

**ГУМРФ им. адмирала С.О. МАКАРОВА**

**КАФЕДРА «ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ И  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

**ОСНОВЫ ТЕОРИИ СПЛАВОВ. ДВОЙНЫЕ СПЛАВЫ**

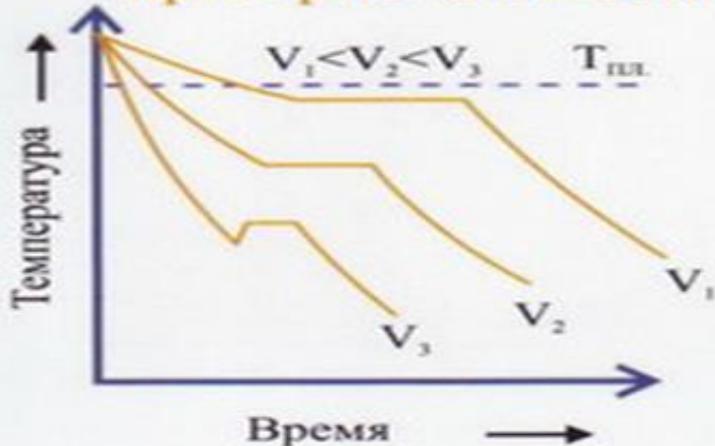
**Составители: к.т.н., профессор кафедры Кузьмин А.А., к.т.н.,  
доцент кафедры Богданова Н.В.**

# Механизм кристаллизации

## Изменение свободной энергии металла



## Кривые охлаждения при кристаллизации



**Первичная кристаллизация** – это кристаллизация при переходе (системы) из жидкого состояния в твердое, вторичная кристаллизация - это изменение решетки в твердом кристалле

Конечное состояние любого самопроизвольного процесса называется **равновесным**. Вещество из равновесного состояния не может самопроизвольно вернуться в исходное или промежуточное состояние.

При протекании процесса от исходного состояния к равновесному он может совершить определенную максимальную внешнюю работу, затратив на это часть своей энергии.

**Свободная энергия** - часть полной энергии вещества, которая может быть затрачена на выполнение внешней работы при постоянной температуре или при постоянном давлении

В природе все стремится к минимуму свободной энергии. Поэтому, чем больше свободная энергия, тем больше стремление к самопроизвольному процессу.

## Особенности процесса кристаллизации

Особенность кристаллизации №1 . Процесс происходит лишь при некотором переохлаждении, когда появляется движущая сила в виде разности свободных энергий

Особенность кристаллизации № 2. Чем больше скорость охлаждения, тем больше степень переохлаждения и меньше время кристаллизации.

# Образование и рост зародышей



С понижением температуры степень ближнего порядка и размер микрообъектов с ближним порядком возрастает.

Образуются фазовые флуктуации, в которых атомы упакованы так же, как в кристаллах.

Они превращаются в центры кристаллизации.

Особенность кристаллизации № 3. Процесс кристаллизации происходит в две стадии:

А) образование зародыша

Б) роста зародыша (линейная скорость перемещения границ растущего кристалла)

Происходит рост как ранее образовавшихся зародышей, так и появление и рост новых зародышей

# Критический зародыш. Размер критического зародыша



Особенность кристаллизации № 4.

Рост зародышей возможен только при условии, если они достигли определенной величины, начиная с которой их рост ведет к уменьшению энергии Гиббса.

С увеличением степени переохлаждения  $\Delta T$  радиус критического зародыша уменьшается.

Изменение свободной энергии металла при его кристаллизации состоит в основном из двух частей:

$\Delta F_1$  - уменьшение свободной энергии тела за счет того, что свободная энергия жидкого состояния при кристаллизации больше свободной энергии твердого состояния при кристаллизации.

$\Delta F_2$  – увеличение энергии системы за счет появления в металле поверхности раздела между жидким и твердым состоянием (энергия системы возрастает на величину поверхностной энергии)

$$\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2 = - \Delta f \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 + 4 \pi r^2 \sigma$$

- полное изменение свободной энергии

## Скорость кристаллизации. Кривые Таммана



Скорость кристаллизации зависит от двух параметров:

- От числа зародышей (ЧЗ) кристаллизации, которые появляются в единицу времени в объеме металла, то есть от скорости образования новых зародышей
  - От скорости роста (СР) размера зародыша
- С увеличением  $\Delta T$  растет число зерен металла, получается более мелкозернистая структура.

С другой стороны при увеличении  $\Delta T$  снижается температура кристаллизации, уменьшается коэффициент диффузии, а следовательно и скорость диффузионных процессов кристаллизации.

**Гетерогенное образование зародышей.** Самопроизвольное образование может происходить только в высоко чистом жидком металле при больших степенях переохлаждения.

Чаще источником образования зародышей являются всевозможные твердые частицы, которые всегда присутствуют в расплаве.

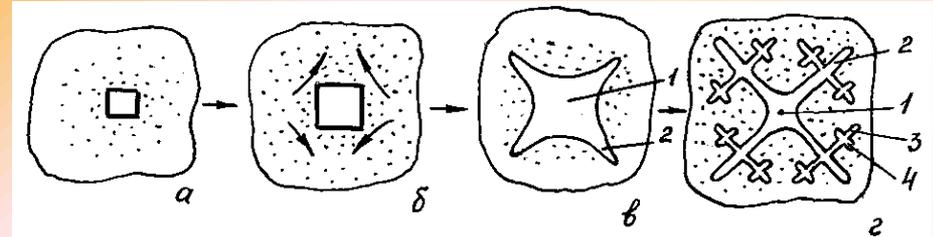
Если частица примеси имеют одинаковую кристаллическую решетку с решеткой затвердевающего металла (изоморфные примеси) и параметры сопрягающихся решеток примеси и кристаллизующегося вещества отличаются не более, чем на 9%, то они играют роль **готовых центров кристаллизации**.

**Модифицирование** - использование специально вводимых в жидкий металл примесей (модификаторов) для получения мелкого зерна по описанному выше механизму (карбиды, нитриды, оксиды).

# Направление роста кристаллов. Дендриты. Механизм роста.

## Особенность кристаллизации № 5.

Рост кристаллов происходит в направлении отвода теплоты (здесь быстрее образуется переохлаждение), а также в направлении, перпендикулярном плоскости с наибольшей плотностью упаковки.



## Механизм роста дендритов

По мере роста кристалла примеси скапливаются перед его гранями, а конвективные потоки очищают углы кристалла, которые разрастаются, опережая в своем росте грани (рост граней замедляется частицами примесей).

Средняя часть кристалла, удлиняясь, образует оси первого порядка, а его углы - оси второго порядка.

Вследствие образования бугорков на осях второго порядка (например, за счет «приваривания» к ним трехмерных зародышей), образуются оси третьего порядка и т

## Схема дендритных кристаллов



# Строение слитка

Схема макроструктуры слитка

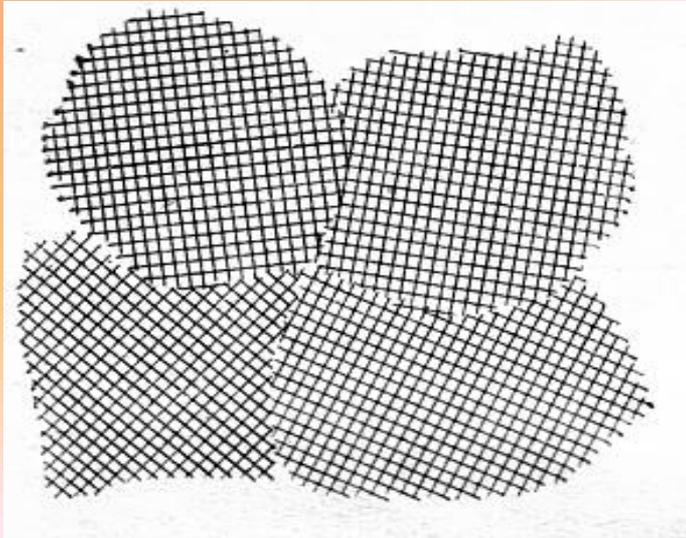


# Поликристаллическое строение металлов

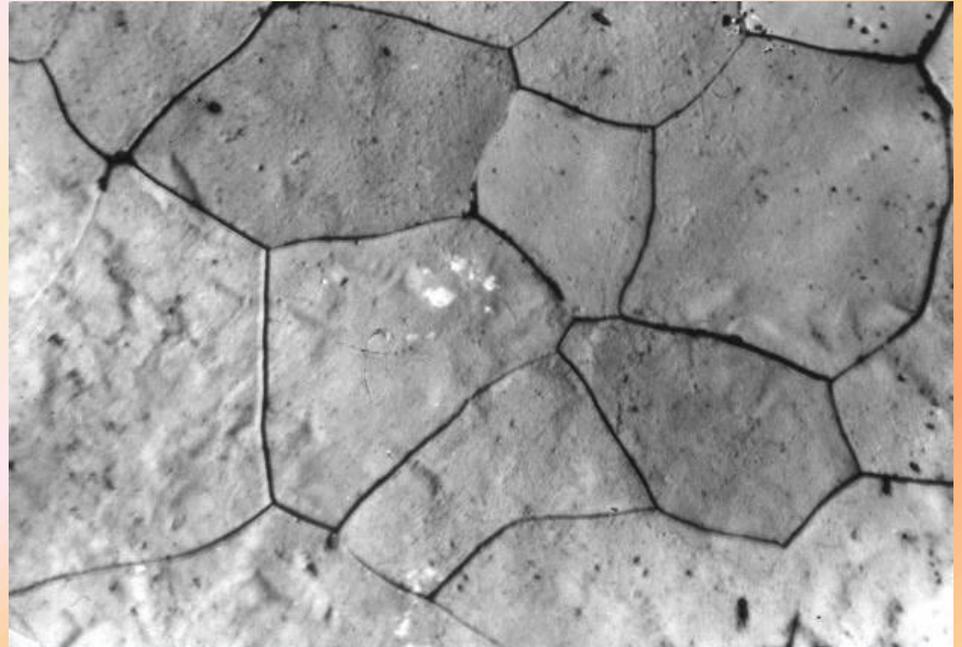
При свободном росте (если ничего не мешает) кристаллы имеют более или менее правильную геометрическую форму (правильную огранку)

Зерно ( кристаллит) – кристалл неправильной формы, получившийся вследствие ограничения свободы его роста со стороны других кристаллов

Между зернами имеется пограничный слой с сильно искаженной структурой и высокой концентрацией атомно кристаллических дефектов. Такой пограничный слой между зернами называется **границей**



Схема, иллюстрирующая наличие границ и различную ориентацию кристаллических решеток в поликристаллическом теле



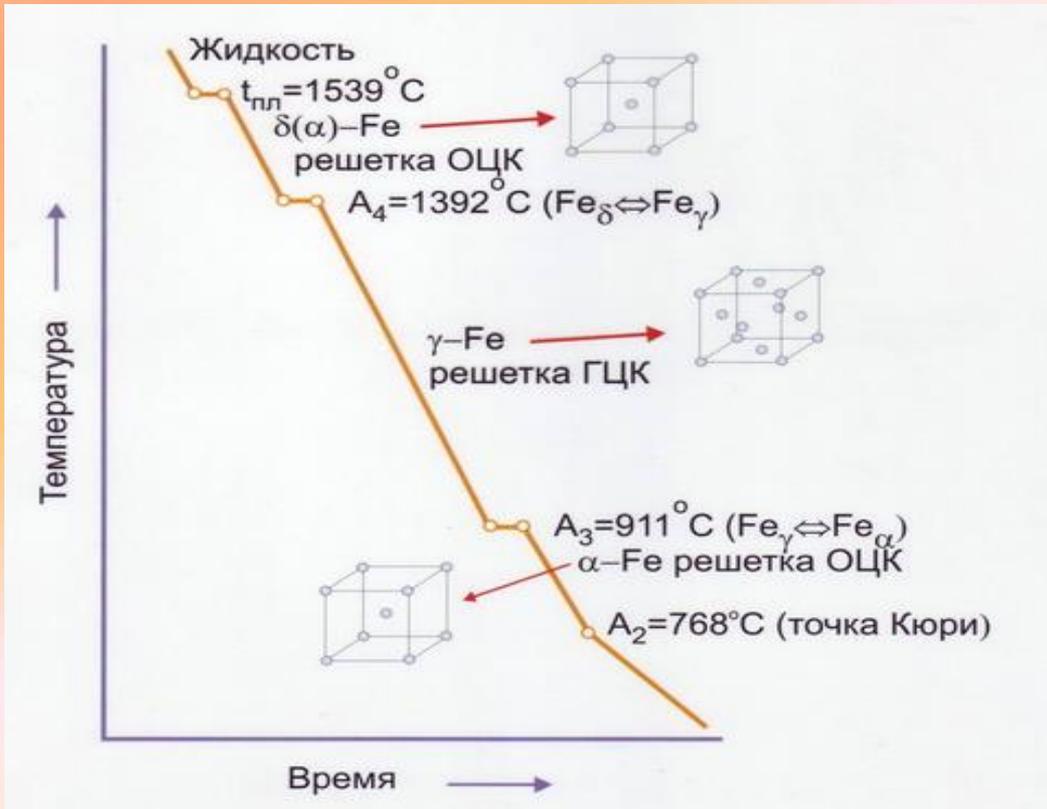
Микроструктура железа как пример поликристаллического строения.

# Основные характеристики кристаллов (аллотропия, анизотропия)

**Аллотропия (полиморфизм)** – свойство кристаллов изменять тип кристаллической решетки при изменении внешних условий (температуры, давления).

Полиморфную модификацию, устойчивую при более низкой температуре, для большинства металлов принято обозначать буквой  $\alpha$ , при более высокой температуре  $\beta$ , затем  $\gamma$  и т.д.

## Аллотропия (полиморфизм)



Температурный полиморфизм железа. Кривая охлаждения железа

## Анизотропия

**Анизотропия** – зависимость величины свойств от направления в кристаллической решетке. Анизотропия обусловлена различной плотностью упаковки атомов по различным направлениям и плоскостям кристаллической решетки.

**Изотропия** – независимость свойств от направления в твердом теле

# Основы теории сплавов. Сплав. Компонент. Фаза.

**Сплав** – вещество, полученное сплавлением (спеканием, электролизом, возгонкой) двух или более металлов или металлов и неметаллов.

**Компоненты сплава** – химические элементы или их устойчивые соединения, образующие сплав.

**Система** - совокупность взаимодействующих фаз, образующих сплав.

**Фаза** - однородная часть неоднородной системы, которая имеет границу раздела и взаимодействует с другими частями.

В качестве фаз в сплавах могут быть: 1-жидкие растворы, 2-твердые растворы, 3-чистые химические элементы, 4- химические соединения и др

**Структура сплава** – комплекс сведений о составе, количестве, форме, размерах и взаимном расположении кристаллов фаз, образующих сплав.

**Число степеней свободы** – количество независимых переменных (химсостав, температура, давление) которые можно менять, не меняя числа фаз, находящихся в равновесии.

Число степеней свободы подчиняется **правилу фаз Гиббса**

# Правило фаз Гиббса

Связь между числом компонентов  $K$ , числом равновесных фаз  $\Phi$ , температурой, давлением и вариантностью (или числом степеней свободы) любой равновесной системы устанавливает известное правило фаз Гиббса (1876г.):

$$C = K - \Phi + n,$$

где  $n$  - это внешние факторы равновесия, при  $n = 2$  - это температура и давление.

При исследовании металлических систем постоянным обычно принимается внешнее давление, поэтому  $n = 1$  - это температура и уравнение принимает вид:

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

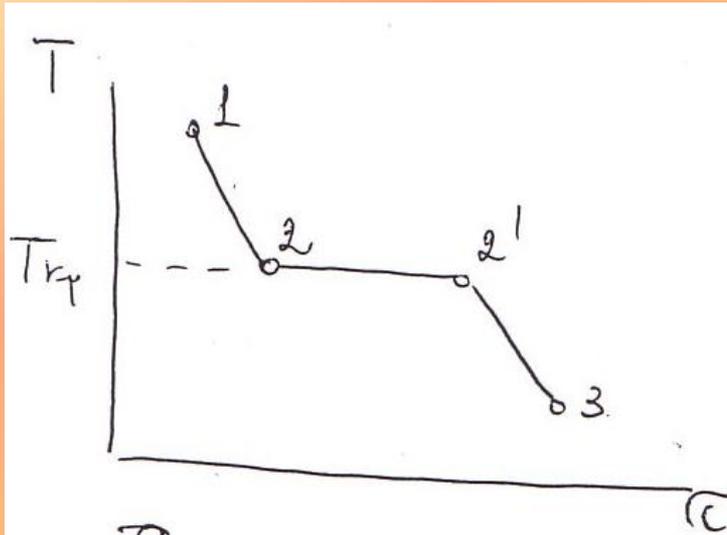
Из правила фаз следует, что вариантность (или число степеней свободы) любой системы всегда положительна или равна нулю, то есть  $C \geq 0$ .

При  $C = 0$  система называется инвариантной. Это значит, что все независимые переменные, определяющие состояние системы, имеют строго фиксированные (единственные) значения, которые нельзя изменить, не нарушая фазового равновесия в системе.

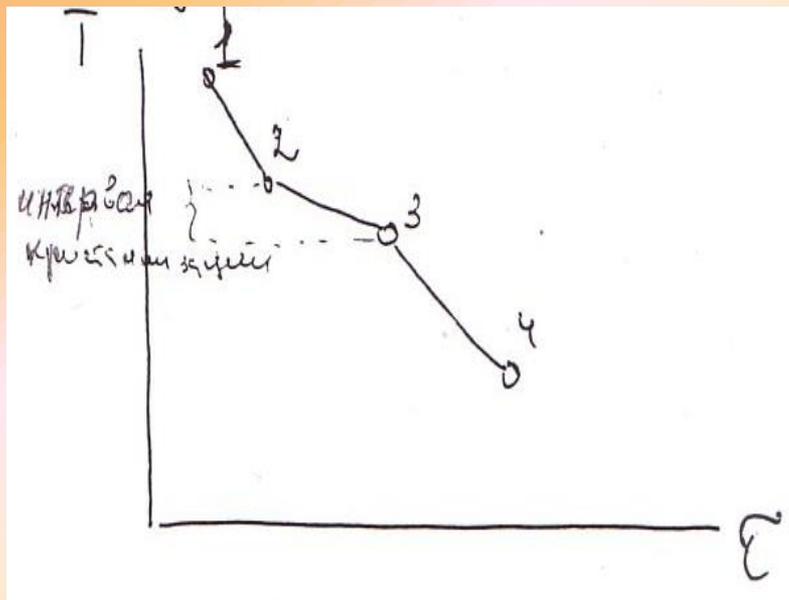
При  $C = 1$  систему называют моновариантной, при  $C = 2$  - бивариантной и т.д.

Наличие одной, двух или большего числа степеней свободы позволяет независимо изменить соответственно одну, две или большее число переменных без изменения числа фаз в системе, т.е. не нарушая фазового равновесия.

# Число степеней свободы для чистого металла и сплава



- Пример 1. Чистый металл А (K=1)
- $T_1-T_2$  Охлаждение расплава.  $\Phi=1$  (Ж),  $C=K-\Phi+1$ ,  $C=1-1+1=1$  Равновесие моновариантно. Можно изменять температуру.
- $T_2-T_2'$  Кристаллизация.  $\Phi=2$  (Ж, тв),  $C=1-2+1=0$  (равновесие нонвариантно, нельзя изменять ни температуру, ни химсостав)
- $T_2'-T_3$  Охлаждение после завершения кристаллизации.  $\Phi=1$  (тв),  $C=1-1+1=1$  (равновесие моновариантно, можно изменять температуру)



- Пример 2. Сплав компонентов А и В. (K=2)
- $T_1-T_2$  Охлаждение расплава  $\Phi=1$  (Ж),  $C=2-1+1=2$  (равновесие бивариантно, можно изменять температуру и химсостав)
- $T_2-T_3$  Кристаллизация.  $\Phi=2$  (Ж, тв.раствор),  $C=2-2+1=1$  Равновесие моновариантно, можно изменять температуру
- $T_3-T_4$  Охлаждение после завершения кристаллизации.  $\Phi=1$ , (тв. раствор),  $C=2-1+1=2$ . (равновесие бивариантно, можно изменять температуру и химсостав)

# Характеристика фаз сплавов.

## Твердые растворы

**В качестве фаз в сплавах могут быть:**

- жидкие растворы,
- твердые растворы,
- чистые химические элементы,
- химические соединения и др

**Твердые растворы** - это фазы, в которых один из компонентов (растворитель) сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы других компонентов располагаются в решетке растворителя и деформируют ее (изменяют ее размеры).

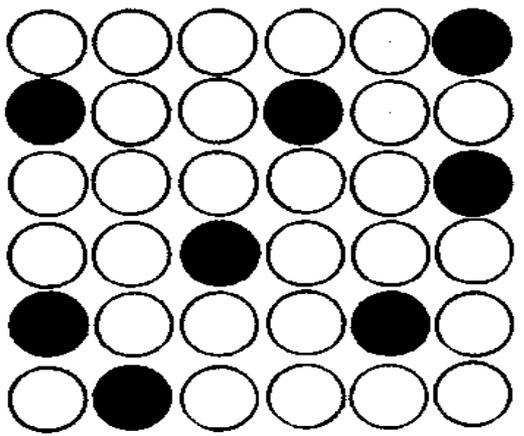
Таким образом, твердый раствор, состоящий из **двух или нескольких компонентов, имеет один тип решетки и представляет собой одну фазу**

**Условия образования твердых растворов:**

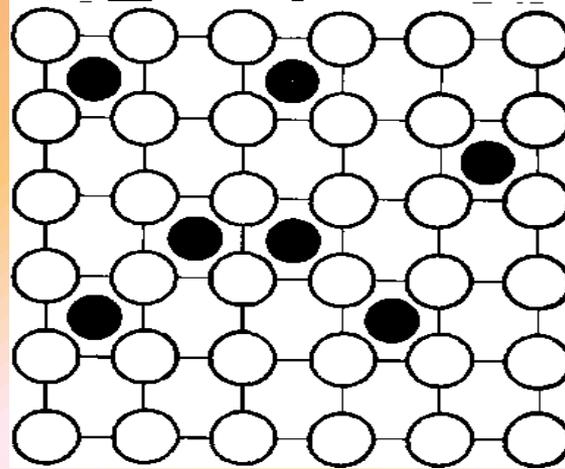
- Одинаковый тип кристаллической решетки компонентов
- Незначительная разница атомных размеров компонентов
- Близкое строение валентной оболочки

Твердые растворы бывают трех видов: **внедрения, замещения, вычитания**

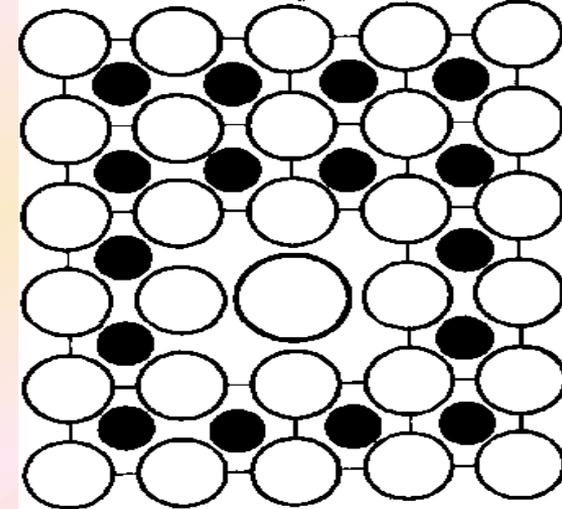
# Твердые растворы



**В твердых растворах внедрения** атомы основного элемента растворителя находятся в узлах кристаллической решетки. Атомы-примеси располагаются в междоузлиях, между атомами основного элемента. Образуются только в тех условиях, когда диаметр атома растворенного элемента невелик (C, N, H).



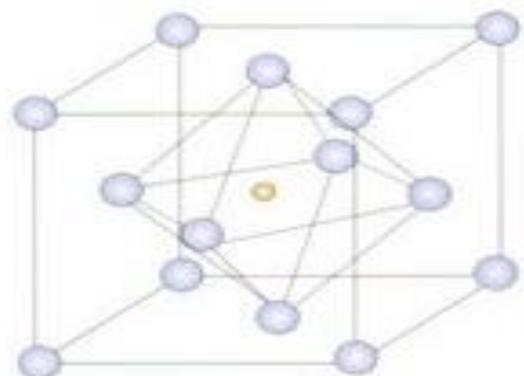
**В твердых растворах замещения** атомы основного элемента находятся в узлах кристаллической решетки. Атомы – примеси – замещают часть атомов основного элемента в узлах кристаллической решетки. Примеры ГЦК-решетки: Ag-Au, Ni - Cu, Ni - Rd. ОЦК - решетка: Mo-W, V-Ti



**Твердые растворы вычитания** образуются в химических соединениях при недостатке одного из элементов до стехиометрического состава.

# Твердые растворы внедрения

Растворы такого типа образуются путем размещения атомов растворяемого элемента в порах решетки растворителя



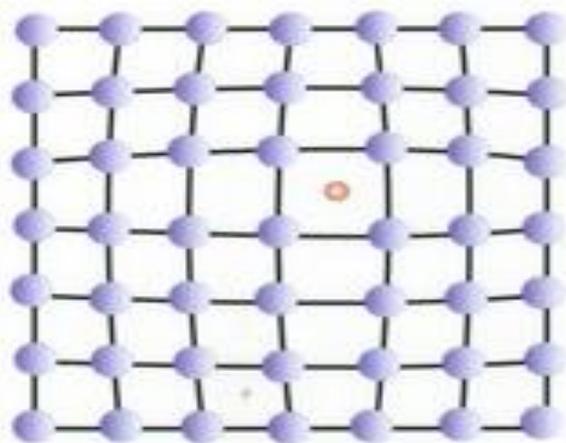
Атом растворителя



Атом растворенного элемента

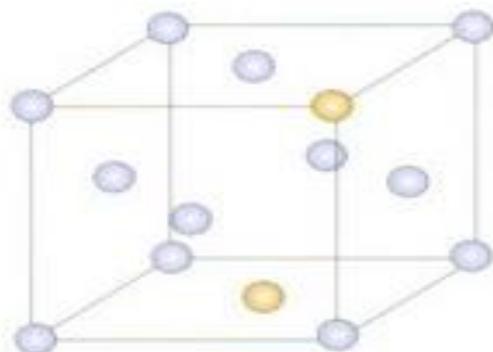
Твердые растворы внедрения образуются в случае, когда радиус атома растворенного элемента невелик. Например, при растворении в железе атомов углерода, азота или водорода.

Искажения кристаллической решетки  
в твердых растворах внедрения



# Твердые растворы замещения

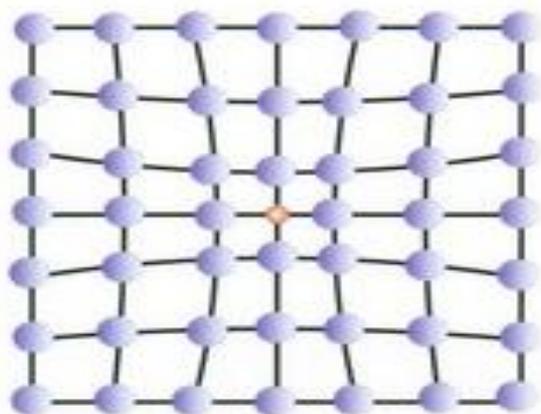
Растворы такого типа образуются путем замены атомов металла - растворителя в его кристаллической решетке атомами растворенного элемента



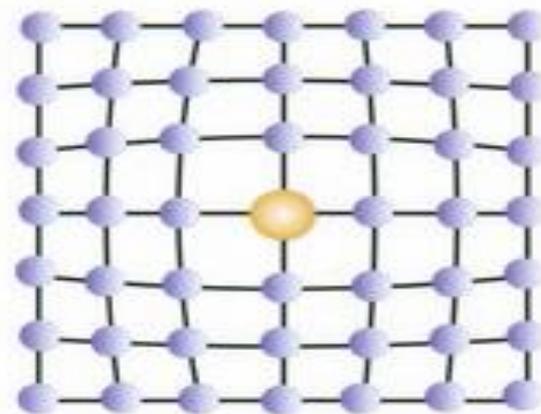
● – Атом растворителя

● – Атом растворенного элемента

Искажения кристаллической решетки  
в твердых растворах замещения



Атом растворяемого элемента  
меньше атома растворителя



Атом растворяемого элемента  
больше атома растворителя

# Химические соединения

- **Химические соединения** – эти фазы образуются между элементами, имеющими большее различие в строении атомов или кристаллических решеток, например:  $Mg_2Sn$ ,  $M_2Pb$ ,  $Mg_2P$ ,  $Mg_3Sb$ ,  $Mg_3Bi_2$ ,  $Mg S$  и др.
- **Химическое соединение** характеризуется строго определенным химическим составом и определенными температурами кристаллизации и плавления.
- **Характерные особенности химических соединений**
- Кристаллическая решетка отличается от решеток компонентов, образующих соединение.
- Состав можно выразить состав простой формулой  $A_n B_m$ , где А и В- существующие элементы; n и m - простые числа.
- Свойства соединения резко отличаются от свойств образующих их компонентов.
- Температура кристаллизации постоянная (как у чистых металлов).
- Образование химического соединения сопровождается значительным тепловым эффектом.

# Диаграммы состояния сплавов

- **Диаграмма состояния** – это графическое изображение зависимости фазового состава (структуры) сплава от температуры и концентрации компонентов.
- **Под структурой сплавов** понимают форму, размеры и характер взаимного расположения фаз в сплаве. Структура сплава выявляется микроанализом.
- Для сплава заданного химического состава, находящегося при определенной температуре, диаграмма позволяет определить составы фаз и их относительное количество.
- **Линия ликвидус** линия, выше которой сплав находится в жидком состоянии.
- **Линия солидус** - линия, ниже которой сплав находится в твердом состоянии.
- **Конода** - линия, соединяющая составы фаз, находящиеся в равновесии при данной температуре. Проводится только в двухфазной области. Проекция концов коноды на ось концентраций указывают концентрацию фаз.
- Сплавы бывают двухкомпонентные, трехкомпонентные, четырехкомпонентные и т.д.

# Построение диаграммы состояний двойных сплавов



$t_A, t_B$  - температуры кристаллизации (плавления) компонентов А и В, соответственно.

## Кривая охлаждения чистого металла



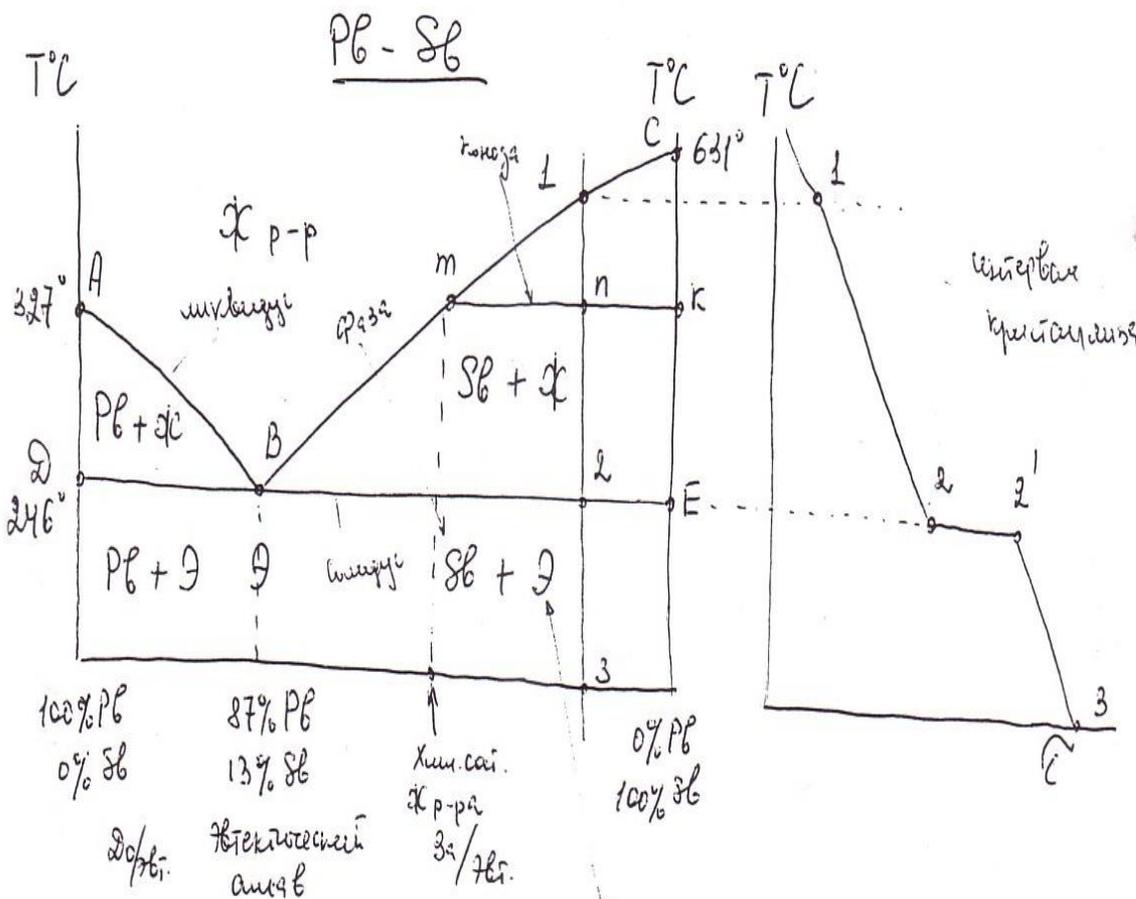
# Диаграммы состояния 1 типа (механические смеси)

Компоненты сплава:

- А) растворимы в жидком состоянии
- Б) не растворимы в твердом состоянии, при кристаллизации образуют эвтектику - тонкую физико-механическую смесь
- В) не образуют химических соединений
- Г) не имеют аллотропных превращений

## Диаграмма состояния Pb-Sb (K=2)

AB – начало кристаллизации Pb  
 BC – начало кристаллизации Sb  
 ABC – линия ликвидус  
 DBE – линия солидус  
 DABCE – интервал кристаллизации  
 DBE – линия эвтектического превращения  $Jв \rightarrow Pb+Sb$  (эвтектика)



$T > T_1$ ,  $\Phi = 1$  (ж.р).  $C = 2 - 1 + 1 = 2$ .

$T = T_1$ ,  $\Phi = 2$  (Sb, Ж.р),  $C = 2 - 2 + 1 = 1$

$T_1 > T > 246^\circ C$ ,  $\Phi = 2$  (Sb, Ж.р)  $C = 2 - 2 + 1 = 1$

$T = 246^\circ C$ ,  $\Phi = 3$  (Жр, Pb, Sb).  $C = 2 - 3 + 1 = 0$

$T < 246^\circ C$ ,  $\Phi = 2$  (Pb, Sb)  $C = 2 - 2 + 1 = 1$

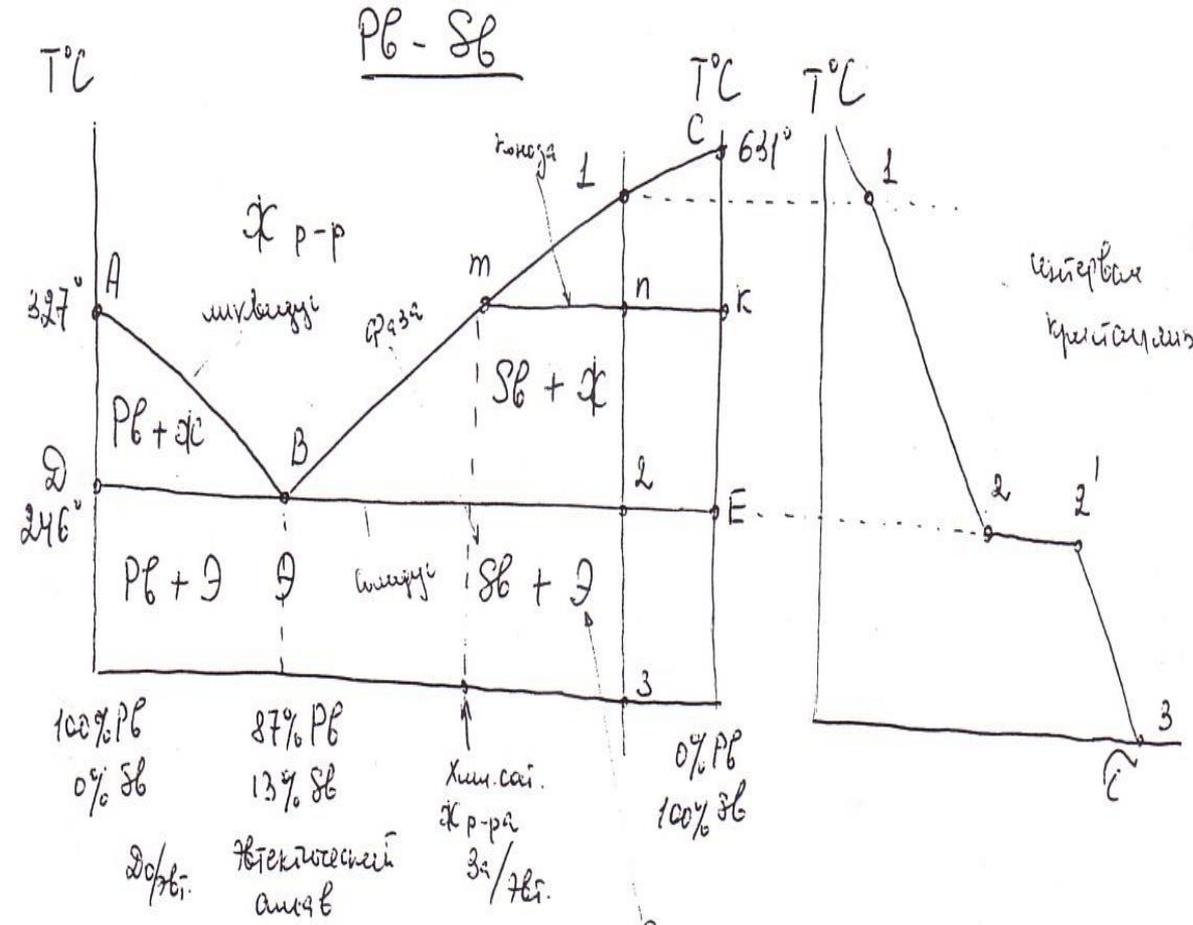
### Свойства коноды:

1. Двухфазная область состоит из тех фаз, на которые опирается конода.
2. Химический состав каждой фазы определяется проекцией точки касания коноды с этой фазой на ось концентраций
3. Количество каждой фазы равно отношению противоположного отрезка коноды ко всей коноде, умноженного на вес сплава или на 100% (правило рычага)

# Применение свойств коноды для диаграммы состояния Pb-Sb

Диаграмма состояния Pb-Sb (K=2)

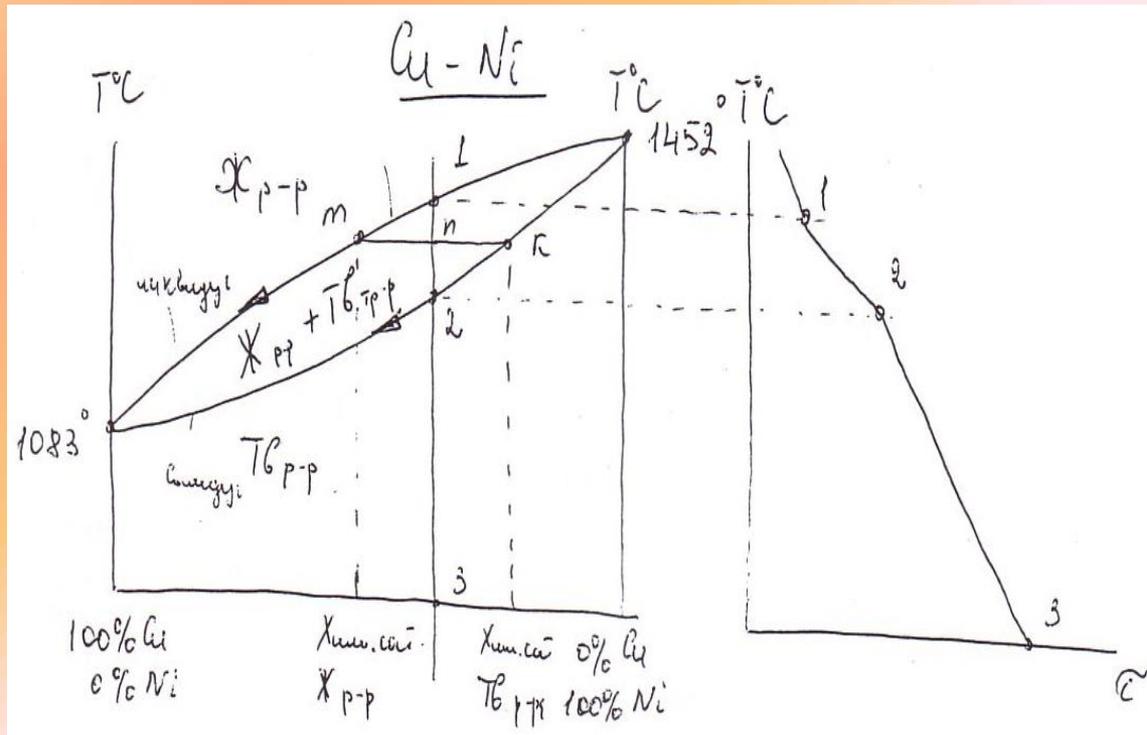
Проводим коноду  $nmk$ , применяем свойства коноды:



1. Заэвтектический сплав при температуре K состоит из жидкого раствора и кристаллов твердой фазы (сурьмы)
2. Химический состав жидкого раствора соответствует проекции точки m на ось концентраций (приблизительно 40%Pb и 60Sb).
3. Химический состав твердой фазы соответствует проекции точки K на ось концентраций (100% Sb).
4. Количество жидкого раствора:  $Q_{жр} = nk/mk \cdot 100\%$ ,
5. Количество твердой фазы (кристаллов Sb):  $Q_{sb} = mn/mk \cdot 100\%$

# Диаграммы состояния II типа.

Компоненты сплава неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях. Рассмотрим диаграммы состояния II типа на примере диаграммы состояния сплава **Cu-Ni (K=2)**



$T > T_1$   $\Phi = 1(\text{Жр})$ ,  $C = 2 - 1 + 1 = 2$   
 $T = T_1$   $\Phi = 2(\text{Ж.р, Тв.р})$ ,  $C = 2 - 2 + 1 = 1$ .  
 $T_1 > T > T_2$   $\Phi = 2(\text{Ж.р, Тв.р})$ ,  $C = 2 - 2 + 1 = 1$   
 $T = T_2$   $\Phi = 2(\text{Ж.р, Тв.р})$ ,  $C = 2 - 2 + 1 = 1$   
 $T < T_2$   $\Phi = 1(\text{Тв.р})$ ,  $C = 2 - 1 + 1 = 2$

Линия ликвидус  
 Линия солидус  
 Интервал кристаллизации  
 Конода  $mnk$

**Используем свойства коноды:**

1. Двухфазная область состоит из жидкого и твердого растворов.
2. Состав жидкого раствора определяется проекцией точки  $m$  на ось концентраций (приблизительно 45% никеля и 55% меди)
3. Состав твердого раствора определяется проекцией точки  $K$  на ось концентраций (приблизительно 75% никеля и 25% меди)
4. Количество жидкого раствора  $Q_{\text{ж.р}} = nk/mk \cdot 100\%$
5. Количество твердого раствора  $Q_{\text{тв.р}} = mn/mk \cdot 100\%$ ;

# Ликвация по плотности. Дендритная ликвация

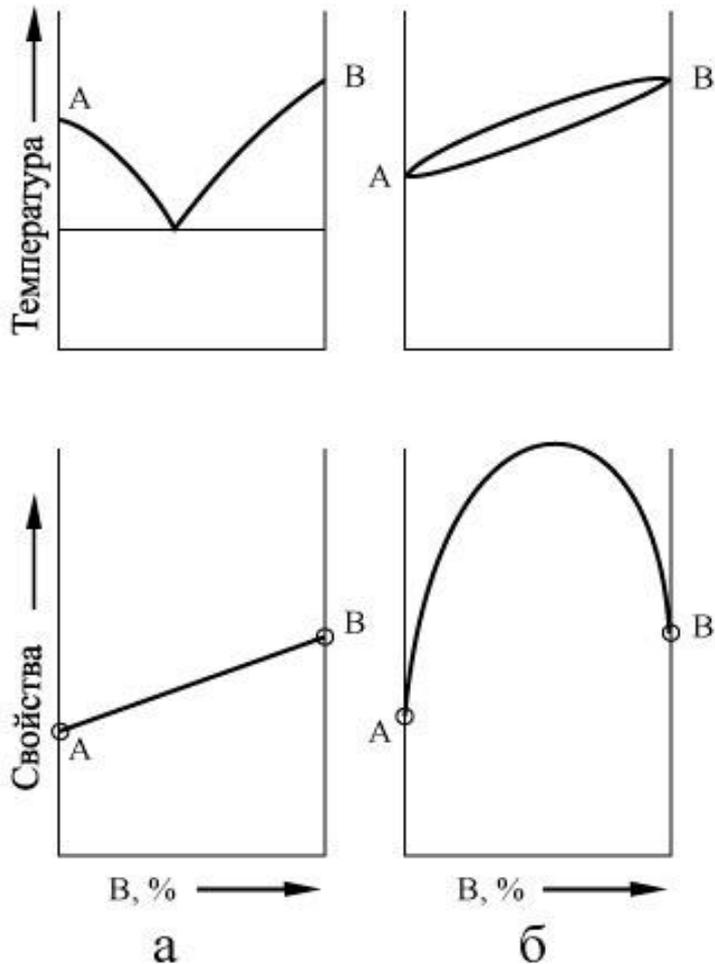
## Ликвация по плотности.

- Сплавы первого типа склонны к ликвации по плотности.
- Способ предупреждения - быстрое охлаждение сплава в интервале кристаллизации

## Дендритная ликвация.

- Так как главные оси кристаллов содержат больше тугоплавкого компонента, а кристаллизующийся в последнюю очередь жидкий раствор обогащен легкоплавким компонентом, то состав кристалла
- будет неоднородным. Это явление называется дендритной ликвацией.
- Меры предотвращения:
- Медленное охлаждение сплава, чтобы за счет диффузии выровнялся состав жидкой и твердой фаз
- Диффузионный отжиг – нагрев на 50-100°C ниже линии солидус, выдержка для выравнивания состава за счет диффузии, охлаждение с малой скоростью

# Правила Курнакова Н.С.



- Н.С. Курнаков показал определенную зависимость между типом диаграммы состояния и свойствами сплава (твердостью, электропроводностью и т.д.).
- При образовании механических смесей (сплавы 1 типа) свойства сплава изменяются по линейному закону. Значение свойств сплавов находятся в интервале между свойствами чистых компонентов
- При образовании непрерывного ряда твердых растворов свойства (сплавы 2 типа) твердость, электропроводность и др. изменяются по криволинейной зависимости. Твердость компонентов А и В ниже, чем твердость сплавов.
- Твердые растворы характеризуются более высокой прочностью и твердостью, чем исходные компоненты.