободы. Следовательно, тройные сплавы кристаллизуются в интервале температур – интервале кристаллизации.

И при кристаллизации изменяются составы жидкости и α - кристаллов по кривым в пространственной диаграмме на поверхностях ликвидуса и солидуса.

Для того, чтобы рассмотреть процесс кристаллизации сплава N нужно задать или знать температуры плавления компонентов. Будем считать, что компонент В – тугоплавкий, компонент С – легкоплавкий, а компонент А имеет промежуточную температуру плавления.

Фигуративная линия сплава N (рис.42) пересекает поверхности ликвидуса и солидуса в точках 1' при T1' и 2' при T2', соответственно. Кристаллизация сплава начинается при T1', когда жидкость Ж1' станет насыщенной относительно α - кристаллов. Это произойдет при переохлаждении сплава ниже равновесной температуры T1', которой мы пренебрегаем. Первые кристаллы α - твердого раствора будут иметь состав точки 3' на поверхности солидуса и они обогащены тугоплавким компонентом В, повышающим температуру затвердевания.

Равновесие двух фаз при T1' показывает конода 1'3' (на плоскости концентрационного треугольника ее проекция – N3). При понижении температуры состав жидкости на поверхности ликвидуса по кривой 1'd'4' (проекция Nd4), обогащаясь все больше легкоплавким компонентом С, состав α - кристаллов изменяется по поверхности солидуса по кривой 3'n'2' (проекция – кривая 3nN). На рис.42 при промежуточной температуре кристаллизации Tk показана конода d'n' (проекция – dn). Как видно, она проходит через фигуративную точку сплава N. Кристаллизация сплава закончится, когда состав α - кристаллов попадет на фигуративную линию сплава N (фигуративную точку N), то есть состав α - кристаллов будет соответствовать составу сплава также, как в двойных сплавах диаграммы с непрерывными жидкими и твердыми растворами. При этом, состав жидкости и α - кристаллов в интервале кристаллизации (T1' – T2') меняется по кривым 1'd'4'3' n'2' (проекции – 3nN и Nd4), соответственно, которые не «лежат» в одной вертикальной плоскости. И состав жидкости при этом все больше и больше отличается от состава сплава, а состав α - кристаллов, наоборот, приближается к нему в интервале кристаллизации.

Количество фаз при любой температуре определяют по правилу отрезков. Так, при Tk в равновесии находятся жидкость состава точки d'(Жd') и α кристаллы состава точки n'(α n'). Количество Жd' равно $(kn'/d'n') \cdot 100\%$, а количество α n' равно $(d'k/d'n') \cdot 100\%$. При T2' количество фазы α 2' равно $(4'2'/4'2') \cdot 100\% = 100\%$, поэтому T2' – это температура конца кристаллизации. Далее, при понижении температуры от T2' до комнатной в сплаве не происходит никаких фазовых превращений – идет физическое охлаждение α - кристаллов. Следовательно, кривая охлаждения сплава N имеет две критические точки и выглядит следующим образом (рис.43).

Структура сплава при комнатной температуре – однофазная (100% α - твердого раствора).

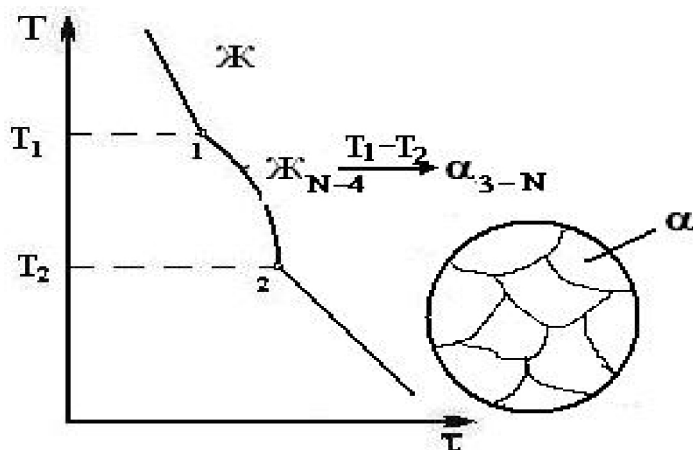


Рис. 43. Кривая охлаждения сплава N

Рассмотрим, что происходит с конодами при кристаллизации сплавов. Как и в двойных диаграммах, коноды всегда параллельны друг другу. В тройных диаграммах все коноды также параллельны плоскости концентрационного треугольника ABC. При понижении температуры в интервале кристаллизации ($T_1 T_2$) коноды перемещаются в пространство в область более низких температур и поворачиваются (вращаются) вокруг фигуративной прямой или точки сплава (рис.42). На концентрационном треугольнике ABC зафиксировано положение первой коноды $3N$, промежуточной nd и последней $N4$. Все коноды проходят через фигуративную точку N, вращаясь вокруг нее против часовой стрелки (также, как понижается температура плавления компонентов).

Кроме того, в интервале кристаллизации коноды перемещаются одним концом по поверхности ликвидуса (кривая $1'd'4'$), а другим концом – по поверхности солидуса, описывая кривую $3'n'2'$. Любой другой сплав данной системы кристаллизуется аналогично, но в другом температурном интервале.

Исследования тройных сплавов проводят путем построения политермических и изотермических разрезов.

Политермические разрезы.

Политермические разрезы или вертикальные строят, рассекая пространственную диаграмму состояния вертикальными плоскостями, например плоскостью kV (рис.44). В плоскости разреза находят точки пересечения вертикальной плоскостью линий ликвидуса и солидуса в пересекаемых двойных диаграммах. В нашем случае такая диаграмма одна – это система AC, где точка пересечения ликвидуса – f, а солидуса – s. Далее проводят кривые B'f и B's это следы от сечения плоскостью разреза поверхностей ликвидуса и солидуса диаграммы. Кривую B'f называют кривой ликвидуса или ликвидус, а кривую B's – кривой солидуса или солидус политермического разреза Bk.

Эти линии показывают температуры начала и конца кристаллизации α -твердых растворов в сплавах, соответственно, попадающих на разрез Bk.

Интервал температур между ликвидусом и солидусом на разрезе называют интервалом кристаллизации. Далее на разрезе обозначают фазовые области (рис.44).

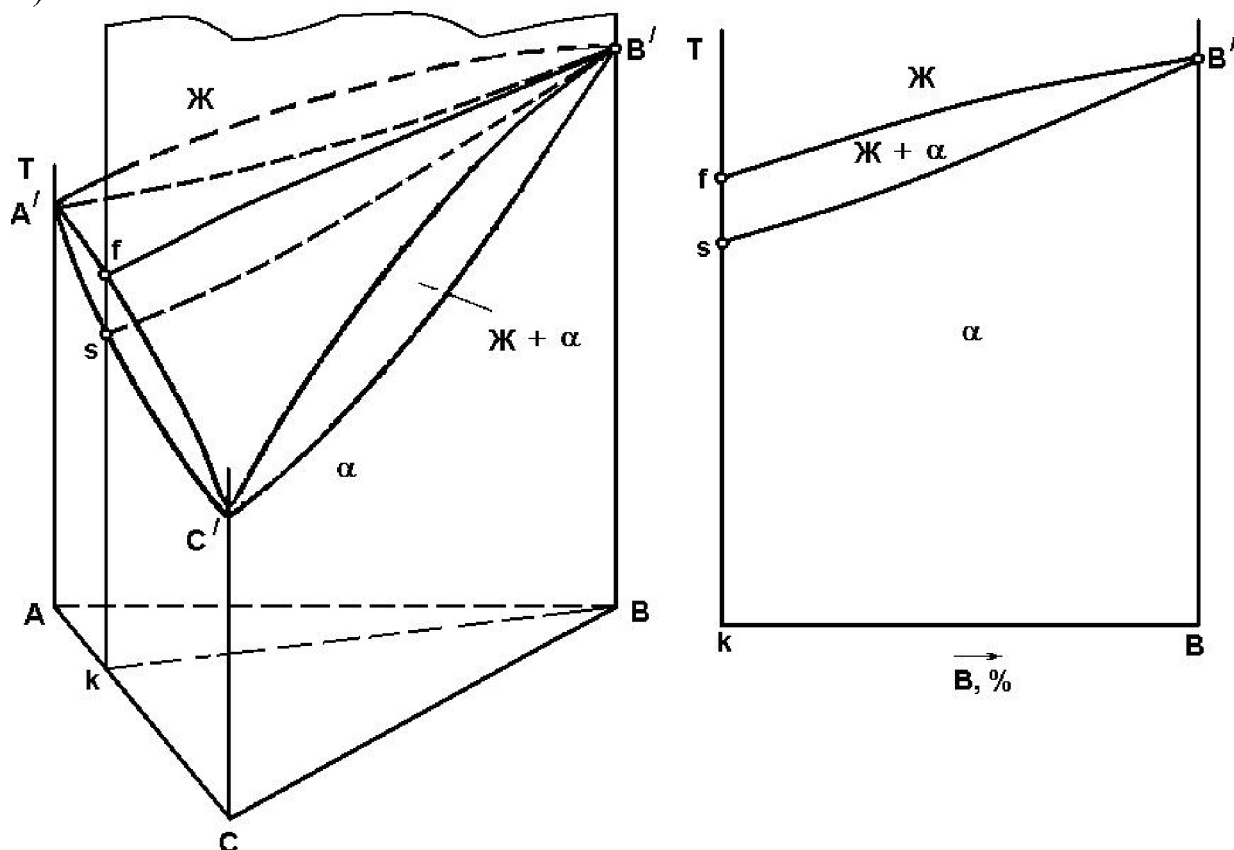


Рис. 44. Политермический разрез kV

Особенности политермических разрезов:

1. Кривые ликвидуса и солидуса на разрезах – это несопряженные кривые, то есть они не показывают составы равновесных фаз при кристаллизации в тройных сплавах.

2. По разрезам судят о том, как изменяется фазовое состояние тройных сплавов при изменении температуры и их составов. Следовательно, политермические разрезы по свойствам отличаются от двойных диаграмм состояния. Они используются при обосновании технологии производства сплавов (выбор оптимальных режимов плавки, литья, обработки давлением, термической обработке).

Изотермические разрезы

Изотермические разрезы строят при рассечении пространственной диаграммы горизонтальными плоскостями. Для этого необходимо знать или задать температуры плавления компонентов А, В и С, например 700, 1000 и 500°C, соответственно. Затем выбирают температуру разреза и строят его, показывая на концентрационном треугольнике линии от сечения плоскостью разреза всех возможных поверхностей в диаграмме. На рис.45 показан изотермический разрез при температуре 800 °С.

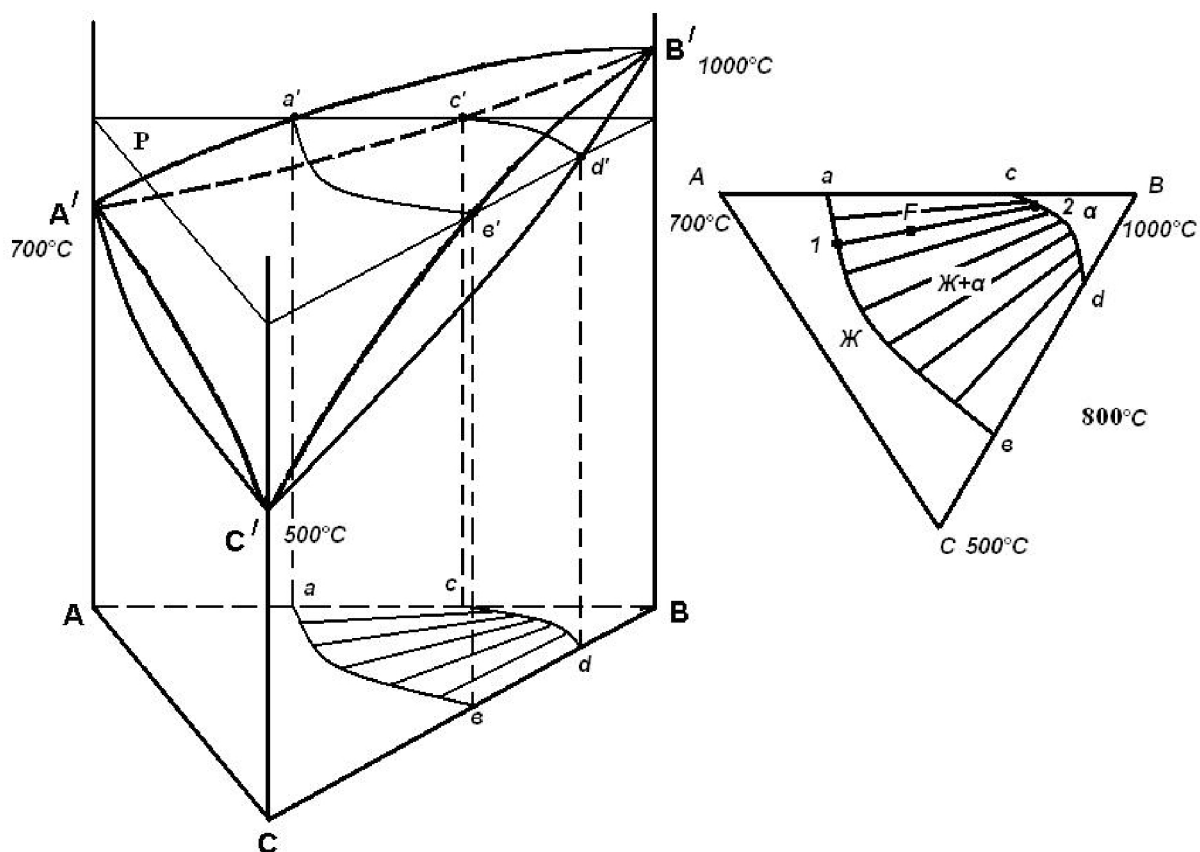


Рис.45. Изотермический разрез при 800°C

Горизонтальной плоскостью Р, плоскость ликвидуса пересекается по кривой $a'b'$, которую называют изотермой поверхности ликвидуса или изотермой ликвидуса. По аналогии, кривую $e'd'$ называют изотермой солидуса. Изотерма ликвидуса выпукла в сторону жидких растворов, а изотерма солидуса – в сторону области существования α - твердых растворов.

Все сплавы, фигуративные точки которых располагаются на изотерме ликвидуса, начинают кристаллизоваться при одной и той же температуре, а все сплавы, расположенные на одной изотерме солидуса, заканчивают кристаллизацию при одинаковой температуре. Кроме того, изотермы ликвидуса и солидуса на одном изотермическом разрезе показывают составы жидкой Ж и твердой фаз (α - раствора), находящихся в равновесии друг с другом в двухфазной области ($Ж+\alpha$). Для этого на разрезе должны быть построены коноды, которые показывают составы равновесных фаз. Так, при 800°C в сплаве F (рис.2.4) конода 12 показывает равновесие жидкости состава точки 1 (Ж1) и α - кристаллов состава точки 2 (α 2). При этом конода обязательно проходит через фигуративную точку сплава F. Относительные количества этих двух равновесных фаз при 800°C будут равны $(F2/12) \cdot 100\%$ и $(F1/12) \cdot 100\%$, соответственно.

Таким образом, изотермические разрезы показывают составы равновесных фаз в любом тройном сплаве при температуре разреза и дают возможность найти по правилу отрезков их относительные количества.

Значит, изотермические разрезы характеризуют фазовые равновесия в тройных сплавах. _

4.4. Диаграмма состояния с невариантным эвтектическим равновесием

Пространственная диаграмма состояния тройной системы с невариантным эвтектическим равновесием без растворимости в твердом состоянии представлена на (рис.46).

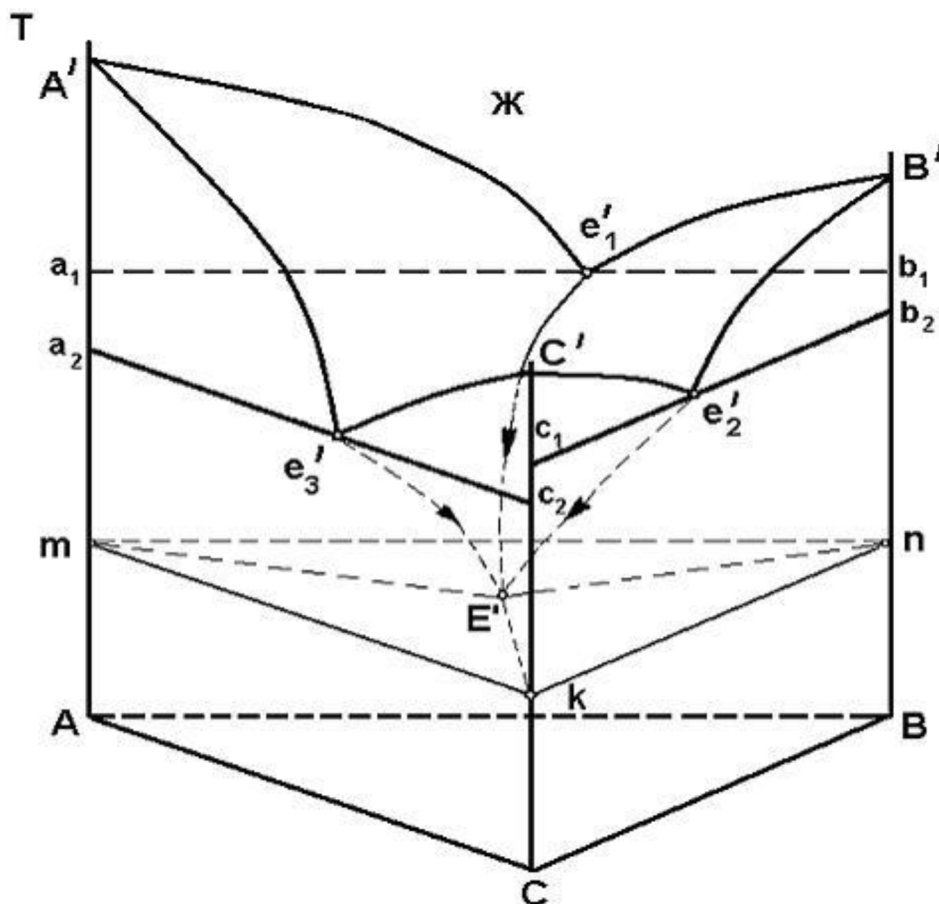


Рис. 46. Пространственная диаграмма тройной системы эвтектического типа без растворимости в твердом состоянии.

Поверхность ликвидуса состоит из трех поверхностей:

1. Поверхность ликвидуса компонента А – $A'e_1'E'e_3'A'$;
2. Поверхность ликвидуса компонента В – $Be_2'E'e_1'B'$;
3. Поверхность ликвидуса компонента С – $C'e_3'E'e_2'C'$.

Пересечение поверхностей ликвидуса в пространстве дает три линии $e_1'E'$, $e_2'E'$ и $e_3'E'$, которые называют линиями двойных эвтектик, так как жидкость любого состава на этих линиях насыщена кристаллами двух компонентов. Линия $e_1'E'$ – это линия двойной эвтектики (А+В), линия $e_2'E'$ – линия двойной эвтектики (В+С), а линия $e_3'E'$ – линия двойной эвтектики (А+С). Линия трех двойных эвтектик в пространстве пересекаются в одной точки E'

– точка тройной эвтектики (А+В+С). Жидкость состава Е' при ТЕ' одновременно насыщается кристаллами трёх компонентов А, В и С. Согласно правилу фаз Гиббса для этой реакции $C = K - \Phi + 1 = 3 - 4 + 1 = 0$. Значит превращение – инвариантное эвтектическое, которое идет при неизменных составах фаз и постоянной температуре ТЕ'. Это температура конца кристаллизации всех сплавов данной системы, поэтому четырехфазной эвтектической реакции в диаграмме соответствует поверхность в виде треугольника mnk – это солидусный треугольник.

Кроме поверхностей ликвидуса и солидуса в тройной диаграмме есть еще три поверхности начала кристаллизации двойных эвтектик – линейчатые поверхности. Каждая такая поверхность образована конодами, концы которых при понижении температуры «скользят» по ординатам чистых компонентов, а точка состава двойной эвтектической жидкости – по кривой двойной эвтектики. Пример образования линейчатой поверхности начало кристаллизации эвтектики (А+В) показан на (рис.47). Как видно, все коноды параллельны друг другу и плоскости концентрационного треугольника. Сечение линейчатой поверхности горизонтальной плоскости дает конодный треугольник, например, при Т Е ϕ – треугольник mE'n.

Таким образом, рассматриваемой диаграмме три поверхности ликвидуса, одна поверхности солидуса в виде треугольника и три линейчатые поверхности – всего семь.

Выше поверхностей ликвидуса все сплавы – однофазные ненасыщенные жидкие, ниже солидусного треугольника – твердые трехфазные (А+В+С).

Между поверхностями ликвидуса компонентов и линейчатыми поверхностями все сплавы двухфазные (Ж+А), (Ж+В), (Ж+С); между линейчатыми поверхностями и плоскостью солидусного треугольника все сплавы трехфазные (Ж+А+В), (Ж+А+С), (Ж+В+С). В плоскости солидусного треугольника при Т Е ϕ все сплавы четырехфазные – (Ж+А+В+С).

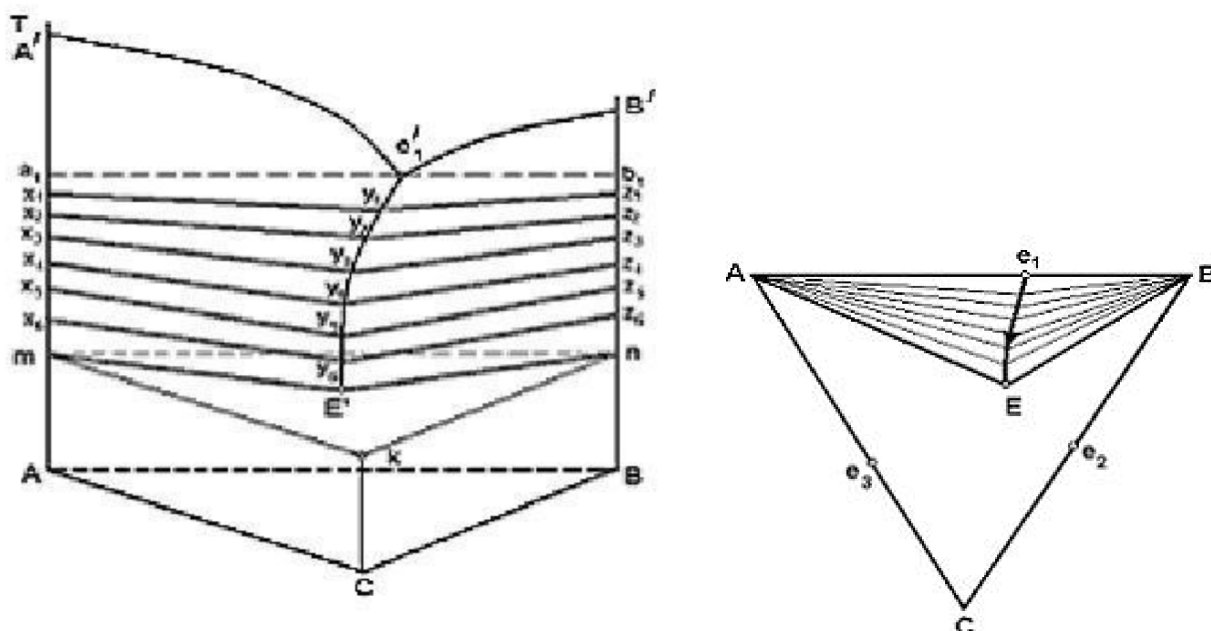


Рис. 47. Линейчатая поверхность начало кристаллизации двойной эвтектики (A+B).

Поверхности диаграммы состояние проектируются на плоскость концентрационного треугольника и изображаются следующим образом (рис.48).

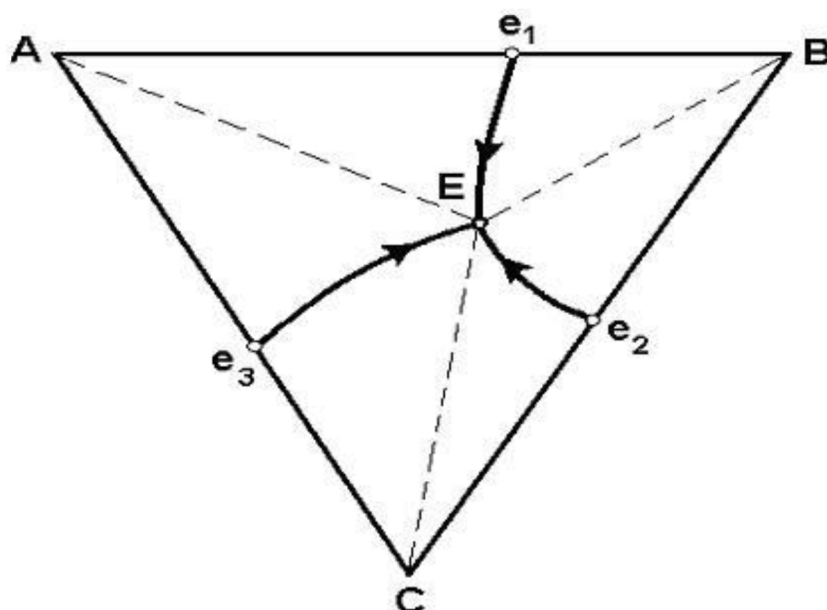


Рис. 48. Концентрационный треугольник тройной диаграммы эвтектического типа без растворимости в твердом состоянии

Области Ae_1Ee_3A , Be_2Ee_1B , Ce_3Ee_2C – это, соответственно, проекции поверхностей ликвидуса компонентов A, B и C. Линии e_1E , e_2E , e_3E – линии кристаллизации двойных эвтектик (A+B), (B+C) и (A+C). Поверхности начала кристаллизации двойных эвтектик проектируются в области: для эвтектики (A+B) – ABE, эвтектики (A+C) – AEC, эвтектики (B+C) – BEC. Сolidусный треугольник mnc по контурам совпадает с концентрационным

треугольником ABC. Штриховые линии AE, BE, CE – называют максимальными конодами.

Фазовые превращения в сплавах

Рассмотрим процесс кристаллизации сплава N, фигуративная точка которого находится в области Ae1E – ликвидуса компонента A (рис.49). Фигуративная линия сплава пересекает три поверхности диаграммы при T1, T2 и T3, следовательно на кривой охлаждения сплава будет три критические точки. После физического охлаждения расплава до T1 начинается процесс кристаллизации компонента A. Равновесие фаз при T1 показывает конода 1г.

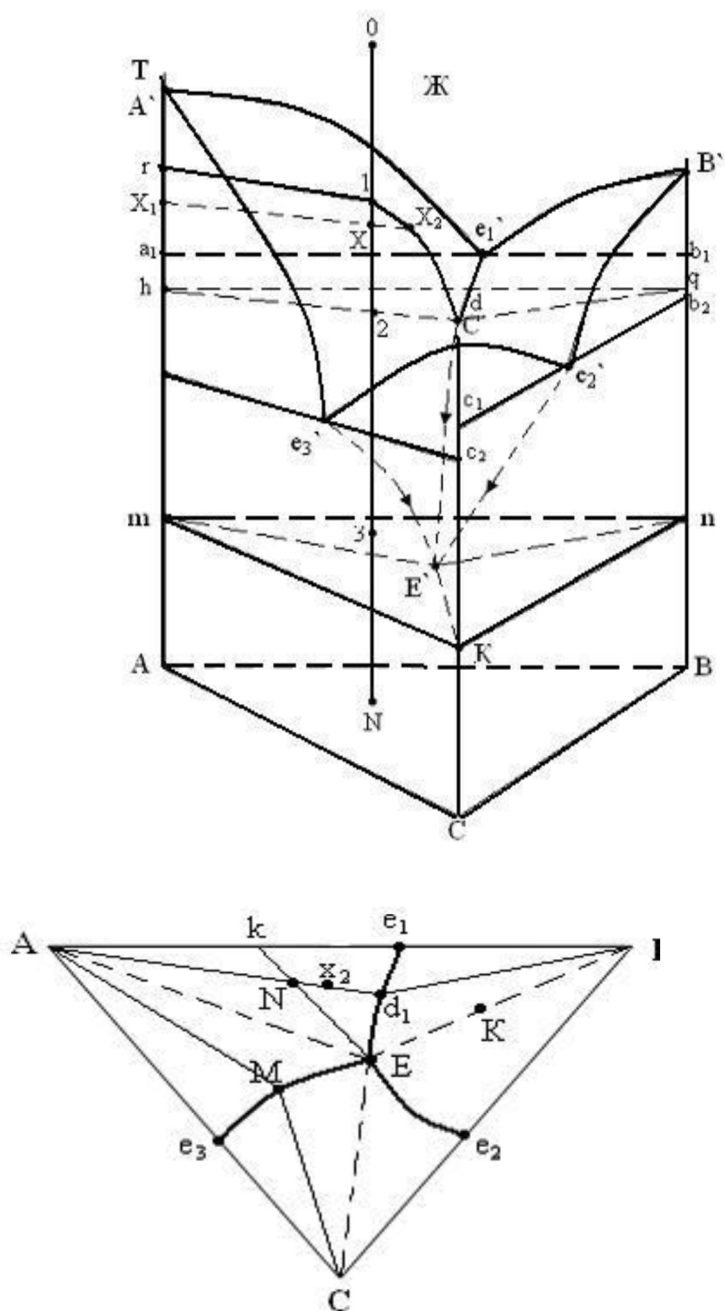


Рис. 49. Кристаллизация сплава N.

При понижении температуры от T_1 до T_2 состав жидкости меняется по поверхности ликвидуса по кривой $1d$ от точки 1 до d – идет кристаллизация компонента А:

Линия ($Nd1$) показывает изменение состава жидкости на концентрационном треугольнике. Все коноды, которые характеризуют равновесие жидкости Ж и кристаллов А в интервале (T_1T_2) проходят через фигуративную точку сплава и вершину треугольника А.

Как только состав жидкости попадет на линию $e1'E'$ ($e1E$) в точке d ($d1$), расплав становится насыщенным кристаллами компонентов А и В, поэтому начнется кристаллизация двойной эвтектики ($A+B$). В начальный момент равновесие фаз Ж, А и В характеризует конодный треугольник hdq ($Ad1B$). При понижении температуры от T_2 до T_3 состав жидкости меняется в пространственной диаграмме по кривой dE' , а на концентрационном треугольнике – по кривой $d1E$ (рис.49). При этом, если при T_2 состав сплава (точка N) лежит на стороне конодного треугольника $hd1$ ($Ad1$), то в конце кристаллизации двойной эвтектики при T_3 – внутри конодного mE' n (ABE). После окончания кристаллизации двойной эвтектики жидкость имеет состав точки E и при TE будет одновременно насыщенна кристаллами трёх компонентов, поэтому произойдет кристаллизация тройной эвтектики. Так как $C=K-\Phi+1=3-4+1=0$, то реакция идет при постоянной температуре и на кривой охлаждения будет горизонтальная площадка. При понижении температуры от TE до комнатной температуры фазовый состав сплава не изменяется и он остается трехфазным ($A+B+C$). Кривая охлаждения будет выглядеть следующим образом (рис.50), а микроструктура сплава – это три структурные составляющие: первичные кристаллы А, двойная эвтектика ($A+B$) и тройная эвтектика ($A+B+C$).

К типичным сплавам диаграммы относятся сплавы типа К, М, Е, так как все возможные другие сплавы будут иметь кривые охлаждения и структуры, подобные сплавам N, К, М, Е. Их кривые охлаждения и структуры приведены на (рис.51).

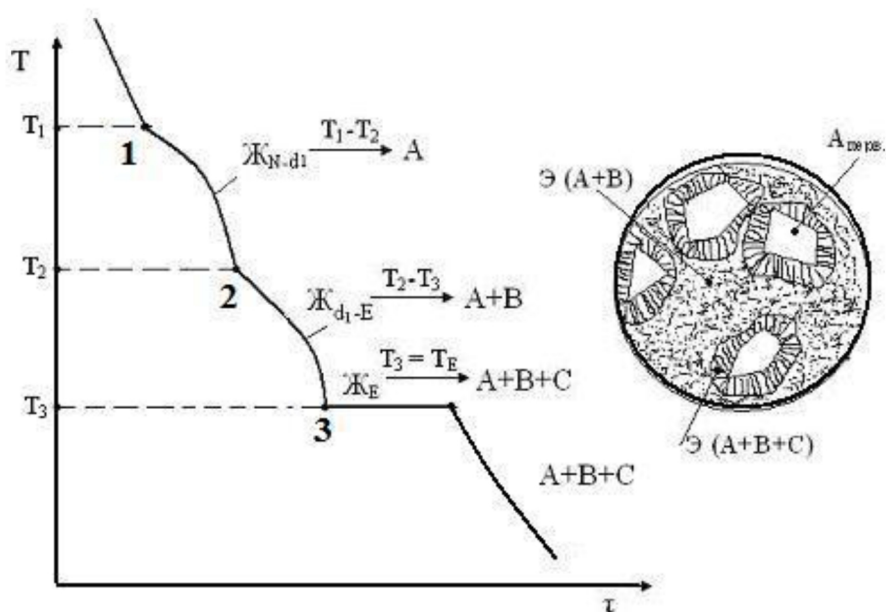


Рис. 50. Кривая охлаждения и микроструктура сплава N.

Микроструктура сплава М состоит из двух структурных составляющих: двойной эвтектики $A+C$ и тройной эвтектики $A+B+C$, сплав К имеет две структурные составляющие первичные кристаллы В и тройную эвтектику $A+B+C$. Структура сплава Е состоит из одной структурной составляющей – тройной эвтектики $A+B+C$.

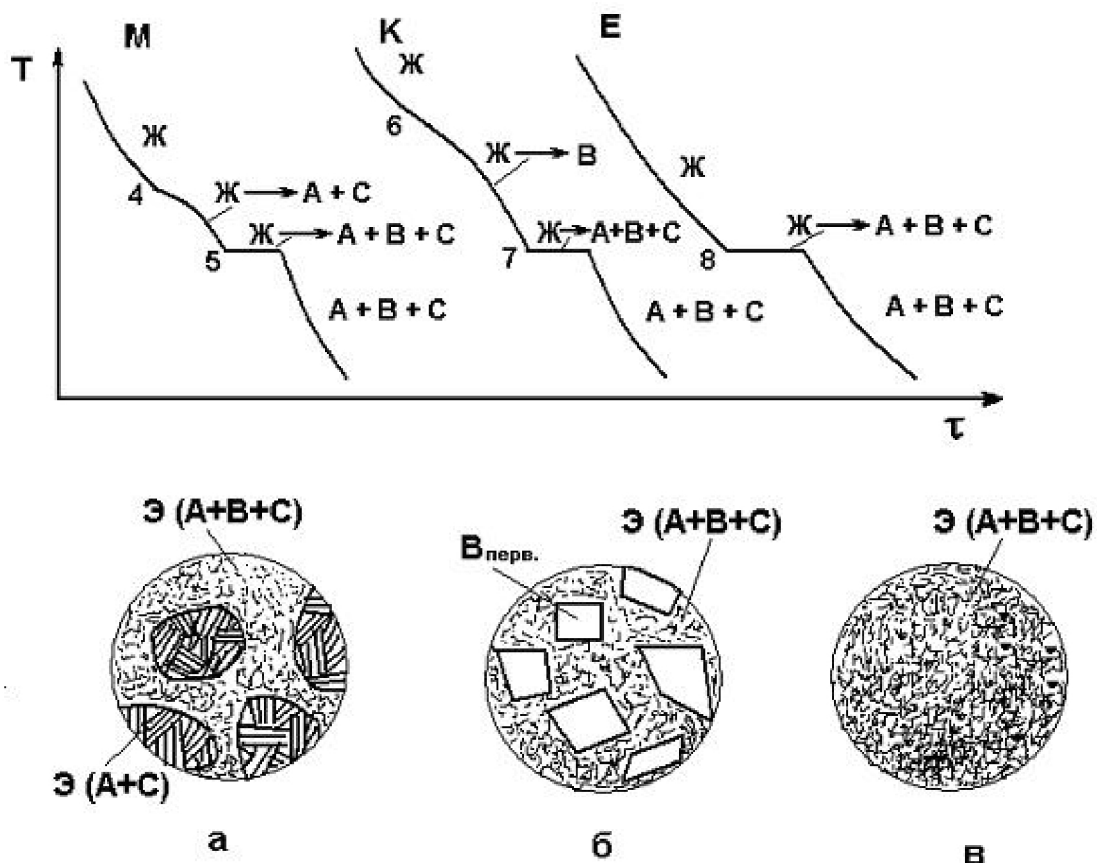


Рис. 51. Кривая охлаждения и микроструктуры сплавов М (а); К (б); Е (в).

Политермические разрезы

При построении политермических разрезов необходимо:

1. Определить положение характерных сплавов разреза. Рассмотрим это на примере разреза ав (рис.52). Характерные сплавы 1,2,3 – это сплавы, фигуративные точки которых попадают на какие-либо линии диаграммы и значит, в них при кристаллизации идут различные фазовые превращения.
2. Затем строят оси координат разреза и через точки характерных сплавов проводят вертикальные штриховые линии.
3. Строят кривые ликвидуса разреза.

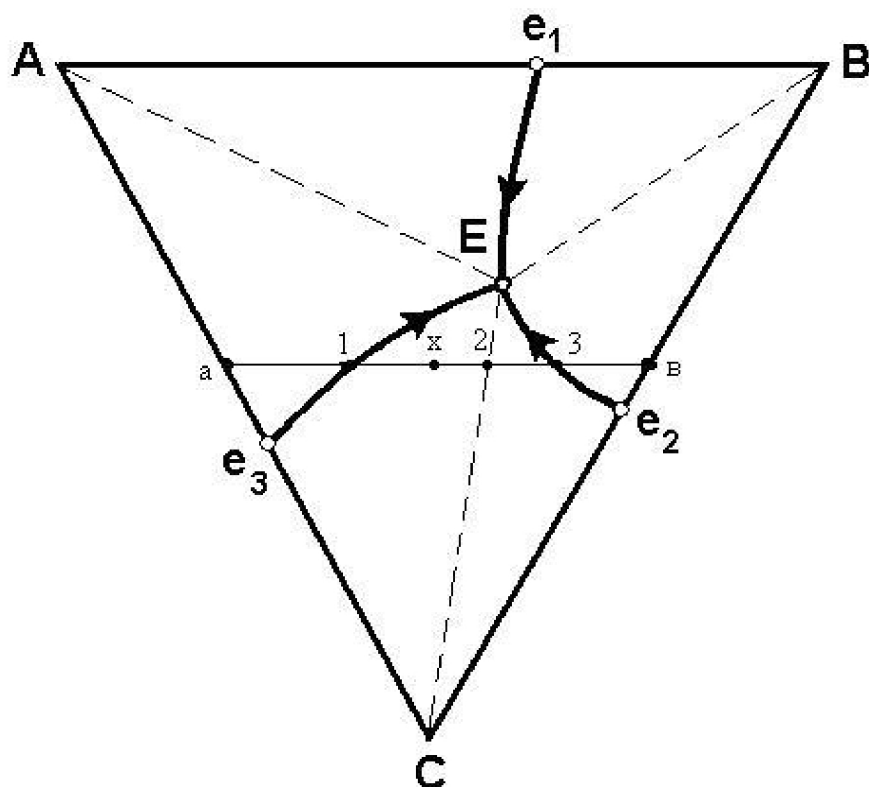


Рис.52. Построение политермического разреза ав

Разрез ав (рис.52) пересекает три поверхности ликвидуса: на участке а1 – поверхность ликвидуса компонента А, на участке 13 – компонента С, на участке 3в – компонента В. Поэтому на разрезе три кривые ликвидуса (выпуклые по форме). Над ними находится фазовая область жидких растворов.

4. Строят солидус разреза.

В нашем случае все сплавы диаграммы и разрез заканчивают кристаллизацию при ТЕ. Сечение при ТЕ солидусного треугольника mnc даёт горизонталь $a1b1$ на разрезе, ниже которой находится область трехфазных сплавов (А+В+С).

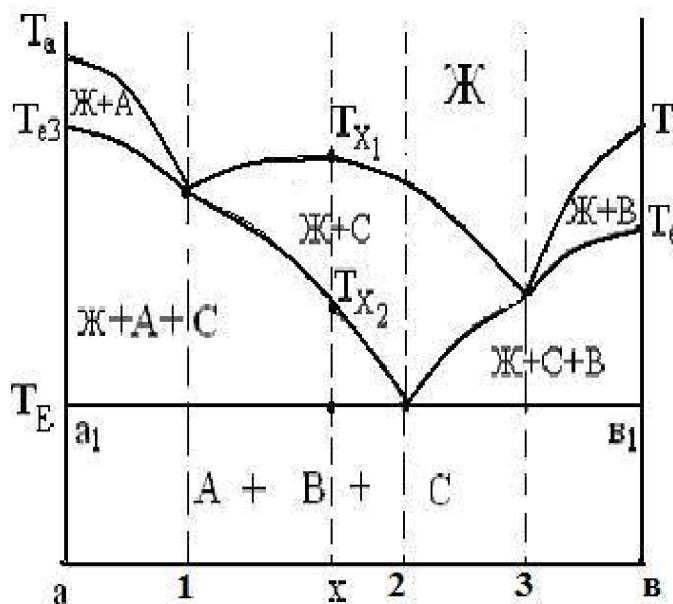


Рис. 53. Политермический разрез ав.

5. Строят линии начала кристаллизации двойных эвтектик в сплавах разреза. Сначала определяют участки разреза, в сплавах которых кристаллизуется одна и та же двойная эвтектика. На разрезе ав на участке а3 в сплавах кристаллизуется двойная эвтектика (А+С), а в сплавах участка 2в – эвтектика (В+С). Эвтектика (А+С) кристаллизуется в сплавах участка а1 при понижении температуры от $e3\ T$ до T_1 – точки пересечения поверхностей ликвидуса компонентов А и С, а на участке 12 – при дальнейшем понижении температуры до T_E в сплаве 2. Эвтектика (В+С) кристаллизуется в сплавах участка 23 при повышении температуры от T_E до T_3 – точки пересечения поверхностей ликвидуса компонентов В и С, а далее, на участке 3в, она продолжает кристаллизоваться при повышении температуры до $e2\ T$. Последний этап построение разреза – обозначение всех фазовых областей (рис.53).

По политермическому разрезу можно проследить за фазовыми превращениями в любом его сплаве, например, в сплаве х. При кристаллизации сплава х первично кристаллизуется компонент С, затем – двойная эвтектика (А+С) и при T_E – тройная эвтектика (А+В+С); температуры критических точек находим по разрезу – это, $x_1\ T$, $x_2\ T$ и T_E . Фазовый состав сплава х – первичные кристаллы компонента С, двойная эвтектика (А+С) и тройная (А+В+С).

Изотермические разрезы

Для построения изотермического разреза на концентрационном треугольнике указывают температуры кристаллизации компонентов А, В и С температуры начала кристаллизации двойных эвтектик (А+В), (А+С) и (В+С) и температуру кристаллизации тройной эвтектики (А+В+С) (рис.6.8). Затем задают температуру разреза, например $400\ ^\circ\text{C}$. Горизонтальная плоскость разреза при $400\ ^\circ\text{C}$ пересекает поверхность ликвидуса компонентов А, В и С

и линейчатую поверхность начала кристаллизации двойной эвтектики (А+В), которая на разрезе дает конодный треугольник AbB равновесия фаз (Ж+А+В).

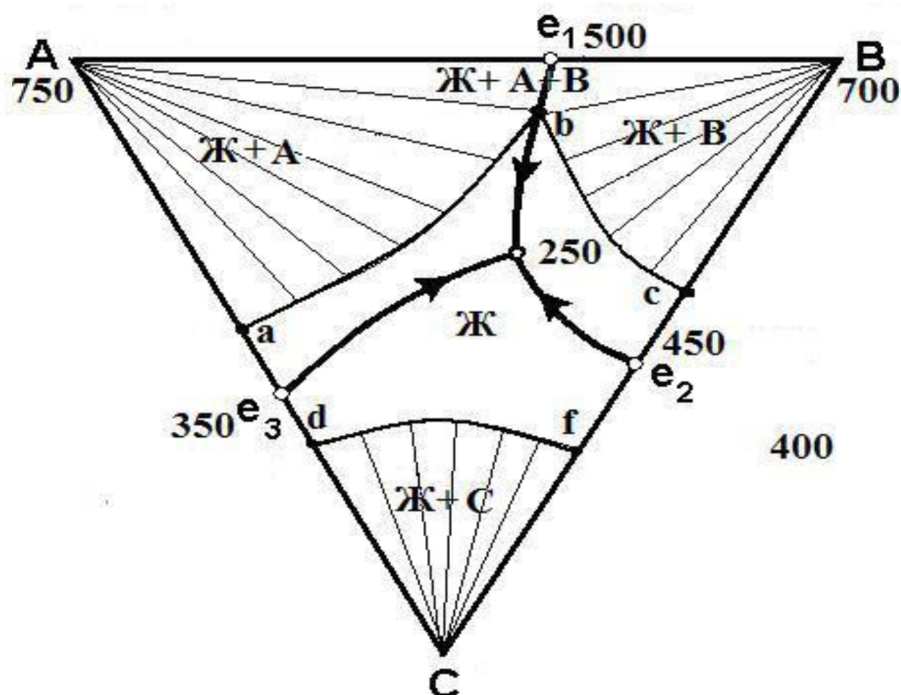


Рис. 54. Изотермический разрез при 400 °С.

Поверхности ликвидуса пересекаются разрезом по изотермам ликвидуса, выпуклым в сторону существования жидкости. Линии ав, вс и df – это изотермы ликвидуса компонентов А, В и С (рис.54).

5 Деформация и разрушение металлов

В процессе эксплуатации металл находится под действием различных внешних сил – силы тяжести, давления, трения и т. д. Эти силы создают в металле внутренние напряжения. Напряжения могут возникать также под действием разности температур в изделии и при фазовых превращениях.

На возрастающее напряжение металл реагирует последовательно

- 1) упругой деформацией;
- 2) пластической деформацией;
- 3) разрушением.

Деформацией называют изменение формы и размера тела под действием нагрузок.

5.1. Упругая деформация

Упругая деформация исчезает после снятия нагрузки (рис. 20). Изделие возвращается к прежней форме и размерам. Остаточных изменений в структуре не возникает.

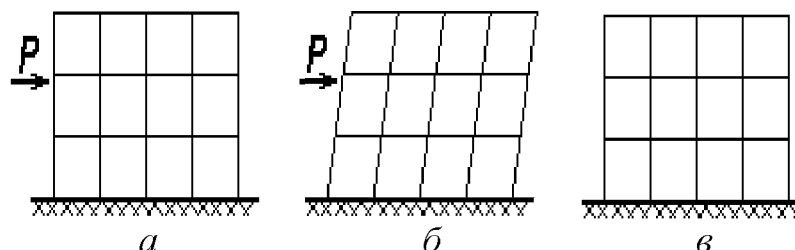


Рис. 55. Схема упругой деформации кристалла:
а – до деформации; *б* – упругая деформация; *в* – после деформации

Механизм упругой деформации: под действием внешней силы атомы смещаются из равновесных положений, а после прекращения ее действия возвращаются в прежние положения за счет сил межатомного притяжения или отталкивания.

При смещении атомов относительно друг друга на расстояние d , большее или меньшее d_0 , энергия связи $E_{св}$ уже не будет минимальной, поэтому силы межатомного взаимодействия вернут атомы на прежние места, при этом силы притяжения и отталкивания снова окажутся уравновешены.

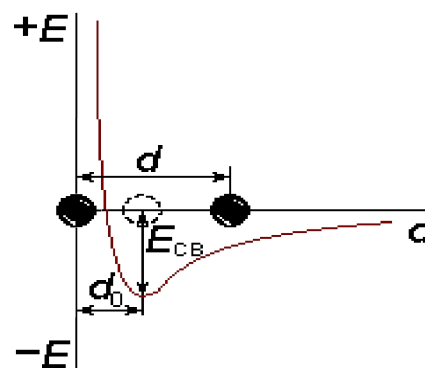


Рис. 56. Изменение энергии связи атомов при упругой деформации

5.2. Пластическая деформация

Пластическая деформация не исчезает после снятия нагрузки. При возрастании напряжения атомы смещаются на значительные расстояния и занимают новые положения равновесия. Деформация становится необратимой. После снятия нагрузки устраняется только ее упругая составляющая.

Пластическая деформация в кристаллах осуществляется, в основном, скольжением атомных плоскостей относительно друг друга (рис. 57).

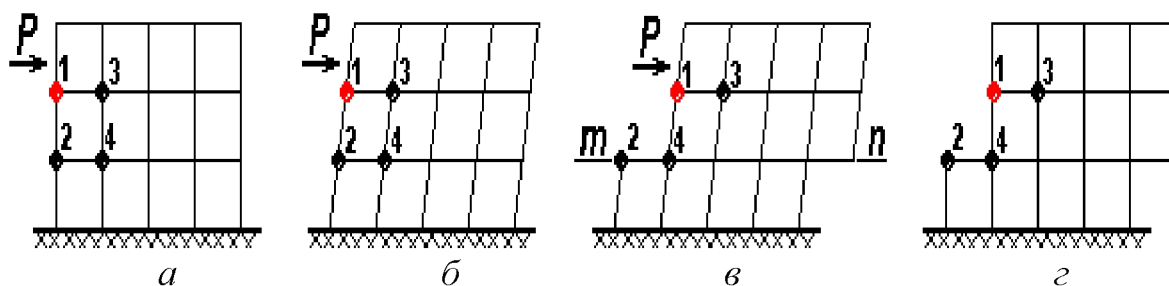


Рис. 57. Схема пластической деформации идеального кристалла:
а – до деформации; *б* – упругая деформация; *в* – упругая и пластическая деформация;
г – после деформации (упругая составляющая исчезла, пластическая осталась)

Под действием силы P произошло смещение верхней части кристалла относительно нижней по плоскости mn . При этом у атома 1 сменился сосед: был 2, стал 4. Кажется, что это скольжение произошло путем одновременного разрыва межатомных связей по всей плоскости скольжения (между атомами 1 и 2, 3 и 4, и т. д.).

Зная энергию связи в кристалле, подсчитали теоретическую прочность (исходя из предположения об одновременном разрыве связей). Она оказалась огромной: в 100-1000 раз больше реальной. (Для железа, например, напряжение сдвига составляет 20 МПа, а по теоретическому расчету получается 13300 МПа.) Пришлось принять другую гипотезу: ввести понятие дефекта кристаллического строения (дислокации) и предположить механизм его перемещения. Тогда теоретическая прочность совпала с реальной.

Механизм пластической деформации: перемещение одной части кристалла относительно другой происходит за счет движения дислокаций.

В реальном кристалле, содержащем дислокацию (рис. 58) в области дислокации под нагрузкой атомы легко смещаются на расстояния, меньшие, чем межатомное. При этом происходит разрыв всего одной связи, между атомами 4 и 7 (рис. 58, *а*), зато возникает новая связь между атомами 1 и 7 – и дислокация перемещается на одно межатомное расстояние (рис. 58, *б*).

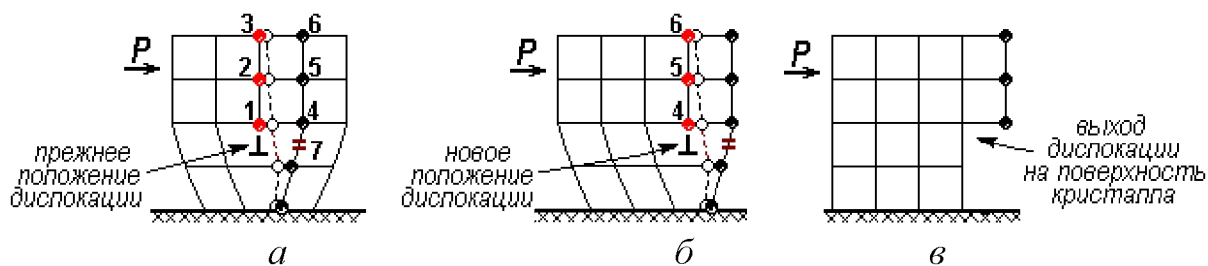


Рис. 58. Схема пластической деформации реального кристалла

Таким образом, в реальном, содержащем дислокации кристалле, атомы смещаются под воздействием нагрузки на расстояния, меньшие

межатомного, а дислокации при этом скачком перемещаются на целые межатомные расстояния. Процесс перемещения дислокаций продолжается до выхода на поверхность кристалла (рис. 58, в). Каждая дислокация при этом образует ступеньку шириной в одно межатомное расстояние. Но дислокаций – миллионы, поэтому их движение дает видимую пластическую деформацию всего кристалла (рис. 59).

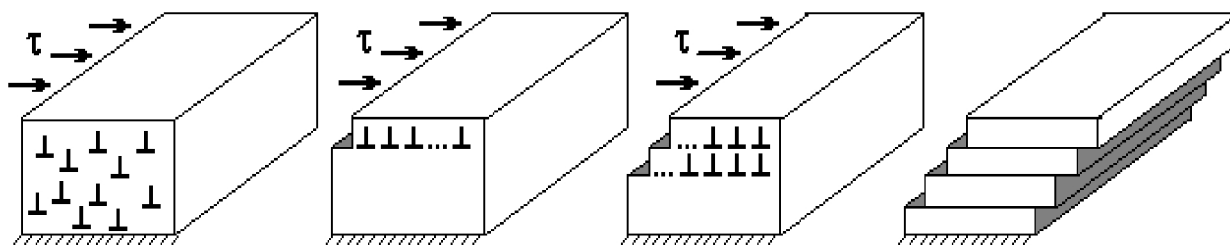


Рис. 59. Деформация монокристалла, видимая невооруженным глазом

Пластическая деформация поликристалла происходит по такому же механизму (рис. 60). Скольжение идет в каждом зерне по множеству плоскостей, при этом меняется форма каждого зерна, а значит – и всего изделия. После пластической деформации микроструктура имеет характерный вид: зерна вытянуты в направлении действия наибольших напряжений.

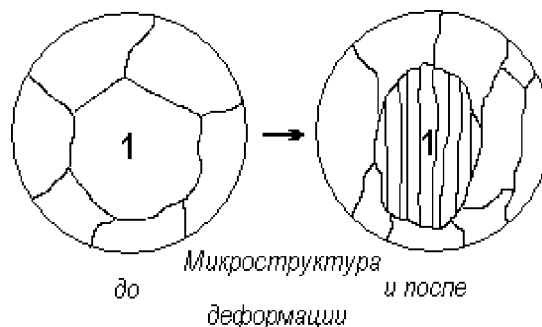


Рис. 60. Деформация поликристалла

Иногда кристаллическая решетка в каждом зерне получает определенную ориентацию относительно действующих напряжений. На рис. 61 это условно показано параллельными осями кристаллов. Такая ориентированная структура называется *текстурой*.

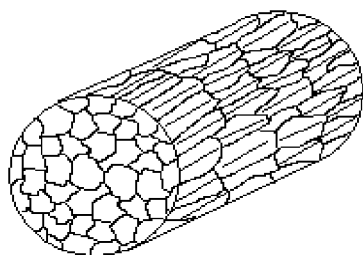


Рис. 61. Текстура

Скольжение дислокаций происходит легче всего в атомных плоскостях с максимальной плотностью атомов. Их называют *плоскостями наилегчайшего сдвига*. Расположение этих плоскостей в решетках металлов показано на рис. 62.

Около сотни дислокаций, скопившихся перед препятствием, создают трещину опасного размера. Напряжение в зоне дислокаций у границы зерна на 3 порядка больше среднего напряжения в данном сечении.

Распространение трещины может идти:

- 1) за счет внешних сил, подвода энергии извне. Если убрать внешнюю силу, то разрушение приостанавливается. Это – *вязкое разрушение*;
- 2) за счет внутренних напряжений, без подвода энергии извне. Это быстрое, неостановимое разрушение называется *хрупким*. Осуществляется путем отрыва одного слоя атомов от другого, напряжение у вершины трещины превышает предел прочности металла.

Вид излома, полученного в результате вязкого и хрупкого разрушения показан на рис. 64.

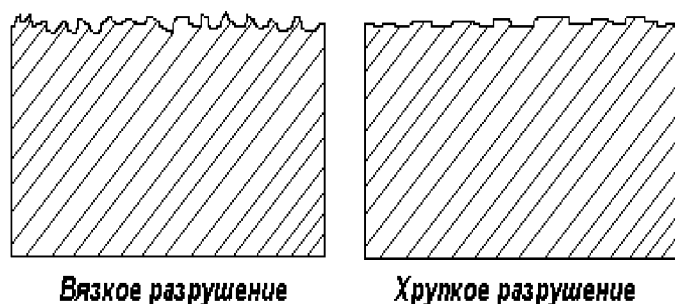


Рис. 64. Вид излома при вязком и хрупком разрушении

Хрупкому разрушению предшествует малая пластическая деформация, вязкому – значительная.

Зародыши вязкой и хрупкой трещины тоже отличаются: зародыш хрупкой трещины острый, имеет очень маленький радиус при вершине; зародыш вязкой трещины – тупой, с большим радиусом (рис.65).

Расчеты Гриффитса показали, что острая трещина длиной в 1 мкм может в 100 раз снизить предел прочности материала.

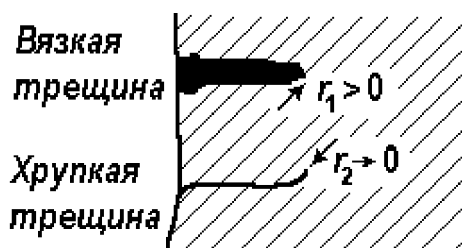


Рис. 65. Зародыши трещин

5.4. Структура и свойства деформированных металлов

При пластической деформации в каждой плоскости скольжения перемещается множество дислокаций. Выходя на поверхность кристалла, они образуют ступеньки. Видимая под микроскопом ступенька, образованная множеством дислокаций, называется *линией скольжения*. Группа близко расположенных линий скольжения образует *полосу скольжения*. Ее можно увидеть уже невооруженным глазом. Существование линий и полос

скольжения является косвенным доказательством наличия в металле дислокаций.

Вначале скольжение идет легко, но с ростом степени деформации дислокации, которые движутся в пересекающихся плоскостях, начинают мешать друг другу. Возникает сложная дислокационная структура («лес дислокаций»). Казалось бы, при выходе дислокации на поверхность кристалла она исчезает, поэтому плотность дислокаций должна уменьшаться, но на самом деле она растет! Это происходит потому, что в процессе скольжения все время появляются новые дислокации. Их плотность повышается с 10^6 см^{-2} до 10^{12} см^{-2} . Появление новых дислокаций возможно разными способами, но важнейшим из них является *источник Франка-Рида* (рис. 66).

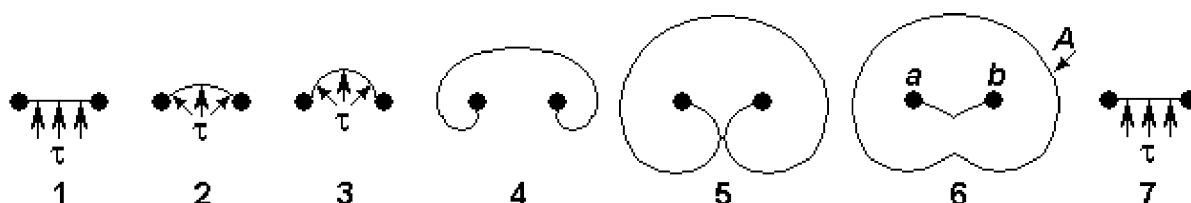


Рис. 66. Схема действия источника Франка-Рида

Закрепленный какими-то препятствиями участок дислокации (1) выгибается под действием касательных напряжений τ (2), пока не примет форму полуокружности (3). Далее – самопроизвольное распространение в виде двух спиралей (4, 5). При их встрече возникает расширяющаяся петля A и отрезок дислокации ab (6). Отрезок занимает исходное положение и может повторять цикл (7). От одного источника Франка-Рида распространяются сотни новых дислокаций.

Увеличение плотности дислокаций затрудняет дальнейшее скольжение. Для того чтобы продолжать деформировать металл, нужны *большие* напряжения. Металл упрочняется, его сопротивление деформированию растет. Это значит, что повышаются его прочностные характеристики ($HВ$, σ_y , σ_T , σ_B), а пластичность и вязкость (δ , ψ , KCU) – снижаются. Это явление называется **деформационным упрочнением** или **наклепом**.

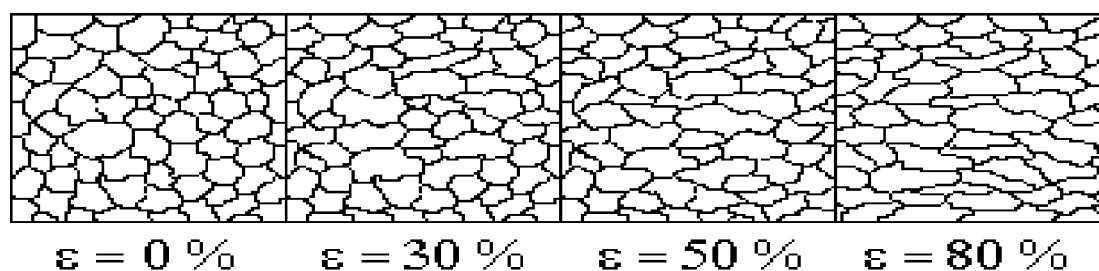


Рис. 67. Изменение микроструктуры металла при наклепе (ϵ – степень деформации)

Чем больше степень деформации, тем заметнее изменения в микроструктуре: все больше зерен приобретают неравноосную форму. При степени деформации 70-80 % все зерна вытягиваются в направлении действующих напряжений (рис. 67).

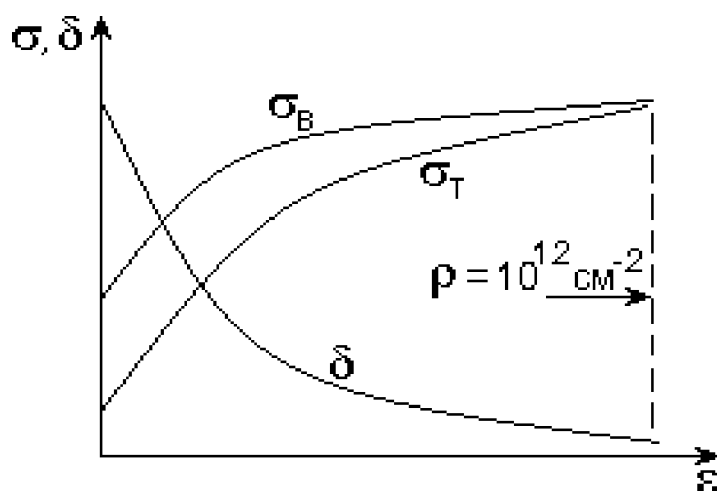


Рис. 68. Изменение механических свойств металла при наклепе

Из графика зависимости механических свойств от степени деформации (рис. 68) видно, что металл сильно упрочняется в начале деформирования, затем все медленнее. σ_T растёт быстрее σ_B . У сильно наклепанных металлов предел текучести и предел прочности равны, пластичность же при этом близка к нулю. Это – предельное деформированное состояние металла, предшествующее разрушению. Плотность дислокаций составляет 10^{12} см^{-2} , большую их плотность создать невозможно, так как неизбежно возникают зародыши трещин.

В результате наклепа предел прочности и твердость могут увеличиться в 1,5-3 раза, предел текучести – в 3-7 раз. Металлы с ГЦК решеткой упрочняются сильнее, чем с ОЦК.

Физические свойства при наклепе тоже изменяются, в частности, растёт удельное электросопротивление, снижается магнитная проницаемость.

Явление наклепа широко используется в технике для повышения прочности деталей при холодной обработке давлением: обкатка шариками и роликами поверхности готовых деталей, дробеструйный наклеп рессорных листов. Вязкие металлы (латуни, алюминиевые сплавы) лучше обрабатываются резанием после наклепа.

5.5.Изменение структуры и свойств деформированного металла при нагреве

Структура, созданная пластической деформацией, обладает повышенным запасом энергии, так как 5-10 % энергии, затраченной на деформирование, переходит во внутреннюю энергию кристалла. Это энергия дефектов кристаллической решетки и упругих искажений.

При комнатной температуре у большинства металлов структура наклепа устойчива. Но при нагреве создаются условия для перераспределения дислокаций и уменьшения их количества, так как атомы получают дополнительную энергию и легче смещаются, занимая равновесные положения.

При нагреве наклепанного металла изменения структуры протекают в две стадии. Первая называется возврат и происходит при температурах ниже $0,3T_{пл}$; вторая идет при температурах выше $0,3T_{пл}$ и носит название рекристаллизация.

Возврат – это изменения тонкой структуры и свойств деформированного металла при нагреве. Микроструктура (размер и форма зерен) остается прежней.

На этой первой стадии изменений возможны два процесса: отдых и полигонизация.

Отдых происходит у всех металлов, после любой по величине деформации. При этом уменьшается число вакансий и плотность дислокаций. Твердость и прочность снижаются на 10-15 %, настолько же увеличивается пластичность.

Полигонизация идет не во всех металлах, при небольшой степени предшествовавшей деформации. В каждом зерне дислокации образуют «стенки» – малоугловые границы. Зерно делится на *субзерна*, или полигоны, почти свободные от дислокаций (рис.69). Полигонизованная структура устойчива до температуры плавления. Этот процесс идет, например, в железе, алюминии, молибдене.

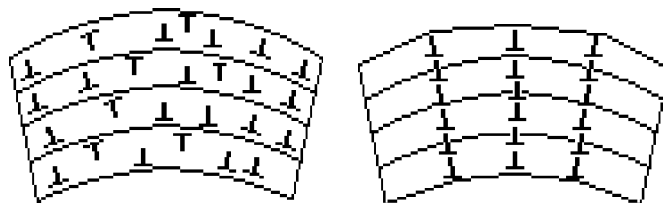


Рис. 69. Расположение дислокаций в монокристалле: а) до полигонизации; б) после полигонизации

Рекристаллизация – это зарождение и рост новых зерен, с меньшим количеством дефектов, среди деформированных. Движущей силой процесса является стремление системы к минимальной свободной энергии: так как в новых зернах мало дефектов, их внутренняя энергия меньше.

Температура, при которой появляются и растут новые, более совершенные зерна, называется *температурой рекристаллизации*. Она составляет некоторую долю от температуры плавления и определяется по формуле Бочвара:

$$T_p = a \cdot T_{пл.}$$

Коэффициент a зависит от количества примесей в металле:

- для технически чистых металлов $a = 0,4$;
- для химически чистых металлов $a = 0,1-0,2$;
- для сплавов $a = 0,6-0,7$.

Технически чистая медь имеет температуру рекристаллизации 270 °С, железо 450 °С, алюминий – 100 °С.

Изменение микроструктуры деформированного металла при нагреве показано на рис. 70; изменение механических свойств – на рис. 71.

Когда все деформированные зерна заменяются новыми, равноосными, это значит, что первичная рекристаллизация завершилась. Новые, недеформированные зерна имеют очень низкую плотность дислокаций (10^5 - 10^6 см⁻²) по сравнению с деформированной структурой. Некоторое время после окончания первичной рекристаллизации новые зерна одновременно подрастают, их размеры выравниваются. Этот процесс называется *собирающей рекристаллизацией*; она влияет на структуру и свойства металла благоприятно. Но затем может начаться *вторичная рекристаллизация*: рост одних зерен за счет других. При этом суммарная поверхность зерен уменьшается, т.е. движущей силой процесса является стремление к минимальной поверхностной энергии. Получаемая разнотернистая структура приводит к одновременному снижению прочности и пластичности. Это – нежелательный процесс.

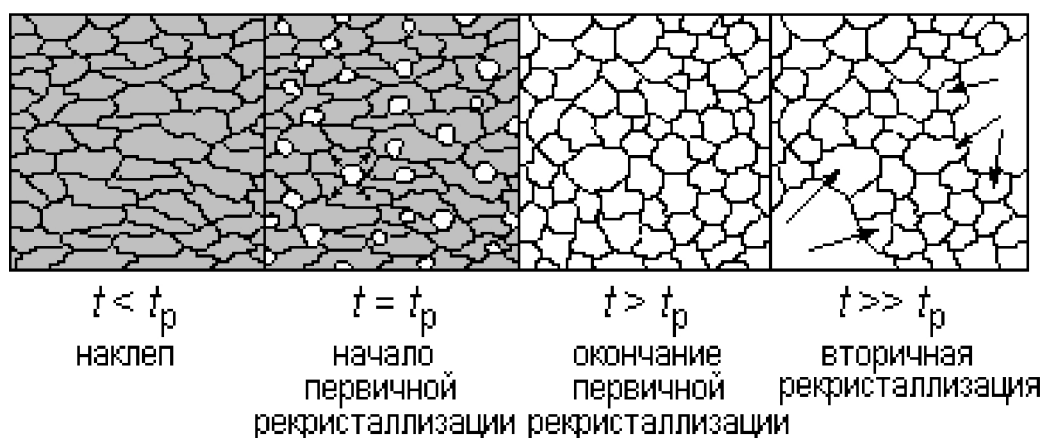


Рис. 70. Изменение микроструктуры наклепанного металла при нагреве

Рекристаллизация полностью снимает наклеп, металл приобретает равновесную структуру с минимальным числом дефектов кристаллической решетки. Свойства металла после рекристаллизации близки к свойствам отожженного, не наклепанного металла.

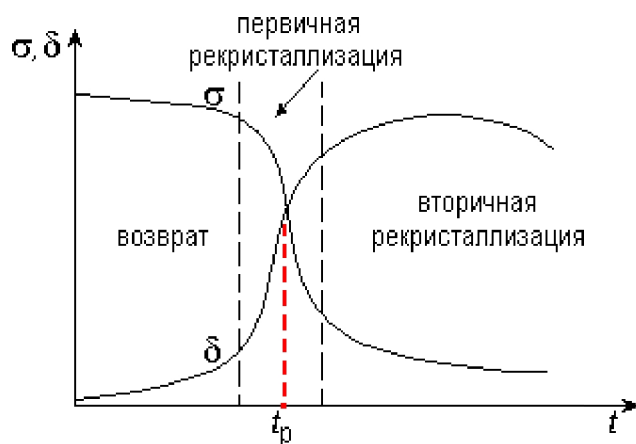


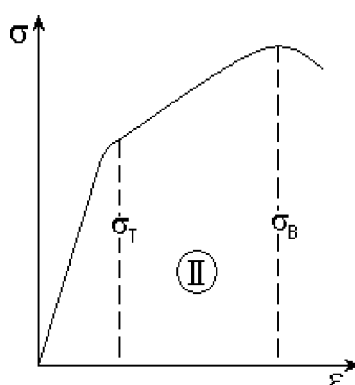
Рис. 71. Изменение механических свойств металла при рекристаллизации

5.6. Горячая и холодная пластическая деформация

Деформирование металла при температурах ниже температуры рекристаллизации называется **холодной пластической деформацией**. Металл при холодной деформации наклепывается и сохраняет высокие прочность и твердость. Примеры применения холодной пластической деформации: волочение проволоки, сопровождающееся упрочнением, накатывание резьбы, холодная листовая штамповка.

Деформирование металлов при температурах выше температуры рекристаллизации называется **горячей пластической деформацией**. Металл после горячей деформации остается мягким, пластичным, годным к дальнейшей обработке давлением или резанием. Большая часть металлов и сплавов подвергается горячей обработке давлением еще в прокатных и кузнечно-прессовых цехах металлургических предприятий, затем на машиностроительных заводах.

6. Способы упрочнения металлов и сплавов



Значительная пластическая деформация деталей машин и конструкций при эксплуатации недопустима. Поэтому повышение прочности металлов и сплавов означает, прежде всего, повышение предела текучести σ_T .

Область II на диаграмме растяжения является областью борьбы за прочность

Рис. 72. Область пластической деформации

(рис.72). Здесь происходит пластическая деформация, т. е. движение дислокаций:

Чтобы затруднить перемещение дислокаций, нужно создать препятствия для их движения – или избавиться от дислокаций совсем.

Упрочнение за счет создания бездефектных кристаллов

Бездефектные кристаллы удастся вырастить в виде тонких нитей, или «усов» (их длина несколько мм, толщина до 20 мкм). Их прочность действительно близка к теоретически рассчитанной.

Кристаллы крупных размеров вырастить без дефектов не удастся.

Не совсем ясно, играет в прочности «усов» главную роль отсутствие дефектов или поверхностное натяжение. Изделия, содержащие такие кристаллы, высокой прочностью не обладают.

Можно сказать, что этот путь создания высокопрочных материалов до конца не реализован.

Упрочнение за счет торможения движущихся дислокаций

1) Упрочнение самими дислокациями

В ходе пластической деформации создается такая высокая плотность дислокаций, что они сами начинают взаимно тормозить скольжение друг друга. Возникает так называемый «лес дислокаций».

При повторном испытании уже продеформированного образца предел текучести оказывается больше: $\sigma_{T2} > \sigma_{T1}$ (рис. 73).

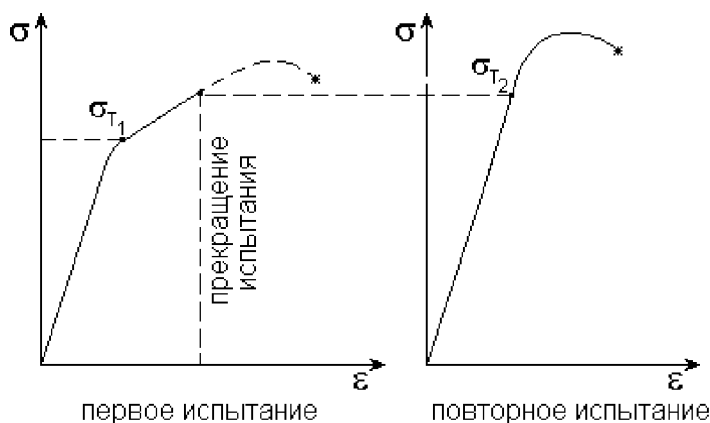


Рис. 73. Упрочнение металла при повторном испытании на растяжение

Увеличение предела текучести связано с плотностью дислокаций зависимостью

$$\Delta\sigma_T \sim \sqrt{\rho},$$

где ρ – плотность дислокаций.

Примерами использования такого механизма упрочнения являются дробеструйный наклеп пружин, рессор и штампов, патентирование проволоки, чистовая обработка поверхностным пластическим деформированием (обкатка роликами, дорнование отверстий).

2) Упрочнение границами зерен

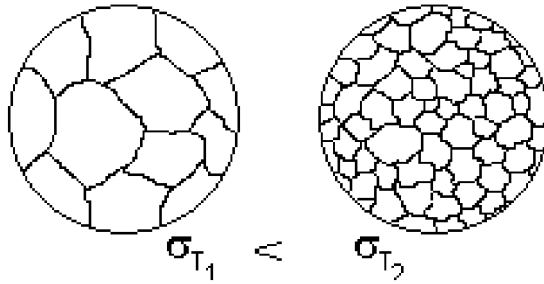


Рис. 74. Упрочнение границами зерен

В мелкозернистом металле площадь поверхности зерен в единице объема больше, чем в крупнозернистом (рис.74). Мелкозернистый металл прочнее, так как на пути скольжения дислокаций встречается больше барьеров – границ зерен: $\sigma_{T2} > \sigma_{T1}$.

Увеличение предела текучести зависит от размера зерна следующим образом:

$$\Delta\sigma_T \sim \frac{1}{\sqrt{d}},$$

где d – диаметр зерна.

Примеры: модифицирование сплавов при выплавке и литье, рекристаллизация сильно наклепанного металла, измельчение зерна при фазовых превращениях.

3) Упрочнение растворенными атомами примесей

Искажения решетки, вызванные атомами примесей, мешают дислокациям свободно скользить (рис. 75).

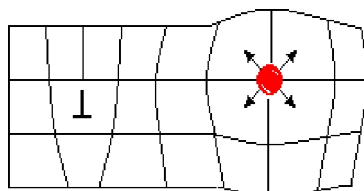


Рис. 75. Упрочнение твердым раствором

Упрочнение зависит от количества примеси:

$$\Delta\sigma_T \sim C,$$

где C – концентрация растворенного компонента.

Примерами применения такого механизма упрочнения являются практически все сплавы в современной технике. Все они являются твердыми растворами. При закалке сплавов создают пересыщенные твердые растворы, добиваясь значительного упрочнения.

4) Упрочнение дисперсными частицами второй фазы

Дисперсные, т. е. очень мелкие, частицы имеют размеры порядка 100 нм. Более крупные частицы не являются таким эффективным препятствием для дислокаций.

Огибая мелкие частицы (рис. 47, 2), дислокации замыкаются вокруг них (3), при этом возникают дислокационные петли (4), или кольца. Прохождение множества дислокаций приводит к образованию так называемых колец Орована (n). Дальнейшее скольжение дислокаций на этом участке затруднено.

Если частицы второй фазы не округлые, а игольчатые, то дислокации «наматываются» на них, как нитки на веретено.

Упрочнение зависит от расстояния между частицами:

$$\Delta\sigma_T \sim \frac{1}{R},$$

где R – расстояние между частицами.

По такому механизму упрочняются очень многие сплавы: дуралюмины, бронзы, сплавы титана, некоторые стали.

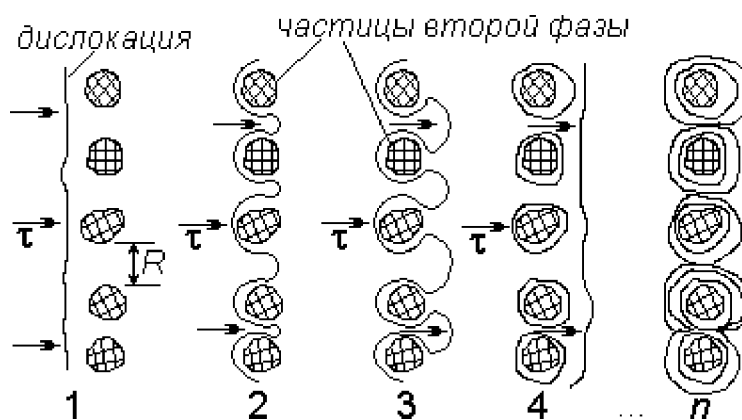


Рис.76. Схема упрочнения дисперсными частицами второй фазы

В большинстве современных высокопрочных материалов используются несколько способов упрочнения одновременно.

Список рекомендуемой литературы.

1. Гуляев А.П. Металловедение. 6-е изд., перераб. и доп. М: Металлургия. 1986, 544 с.
3. Арзамасов Б.Н., Макарова В.И., Мухин Г.Г. и др. Материаловедение. 7-е изд., перераб. и доп. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2005, 646 с.
4. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение. 1990, 528 с.
6. Фетисов Г.П., Карпман М.Г., Матюнин В.М. и др. Материаловедение и технология металлов (учебник для вузов). 4-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа. 2006, 862 с.
7. Солнцев Ю.П., Прякин Е.И. Материаловедение: учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. Санкт-Петербург: Химиздат. 2007, 784 с.
8. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия. 1990, 240 с.