




# Материаловедение

## Теория сплавов



*Фазой* называется однородная обособленная часть системы (металла и сплава), имеющая одинаковый состав, строение и свойства, отделенная от других частей поверхностью раздела. При переходе поверхности раздела хотя бы одно свойство изменяется на конечную величину.

Однофазная система называется *гомогенной*, двух или более фазная система – *гетерогенной* системой.

*Компоненты* – химические элементы, в результате взаимодействия которых образуются все фазы сплавов (системы). Компонентами могут быть не только химические элементы, но и соединения.

В зависимости от характера взаимодействия между атомами компонентов, в особенности от типа химической связи (ковалентной или металлической), в сплавах образуются *твердые растворы* или *промежуточные соединения*.

*Твердый раствор* – фаза переменного состава, сохраняющая однородность при изменении соотношения компонентов, образующих фазу.

*Промежуточные фазы* – очень разнообразны по своим свойствам и строению и могут резко отличаться от металлов-компонентов.

# Твердые растворы

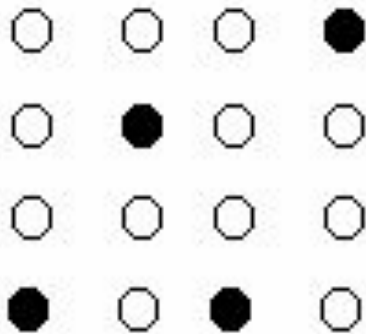
*Твердые растворы* – это фазы, содержание компонентов в которых может изменяться без нарушения типа кристаллической решетки основного компонента.

В зависимости от способа размещения атомов в кристаллической решетке твердые растворы делятся на:

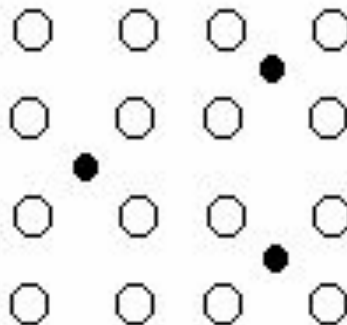
твердые растворы *замещения*,

твердые растворы *внедрения*,

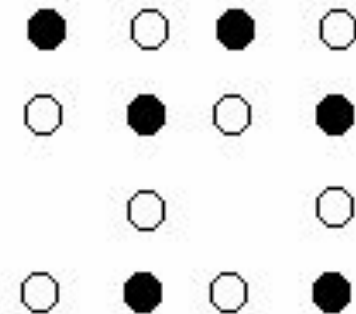
твердые растворы *вычитания*.



*Твердый р-р  
замещения*



*Твердый р-р  
внедрения*



*Твердый р-р  
вычитания*

Твердые растворы могут быть *непрерывными* и *граничными*. *Непрерывными* могут быть только твердые растворы замещения, *граничными* – растворы замещения и внедрения.

## Условия образования непрерывных твердых растворов замещения

- 1) *Структурное условие.* Оба компонента должны иметь кристаллическую решетку одного типа. Иначе произойдет разрыв непрерывности.
- 2) *Размерное условие.* При замещении одного атома атомом другого компонента будут наблюдаться искажения кристаллической решетки, что приводит к повышению энергии кристалла. Поэтому, для образования непрерывных твердых растворов различия в атомных диаметрах должно быть не более 15% (правило Юм-Розери);
- 3) *Химическое условие.* Компоненты должны принадлежать к одной и той же группе в таблице Менделеева или к смежным родственным группам и обладать близким строением валентных оболочек электронов в атомах.

Например, неограниченные растворы образуются в системах:

Ag – Au (гцк,  $\Delta R=0,2\%$ ), Mo – W (гцк,  $\Delta R=9,9\%$ ) – компоненты в одной группе,  
Cu – Ni (гцк,  $\Delta R=3\%$ ), Ni – Fe, Fe – Cr, Co – Ni – в одном периоде,  
Au – Ni, Au – Pd, Co – Pd, Fe – Pd – в близких группах и периодах.

## Твердые растворы внедрения

*Твердые растворы внедрения* – это растворы, в которых атомы растворенного компонента располагаются в межузлиях решетки растворителя. Они являются граничными растворами, т.е. количество растворенного компонента ограничивается числом межузлий.

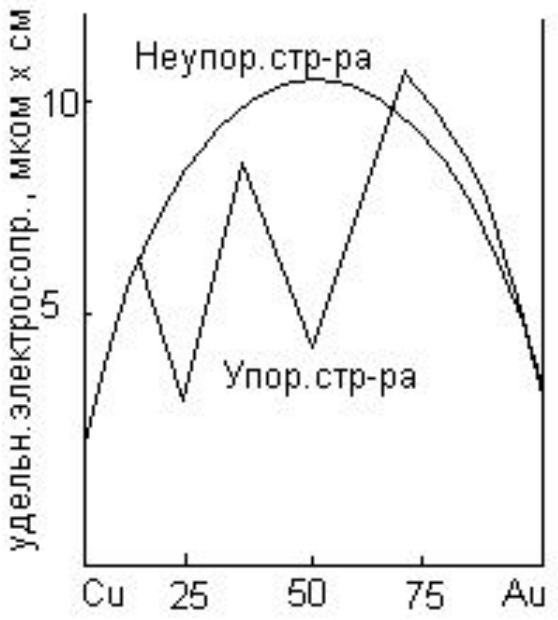
Твердые растворы внедрения получаются, если соотношение атомных диаметров растворенного элемента и растворителя меньше 0,59.

Они образуются на базе переходных металлов (Fe, Co, Mn, Ti, Mo, W, Zr, V и др.), в которых растворяются неметаллы (C, H, O, N) с малыми атомными диаметрами. Концентрация неметалла обычно незначительная. Параметр решетки увеличивается.

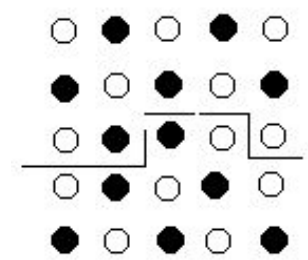
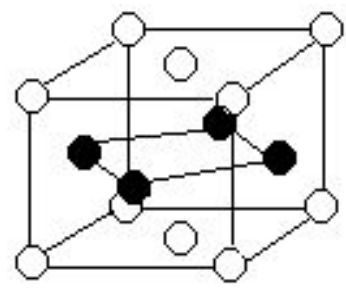
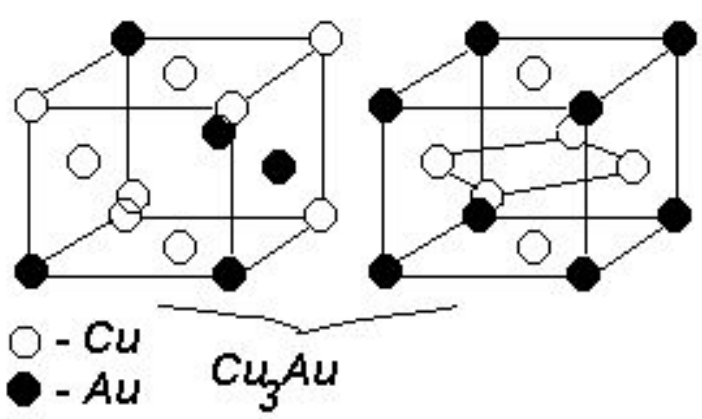
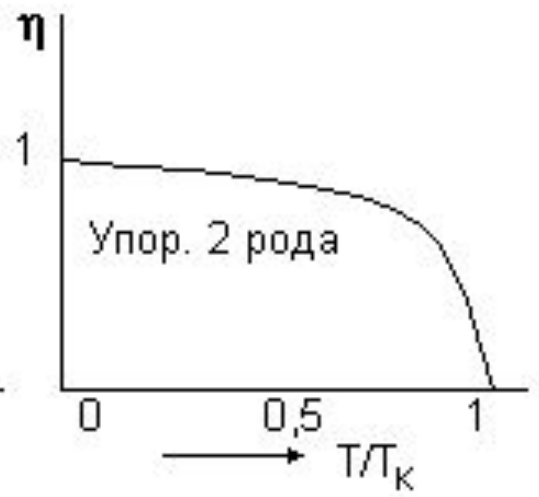
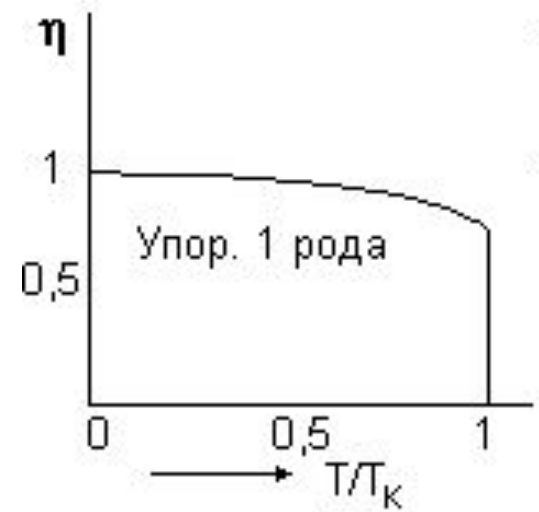
Характерные признаки строения твердых растворов внедрения:

- 1) Сохраняется решетка растворителя.
- 2) Атомы в кристаллической решетке располагаются хаотически.

# Упорядоченные растворы



Степень дальнего порядка  $\eta = (r-w)/(r+w)$ ,  
 $r$  - число атомов данного компонента в своей подрешетке,  
 $w$  - число атомов данного компонента в другой подрешетке.



Антифазная граница

## Промежуточные фазы

*Химические соединения.*

Фазы постоянного состава, образующиеся при взаимодействии металлов с неметаллами или с элементами, обладающих промежуточными свойствами при определенных соотношениях элементов, отвечающих правилу валентности.

Характерные особенности химических соединений:

1. Кристаллическая решетка отличается от решеток компонентов, образующих соединение. Атомы в решетке химического соединения располагаются упорядоченно. Большинство химических соединений имеют сложную кристаллическую структуру.
2. В соединении всегда сохраняется простое кратное массовое соотношение элементов. Это позволяет выразить их в состав простой формулой  $A_n B_m$ , где  $A$  и  $B$  – элементы;  $n$  и  $m$  – простые числа.
3. Свойства соединения резко отличаются от свойств компонентов.
4. Температура плавления (диссоциации) постоянная.
5. Образование химического соединения сопровождается тепловым эффектом.

## Промежуточные фазы

*Электронные соединения (фазы Юм-Розери)* – промежуточные фазы из двух металлов, мало различающихся атомным диаметром, причем один из них является одновалентным (Cu, Ag, Au, Li, Na) или переходным (Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt), а другой – простой металл с валентностью от 2 до 5 (Be, Mg, Zn, Cd, Al и др.). Характеризуются постоянным отношением общего числа валентных электронов ( $e$ ) к общему числу атомов ( $n$ ). Различные соединения имеют однотипные решетки, если отношение  $e:n$  одинаково.

$e:n = 3:2$  Три типа решетки – ОЦК, сложная кубическая (с 20 ат. в ячейке), и ГПУ. Примеры: CuBe, CuZn, Cu<sub>3</sub>Al, Cu<sub>5</sub>Zn, CoAl, FeAl, NiAl.

$e:n = 21:13$  – Сложная решетку с 52 ат. в ячейке. Примеры: Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>, Fe<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>.

$e:n = 7:4$  - Решетка ГПУ. Примеры: CuZn<sub>3</sub>, CuCd<sub>3</sub>, Cu<sub>3</sub>Si, Cu<sub>3</sub>Sn, Au<sub>3</sub>Sn.

В отличие от химических соединений с нормальной валентностью электронные соединения с компонентами, из которых они состоят, образуют твердые растворы в широком интервале концентраций.



## Промежуточные фазы

*Фазы внедрения.* Переходные металлы образуют с С, N, В и Н карбиды, нитриды, боридов и гидридов. Они имеют общность строения и свойств и называются *фазами внедрения*.

Фазы внедрения имеют формулу:  $Me_4X$  ( $Fe_4N$ ,  $Mn_4N$  и др.),  $Me_2X$  ( $W_2C$ ,  $Mo_2C$ ,  $Fe_2N$  и др.),  $MeX$  ( $WC$ ,  $VC$ ,  $TiC$ ,  $NbC$ ,  $TiN$ ,  $VN$ ).

Кристаллическая структура фаз внедрения определяется соотношением атомных радиусов неметалла ( $R_x$ ) и металла ( $R_m$ ). Если  $R_x/R_m < 0,59$ , то атомы металла в этих фазах расположены по типу кубической (К8, К12) или гексагональной (Г12) решеток, в которую внедряются атомы неметалла, занимая в ней определенные поры.

Фазы внедрения являются фазами переменного состава, а соответствующие им химические формулы обычно характеризуют максимальное содержание в них неметалла. Фазы внедрения обладают высокой электропроводностью, уменьшающейся с повышением температуры, и металлическим блеском. Карбиды, относящиеся к фазам внедрения, обычно плавятся при высокой температуре. Многие фазы внедрения обладают высокой твердостью. Используют как жаропрочные и режущие материалы.

## Промежуточные фазы

*Фазы Лавеса* постоянного состава образуются при большом различии атомных диаметров компонентов (около 20%) и не подчиняются законам валентности. Их компоненты могут принадлежать к любой группе элементов таблицы Менделеева. Соединения такого типа образуют кристаллы кубической (тип  $\text{MgCu}_2$ ) и гексагональной (тип  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{MgNi}_2$ ) симметрии.



**Переход в начало**