МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» ЮРГИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

УТЕ	ВЕРЖДАЮ	
3aı	и. директор	а ЮТИ ТПУ по УР
		В.Л. Бибик
«	»	2014 г.

Валуев Д.В.

ДИАГРАММЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Методические указания к выполнению практической работы по дисциплине «Термическая обработка сталей и сплавов» для бакалавров по направлению 22.03.02 «Металлургия»

Издательство Юргинского технологического института (филиала) Томского политехнического университета 2014 Диаграммы с образованием химических соединений: методические указания к выполнению практической работы по курсу «Термическая обработка сталей и сплавов» для бакалавров по направлению 150400 «Металлургия» очной формы обучения / Сост. Д.В. Валуев. — Юрга: Изд-во Юргинского технологического института (филиала) Томского политехнического университета, 2014. — 18с.

Рецензент доктор технических наук, доцент

С.Б. Сапожков

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры МЧМ ЮТИ ТПУ « » ______ 2014 г.

Зав. кафедрой МЧМ канд. тех. наук,	А.А. Сапрыкин
Председатель	
учебно-методической комиссии	И.С. Сулимова

Рецензент
Кандидат технических наук,
доцент
С.Б. Сапожков

[©] ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, ЮТИ ТПУ, 2014

[©] Валуев Д.В., 2014

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

- 1. Изучить основные разновидности диаграмм состояния двойных сплавов.
- 2. Научиться определять по диаграмме состояния возможность проведения термической обработки сплавов, их упрочнения.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

- 1. Прочитайте внимательно основные сведения о диаграммах состояния сплавов, о возможностях термической обработки сплавов, особенно с целью упрочнения.
- 2. Выполните один из пунктов заданий 1 и 2 (по указанию преподавателя).
- 3. Проанализируйте полученный материал и сделайте выводы о возможностях использования диаграмм состояния для практической работы со сплавами.
- 4. Поясните, какие сплавы металлических систем могут подвергаться упрочняющей термической обработке.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Для практической работы с двойными сплавами необходимо знать их структуру, возможность ее изменения от 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 ее температурного режима нужно знать закономерности изменения фазового состава в зависимости от температуры и химического состава сплава в данной системе. Графическая зависимость, содержащая эту информацию, и является 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 по удельному

весу при кристаллизации, о пластичности различных сплавов и возможности их пластического деформирования при изготовлении изделий.

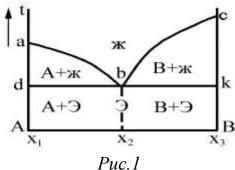
Чаще всего для построения диаграмм состояния металлических систем используют термический анализ, основанный на том, что плавление, кристаллизация и все структурные изменения сплавов в твердом состоянии происходят с тепловыми эффектами (с поглощением или выделением тепла). Следовательно, снимая кривые 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 сплавов», то получится диаграмма состояния системы.

В зависимости от характера взаимодействия компонентов в сплаве, соответствия или различия в их атомно-кристаллическом строении, возможно образование различных фаз: твердых 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.

Основные разновидности таких диаграмм рассматриваются ниже.

1 ДИАГРАММА С ПОЛНОЙ НЕРАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

В этой системе в жидком состоянии компоненты A и B растворяются друг в друге, а в твердом не растворяются. По вертикальной оси на диаграммах всегда откладывается температура, а по горизонтальной — состав сплава в процентах. На приведенной диаграмме (рис.1) в точке $\ll x_1$ » содержится 100%



компонента A, вправо от этой точки увеличивается количество компонента B в сплавах, и точке « x_3 » содержится 100% B. Точка «a» соответствует температуре плавления компонента A, а точка «c» – компонента B.

Если рассматривать диаграмму при понижении температуры (сверху вниз), то пересечение каждой линии соответствует изменению фазового состояния, строения сплавов данной системы. На рис.1 линия аbс является геометрическим местом температур начала кристаллизации сплавов и называется линией *ликвидус*. Выше этой линии все сплавы системы А-В находятся в жидком состоянии.

Линия dbk является геометрическим местом температур конца кристаллизации и называется линией *солидус*. Ниже нее все сплавы находятся в твердом состоянии. Следовательно, между линиями ликвидус и солидус сплав находится в двухфазном состоянии (жидком и твердом), т.е. в областях abda и bckb идут процессы кристаллизации (при охлаждении) и плавления (при нагревании).

При охлаждении из состояния на линиях аb и bc начинается процесс кристаллизации. Поскольку компоненты этой системы не растворяются друг в друге и химически не взаимодействуют, то при кристаллизации образуются кристаллы чистых компонентов. Причем, в области abda более благоприятные условия для образования в жидкости зародышей компонента A и роста из них кристаллов, а в области bckb — компонента B. Поэтому на линии ab начинается кристаллизация компонента A, а на линии bc — компонента B. При последующем понижении температуры эти процессы продолжаются до линии солидус dbk.

Точка «b» на диаграмме называется **эвтектической**, она принадлежит одновременно линии ab и линии bc. При кристаллизации сплава эвтектического состава (x_2) в точке «b» одновременно формируются кристаллы компонентов A и B, в результате чего образуется мелкая механическая смесь кристаллов A и B, которая называется **эвтектикой**. Эвтектика сохраняется в этом сплаве и при последующем охлаждении в твердом состоянии.

При кристаллизации компонентов A и B в областях abda и bckb состав оставшейся жидкости непрерывно меняется. В первом случае она обедняется компонентом A, во втором - B. Когда охлаждение доходит до линии bdk, состав оставшейся жидкости становится равным эвтектическому (x_2). Поэтому на линии bdk, так же и в точке «b», кристаллизуется эвтектика.

В твердом состоянии (ниже линии bdk) структура *доэвтектических сплавов* (в интервале концентраций x_1 - x_2) будет состоять из кристаллов компонента A и эвтектики, структура *эвтектического сплава*

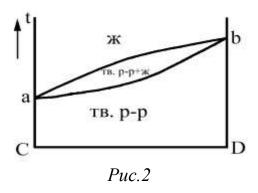
(состава x_2) — из одной эвтектики, структура заэвтектических сплавов (в интервале концентраций x_2 - x_3) — из кристаллов компонента В и эвтектики. Дальнейшее охлаждение в твердом состоянии не приводит к каким-либо изменениям в структуре, т.к. никаких линий в нижней части диаграммы нет.

Оценим возможность термической обработки сплавов системы с полной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии.

Термической обработкой называют изменение структуры и свойств сплавов путем нагрева их до определенной температуры, выдержки и охлаждения с необходимой скоростью. Если посмотреть на диаграмму на рис.1, то видно, что нагрев и охлаждение сплавов данной системы в твердом состоянии не приводят к изменению структуры, а следовательно — и свойств. Это значит, что упрочняющая термическая обработка сплавов подобных систем невозможна.

2 ДИАГРАММА С ПОЛНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

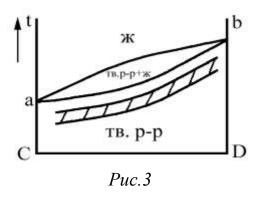
В данном случае компоненты С и D растворяются друг в друге в твердом состоянии во всем интервале концентраций (от 0 до 100%) (рис.2).



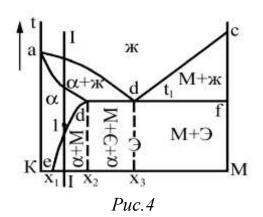
С учетом этого следует рассматривать диаграмму системы сплав C-D На рис.2 точки «а» и «b» — температуры плавления (кристаллизации) компонентов С и D соответственно. Верхняя линия является линией ликвидус, следовательно выше нее все сплавы данной системы находятся в жидком состоянии. Нижняя линия — линия солидус, ниже которой все сплавы находятся в твердом состоянии. Кристаллизация при охлаждении жидкости начинается на линии ликвидус, при этом образуются кристаллы твердого раствора С в D (или D в C), заканчивается этот процесс на линии солидус. Ниже солидуса, т.е. в твердом состоя-

нии, структура сплавов — это кристаллы твердого раствора замещения. При дальнейшем охлаждении до комнатной температуры изменений в структуре не происходит. Поскольку нагрев и охлаждение сплавов данной системы в твердом состоянии не приводят к изменению структуры, упрочняющая термическая обработка сплавов подобных систем невозможна.

Если в процессе кристаллизации произошла *внутрикристалли- ческая ликвация*, то устранить или уменьшить неоднородность по составу в сплаве можно термической обработкой — *диффузионным отжигом* (или *гомогенизацией*). Для этого необходимо нагреть сплав до высоких температур с целью ускорения диффузионных процессов, выдержать при этих температурах достаточно длительное время (часы или десятки часов) и затем медленно охладить. Режим диффузионного отжига показан на рис.3 (заштрихованный интервал температур).



3 ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ



В этой системе (рис.4) компонент К в компоненте М в твердом состоянии не растворяется, а М в К растворяется в ограниченных количествах. Обозначим твердый раствор компонента М в К буквой α . Такой твердый раствор с ограниченной растворимостью может образоваться как по типу замещения, так и по типу внедрения. При температуре t_1 в твердом растворе α может раствориться x_2 компонента М, а при комнатной температуре — x_1 , т.е. с понижением температуры растворимость М в твердом растворе α уменьшается.

Линия abc – ликвидус диаграммы, следовательно, при более высоких температурах все сплавы данной системы будут в жидком состоянии.

Линия adbf – солидус, ниже нее сплавы находятся в твердом состоянии.

При охлаждении доэвтектический сплав (с концентрацией компонента M до x₃) в области abda будет происходить кристаллизация твердого раствора α, а в заэвтектических сплавах (с концентрацией М больше x₃) в области bcfb – кристаллизация компонента М. При этом в сплавах с концентрацией М до х2 кристаллизация заканчивается на линии ad формированием структуры, полностью состоящей из кристаллов твердого раствора α, которая сохраняется и при дальнейшем охлаждении. Точка «b» на диаграмме – эвтектическая. В сплаве эвтектического состава (x_3) в точке «b» при постоянной температуре t_1 происходит кристаллизация эвтектики, которая представляет собой смесь мелких кристаллов твердого раствора а и компонента М. Если проанализировать процессы, идущие при кристаллизации в областях abda и bcfb, то можно увидеть, что состав жидкости здесь непрерывно меняется, и при температуре t₁ (на линии bdf) становится эвтектическим. Таким образом, на линии bdf из жидкости эвтектического состава кристаллизуется эвтектика, сохраняющаяся в сплавах при дальнейшем охлаждении.

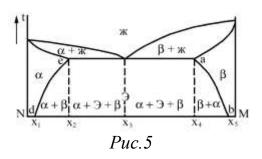
Линия de на диаграмме (рис.4) показывает предельную растворимость компонента M в твердом растворе α , понижающуюся с уменьшением температуры от x_2 до x_1 . Поэтому при охлаждении доэвтектических сплавов ниже линии de из твердого раствора α будут выделяться избыточные атомы компонента M с образованием мелких кристаллов (частиц) этого компонента. Эти частицы при медленном охлаждении будут расти, укрупняться. Точно такой же процесс будет происходить и в сплавах состава x_2 – x_3 . Это значить, что в них при температурах ниже линии db тоже будут выделяться частицы компонента M.

Для систем с твердыми растворами с ограниченной растворимостью компонентов, зависимой от температуры (подобных системе на рис. 4), возможна упрочняющая термическая обработка.

Сущность ее заключается в следующем. Если взять сплав состава I1-II со структурой, состоящей из кристаллов α и частиц M, нагреть его до температуры точки 1(выше линии de), выдержать при этой температуре, чтобы все частицы M растворились в твердом растворе α , и быстро охладить, то компонент M не успеет выделиться из твердого раствора. После охлаждения структура сплава будет представлять собой пересыщенный твердый раствор α . Этот процесс называется *закалкой*. При выдержке закаленного сплава при комнатной или несколько повышенной температуре из пересыщенного твердого раствора будет выделяться избыточный компонент M с образованием *дисперсных* (очень мелких) частиц: $\alpha \to \alpha + M_{\text{дисп}}$. Такой процесс называется *старением* (при комнатной температуре — *естественное* старение, а при повышенных температурах — *искусственное* старение).

Образующиеся при старении мелкодисперсные частицы являются эффективными препятствиями для движения дислокаций и тем самым упрочняют сплав, повышают его прочностные характеристики. Таким образом, упрочняющая термическая обработка сплавов подобных систем заключается в закалке и старении.

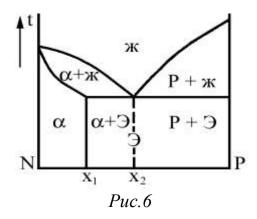
В реальных сплавах могут встречаться варианты, когда оба компонента ограниченно растворяются друг в друге в твердом состоянии. В этом случае в системе будет 2 твердых раствора. Пример такой диаграммы показан на рис. 5.



Здесь есть твердый раствор M в N (α) и твердый раствор N в M (β). Линии de и ab показывают, соответственно, предельную растворимость компонентов M и N в твердых растворах α и β в зависимости от температуры. Сплавы такой системы также могут подвергаться упрочняющей термической обработке (закалке и старению).

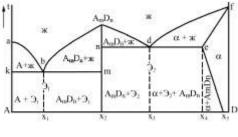
Если растворимость компонента в твердом растворе не зависит от температуры, то термическая обработка (закалка) становится невозможной, т.к. нельзя получить пересыщенный твердый раствор, необходимый для образования при последующем старении дисперсной упрочня-

ющей фазы. Пример такой диаграммы показан на рис. 6. Здесь концентрация компонента P в твердом растворе α постоянна и равна x_1 .



4 ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ

Если в процессе кристаллизации компоненты образуют устойчивое химическое соединение, то оно играет роль самостоятельного компонента в системе. С учетом этого, любую диаграмму с химическим соединением можно анализировать, разложив ее условно на более простые диаграммы, аналогичные рассмотренным выше. На рис.7 показана диаграмма с образованием химического соединения AmDn между компонентами A и D.



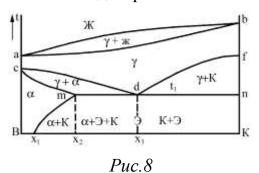
Puc.7

Эту диаграмму условно можно разделить на 2 простых диаграммы: A–AmDn и AmDn–D (линия ликвидус abc и cdf, линии солидус kbm и ndef). Первая из них — типичная диаграмма с полной нерастворимостью компонентов в твердом в твердом состоянии, а вторая диаграмма — диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов. С учетом этого и указаны фазы в областях диаграммы на рис.7.

В этой системе 2 эвтектики (точки «b» и «d»); одна из них - 9_1 состоит из кристаллов A+AmDn, а другая - 9_2 из кристаллов $AmDn+\alpha$. Компонент A ограниченно растворяется в D с образованием твердого раствора α . Как видно из рис. 7, для сплавов в правой части системы возможна упрочняющая термическая обработка (закалка и старение).

5 ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ С ФАЗОВЫМ ПРЕВРАЩЕНИЕМВ ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Если один или оба компонента при нагревании и охлаждении в твердом состоянии меняют свое кристаллическое строение, то это сказывается на виде диаграммы. На ней появляются дополнительные линии, характеризующие изменение кристаллической решетки компонентов и их взаимодействие после такого изменения с образованием новых фаз в твердом состоянии. Такая диаграмма показана на рис.8.



Для удобства рассмотрения эту диаграмму условно можно разделить на две, первая из которых — верхняя часть диаграммы, показывающая процессы, идущие при кристаллизации жидкости (сверху и до линии cdf). Это диаграмма с полной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Вторая условная диаграмма — это нижняя часть системы В-К, показывающая процессы, идущие в сплавах в твердом состоянии (ниже линии солидус ab). Это диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

При рассмотрении этих условных диаграмм следует использовать знания по вышеизложенному материалу. В системе В-К имеются 2 типа твердых растворов: γ -твердый раствор с неограниченной растворимостью компонентов и α -твердый раствор с ограниченной растворимостью компонента К в В. Предел растворимости составляет x_2 при температуре t_1 и x_1 при комнатной температуре. Отличаются эти твердые растворы кристаллическим строением.

В точке «с» происходит изменение кристаллической решетки компонента B, а в точке «f» — компонента K. При охлаждении сплавов на линии cdf начинается превращение твердого раствора γ в другие фазы (в связи с изменением кристаллической решетки компонентов). При этом в сплавах с концентрацией до x_3 (левая часть диаграммы) образуются кристаллы твердого раствора α , а в сплавах с концентрацией K больше x_3 — кристаллы компонента K. Заканчивается это превращение на линии mdn при температуре t_1 образованием механической смеси типа эвтектической (такая смесь называется эвтектоидной) из кристаллов твердого раствора α и компонента K. Линия me показывает предельную растворимость K в твердом растворе α в зависимости от температуры. Как видно на рис.8 для сплавов таких систем можно проводить упрочняющую термическую обработку.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

- 1. Рассмотреть подробно диаграммы состояния (с анализом процессов, идущих при охлаждении или нагревании сплавов, разбором фаз, образующихся во всех областях диаграммы, объяснением значения линий на диаграмме) следующих металлических систем:
 - а) медь-никель, свинец-сурьма, алюминий-кремний (рис.9, 10, 11);
 - б) висмут-рубидий, молибден-ванадий, свинец-олово (рис.12, 13, 14);
 - в) ниобий-вольфрам, свинец-палладий, серебро-медь (рис.15, 16, 18);
 - г) железо-титан, молибден-вольфрам (рис.19, 20);
 - д) хром-бериллий, серебро-палладий, кальций-магний (рис.17, 21, 22).

Указанные диаграммы находятся в приложении.

- 2. Обоснуйте возможность упрочняющей термической обработки и диффузионного отжига следующих сплавов систем, рассмотренных в п.1:
 - a) 30% Cu и 70% Ni, 65% Sb и 35% Pb, 13% Sb и 87% Pb, 1,2% Si и 98,8%Al, 25% Si и 75%Al;
 - б) 10% Rb и 90% Bi, 50% Mo и 50% V, 15% Sn и 85% Pb, 60% Sn и 40% Pb;

- в) 40% W и 60% Nb, 5% Pd и 95% Pb, 15% Pb и 85% Pb, 95,5% Ag и 4,5% Cu, 20 % Ag и 80% Cu;
- г) 9% Ti и 91% Fe, 20% Ti и 80% Fe, 45% Ti и 55% Fe, 70% W и 30% Mo, 20% W и 80% Mo;
- д) 1,2% Ве и 98,8% Сг, 10% Ве и 90% Сг, 45% Ад и 55% Рь, 15% Мд и 85% Са, 50% Мд и 50% Са.

Если для каких либо сплавов возможна термическая обработка, то укажите температуры нагрева, условия охлаждения и достигаемую цель. При назначении упрочняющей обработки поясните механизм упрочнения сплавов.

3. Найдите эвтектические сплавы на диаграммах, указанных в п.1, и поясните, из каких фаз состоят эти эвтектики.

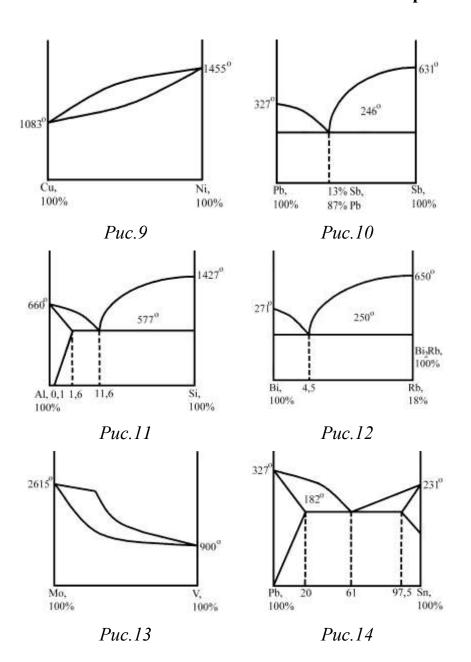
СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

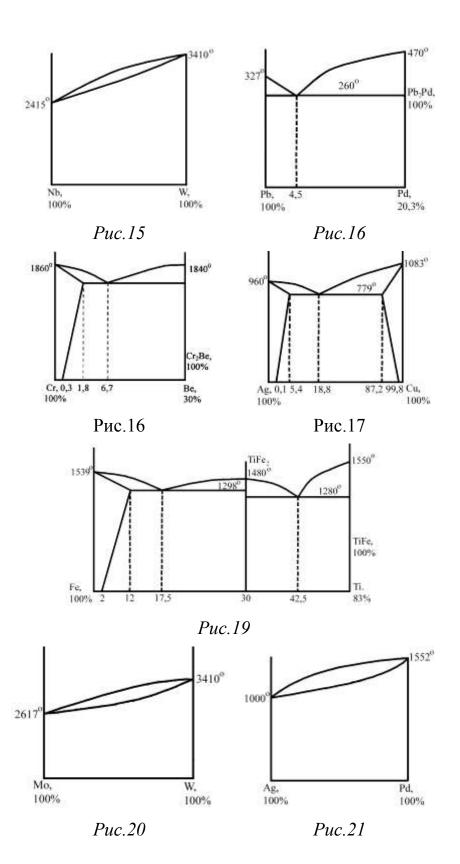
- 1. Цель работы.
- 2. Основные сведения о диаграммах состояния и термической обработке (кратко).
- 3. Описание хода работы по выполнению заданий 1, 2, 3 с необходимым анализом, выводом.

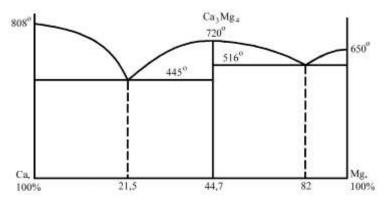
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гуляев А.П. Металловедение: учебник для студентов высших технических заведений. М.: Металлургия, 1986. 646с.
- 2. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.М. Материаловедение: учебник для студентов машиностроительных специальностей ВУЗов. М.: Машиностроение, 1990. —492с.

Приложение А







Puc.22

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» ЮРГИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Кафедра «Металлургия черных металлов»

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

	Практическая работа №	
Исполнитель студент, номер группы	(подпись) И.О. Фа (дата)	амилия
Руководитель (должность, ученая степень)	(подпись) И.О. Фа (дата)	амилия

Юрга 201___

Учебное издание

ВАЛУЕВ Денис Викторович

ДИАГРАММЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Методические указания к выполнению практической работы по дисциплине «Термическая обработка сталей и сплавов» для бакалавров по направлению 22.03.02 «Металлургия»

Печатается в редакции автора-составителя

Отпечатано в издательстве ЮТИ ТПУ в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета

Подписано к печати 10.11.2014г. Формат 60х84/16. Бумага офсетная. Плоская печать. Усл. печ. л. 0,70. Уч-изд. л. 0,63. Тираж 20 экз. Заказ . Цена свободная. ИПЛ ЮТИ ТПУ. Ризограф ЮТИ ТПУ. 652000, Юрга, ул. Московская, 17.