ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 4

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ

Цель работы

1. Изучить основные разновидности диаграмм состояния двойных сплавов.
2. Научиться анализировать диаграммы состояния: определять температуры начала и окончания плавления сплавов, находить области равновесного существования твёрдых растворов, обосновывать возможность проведения упрочняющей термической обработки сплавов, оценивать их технологические свойства.
3. Выполнить индивидуальное задание.

Основные сведения по теме работы

Для практической работы с двойными сплавами необходимо знать их структуру, возможность её изменения с изменением температуры и состава сплава и, таким образом, судить о свойствах сплавов и о возможностях изменения свойств в нужном направлении. Необходимость изменить структуру и свойства сплавов может возникнуть, если при получении детали методом литья произошла внутрикристаллическая ликвация, если нужно упрочнить сплав термической обработкой, и в некоторых других случаях. Для определения возможности проведения термической обработки и назначения её температурного режима нужно знать закономерности изменения фазового состава в зависимости от температуры и химического состава сплава в данной системе. Графическая зависимость, содержащая эту информацию, называется *диаграммой состояния*. Диаграммы состояния позволяют получать разностороннюю информацию о сплавах. С их помощью можно судить о литейных свойствах сплавов и, соответственно, о возможности получения из них отливок, о склонности сплавов к внутрикристаллической ликвации и ликвации по удельному весу при кристаллизации, о пластичности различных сплавов и возможности их пластического деформирования при изготовлении изделий.

Чаще всего для построения диаграмм состояния металлических систем используют термический анализ, основанный на том, что плавление, кристаллизация и все структурные изменения сплавов в твёрдом состоянии происходят с тепловыми эффектами (с поглощением или выделением тепла). Следовательно, снимая кривые нагрева или охлаждения сплавов разного состава какой-либо системы, можно

зафиксировать температуры, при которых происходят те или иные изменения в структуре. Если затем эту информацию представить графически в координатах «температура - состав сплава», то получится диаграмма состояния системы. На диаграмме состояния будут, по крайней мере, две линии: начала кристаллизации (*ликвидус*) и окончания кристаллизации (*солидус*). У многих сплавов, кроме того, происходят различные превращения в твёрдом состоянии, что тоже отражается линиями на диаграмме.

В зависимости от характера взаимодействия компонентов в сплаве, соответствия или различия в их атомно-кристаллическом строении возможно образование различных фаз: твёрдых растворов, механической смеси кристаллов отдельных компонентов, химических соединений и др. Это взаимодействие описывается различными видами диаграмм состояния с разными возможностями изменения структуры и проведения термической обработки сплавов.

Определение состава и количества фаз

В процессе кристаллизации изменяются и концентрация фаз, и количество каждой фазы. В любой точке диаграммы, когда в сплаве одновременно существуют две фазы, можно определить количество обеих фаз и их концентрацию. Для этого служат правило отрезков и правило концентраций.

Правило концентраций

Для определения *состава фаз*, находящихся в равновесии при любой температуре, лежащей в двухфазной области (например, в точке *c*, рис 4.1), нужно провести через эту точку прямую, параллельную оси концентраций (линия *acb*). Точки *a* и *b* пересечения этой прямой с линиями диаграммы, ограничивающими данную область, определяют присутствующие в сплаве фазы (в нашем случае – жидкость и кристаллы твёрдого раствора *α*). Проекция точки *a* пересечения этой линии с ликвидусом на ось концентраций (точка *a'*) указывает состав жидкой фазы, а проекция точки *b* пересечения с солидусом (*b'*) – состав твёрдой фазы. Линия *ab*,

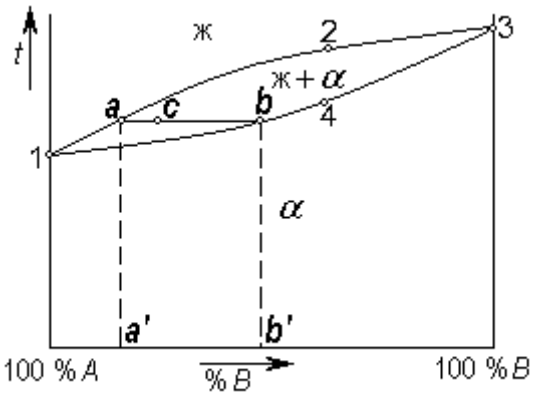


Рис. 4.1. Определение состава и количества фаз

соединяющая составы фаз, находящихся в равновесии, называется *конодой*.

Правило отрезков

Количество твёрдой фазы в точке *c* определяется отношением длины отрезка *ac*, примыкающего к ликвидусу, к длине всей коноды *ab* (рис. 4.1). *Количество жидкости* – отношением длины отрезка *bc*, примыкающего к солидусу, к длине всей коноды:

$$Q_{\alpha} = \frac{ac}{ab} \times 100\,\%;$$

$$Q_{ж} = \frac{bc}{ab} \times 100\,\%.$$

Это понятно, если проследить изменение этих отрезков при охлаждении: отрезок *ac* будет расти, а отрезок *bc* – наоборот, уменьшаться. Количество твёрдой фазы при охлаждении растёт, а количество жидкости уменьшается до полного её исчезновения.

Диаграмма состояния сплавов с неограниченной взаимной растворимостью компонентов

Если компоненты сплава образуют неограниченные твёрдые растворы, то на диаграмме состояния имеются только две линии: линия начала кристаллизации и линия окончания кристаллизации (рис. 4.2). Каждая из них является совокупностью критических точек для всех сплавов данной системы.

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

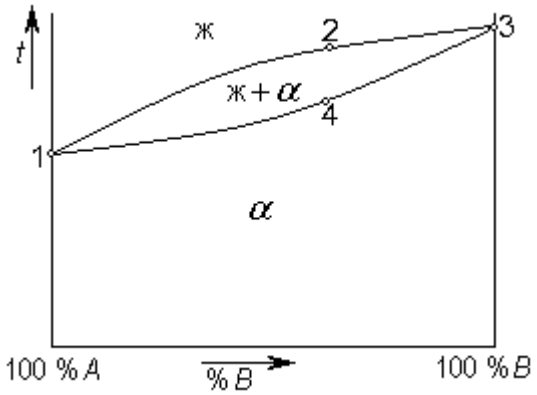


Рис. 4.2. Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью

Линию окончания кристаллизации 1-4-3 называют линией *соли́дус* (от латинского слова *solid* –твёрдое тело). Ниже этой линии все сплавы системы находятся в твёрдом 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 твёрдого раствора. После кристаллизации все сплавы системы являются однофазными и представляют собой твёрдый раствор компонента *B* в решётке компонента *A* (или, наоборот, твёрдый раствор компонента *A* в решетке компонента *B*). На диаграмме твёрдые растворы обозначают греческими буквами: α, β, γ.

В твёрдом состоянии сплавы 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 твёрдость, прочность, электросопротивление сплавов выше, чем у чистых металлов, а пластичность и магнитная проницаемость – ниже.

По законам физической химии, первые образующиеся из жидкости кристаллики богаче 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 объёме 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 её устранения применяют диффузионный отжиг: нагрев отливки до температур, близких к солидусу, в течение длительного времени. Но ликвация во всем объёме отливки отжигом не устраняется.

Примеры сплавов с полной взаимной растворимостью компонентов: Cu – Ni, Ag – Au, Mo – W, Mo – V.

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 диаграммы). Тогда ликвидус диаграммы состоит из двух частей: линия 1-2, на которой начинается кристаллизация компонента *A*, и линия 2-3, на которой начинается кристаллизация компонента *B* (рис. 4.3).

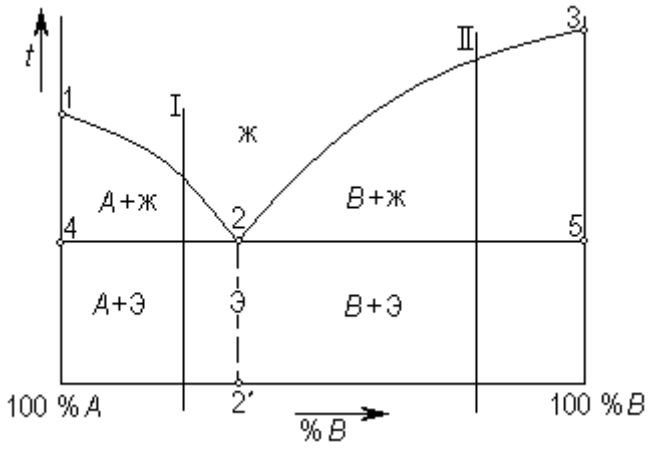


Рис. 4.3. Диаграмма состояния с полным отсутствием растворимости

Итак, ликвидус диаграммы – линия 1-2-3. 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, растёт. В правой области 2-3-5-2 идёт кристаллизация компонента *B*; при этом содержание компонента *B* в расплаве убывает, а содержание компонента *A*, наоборот, растёт.

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

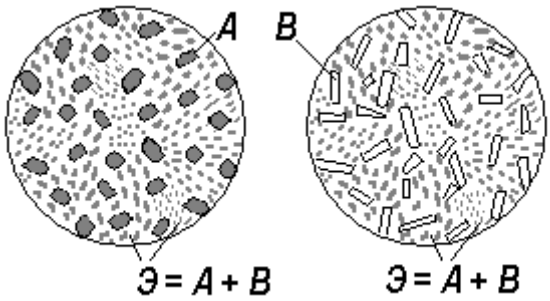
Точка 2 принадлежит обеим ветвям ликвидуса и обеим областям кристаллизации. Кроме того, она находится одновременно на ликвидусе и на солидусе. Это означает, что сплав состава 2' начинает и заканчивает кристаллизоваться при одной и той же температуре. В этом сплаве при кристаллизации образуются одновременно 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: 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. 4.3) это кристаллы компонента *A* и эвтектика (рис. 4.4, *а*), в заэвтектических (сплав II на рис. 4.3) – кристаллы компонента *B* и эвтектика (рис. 4.4, *б*).

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



а *б*

Рис. 4.4. Микроструктура сплавов:
а – 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 припои, плавкие вставки, предохранители, их используют в подшипниках скольжения как антифрикционный слой.

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

Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов

Если компоненты сплава образуют твёрдые растворы с ограниченной концентрацией, то диаграмма состояния представляет собой сочетание двух предыдущих вариантов (рис. 4.5).

Возьмем пример, когда компонент *B* ограниченно растворяется в компоненте *A*, но компонент *A* в решетку *B* не встраивается. Ликвидус диаграммы (линия 1-2-3), как и в предыдущем случае, имеет две ветви. Под кривой 2-3 идет кристаллизация компонента *B*, но под кривой 1-2 образуются кристаллы не чистого компонента *A*, а твёрдого раствора

компонента *B* в решетке компонента *A*. Обозначим его буквой α. Пусть предельная растворимость компонента *B* в решетке *A* составляет величину, равную отрезку *A*-4', где 4' – проекция точки 4 на ось концентраций. В таком случае солидус диаграммы на участке 1-4 представляет собой кривую, как и на диаграмме с неограниченной растворимостью. А за пределом растворимости, правее точки 4, солидус является прямой, параллельной оси концентраций, как на диаграмме с полной нерастворимостью компонентов. На этом участке, 4-2-5, идет кристаллизация эвтектики, которая состоит из мельчайших кристалликов твёрдого раствора α и компонента *B*: Э = α + *B*.

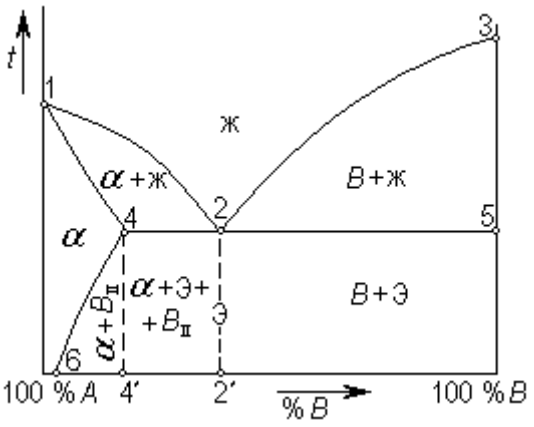


Рис. 4.5. Диаграмма состояния с ограниченной растворимостью

Ниже солидуса 1-4-2-5 все сплавы данной системы находятся в твёрдом состоянии, но фазовые превращения на этом не заканчиваются. Вспомним, что все твёрдые тела при охлаждении сжимаются, то есть межатомные расстояния в кристаллической решётке уменьшаются. Это значит, что «чужие» атомы компонента *B* начнут вызывать все бóльшие напряжения в решётке растворителя. При бесконечно медленном, равновесном охлаждении эти атомы «выталкиваются» из кристаллов твёрдого раствора, поскольку система стремится к минимуму свободной энергии, а напряжения от «лишних» атомов этот запас свободной энергии повышают. Атомы компонента *B*, уходя из твёрдого раствора, образуют собственные кристаллики, очень маленькие по сравнению с первичными (выросшими из расплава) кристаллами твёрдого раствора α (рис. 4.6).

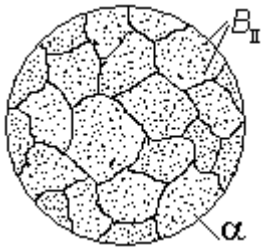


Рис. 4.6. Микроструктура сплава ниже кривой предельной растворимости

Итак, растворимость при охлаждении снижается; каждой температуре соответствует своя равновесная концентрация растворенного компонента *B*. Вот откуда на диаграмме появляется линия 4-6 – линия фазового превращения в твердом состоянии. Ее называют *линией предельной растворимости* компонента *B* в

компоненте *A*. Выше этой линии сплав является однофазным твёрдым раствором α, а ниже – двухфазным: $\alpha + B_{II}$. Нижний индекс «II» означает в данном случае то, что эти кристаллы компонента *B* являются вторичными, т. е. появились при распаде твёрдого раствора, а не из расплава.

Если бы компонент *A* тоже ограниченно растворялся в компоненте *B*, то на диаграмме справа тоже появилась бы линия предельной растворимости.

Важная особенность сплавов с концентрацией второго компонента от точки 6 до точки 4': их можно подвергать *упрочняющей термической обработке*, так как у них есть фазовое превращение в твёрдом состоянии. Если ускорить охлаждение сплава, то выделение атомов *B* из твёрдого раствора может и не успеть произойти. Поэтому сплавы с переменной растворимостью второго компонента подвергают *закалке* (это нагрев выше линии предельной растворимости и быстрое охлаждение, чтобы не дать атомам *B* выделиться из твёрдого раствора) и *старению* (это нагрев полученного пересыщенного твёрдого раствора до температур ниже критических, чтобы образовались мельчайшие кристаллики второй фазы). После такой термообработки сплавы становятся значительно прочнее: происходит упрочнение дисперсными частицами второй фазы.

Сплавов с ограниченной взаимной растворимостью компонентов, имеющих диаграмму такого типа, гораздо больше, чем сплавов с диаграммами первых двух видов. Примеры сплавов с ограниченной взаимной растворимостью: Al– Cu, Al – Si, Ag – Cu, Pb – Sn.

Диаграмма состояния сплавов, в которых образуется химическое соединение компонентов

Если компоненты сплава *A* и *B* 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.

Ведь химическое соединение – это новое сложное вещество со своей собственной кристаллической решёткой, 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.

На рис. 4.7 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 $Э_1$ состоит из кристаллов твёрдого раствора α и химического соединения A_mB_n. Твёрдый раствор α – это раствор компонента B в решётке A (или химического соединения A_mB_n в решётке компонента A). Под кривой предельной растворимости из твёрдого раствора выделяются кристаллы химического соединения. В правой части диаграммы эвтектика $Э_2$ строится из кристаллов компонента B и химического соединения A_mB_n.

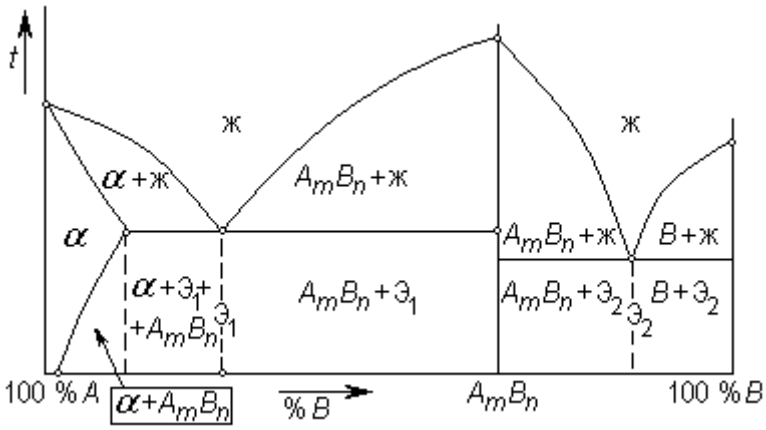
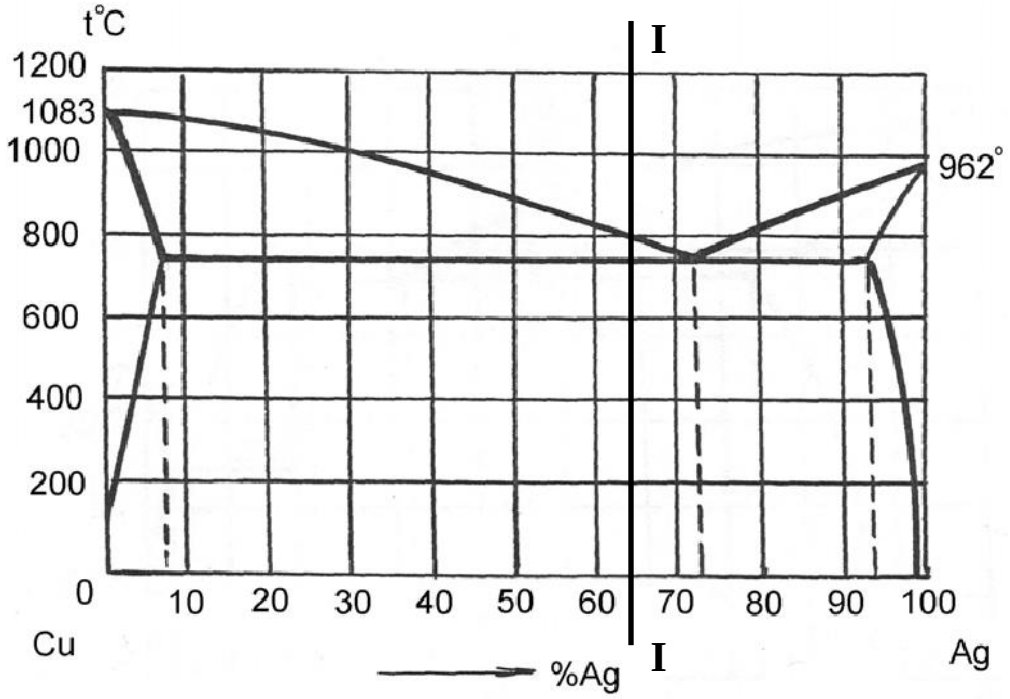


Рис. 4.7. Диаграмма состояния с химическим соединением

Примеры заданий для практической работы

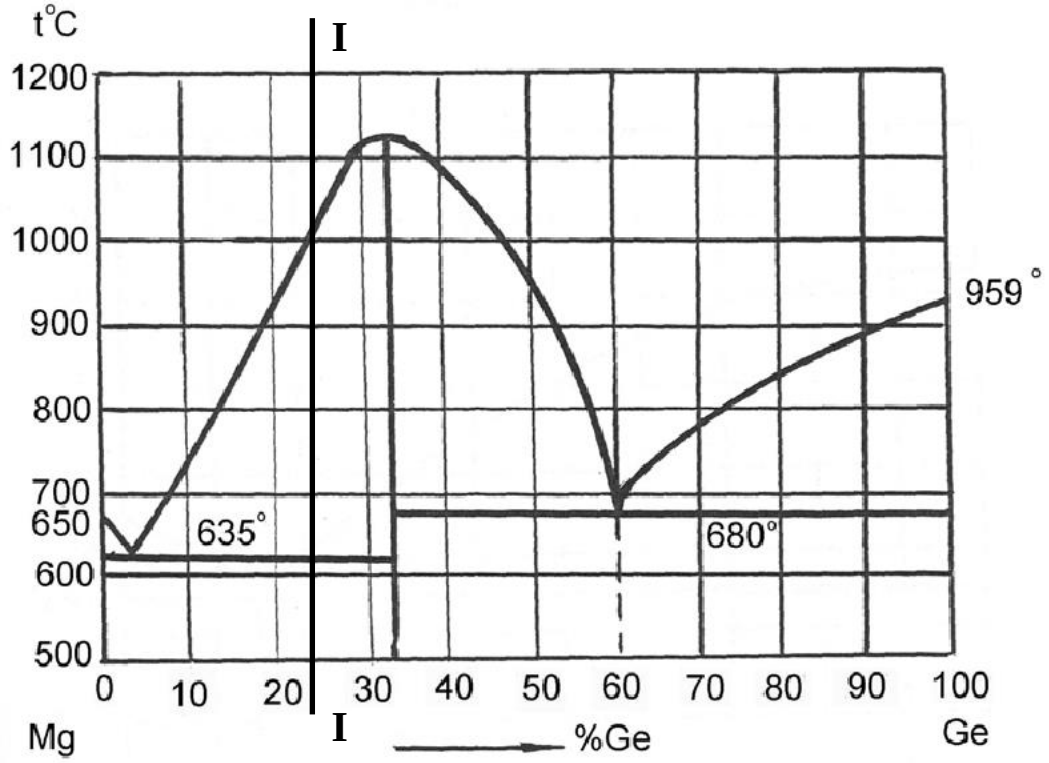
1. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ МЕДЬ – СЕРЕБРО



Зарисовать, соблюдая масштаб, диаграмму состояния и выполнить следующие задания:

1. Установить *тип диаграммы* состояния.
2. Каков физический смысл температур 1083 и 962 °С?
3. Укажите линии *ликвидус и солидус* и объясните их физический смысл.
4. Заполнить все области на диаграмме состояния *буквенными обозначениями*. Дать определения сплавам, соответствующим этим обозначениям.
5. Указать химический состав сплава, обладающего минимальной температурой плавления. Какова эта температура? Как называется такой сплав?
6. Определить химический состав сплава по заданной на диаграмме линии *I-I* и охарактеризовать его структуру при комнатной температуре.
7. Определить, используя *правило рычага (отрезков)*, для сплава, содержащего 30 % Ag, концентрацию Ag в жидкой фазе при 900 °С и отношение масс жидкой и твёрдой фаз.
8. Дать заключение о возможностях использования диаграмм состояния для практической работы со сплавами.

2. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ МАГНИЙ-ГЕРМАНИЙ



Зарисовать, соблюдая масштаб, диаграмму состояния и выполнить следующие задания:

1. Установить *тип диаграммы* состояния.
2. Каков физический смысл температур 650, 1110 и 959 °С?
3. Укажите линии *ликвидус и солидус* и объясните их физический смысл.
4. Заполнить все области на диаграмме состояния *буквенными обозначениями*. Дать определения сплавам, соответствующим этим обозначениям.
5. Указать химический состав сплава, обладающего минимальной температурой плавления. Какова эта температура? Как называется такой сплав?
6. Определить химический состав сплава по заданной на диаграмме линии *I-I* и охарактеризовать его структуру при комнатной температуре.
7. Определить, используя *правило рычага (отрезков)*, для сплава, содержащего 80 % Ge, концентрацию Ge в жидкой фазе при 800 °С и отношение масс жидкой и твёрдой фаз.
8. Дать заключение о возможностях использования диаграмм состояния для практической работы со сплавами.