

Направление подготовки бакалавров «Химическая технология»

# Материаловедение и технология конструкционных материалов



# **Материал предыдущей** лекции

Что мы прошли на предыдущей лекции

- Реальный металл в зависимости от температуры может находиться в твердом или жидком состоянии. Это определяется величиной свободной энергии металла. При низких температурах она меньше у **твердого** металла при высоких у жидкого.
- Кристаллизация реального металла идет при температурах ниже температуры плавления, т.к. необходима энергия для образования первого зародыша.
- Реальный метал имеет много дефектов: точечных, линейных, поверхностных за счет чего прочность реального металла значительно ниже идеального.
- Прочность реального металла от количества дефектов зависит сложным образом, отсюда есть да способа упрочнения металла: снижение числа дефектов и повышение их.



#### Материал предыдущей лекции

- Реальный металл состоит из зерен, каждое зерно анизоторопно по свойствам, а реальный металл изотропен.
- Размер и форма зерна зависят от условий кристаллизации.
- Размер зерна влияет на свойства металла, поэтому его нужно знать.
- Размер зерна оценивается по баллам. Существует гостированный метод определения величины зерна по эталонным шкалам. С которым вам предстоит познакомиться на лабораторной работе.



## **Тема 3.** Фазы в металлических сплавах. Диаграммы фазового равновесия.

2.1. Фазы в металлических сплавах.

2.2. Диаграммы фазового равновесия сплавов.

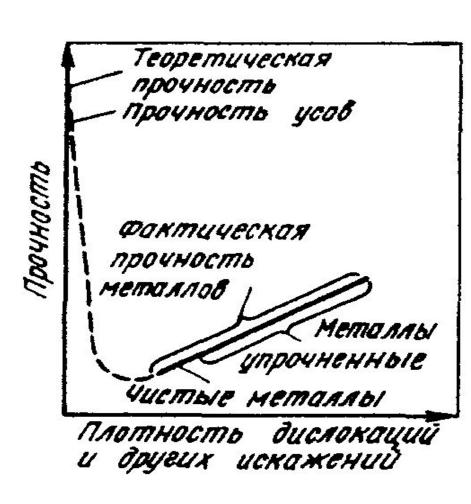


#### Металлические сплавы

#### Чистые металлы

обычно имеют низкую прочность и, сл-но, невысокие технологические свойства. Поэтому на практике

Поэтому на практике значительно чаще применяют **сплавы**.





#### Металлические сплавы

- Сплавы это сложные вещества, полученные сплавлением нескольких компонентов.
- **Компонентом** сплава может быть отдельный элемент: другой металл или не металл (азот, углерод, бор) или химическое соединение: карбиды, нитриды, бориды и т.д.
- В зависимости от физико-химического взаимодействия компонентов в сплавах образуются разные фазы.



#### Металлические сплавы

- За счет большого количества фаз, образующихся при сплавообразовании, в сплавах всегда присутствует большое количество зерен, разного характера, а сл-но, в них больше дефектов.
- Поэтому сплавы всегда более прочны, чем чистые металлы, но менее пластичны.
- Применение сплавов одно из направлений упрочнения металлов.



#### Определение фазы

Т.к при сплавообразовании образуется большое количество разных фаз необходимо дать определение фазы.

Фаза — однородная гомогенная составная часть системы, характеризующаяся определённым составом, свойствами, типом кристаллической решетки и отделенная от других частей системы поверхностями раздела.



## Виды фаз в металлических сплавах

В сплавах возможно образование трёх типов фаз:

- Твердые растворы (замещения и внедрения);
- Упорядоченные твердые растворы;
- Химические соединения.



#### Твердые растворы замещения

В твердом растворе замещения атомы растворяющегося компонента заменяют атомы растворяющего компонента в его кристаллографической решетке в произвольном порядке.

Этот тип фаз наиболее часто получается при получении сплавов, за счет сплавления двух или нескольких металлов.



#### Твердые растворы замещения

**Твёрдые растворы замещения** — фазы, в которых один из компонентов сохраняет свою кристаллическую решетку (обычно концентрация этого компонента в сплаве высокая), а атомы другого или других компонентов располагаются в его решетке, искажая её. (концентрация этого (этих) компонентов в сплаве не высокая).

Эти фазы характерны для латуней, бронз, сплавов алюминия, сплавов железа с никелем, хромом, марганцем и другими металлами.

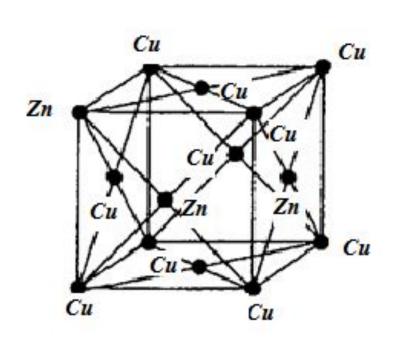


# **Пример твердого раствора** замещения

Сплав медь – цинк (латунь)

Медь имеет решетку ГЦК. В латунях с содержанием цинка до 37% решетка ГЦК сохраняется.

Медь растворитель, цинк растворяющийся элемент.



Растворяющиеся компоненты в растворах замещения замещают атомы растворителя в произвольном порядке



### Растворы замещения

- Растворы замещения образуются также в таких сплавы, как железо-никель, железо-хром, серебро-золото, никель-медь, медь-алюминий и т.д.
- Таким образом, твёрдые растворы **замещения** обычно образуются между компонентами **металл металл**.



#### Твердые растворы замещения

- Если диаметры атомов **близки**, то образуются растворы с **неограниченной растворимостью** компонентов друг в друге. Решетка растворяющего компонента искажается мало.
- Сплавы железо никель, медь-золото, медь –цинк и т.д..
- Если диаметры атомов сильно различаются то получаются растворы с ограниченной растворимостью.
- Такая ситуация характерна для сплавов алюминия: алюминий медь, алюминий никель, алюминий-магний и т.д. Решетка растворяющего компонента (алюминия) искажается очень сильно.



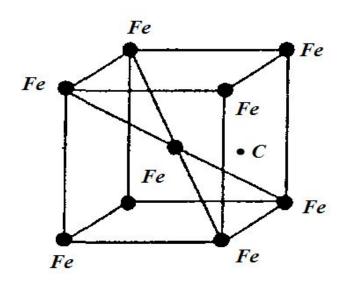
#### Твердые растворы внедрения

- В твердых растворах внедрения атомы растворяющегося компонента располагаются в **порах решетки** растворяющего компонента.
- Характерны для компонентов очень сильно отличающихся по диаметру атома, такого рода растворы образуют компоненты металл неметалл.
- Твердые растворы внедрения это всегда растворы с **ограниченной растворимостью** компонентов, т. к. пор в решетках немного.



#### Твердые растворы внедрения

Примером твёрдого раствора внедрения может служить раствор углерода в  $Fe_{\alpha}$  .  $Fe_{\alpha}$  имеет решетку ОЦК Раствор углерода в  $Fe_{\alpha}$  называют ферритом.



Углерод располагается в октаэдрических порах.

К растворам внедрения относятся также растворы азота, углерода, бора, водорода, кислорода и кремния в железе и других металлах



## Твердые растворы внедрения

- Твердые растворы внедрения всегда растворы с **ограниченной** растворимостью компонентов друг в друге.
- Растворимость растворяющегося компонента зависит от **величины пор** в решетке растворяющего компонента
- Наибольшая растворимость компонентов в решетке ГЦК, наименьшая в ОЦК.



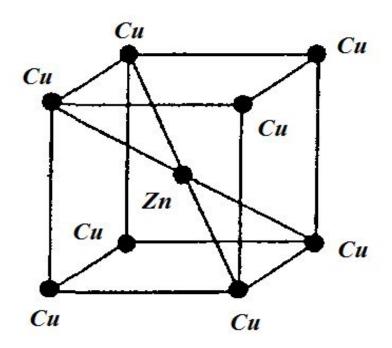
#### Упорядоченные твердые растворы

- В упорядоченных твердых растворах атомы растворяющегося компонента замещают атомы растворяющего компонента в его кристаллографической решетке в строго определённом порядке;
- Это всегда растворы замещения и образуются компонентами металл- металл;
- Упорядоченные твердые растворы имеют характерные только для них свойства;
- Им можно присвоить определенную формулу.



#### Упорядоченные твёрдые растворы

Примером упорядоченного твердого раствора может служить раствор цинка в меди, который образуется при концентрации цинка более 37 %. При его образовании меняется даже вид решетки. Такой раствор имеет решетку ОЦК



Вспомним количество атомов в решетке ОЦК.

Упорядоченному твердому раствору можно присвоить химическую формулу: сплав **CuZn** 



### Упорядоченные твердые растворы

- Таким образом, сплавы медь цинк (латуни) бывают **однофазные и двухфазные.**
- Однофазные латуни получаются при концентрации цинка меньше 37 % и содержат только одну фазу твердый раствор компонентов в меди;
- Двухфазные латуни получаются при концентрации цинка больше 37 % и содержат две фазы твердый раствор компонентов в меди и упорядоченный раствор цинка в меди.



#### Химические соединения

Следующим видом фаз, которые могу образоваться при получении сплавов являются — **химические соединения** Химические соединения образуются при взаимодействии элементов сплава друг с другом:

В сплавах можно выделить три вида химических соединений:

- 1. **Интерметаллиды** (соединения «металл металл»). Характерны для сплавов алюминия (CuAl $_2$ , Ni $_3$ Al, CoAl, Ti $_3$ Al).
- 2. **Фазы внедрения** (соединения «металл неметалл»):  $Fe_4N$ ,  $Mn_4N$ ,  $Co_4N$ ,  $Fe_3C$ , бориды и т.д.
- 3. Примесные и вредные неорганические включения: оксиды и сульфиды:  $Fe_3O_4$ , FeS. и т.д.



- Фазовый состав сплава зависит от температуры и концентрации компонентов нем.
- Фазовый состав сплава, в свою очередь, определяет свойства.
- Поэтому важно знать этот состав.
- Фазовый состав сплавов при различных температурах отображается с помощью диаграмм состояния.



#### Диаграммы состояния

Диаграммы состояния имеют еще одно название, их называют диаграммами фазового равновесия.

Диаграммы состояния представляют собой графическое изображение состояния сплавов при изменении температуры. С их помощью можно проследить фазовые и структурные изменения сплавов в процессе их охлаждения или нагрева.



#### Диаграммы состояния

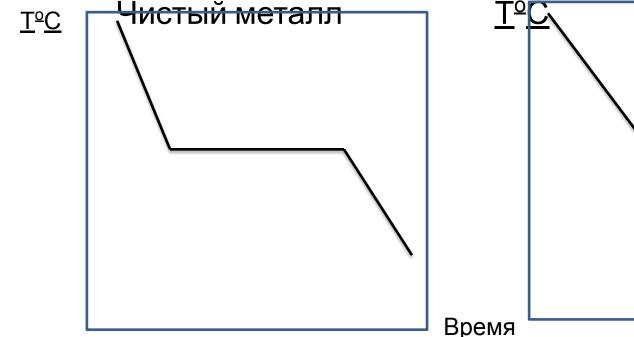
Диаграмму состояния на плоскости легко построить только для двухкомпонентных сплавов. В этом случае достаточно двух координат, при этом по оси абсцисс откладывается процентный состав сплава, а по оси ординат температура.

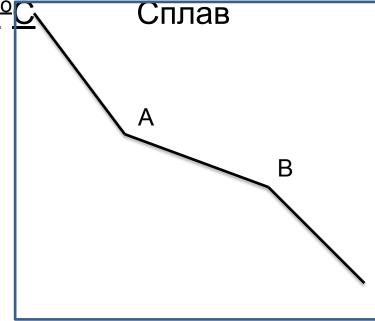
**Линии** на диаграмме состояния строят экспериментально, по заранее построенным **кривым охлаждения**. По линиям и точкам на этих кривых, судят о превращениях протекающих в сплаве при изменении температуры.



### Кривые охлаждения металла и сплава

 Опыт показывает, что кривая охлаждения сплава существенно отличается от кривой охлаждения чистого металла.







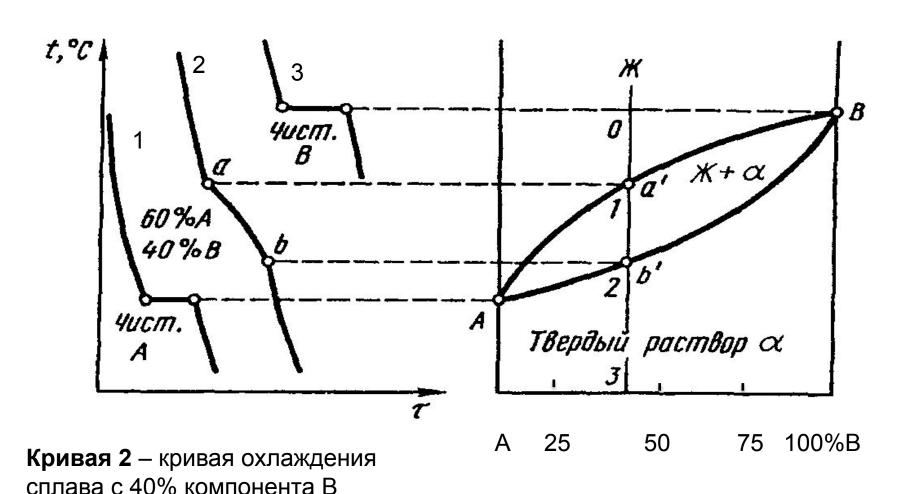
**УНИВЕРСИТЕТ** 

#### Построение диаграмм состояния

- Чистый металл кристаллизуется при одной температуре близкой к температуре плавления при медленном охлаждении, а сплав кристаллизуется не при одной температуре, а в некотором интервале температур. Сплавы не имеют постоянной температуры кристаллизации.
- Для получения диаграммы состояния нужно снять кривые охлаждения для нескольких растворов с разной концентрацией растворяющихся компонентов.



Построение диаграммы состояния двух компонентного сплава с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге





# Диаграмма состояния двух компонентного сплава с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге

- Линия A1В –линия начала кристаллизации сплавов называется линией **ликвидус**;
- Линия A2B линия конца кристаллизации сплавов называется линией **солидус.**
- Выше линии A1B сплавы находятся в в виде жидкого раствора;
- Ниже линии A2B сплавы находятся в виде твердого раствора. Обозначим его как α твердый раствор.



# Диаграмма состояния двух компонентного сплава с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге

- Между линиями ликвидус и солидус сплавы будут находиться одновременно в жидком состоянии, в виде жидкого раствора, и в твердом состоянии, в виде α –твердого раствора.
- Таким образом, диаграмма состояния позволяет узнать:
- а) при каких температурах сплав конкретного состава находится в виде жидкого и твердого раствора.
- б) в каком интервале температур протекает его кристаллизация.

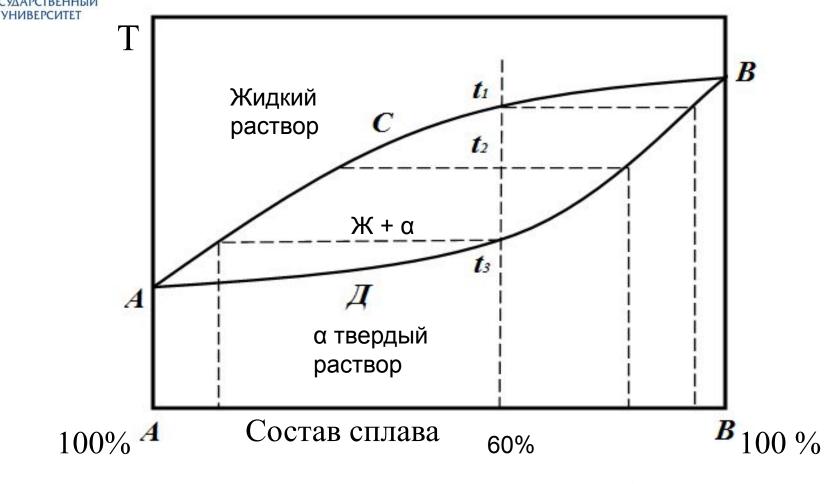


# Диаграмма состояния двух компонентного сплава с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге

- Диаграмма состояния позволяет определить еще целый ряд характеристик кристаллизующегося сплава.
- Для того чтобы их определить нужно для данного сплава провести на диаграмме несколько горизонтальных линий при различных температурах.
- Линия параллельная оси абсцисс называется канода или нода.



Диаграмма состояния двух компонентного сплава с неограниченной растворимостью компонентов



Применение правила отрезков для сплавов, образующих твёрдые растворы.



#### Диаграмма состояния двух компонентного сплава с неограниченной растворимостью компонентов

- Канода ( или нода) линия, проведенная параллельно оси абсцисс, показывает: 1. состав образующейся твердой фазы, 2. состав остающегося жидкого раствора и 3. количество жидкой и твердой фазы, которое определяется по величине отрезков каноды (правило отрезков).
- Правый отрезок каноды показывает количество жидкой фазы, а левый отрезок количество твердой фазы.



#### Диаграмма состояния двух компонентного сплава с неограниченной растворимостью компонентов

- Таким образом, при кристаллизации сплавов первые твердые кристаллы будут обогащены тугоплавким компонентом В, а последние низкоплавким компонентом А.
- Т. е. слиток будет неоднороден по составу.
  Неоднородность слитка по составу при кристаллизации сплавов называется дендритная ликвация.
- Дендритная ликвация приводит к неоднородности слитка по свойствам и соответственно она вредна и ее нужно удалять.

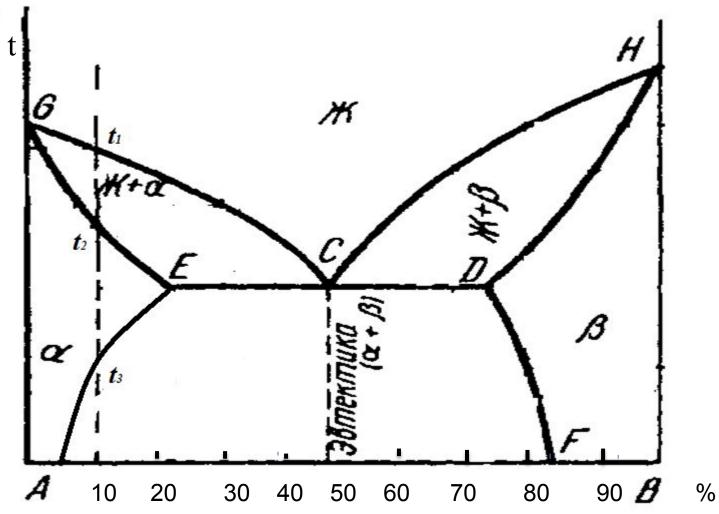


#### Диаграмма состояния двух компонентного сплава с ограниченной растворимостью компонентов

- Разберем более сложную диаграмму состояния двухкомпонентного сплава с ограниченной растворимостью компонентов в друг друге.
- В этом случае при кристаллизации сплавов в зависимости от концентрации компонентов получаются **два вида твердых сплавов**:
- 1 твердый раствор компонента В в компоненте А. Назовем его твердый раствор α ; 2 твердый раствор компонента А в компоненте В. Назовем его твердый раствор β.
- Если далее мы снимем кривые охлаждения
   (кристаллизации) большого количества сплавов с разным
   содержанием компонентов А и Б, то с помощью их мы
   сможем получить диаграмму состояния такого сплава.



ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ \_\_\_\_\_ Диаграмма состояния двухкомпонентного сплава с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге





# Диаграмма состояния двухкомпонентного сплава с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге

- Линия GCH линия **ликвидус**;
- Линия GECDH линия **солидус**:
- EA линия **изменения растворимости** компонента **B** в компоненте **A**;
- DF линия изменения растворимости компонента **A** в компоненте **B**;
- Точка Е предельная растворимость компонента В в компоненте А;
- Точка D предельная растворимость компонента A в компоненте B;



# Диаграмма состояния двухкомпонентного сплава с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге

- Точка **C** соответствует сплаву так называемого **эвтектического состава.**
- Сплав эвтектического состава кристаллизуется при одной температуре, как чистый металл, при этом получаются одновременно два вида кристаллов: твердый раствор α и твердый раствор β.
- **Эвтектика** это смесь двух твердых фаз, получающихся при кристаллизации из жидкой фазы.
- Эвтектика одна из **структурных составляющих сплавов**.



#### Понятие о структуре металлов

- <u>Структура металла</u> это тип, форма, размеры, конфигурация, взаимное расположение областей твёрдого тела, отделённых друг от друга поверхностями раздела.
- Структура понятие **общее** ее изучают не только при исследовании металла, но и керамики, солей, полимеров и т.д.
- Элементы структуры металла: фаза, зерно, структурная составляющая, трещина, раковина, неметаллическое включение, газовый пузырь и т.д.
- Структурная составляющая: эвтектика (смесь двух фаз), эвтектоид (также смесь двух фаз)



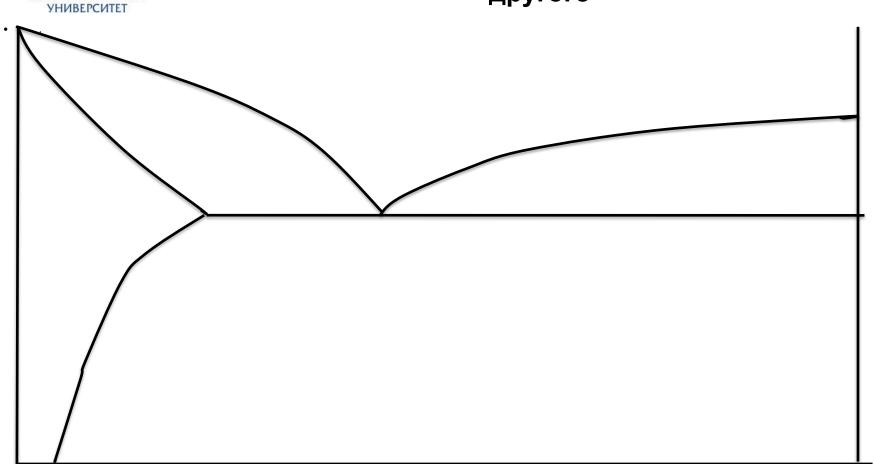
### Эвтектические составы в практике

- Сплавы эвтектического состава очень важны в машиностроении, так как обладают лучшими литейными свойствами (низкая температура плавления, хорошая жидкотекучесть, малая усадка). Поэтому литейные сплавы, например, алюминия и меди всегда имеют эвтектики, а сплав алюминия АК12 это чистая эвтектика.
- Эвтектики образуются также при **сплавлении солей** и эти эвтектики очень важны, например, при получении алюминия и магния электролизом из расплавов.



ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Диаграмма состояния двухкомпонентного сплава с ограниченной растворимостью одного компонента и нерастворимостью другого





### Диаграмма состояния двухкомпонентного сплава с не растворимостью компонентов друг в друге

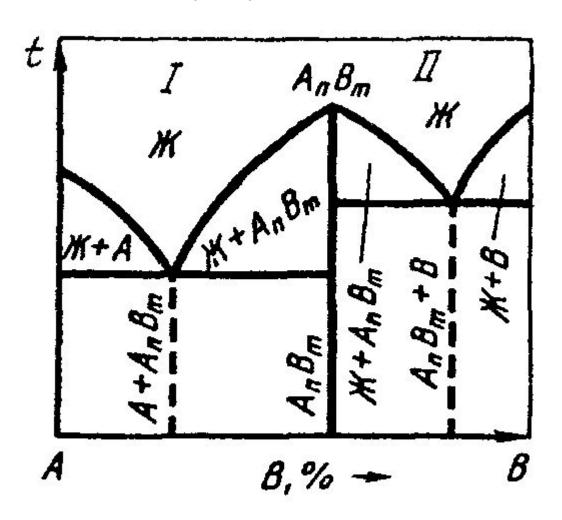
**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ** 



## Диаграмма состояния двух компонентного сплава устойчивым химическим соединением.

Компоненты сплава в друг друге не растворяются

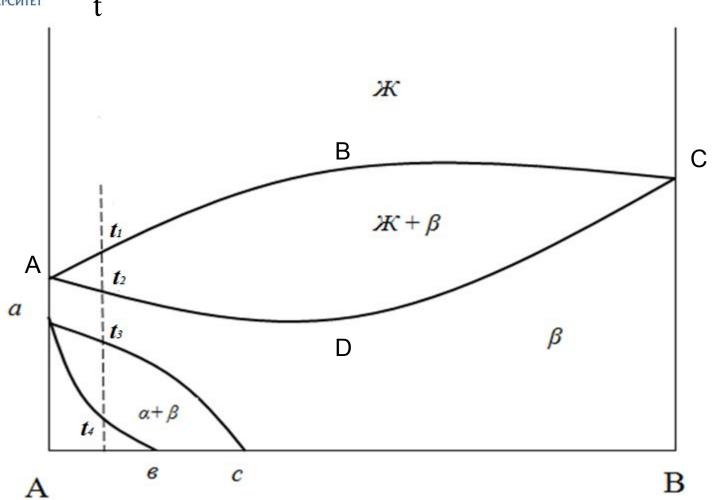
Диаграмма состояния сплава еще более усложняется, если компоненты сплава могут образовывать химическое соединение.





ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

## Диаграмма состояния двухкомпонентного сплава с неограниченной растворимостью и полиморфным превращением компонента **A**



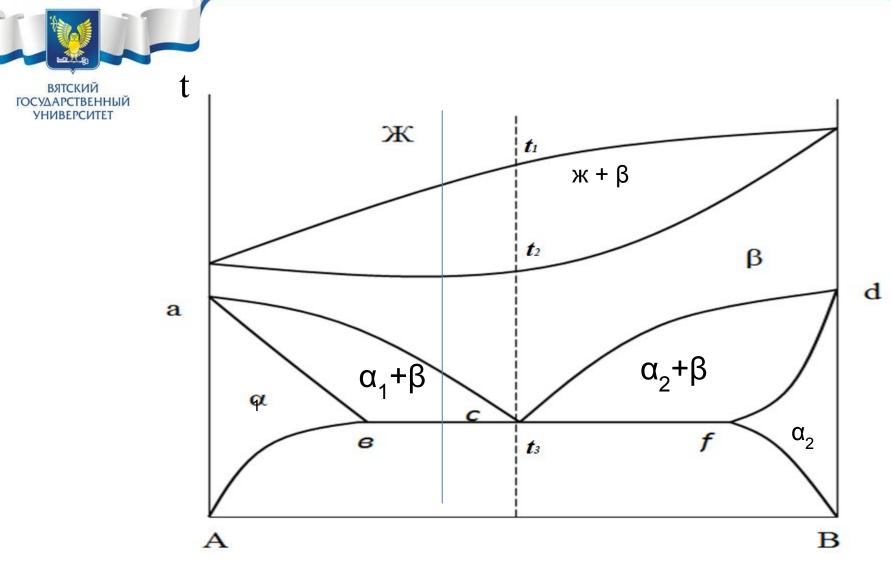


Диаграмма состояния двухкомпонентного сплава с неограниченной растворимостью и полиморфным превращением обоих компонентов



#### Понятие эвтектоида

- Таким образом при полиморфных переходах также может образоваться смесь двух твердых фаз, подобная эвтектике.
- Только эвтектика получается при кристаллизации из жидкой фазы.
- А механическую смесь двух твёрдых растворов, получающуюся при полиморфном переходе называют <u>эвтектоидом.</u>
- Эвтектоид получается при полиморфном переходе из твердой фазы.



### Диаграммы состояния трехкомпонентных сплавов

Диаграмму состояния трехкомпонентного сплава на плоскости нарисовать невозможно, т.к. нужно использовать уже три координаты.

Такие диаграммы трехкомпонентных систем вы проходили на физхимии, но не применительно к металлическим сплавам, а применительно к солям и оксидам.