ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧНА РОБОТА № 4

**ДІАГРАМИ СТАНУ СПЛАВІВ**

**Мета роботи**

1. Вивчити основні різновидності діаграм стану подвійних сплавів.

2. Навчитись аналізувати діаграми стану: визначати температури початку і кінця плавлення сплавів, знаходити області рівноважного існування твердих розчинів, обґрунтовувати можливість проведення зміцнюючої термічної обробки сплавів, оцінювати їх технологічні властивості.

3. Дати письмові відповіді на контрольні запитання.

**Основні відомості по темі роботи**

Для лабораторно-практичної роботи з подвійними сплавами необхідно знати їх структуру, можливості її зміни зі змінами температури і складу сплаву і, таким чином, судити про властивості сплавів і про можливості зміни властивостей в потрібному напрямку. Необхідність змінити структуру і властивості сплавів може виникнути, якщо при отриманні деталі методом відливання відбулась внутрішньо кристалічна ліквація, якщо потрібно зміцнити сплав термічною обробкою, і в деяких інших випадках. Для визначення можливості проведення термічної обробки і призначення її температурного режиму потрібно знати закономірності зміни фазового складу в залежності від температури і хімічного складу в заданій системі. Графічна залежність, що містить цю інформацію, називається *діаграмою стану*. Діаграми стану дозволяють отримувати різнобічну інформацію про сплави. За їх допомогою можна судити про ливарні властивості сплавів і, відповідно, про можливості отримання з них виливок, про схильність сплавів до внутрішньо кристалічної ліквації і ліквації за питомою вагою при кристалізації, про пластичність різних сплавів і можливості їх пластичного деформування при виготовленні виробів.

Найчастіше для побудови діаграм стану металевих систем використовують термічний аналіз, який оснований на тому, що плавлення, кристалізація і всі структурні зміни сплавів в твердому стані відбуваються з тепловими ефектами (з поглинанням або виділенням тепла). Як наслідок, знімаючи криві нагріву або охолодження сплавів різного складу будь – якої системи, можна зафіксувати температури, при яких відбуваються ті чи інші зміни в структурі. Якщо потім цю інформацію представити графічно в координатах «температура - склад сплаву», то отримаємо діаграму стану системи. На діаграмі стану будуть, по крайній мірі, дві лінії: початку кристалізації (*ліквідус*) і закінчення кристалізації (*солідус*). У багатьох сплавів, крім того, відбуваються різні перетворення в твердому стані, що також отримує відображення лініями на діаграмі.

В залежності від характеру взаємодії компонентів в сплаві, відповідності або відмінності в їх атомно – кристалічній будові можливе утворення різних фаз: твердих розчинів, механічних сумішей кристалів окремих компонентів, хімічних з′єднань та ін. Ця взаємодія описується різними видами діаграм стану з різними можливостями зміни структури і проведення термічної оброби сплавів.

***Визначення складу і кількості фаз***

В процесі кристалізації змінюються і концентрація фаз, і кількість кожної фази. В будь – якій точці діаграми, коли в сплаві одночасно існують дві фази, можна визначити кількість обох фаз та їх концентрацію. Для цього використовують правило відрізків і правило конценрацій.

***Правило концентрацій***

Для *складу фаз*, що знаходяться в рівновазі при будь – якій температурі, що знаходиться в двофазній області (наприклад, в точці *c*, рис 3.1), потрібно провести через цю точку пряму, паралельну осі концентрацій (лінія *acb*). Точки *a* і *b* пересікання цієї прямої з лініями діаграми, що обмежують цю область, визначають вміст фаз, що присутні в сплаві (в нашому випадку – рідина і кристали твердого розчину *α*). Проекція точки *а* перетину цієї лінії з ліквідусом на вісь концентрацій (точка *а'*) вказує на вміст рідкої фази, а проекція точки *b* перетину з солідусом (*b'*) – вміст твердої фази. Лінія *ab*, що з′єднує склади фаз, що знаходяться в рівновазі, називається *конодою*.



Рис. 3.1. Визначення складу і кількості фаз

***Правило відрізків***

*Кількість твердої фази* в точці *c* визначається відношенням довжини відрізка *ас*, прилягаючого до ліквідусу, до ддовжини всієї коноди *ab* (рис. 3.1). *Кількість рідини* – відношення довжини відрізка *bc*, прилягаючого до солідусу, до довжини всієї коноди:



Це стає зрозумілим, якщо прослідкувати зміни цих відрізків при охолодженні: відрізок *ас* буде рости, а відрізок *bc* – навпаки, зменшується. Кількість твердої фази при охолодженні зростає, а кількість рідини зменшується до повного її зникнення.

***Діаграма стану сплавів з необмеженою взаємною розчинністю компонентів***

Якщо компоненти сплаву утворюють необмежені тверді розчини, то на діаграмі стану присутні дві лінії: лінія початку кристалізації і лінія закінчення кристалізації (рис. 3.2,б). Кожна з них є сукупністю критичних точок для всіх сплавів даної системи.

Діаграму цього типу і порядок її побудови розглянемо в загальному вигляді на прикладі сплавів, компонентами яких є чисті метали А і В.

На рис. 3.2, а наведені одержані методом термічного аналізу криві охолодження для: І — чистого металу А; II — сплаву 70% А +30% В; III — сплаву 20% А +80% В і IV — чистого металу В. З рисунка видно, що чисті метали мають по одній, а сплави — по дві критичні точки.

Вище точок І, 2, 4 і 6 чисті метали та їх сплави перебувають у рід­кому стані, а нижче точок 1, 3, 5 і 6 — у твердому. Отже, сплави II і III на відміну від їх компонентів — чистих металів А і В — тверднуть не при сталій температурі, а в інтервалі температур, відповідно, між точками *2—3* і *4*—*5.*

Діаграму стану подвійних сплавів будують у двох вимірах (рис. 3.2,6). На осі ординат відкладають температуру, а по осі абсцис —- склад сплавів. При цьому кількість компонента *А* в сплаві зменшується зліва направо по осі абсцис від 100 до 0%, а компонента *В* — збільшується від 0 до 100%. Таким чином, крайній лівій ординаті відповідає чистий компонент *А,* крайній правій — компонент *В*, а кожному сплаву —- певна проміжна точка між цими ординатами. В цих точках при побудові діаграми ставлять вертикалі для кожного з досліджуваних сплавів (у випадку, що розглядається, *II* і *III).*

Підготувавши таким чином поле для побудови діаграми, на ЇЇ ор­динати і вертикалі переносять ті, що відповідають їм, критичні точки з кривих охолодження. З’єднавши точки аналогічних перетворень, одержують лінії, що розмежовують зони однакових фазових перетво­рень, які в сукупності і являють собою діаграму стану досліджених сплавів.

У випадку, що розглядається, точками аналогічних перетворень є точки початку *(2* і *4)* і закінчення *(3* і 5) затвердіння сплавів. Чисті компоненти *А* і *В* тверднуть при сталій температурі, тому початок і кінець затверднення у них відображається однією критичною точ­кою (відповідно *1* і *6).*

Лінію на діаграмі стану, яка з’єднує точки початку затверднення сплавів, називають лінією *ліквїдуса* (від латинського *Liquidas* рідкий). Вище лінії ліквідуса всі сплави на діаграмі перебувають у рідкому стані.

Лінію, яка з’єднує на діаграмі стану точки закінчення затвердіння сплавів, називають лінією *солідуса* (від латинського *solidus* твердий). Нижче лінії солідуса всі сплави на діаграмі перебувають у твердому стані.

Між лініями ліквідуса і солідуса сплави складаються з двох фаз: твердої і рідкої.

Розглянемо процес затвердіння сплаву *II,* який складається з 70% *А* і 30% *В.* При температурі вище точки *2'* цей сплав перебуває в рідкому стані. В точці *2'* сплав починає тверднути, виділяючи кристали твердого розчину (позначимо його буквою а), що являє собою розчин компоненту *В* у компоненті А. Тому нижче точки *2'* сплав складається з двох фаз: кристалів твердого розчину а і рідини. При дальшому охолодженні кристали твердого розчину ростуть за рахунок рідкої фази. В точці *3'* на лінії солідуса затвердіння закінчується, після чого сплав має однорідну (однофазну) структуру, яка складається із зерен твердого розчину а (рис. 3.2,в).

При нагріванні сплав *II* зазнаватиме перетворення у зворотному порядку. В точці *3і* почнеться плавлення — утворюється рідка фаза. При дальшому підвищенні температури тверда фаза поступово розчинюватиметься у рідкій; у точці *2'* розчинення її закінчиться і весь сплав перейде в однорідний рідкий стан.

Сплав *III в* точках *4'* і *5'* зазнає аналогічних перетворень.

Всі сплави з такою діаграмою стану кристалізуються в інтервалі температур, що відрізняються від кристалізації чистих компонентів *A* і *B*. Між лініями ліквідус і солідус всі сплави знаходяться в двофазному стані: рідина і кристали твердого розчину. Після кристалізації всі сплави системи є однофазними і являють собою твердий розчин компоненту *B* в кристалічній гратці компоненту *A* (або, навпаки, твердий розчин компоненту *A* в кристалічній гратці компонента *B*). На діаграмі тверді розчини позначають буквами грецького алфавіту: *𝜶*, ***β, γ***.





Рис. 3.2. Діаграма стану з необмеженою розчинністю компонентів: а – криві охолодження; б – діаграма стану; в – схема мікроструктури сплаву твердого розчину.

В твердому стані сплави, що мають такий вигляд діаграми стану не відчувають фазових перетворень і тому не можуть піддаватись зміцненню термічною обробкою.

Механічні і фізичні властивості сплавів, що мають таку діаграму стану, надто відрізняються від властивостей вихідних компонентів. В окремості твердість, міцність, опір електропровідності сплавів є вищими, ніж в чистих металів, а пластичність і магнітна проникність – нижчою.

По законах фізичної хімії, перші кристалики, що утворюються з рідини, є більше збагачені тугоплавким компонентом *B*, ніж ті, що кристалізуються останніми. Оскільки перші кристали зароджуються біля стінок ливарної форми, а останні – в серцевині виливки, то по перерізу виливка може опинитись хімічно неоднорідною. Поверхневі шари будуть багатші тугоплавким компонентом *B*, а серцевина – легкоплавким компонентом *A*. Таке явище називається *ліквацією*.

Ліквація може проявлятися і в об′ємі одного кристалу: в центрі він опиниться збагачений тугоплавким компонентом, а біля границь – легкоплавким. Це – *мікроліквація* (*внутрішньо кристалічна або* *дендритна ліквація*).

Ліквація – явище небажане. Мікроліквація проявляється при великій швидкості охолодження, а при повільному охолодженні встигає відбутись дифузія, яка вирівнює склад сплаву в об′ємі зерна. Якщо ж мікроліквація все ж таки виникла, то для її усунення використовують дифузійний відпал: нагрівання виливки до температур, близьких до солідусу, протягом тривалого часу. Але ліквація, що виникла в усьому об′ємі заготовки (виливки) (*зональна*) відпалом не усувається.

Приклади сплавів з повною взаємною розчинністю компонентів: Cu – Ni, Ag – Au, Mo – W, Mo – V.

***Діаграма стану сплавів з повною відсутністю розчинності компонентів в твердому стані***

Якщо компоненти сплаву не розчиняються один в одному в твердому стані, то з рідкого розплаву утворюються або кристали чистого компоненту *A* (в лівій частині діаграми стану), або кристали чистого компоненту *B* (в правій частині діаграми). Тоді ліквідус діаграми складається з двох частин: лінія 1-2, на якій починається кристалізація компоненту *A*, і лінія 2-3, на якій починається кристалізація компоненту *B* (рис. 3.3).

Таким чином ліквідус діаграми – лінія 1-2-3. На цій лінії починається кристалізація сплавів при охолодженні (і закінчується плавлення при нагріванні). Солідус діаграми – пряма, паралельна осі концентрацій: 4-2-5. На цій лінії закінчується кристалізація сплавів при охолдженні (і починається плавлення при нагріванні).



Рис. 3.3. Діаграма стану з повною відсутністю розчинності

В лівій області 1-2-4-1 із розплаву кристалізується компонент *A*, як наслідок, в рідині вміст компоненту *A* зменшується, а вміст компоненту *B*, навпаки, зростає. В правій області 2-3-5-2 відбувається кристалізація компоненту *B*; при цьому вміст компоненту *B* в розплаві убуває, а вміст компоненту *A*, навпаки, зростає.

До моменту досягнення температури солідусу (лінії 4-2-5) в будь - якому сплаві концентрація компонентів в рідині відповідає точці 2.

Точка 2 належить обом віткам ліквідусу і обом областям кристалізації. Крім того, вона знаходиться одночасно на ліквідусі і на солідусі. Це значить, що сплав складу 2' починає і закінчує кристалізацію в одній і тій же точці ( при одній температурі). В цьому сплаві при кристалізації утворюються одночасно кристали як компоненту А так і компоненту В*.* Вони повинні бути дуже дрібними, оскільки температура точки 2 значно нижча температур кристалізації обох компонентів і степінь переохолодження дуже велика. Така суміш дуже дрібних кристалів обох компонентів, що кристалізуються при постійній і самій низькій для заданої системи температурі, називається ***евтектикою*** (від грецького слова «легкоплавка»).

Сплав складу 2' називають *евтектичним*; сплави в лівій області діаграми, до точки 2', називають *доевтектичними*, а в правій області – *заевтектичними*.

Із діаграми видно, що кристалізація всіх сплавів даної системи закінчується утворенням евтектики. Евтектика являє собою дрібнозернисту структурну складову сплава з своїми механічними властивостями. Її прийнято позначати буквою «Е» кирилиці. Склад евтектики коротко можна записати: Е = *A* + *B.* Важно пам′ятати, що евтектика – це суміш двох фаз, а не одна фаза.

Структура сплавів складається з евтектики і кристалів чистих компонентів, які утворились із розплаву на початку кристалізації. В доевтектичних сплавах (сплав I на рис. 3.3) це кристали компоненту *A* і евтектика (рис. 3.4, *а*), в заевтектичнких (сплав II на рис. 3.3) – кристали компоненту *B* і евтектика (рис. 3.4, *б*).



Рис. 3.4. Мікроструктура сплавів– доевтектичного; *б* – заевтектичного

Сплави з такою діаграмою також не мають фазових перетворень в твердому стані, вони завжди двофазні, і тому не можуть зміцненню термообробкою.

Сплави для отримання виливок повинні мати склад, близький до евтектичного, оскільки саме евтектика, що кристалізується при постійній температурі, має найкращі ливарні властивості: малу усадку і високу рідкотекучість. Із евтектичних сплавів виготовляють припої, плавкі вставки, запобіжники, їх використовують в підшипниках ковзання як антифрикційний шар.

Приклади сплавів з повною взаємною нерозчинністю компонентів: Pb – Sb, Pb – Pd, Ca – Mg.

***Діаграма стану сплавів з обмеженою розчинністю компонентів***

Розглянутий випадок повної нерозчинності компонентів сплаву в твердому стані зустрічається порівняно рідко, звичайно вони частково розчиняють один одного. Тому на діаграмі стану сплавів з обмеженою розчинністю (рис. 3.5) біля ординат, які відповідають чистим компонентам, знаходяться зони твердих розчинів: ліворуч α-твердого розчину компонента *В* у компоненті *А* і праворуч —- β-твердого розчину компонента *А* в компоненті *В.* Гранична розчинність компонента *В в А* визначається лінією *FD*, а компонента *А* і *В* —лінією *КЕ.* Ці лінії називаються лініями граничної розчинності. Їх похиле положення свідчить про те, що границя взаємної розчинності даних компонентів залежить від температури і змінюється від деякого мінімуму при нормальній температурі (точки *F* і *К)* до максимуму при під­вищеній температурі (точки *D* і *Е).*



Рис. 3.5 Діаграма стану сплавів з обмеженою розчинністю компонентів і їх мікроструктури.

На діаграмі *АСВ* — лінія ліквідуса, *АDСЕВ* — лінія солідуса, *DСЕ* — лінія евтектичного перетворення, а точка *С* — евтектична точка.

Затвердіння сплавів з обмеженою розчинністю компонентів починається випаденням кристалів твердих розчинів. Тому між лініями ліквідуса і солідуса ліворуч від евтектичної точки вони складаються з кристалів α-твердого розчину і рідини, а праворуч — з кристалів β-твердого розчину і рідини.

Евтектичний сплав *IV* твердне при сталій температурі з утворенням евтектики — механічної суміші зерен твердих розчинів α і β. Відповідно, доевтектичні сплави в зоні до точки *D* складаються з надлишкових кристалів α-твердого розчину і евтектики (α + β), а заевтектичні в зоні до точки *Е* — з надлишкових кристалів β-твердого розчину і евтектики (α + β).

Сплави, розташовані на діаграмі ліворуч від точки *F* після затвердіння складаються із зерен твердого розчину *α,* а праворуч від точки *К* — із зерен твердого розчину β. Процес затвердіння їх відбувається у відповідності з діаграмою стану для випадку необмеженої розчинності компонентів.

Дещо інших перетворень зазнають сплави *II* і *V,* розташовані в зо­нах обмеженої розчинності компонентів.

Затвердіння сплаву *II* починається в точці *І* виділенням кристалів α-твердого розчину. В точці *2* затвердіння сплаву закінчується утворенням однофазної структури із зерен твердого розчину α. Дальше охолодження сплаву до точки *З* на лінії граничної розчинності *FD* не супроводиться ніякими перетвореннями. При температурі, що від­повідає точці *3,* α-твердий розчин стає пересиченим, тому з нього виділяється надлишкова кількість компонента *В* у вигляді β-твердого розчину. Цей процес вторинної кристалізації триває до нормальної температури. Кристали β, що виділилися з твердого розчину α в результаті вторинної кристалізації, звичайно називають вторинними і позначають $β\_{II}$ на відміну від первісних β-кристалів $\left(β\_{I}\right)$, які виділяються з рідини по лінії *СВ* діаграми стану.

Процес затвердіння сплаву *V* відрізняється від описаного тим, що в точці *4* випадають кристали β-твердого розчину. В точці *6* на лінії граничної розчинності компонента *А* в компоненті *В* β-твердий розчин стає пересиченим компонентом *А,* тому він виділяється у вигляді α-твердого розчину ($α\_{II}$).

Обмежена розчинність спостерігається серед великої кількості ме­талів, а також і неметалів. Тому цей тип діаграми стану дуже поширений, а іноді входить як окремий елемент в діаграми стану багатьох сплавів.

Важлива особливість цих сплавів, що їх можна піддавати *зміцненню* *термічною обробкою*, оскільки в них є фазові перетворення в твердому стані. Якщо прискорити охолодження сплаву, то виділення атомів *B* із твердого розчину може і не встигати відбутись. Тому сплави зі змінною розчинністю другого компоненту піддають *гартуванню* (це нагрів вище лінії граничної розчинності і швидке охолодження, щоб не дати можливості атомам компоненту *B* виділитись з твердого розчину) і *старінню* (це нагрів отриманого перенасиченого твердого розчину до температур нижче критичних, щоб утворились дрібні кристалики другої фази). Після такої термообробки сплави стають значно міцніші: відбувається зміцнення дисперсійними частинками другої фази.

Сплавів з обмеженою взаємною розчинністю компонентів, що мають діаграму такого типу, є набагато більш, ніж сплавів з діаграмами перших двох видів. Приклади сплавів з обмеженою взаємною розчинністю: Al– Cu, Al – Si, Ag – Cu, Pb – Sn, Fe – C.

***Діаграма стану сплавів, в яких утворюється хімічне з′єднання компонентів***

Якщо компоненти сплаву *A* і *B* взаємодіють між собою з утворенням хімічної сполуки *AmBn*, то діаграма стану розглядається як дві окремі діаграми, для кожної із котрих хімічна сполука є одним із компонентів.

Хімічне з′єднання можна розглядати як нову складну речовину зі своєю власною кристалічною граткою, температурою плавлення та властивостями. При кристалізації сплаву хімічна сполука утворює свої кристали, які можуть змішуватись з кристалами вихідних компонентів або розчиняти в своїй кристалічній гратці деяку їх долю.

Діаграми стану таких сплавів виглядять більш складними, ніж розглянуті раніш, але якщо уявно розділити («розрізати») діаграму по лінії, що відповідає складу хімічного з′єднання, то ліва і права частини опиняться уже відомими простими діаграмами.

На рис. 3.7 ліва частина діаграми (до хімічного з′єднання *AmBn*) являє собою вже відому діаграму з обмеженою розчинністю компонентів, а права – діаграму з повною відсутністю розчинності. Евтектика Е1 складається з кристалів твердого розчину *𝜶* і хімічного з′єднання *AmBn*. Твердий розчин *𝜶* – це розчин компоненту *B* в в кристалічній гратці компоненту *A* (або хімічного з′єднання *AmBn* в кристалічній гратці компонента *A*). Під кривою граничної розчинності з твердого розчину виділяються кристали хімічного з′єднання. В правій частині діаграми евтектика Е2 будується з кристалів компоненту *B* і хімічного з′єднання *AmBn*.



Рис. 3.7. Діаграма стану з хімічним з′єднанням

Таким чином, при аналізі діаграм стану можуть бути отримані відомості про структуру і властивості сплавів. Так, при сплавлюванні компонентів в залежності від їх природи в сплавах можуть утворюватися різні кристалічні (тверді) фази – наприклад, тверді розчини і (або) хімічні з′єднання. Причому сплави одних і тих же компонентів, але різного складу (з різним процентним вмістом компонентів) можуть бути однофазними або двофазними. В сплавах, що складаються з одних і тих же двох фаз, їх кристали можуть комбінуватись в різні структурні складові, що відрізняються розмірами, формою та взаємним розташуванням зерен. І всі ці структурні фактори впливають на властивості сплавів.

**Контрольні запитання до роботи**

1. Що називають діаграмою стану сплавів і для чого їх використовують?
2. Який метод використовують для побудови діаграм стану подвійних сплавів? Охарактеризуйте його.
3. Що таке правило концентрацій і правило відрізків? Для чого використовують на практиці ці правила?
4. Який вигляд мають діаграми стану подвійних сплавів, компоненти яких повністю розчинні як в рідкому так і в твердому стані? Дайте назву ліній, що утворюють цю діаграму та опишіть процеси, що відбуваються в структурах сплавів при переході їх через ці лінії.
5. Який вигляд мають діаграми стану подвійних сплавів, компоненти яких повністю розчинні в рідкому і зовсім не розчинні в твердому стані? Дайте назву ліній, що утворюють цю діаграму та опишіть процеси, що відбуваються в структурах сплавів при переході їх через ці лінії.
6. Який вигляд мають діаграми стану подвійних сплавів, компоненти яких повністю розчинні в рідкому і обмежено розчинні в твердому стані? Дайте назву ліній, що утворюють цю діаграму та опишіть процеси, що відбуваються в структурах сплавів при переході їх через ці лінії.
7. Який вигляд мають діаграми стану подвійних сплавів, компоненти яких повністю розчинні як в рідкому і утворюють хімічне з’єднання в твердому стані? Дайте назву ліній, що утворюють цю діаграму та опишіть процеси, що відбуваються в структурах сплавів при переході їх через ці лінії.
8. Що називають ліквацією? В яких сплавах вона може утворюватися?
9. Що таке евтектика? В яких сплавах вона утворюється. Які особливості має крива охолодження цього сплаву?
10. Які сплави називають до евтектичними і які – заевтектичними?
11. Який вигляд мають діаграми стану сплавів, що піддаються зміцненню термообробкою?

Джерела інформації

**1**. Бялік О.М. Металознавство: підручник / О.М. Бялік, В.С. Черненко,В.М. Писаренко, Ю.Н. Москаленко. – К: ІВЦ «Потітехніка»,2001. – с. 60-84.

2. Матеріалознавство: [підручник] / С.С. Дяченко, І.В. Дощечкіна,А.О. Мовлян, Е.І. Плешаков. – Харків:Видавництво ХНАДУ, 2007. – с. 67-68.

3. Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. Материаловедение: методы анализа,

лабораторные роботы и задачи / Ю. Геллер, А. Рахштад. – М.:

Металлургия, 1983. – с. 29-42.