

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Мордовский государственный
университет им. Н. П. Огарева»

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ЧАСТЬ 2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Учебное пособие

Саранск
Издательство Мордовского университета
2017

УДК [531+539.19](076.1)

Авторы:

В. И. Ивлев, М. А. Окин, Н. А. Панькин, Н. Е. Фомин, В. А. Юдин

Рецензенты:

кафедра естественнонаучного образования ГБУ ДПО «Мордовский
республиканский институт образования»;

кандидат физико-математических наук доцент кафедры физики и методики
обучения физике ФГБОУ ВО «Мордовский государственный
педагогический институт имени М. Е. Евсевьева» Н. Н. Хвастунов

Термический анализ. Часть 2. Диаграммы состояния. В. И. Ивлев,
М. А. Окин, Н. А. Панькин, Н. Е. Фомин, В. А. Юдин – Саранск: 2017. – 36 с.

Учебное пособие содержит основные сведения о диаграммах состояния – графическом изображении состояния сплава. Рассмотрены правила их построения. Особое внимание уделено основным типам диаграмм двойных систем и их анализу.

Учебное пособие разработано для дисциплин, посвященных термическому анализу и читаемых студентам-бакалаврам и магистрантам МГУ им. Н. П. Огарева направлений подготовки: «Физика», «Химия», «Материаловедение».

УДК [531+539.19](076.1)

ББК

ISBN

© ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарева», 2017

© Оформление. Издательство Мордовского
университета, 2017

© Ивлев В.И., Окин М. А., Панькин Н. А.,
Фомин Н. Е., Юдин В. А., 2017

ВВЕДЕНИЕ

В материаловедении совокупность веществ, состоящих из одних и тех же компонентов, но отличающихся их концентрациями, называют системой. Систему обозначают перечнем химических символов компонентов, разделенных дефисом. Компонентами могут быть химические элементы (например, Fe-C, Al-Mg-Cu) или химические соединения (например, NaO-SiO₂). Однокомпонентное вещество также называется системой. В дальнейшем материал определенного состава будем называть сплавом. При изменении температуры в сплаве могут происходить различные процессы. Для их исследования которых применяются методы термического анализа. Результатом, получаемым применением этих методов, является диаграмма состояния. Обычно на диаграммах состояния отображаются только термодинамически устойчивые состояния рассматриваемой системы, поэтому их также называют диаграммами равновесия.

Анализ диаграмм состояния – необходимый этап анализа экспериментальных данных, получаемых при любом исследовании многокомпонентных систем. На основании рассмотрения равновесных диаграмм состояния можно сделать заключение и о возможных отклонениях состояния сплава от равновесия при достаточно быстром нагревании или охлаждении. Именно этим и определяется практическое значение диаграмм состояния.

Общий вид диаграммы определяется характером взаимодействия между компонентами системы в различных агрегатных состояниях. Компоненты могут испытывать полиморфные превращения, образовывать химические соединения между собой, или смешиваться на молекулярном уровне, образуя растворы. Всё это приводит к большому разнообразию вида диаграмм состояния, которые и рассматриваются в настоящем учебном пособии. Наибольшее внимание при этом уделено методам анализа реальных диаграмм состояния.

1. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Диаграмма состояния представляет собой графическое изображение зависимости фазового состояния сплава от термодинамических параметров. Обычно на диаграммах изображают только термодинамически равновесные (устойчивые) состояния, поэтому их часто называют диаграммами равновесия.

Фазой в термодинамике называют совокупность однородных частей системы, отделенных от других частей системы поверхностью раздела, при переходе через которую химический состав или структура вещества изменяются скачком.

Однородная жидкость является однофазной системой. Различными фазами в чистом металле являются разные агрегатные состояния или разные кристаллические модификации в случае полиморфизма. Совокупность зерен чистого твердого металла представляет собой одну фазу. Сплав определенного состава может быть как однофазным, так и многофазным.

Общие закономерности сосуществования устойчивых фаз определяются правилом фаз Гиббса, которое дает количественную зависимость между степенью свободы системы и количеством фаз и компонентов. Под числом степеней свободы (вариантностью) системы понимают число внешних и внутренних факторов (температура, давление и концентрация), которое можно изменять без изменения числа фаз в системе. Если число степеней свободы равно нулю (нонвариантная система), то нельзя изменять внешние и внутренние факторы системы (температуру, давление и концентрацию) без того, чтобы это не вызвало изменения числа фаз. Если число степеней свободы равно единице (моновариантная система), то возможно изменение в некоторых пределах одного из перечисленных факторов, и это не вызовет уменьшения или увеличения числа фаз. Математическое выражение правила фаз имеет вид:

$$c = k - f + n, \quad (1)$$

где c – число степеней свободы системы, k – число компонентов, f – число фаз, n – число внешних термодинамических параметров. Если система не находится во внешних физических полях, то $n = 2$. Чаще всего в качестве внешних термодинамических параметров рассматривают температуру и давление. Уравнение правила фаз можно вывести на основании следующих соображений.

Предположим, что мы имеем систему из k компонентов, образующих f фаз, и система находится в равновесии.

Для системы, находящейся в равновесии, термодинамический потенциал каждого компонента (химический потенциал) μ во всех фазах одинаков. В

противном случае происходило бы превращение фазы с компонентом, имеющим более высокий термодинамический потенциал.

Предположим, что система состоит из k компонентов и f фаз. Если система находится в равновесии, то химические потенциалы μ каждого из компонентов во всех фазах равны между собой, то есть

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_2^1 = \dots = \mu_f^1 \\ \mu_1^2 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_f^2 \\ &\dots \dots \dots \\ \mu_1^k &= \mu_2^k = \dots = \mu_f^k \end{aligned}$$

В этих уравнениях верхняя цифра – номер компонента, нижняя – номер фазы. В каждой строчке имеется $(f - 1)$ уравнение, а всех строк k , следовательно, всего имеется $(f - 1)k$ уравнений. Переменными в нашей системе являются температура, давление и концентрации. Предполагая, что в каждую фазу входят все компоненты, в ней можно изменять концентрацию $(k - 1)$ компонентов (концентрация последнего определится по разности).

Так как всего имеем f фаз, то количество переменных по концентрации, температуре и давлению будет равно $(k - 1)f + 2$. Число степеней свободы s равняется разности между числом переменных и числом уравнений, т. е.

$$s = (k - 1)f + 2 - (f - 1)k$$

или

$$s = k - f + 2. \tag{2}$$

Диаграмма состояния однокомпонентного вещества обычно строится в координатах давление – температура ($p-T$) – диаграмма: рис. 1). Для однокомпонентного вещества $k = 1$ и правило фаз (2) принимает вид

$$s = 3 - f. \tag{3}$$

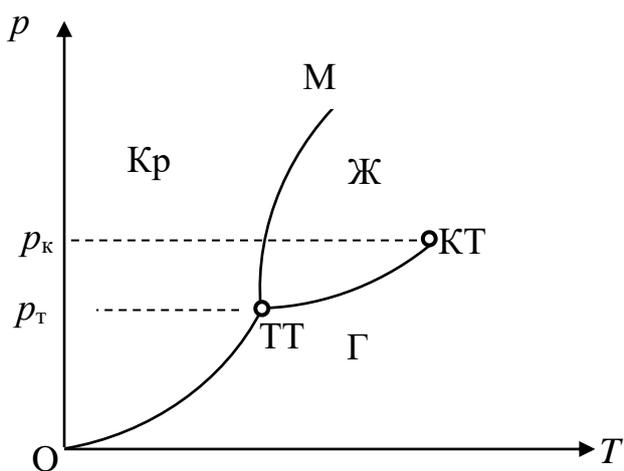


Рис. 1. Типичная диаграмма состояний однокомпонентного вещества. КТ – критическая точка, ТТ – тройная точка. Области: Кр – твердое тело, Ж – жидкость, Г – газ

При наличии лишь одной фазы (например, жидкости) число степеней свободы системы равно 2, так что возможно одновременное независимое изменение и температуры и давления (конфигурационная точка может перемещаться как по горизонтали, так и по вертикали) без изменения фазового состояния. Поэтому на ($p-T$) - диаграмме однофазному состоянию соответствует

некоторая часть плоскости – фазовая область (рис. 1).

Если в системе есть две фазы, то число степеней свободы равно 1. Это значит, что изменение одного из параметров (давления или температуры) обязательно приведет к изменению второго параметра (температуры или давления соответственно). При заданной температуре термодинамическое равновесие между двумя фазами одного и того же вещества возможно лишь при определенном значении давления в системе. Зависимость равновесного давления от температуры на диаграмме изображается линией, называемой кривой фазового равновесия.

Если рассматриваемое вещество может существовать лишь в трех агрегатных состояниях, то возможны три двухфазных состояния: газ – жидкость, жидкость – твердое тело, твердое тело – газ. Три кривые двухфазных равновесий разбивают плоскость (p – T) - диаграммы на три отдельные области, в которых вещество существует в однородном агрегатном состоянии – твердом, жидком или газообразном (см. рис. 1)¹.

Кривая O – TT , соответствующая равновесию между твердой и газообразной фазами, называется кривой сублимации. Кривая TT – TK равновесия между жидкостью и газом называется кривой испарения, она обрывается в критической точке KT . Кривая TT – M равновесия между твердым телом и жидкостью называется кривой плавления.

Кривые равновесия сходятся в точке TT , в которой могут сосуществовать в равновесии все три фазы. Эта точка называется тройной точкой. При наличии трех фаз число степеней свободы равно нулю, так что это состояние возможно лишь при единственном сочетании значений давления и температуры.

Как уже было сказано, многие металлы обладают полиморфизмом, т. е. существуют в различных кристаллических модификациях в разных термодинамических условиях. Каждая кристаллическая модификация данного вещества является самостоятельной фазой. Тогда общее число реализуемых фаз в системе будет больше трех, но при $f > 3$ число степеней свободы становится отрицательным, что невозможно. Следовательно, согласно правилу фаз, сколько бы кристаллических модификаций не имел данный металл, каждая из них может находиться в равновесии не более чем с двумя другими фазами. Поэтому на диаграмме состояний может быть несколько тройных точек, но не может быть ни одной четверной или пятерной.

¹ Первое знакомство с диаграммой состояния однокомпонентного вещества такого вида обычно происходит при изучении раздела «Молекулярная физика» курса общей физики.

Таким образом, на диаграмме состояний однокомпонентной системы (чистого металла) три вида геометрических объектов: точки, определяющие значения температур и давлений, при которых могут сосуществовать в равновесии три фазы; линии, соответствующие двухфазным состояниям; области однофазных состояний. При этом выполняется правило: сумма мерности² геометрического объекта на диаграмме состояний и соответствующего этому объекту числа равновесных фаз равна постоянному числу, в данном случае трем. В дальнейшем можно будет убедиться, что для всех диаграмм состояний справедливо более общее правило.

Сумма мерности m геометрического объекта на диаграмме состояний и соответствующего этому объекту числа равновесных фаз f есть величина постоянная, равна сумме числа компонентов и числа независимых термодинамических параметров:

$$m + f = k + n. \quad (4)$$

Большинство технологических процессов получения и обработки металлических материалов, в том числе металлургические процессы, протекают при атмосферном давлении. Изменение этого давления происходит в относительно узком интервале значений, и оно практически не сказывается на фазовом состоянии и свойствах материалов. Это позволяет считать, что все превращения происходят при постоянном давлении. Тогда число термодинамических переменных уменьшится на единицу, и уравнение правила фаз примет вид:

$$c = k - f + 1. \quad (5)$$

На рис. 2а представлена та же диаграмма, что и на рис. 1, но оси координат поменялись местами.

² Мерность m точки равна 0 (нульмерный объект), мерность линии равна 1 (одномерный объект), мерность плоскости равна 2 (двумерный объект).

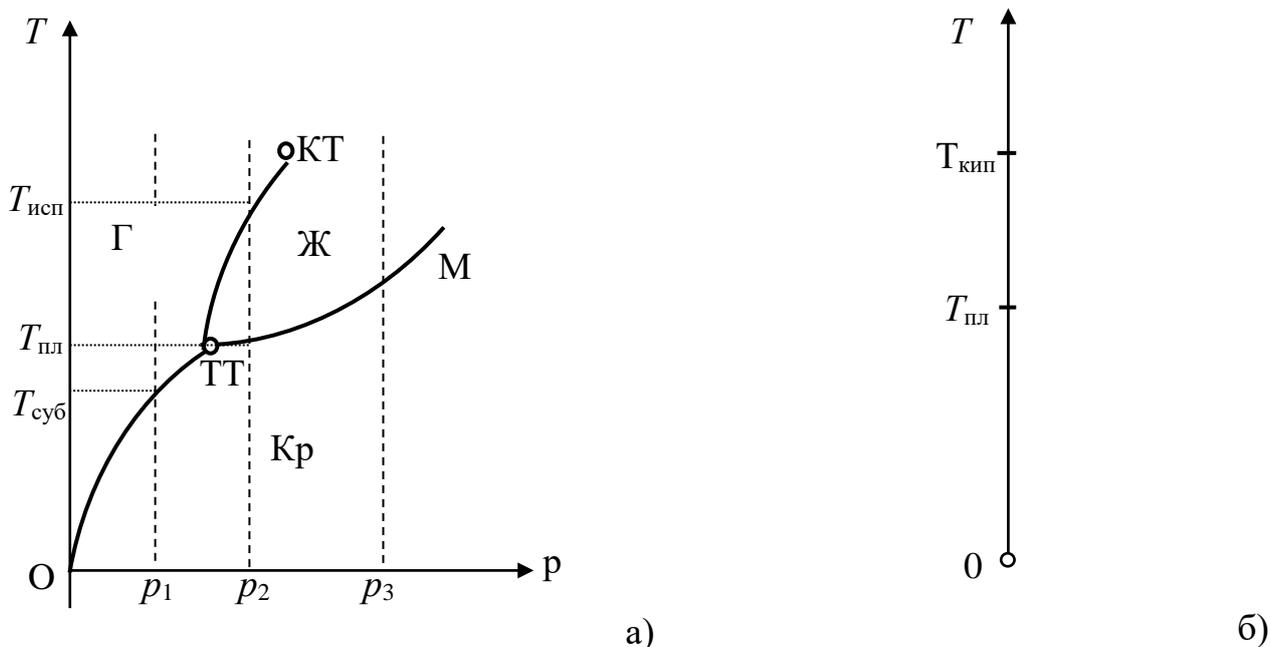


Рис. 2. Диаграмма состояний однокомпонентной системы в координатах ($T-p$) (а) и одномерная диаграмма (б)

Здесь проведены три вертикальные прямые линии – изобары. Изобара при давлении p_2 пересекает кривые плавления и испарения при температурах $T_{пл}$ и $T_{исп}$ соответственно.

Изобразим эту изобару отдельно, отметив на ней температуры плавления и кипения (рис. 2б). Зафиксировав давление, мы уменьшили число независимых термодинамических переменных и получили одномерную диаграмму состояний. Так выглядит диаграмма состояний большинства мономорфных металлов при постоянном давлении.

Изобара при давлении p_1 на рис. 2а пересекает только кривую сублимации. При таком давлении возможен прямой переход из твердого состояния в газообразное. Изобара при давлении p_2 пересекает только кривую плавления. Переход из жидкого состояния в газообразное в этом случае происходит непрерывно, за критической точкой жидкая и газовая фазы физически неразличимы. Эти два случая для металлов не характерны.

На одномерных диаграммах состояний (изобарах) полиморфных металлов будут присутствовать также точки (температуры) полиморфных превращений. Нетрудно убедиться в том, что соотношение (4) для одномерных диаграмм также соблюдается.

2. ДВОЙНЫЕ СИСТЕМЫ

Многокомпонентной системой будем называть совокупность всех сплавов, состоящих из данных компонентов. В многокомпонентных системах к температуре и давлению добавляется еще $(k - 1)$ независимый параметр –

концентрации ($k - 1$) компонента. Систему обычно обозначают химическими символами компонентов, разделенными дефисом, например, система Cu–Zn–Mg. При рассмотрении теоретических вопросов компоненты обозначаются буквами латинского алфавита, например система A–B.

В двойной системе есть три независимых термодинамических параметра: температура, давление и концентрация одного из компонентов. Следовательно, для изображения диаграммы состояний двухкомпонентной (или двойной) системы необходимы три координатных оси – диаграмма становится объемной, что неудобно для изображения на листе бумаги или на плоском экране компьютерного монитора. Как было сказано выше, для практических целей во многих случаях давление можно считать постоянным. Тогда диаграмму двойной системы можно изображать на плоскости. Ось температур обычно направляют вертикально, а по горизонтали откладывают концентрацию одного из компонентов в относительных единицах или в процентах. Так как концентрация изменяется в ограниченных пределах (от 0 до 1 или от 0 до 100 %), то ось концентраций имеет вид отрезка. Необходимо помнить, что концентрация второго компонента изменяется в обратном направлении – от 1 до 0, или от 100 % до 0. Поэтому для системы A–B на одном конце концентрационного отрезка ставится символ одного из компонентов (B), а на другом – второго (A), как это будет делаться на нижеследующих рисунках.

Для анализа процессов, протекающих в конкретном сплаве, на диаграмме состояний проводят вертикальную линию через точку на оси концентраций, соответствующую составу этого сплава. Эта линия называется линией сплава.

Общий вид диаграммы состояний зависит от того, в каких фазовых состояниях могут находиться сплавы. Рассмотрим далее основные типы диаграмм состояния двойных систем. Металлические материалы применяются преимущественно в твердом состоянии. В технологических процессах получения сплавов часто используются процессы плавления и кристаллизации. Газообразное состояние металлов практически не используется. Поэтому в дальнейшем будут рассматриваться диаграммы состояний сплавов только в твердом и жидком агрегатных состояниях.

3. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЙ

Теоретические методы построения диаграмм состояний не получили широкого распространения. Обычно для построения диаграмм пользуются экспериментальными методами. К числу наиболее распространенных относится метод термического анализа. В этом методе исследуемый образец нагревается (или охлаждается) при условии постоянной скорости подвода (или отвода) тепла. В ходе эксперимента записывается зависимость температуры образца от

времени – кривые нагрева или охлаждения (термограммы). Если в образце не происходит никаких фазовых превращений первого рода, т. е. сопровождающихся поглощением или выделением тепла (тепловым эффектом), температура образца изменяется монотонно. При наличии фазовых превращений, происходящих с тепловым эффектом, на кривых нагрева или охлаждения будут наблюдаться отклонения от монотонности. Температуры, при которых обнаруживаются такие отклонения, и будут соответствовать температурам фазовых превращений.

В лабораторном практикуме по молекулярной физике обычно выполняется работа по определению температуры плавления однокомпонентного кристаллического вещества методом термического анализа (рис. 3). В этом случае из формулы (5) следует, что двухфазное (твёрдое + жидкое) состояние является неинвариантным ($c = 0$), так что температура будет оставаться неизменной, пока существует это состояние. На кривых нагрева и охлаждения при этом появляется участок, параллельный оси времени (изотерма), называемый «площадкой».

Для более точного определения температур фазовых превращений используют метод дифференциального термического анализа», в котором наряду с температурой образца измеряет разность температур между исследуемым и эталонным образцами.

Для экспериментального построения диаграмм состояния могут быть использованы измерения любых свойств, заметно изменяющихся при изменении фазового состояния вещества. Например, для металлических материалов широко используются методы, основанные на измерении электросопротивления.

3.1. Системы с неограниченной растворимостью

Рассмотрим двухкомпонентную систему А–В, в которой оба компонента неограниченно растворимы в жидком и твёрдом состояниях и не образуют химических соединений (рис. 4). В такой системе возможно существование только двух фаз – жидкого раствора Ж и твёрдого раствора α . Диаграмма состоит из трех областей: жидкость (Ж), жидкость + твёрдый раствор (Ж + α) и твёрдый раствор (α).

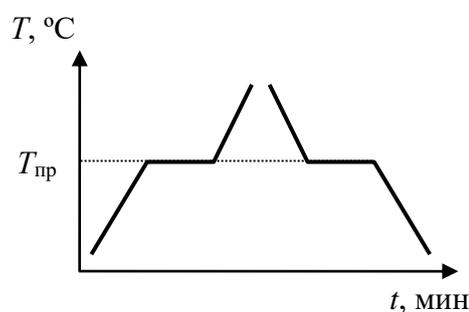


Рис. 3. Термограммы нагрева и охлаждения однокомпонентного вещества

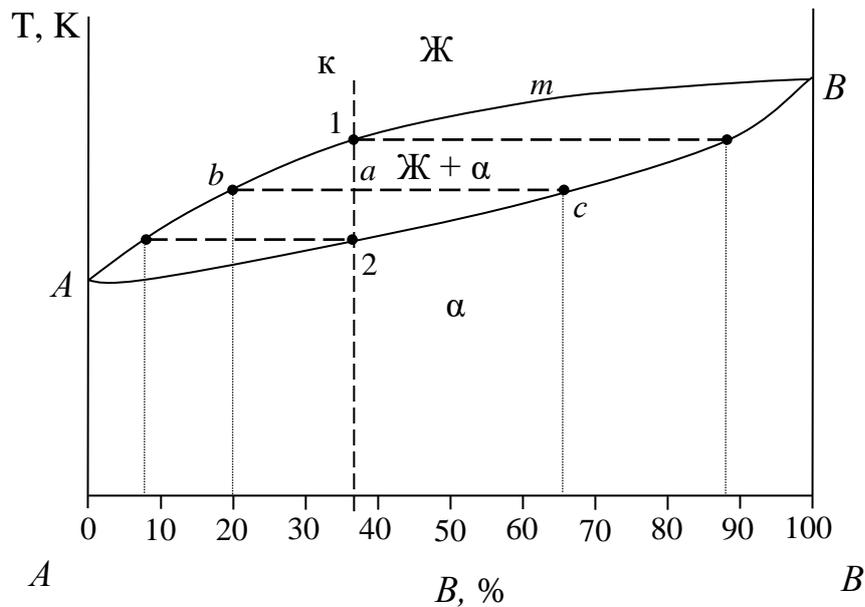


Рис. 4. Диаграмма состояния двойной системы в случае неограниченной растворимости в жидком и твердом состояниях

Выше линии AmB находится область, конфигурационные точки которой соответствуют таким значениям температуры и давления, при которых термодинамически равновесным является однофазное жидкое состояние. Эта линия называется линией ликвидус (от liquid – жидкий). Ниже линии AnB расположена область, соответствующая однофазному твердому состоянию. Эта линия называется линией солидус (от solid – твердый). Между линиями ликвидус и солидус расположена область двухфазного (твердое + жидкое) состояния.

Температуры плавления подавляющего большинства металла существенно выше температуры, при которой изделия из этих сплавов эксплуатируются. Поэтому технологические процессы получения сплавов обычно содержат нагрев (часто вплоть до перехода в жидкое состояние) и последующее охлаждение. Однако практически значимые свойства сплавов формируются при охлаждении – структуры, формирующиеся при нагреве, разрушаются при плавлении, или изменяются при охлаждении. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать процессы (превращения), происходящие в сплавах именно при охлаждении.

Рассмотрим процесс охлаждения одного из сплавов рассматриваемой системы, линия сплава которого изображена на рис. 4 штриховой линией. На рис. 5 изображены кривая охлаждения такого сплава и схема его микроструктуры на разных этапах процесса охлаждения.

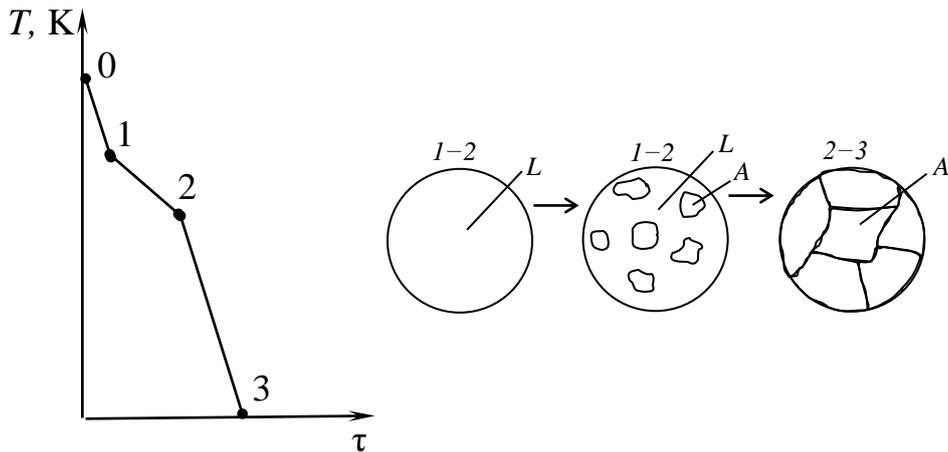


Рис. 5. Кривая охлаждения и схема структуры сплава при образовании твердого раствора

Точка 1 соответствует началу кристаллизации (температура ликвидус), точка 2 – ее концу (температура солидус). Между точками 1 и 2 (т.е. между линиями ликвидус и солидус) сплав находится в двухфазном состоянии. При двух компонентах и двух фазах система моновариантна, т.е. при изменении температуры изменяется и состав фаз, т.е. концентрация компонентов в фазах: каждой температуре соответствуют строго определенные (но отличающиеся друг от друга) составы обеих фаз.

3.2. Правило отрезков (рычага)

Правило отрезков получается как следствие закона сохранения вещества (массы). Применим этот закон к двухфазному сплаву, фазовое состояние которого отображено точкой a на рис. 4. Полное количество (масса) какого-либо компонента в сплаве равна сумме количеств этого компонента во всех фазах. Обозначим массы жидкой и твердой фаз через m_1 и m_2 . Концентрации компонента В в жидкой и твердой фазах определяются точками b и c соответственно, а в сплаве в целом точкой a . Тогда

$$m_1 b + m_2 c = (m_1 + m_2) a,$$

откуда

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{a - c}{b - a} = \frac{ac}{ba}. \quad (5)$$

Нетрудно показать, что

$$(6)$$

Формулы (5) и (6) и выражают правило отрезков (или рычага). Это правило используют при определении фазового состояния сплава в двухфазной области. Отметим, что в отличие от правила фаз, применимого только к равновесным состояниям, правило отрезков как следствие из закона сохранения

массы применимо к любым системам, в том числе и далеким от термодинамического равновесия.

Под фазовым состоянием сплава будем понимать совокупность четырех характеристик:

- число фаз (в двухфазной области равно 2),
- природа фаз (твердый или жидкий раствор, соединение и т. д.),
- состав каждой из фаз (т. е. концентрации компонентов в фазе),
- соотношение между количествами (долями) фаз.

Правило отрезков позволяет определить две последние характеристики фазового состояния сплава в любой точке двухфазной области диаграммы состояний. Для этого через нужную конфигурационную точку проводят горизонтальную линию до пересечения с линиями, ограничивающими данную область. Эта линия называется конодой. Проекция точек пересечения коноды с границами двухфазной области на ось концентраций показывают составы фаз. Так, на рис. 4 сплав, содержащий примерно 38 % компонента *B*, при температуре, соответствующей конфигурационной точке *a*, состоит из двух фаз – жидкого и твердого растворов. Состав жидкой фазы определяется проекцией на ось концентраций точки *b*: 20 % компонента *B* (и соответственно 80 % компонента *A*). Состав твердого раствора определяется проекцией точки *c*, т. е. примерно 63 % *B* (37 % *A*).

Отрезки коноды между заданной конфигурационной точкой и ее концами, обратно пропорциональны количествам этих фаз. Доля фазы в сплаве определяется отношением длины отрезка коноды, противолежащего области этой фазы, к длине всей коноды. Так, для выбранного сплава в точке *a* количество жидкой фазы равно ac/bc , количество твердой фазы равно ba/bc .

Во всем интервале кристаллизации из жидкого сплава, имеющего исходную концентрацию *K*, выделяются кристаллы, более богатые тугоплавким компонентом. Состав первых кристаллов определится проекцией точки *s*. Закончиться кристаллизация сплава *K* должна в точке 2, когда последняя капля жидкости, имеющая состав, определяемый проекцией точки 1, затвердеет. Отрезок, показывающий количество твердой фазы, равняется нулю в точке 1, когда только началась кристаллизация, и количеству всего сплава в точке 2, когда кристаллизация закончилась. Таким образом, можно говорить, что состав жидкости при кристаллизации выбранного сплава изменяется по кривой 1–*l*, а состав кристаллов – по кривой *s*–2, и в момент окончания кристаллизации состав кристаллов такой же, как и состав исходной жидкости.

3.3. Системы с практически полной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии

В курсе физики неупорядоченных систем было показано, что абсолютно чистые вещества в контакте друг с другом быть не могут, образуя растворы. Однако величина предельной растворимости при данной температуре бывает настолько малой, что в принятом масштабе изображения диаграммы состояния область твердого раствора показать не удастся. В принципе, даже очень малая растворимость может оказать значительное влияние на некоторые свойства металлических материалов. Если влиянием малой растворимости на свойства в конкретных случаях мы пренебрегаем, то можно говорить о системе с практически полной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии.

Рассмотрим систему, в которой оба компонента в жидком состоянии неограниченно растворимы, а в твердом состоянии – нерастворимы. В такой системе возможны следующие фазы: жидкость L , кристаллы A и кристаллы B . Правило фаз разрешает сосуществование в равновесии всех трех фаз, но это равновесие будет неинвариантным ($c = 0$), т. е. возможно лишь при одной единственной температуре и при фиксированных составах каждой из фаз.

Общий вид диаграммы состояния в этом случае может быть получен следующим образом (рис. 6). Пусть точка C на диаграмме соответствует составу жидкого раствора, находящегося в равновесии с кристаллами компонентов A и B . Точками A и B отмечены температуры плавления чистых компонентов. Соединив точку C с точками A и B , получим линию, выше которой все сплавы должны находиться в жидком состоянии, т.е. линию ликвидус.

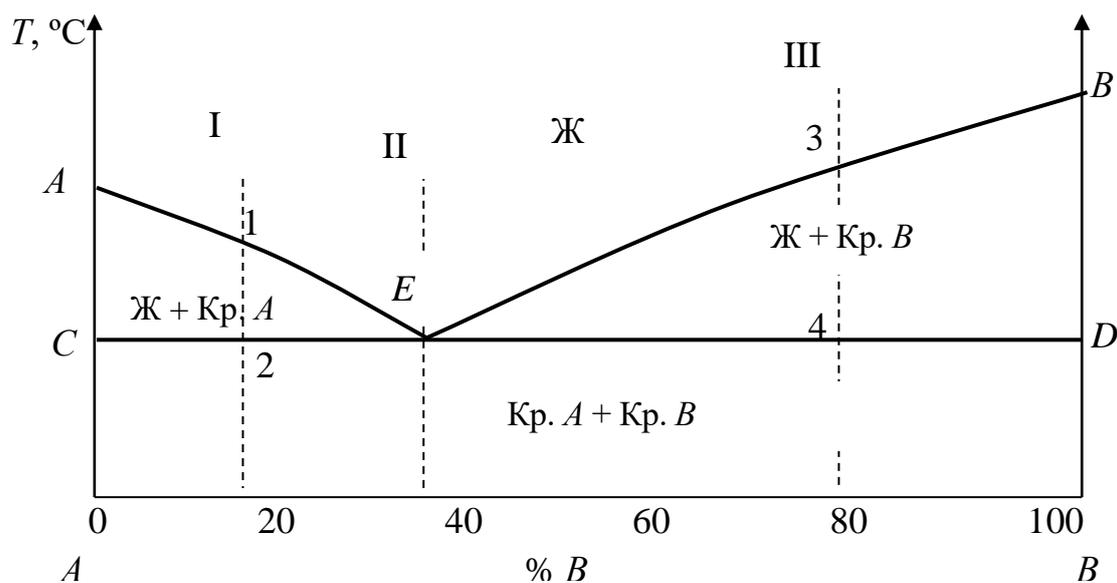


Рис. 6. Диаграмма состояния при отсутствии растворимости в твердом состоянии

Кристаллизация сплавов данной системы может происходить по трем вариантам. В расплавах с преобладанием одного из компонентов (A или B) наиболее вероятно зарождение кристаллов именно этого компонента. При появлении кристаллов одного из компонентов число фаз в сплаве становится равным 2, а число степеней свободы – 1. Следовательно, уменьшение температуры будет возможно, но при условии изменения состава находящихся в равновесии фаз. Состав кристаллов чистого компонента, естественно, не изменяется (иначе он перестанет быть чистым), а состав жидкости должен изменяться.

Например, при охлаждении сплава I ниже точки 1 из жидкого раствора начнут выделяться кристаллы компонента A . В результате этого в остающемся жидком растворе концентрация компонента A будет уменьшаться, а компонента B соответственно увеличиваться. Изменение состава жидкого раствора при уменьшении температуры будет происходить по линии 1– C .

Кристаллизация сплава III начнется с выделения кристаллов компонента B . Состав жидкой фазы при этом будет изменяться по линии 3– C . Две линии 1– C и 2– C пересекутся в точке C . При охлаждении расплава соответствующего состава равновероятно образование кристаллов обеих твердых фаз. При этом число степеней свободы станет равным 0, и охлаждение будет невозможным до тех пор, пока жидкая фаза не исчезнет. Смесь двух (или более) видов кристаллов, одновременно кристаллизовавшихся из жидкости, называется эвтектикой, а кристаллизация называется эвтектической.

Превращения в сплавах с участием трех и более компонентов принято записывать в символической форме (по аналогии с химическими превращениями). Так эвтектическую кристаллизацию в рассмотренной системе можно записать в виде



Индекс « E » справа внизу от обозначения жидкой фазы указывает на ее состав, который определяется проекцией точки E на ось концентраций.

В сплавах I и III выделение кристаллов одного из компонентов приведет к тому, что при понижении температуры состав жидкого раствора станет эвтектическим, и его кристаллизация будет также эвтектической, т. е. будет происходить при постоянной (эвтектической) температуре. Отсюда следует, что линия солидус, ниже которой все сплавы должны находиться полностью в твердом состоянии, имеет вид горизонтальной прямой линии, проходящей через точку E .

Таким образом, на диаграмме состояний есть одна двухфазная область (область жидких растворов) и три двухфазные области: жидкость + кристаллы

A , жидкость + кристаллы B , кристаллы A + кристаллы B . Точки, расположенные на эвтектической горизонтали CD , соответствуют равновесию трех фаз. Необходимо отметить, что соотношение между долями фаз на эвтектической горизонтали определить по диаграмме состояний нельзя, так как оно изменяется в ходе превращения. Можно лишь определить соотношение между количествами исходных фаз перед началом превращения (проведя коноду чуть выше эвтектической горизонтали) и между количествами фаз в конце превращения (чуть ниже эвтектической горизонтали).

Точки на линии AC определяют состав жидкого раствора, находящегося в равновесии с кристаллами компонента A при соответствующей температуре. Точки на линии BC определяют состав жидкого раствора, находящегося в равновесии с кристаллами компонента B при соответствующей температуре.

На рис. 7а показаны кривые охлаждения сплавов I, II и III. На кривой охлаждения для сплава I участок 0–1 соответствует охлаждению жидкого сплава, участок 1–2 – выделению кристаллов A , участок 2–2' – совместному выделению кристаллов A и B и участок 2'–3 – охлаждению твердого тела. На рис. 6б схематически показано строение сплава в разные моменты кристаллизации. Из жидкости (левый рисунок) выделяются кристаллы A , затем оставшаяся жидкость кристаллизуется с одновременным выделением кристаллов A и B , т.е. формируется эвтектика. Правый крайний рисунок показывает структуру уже закристаллизовавшегося металла; видны первичные выделения кристаллов A и эвтектическая смесь кристаллов $A + B$.

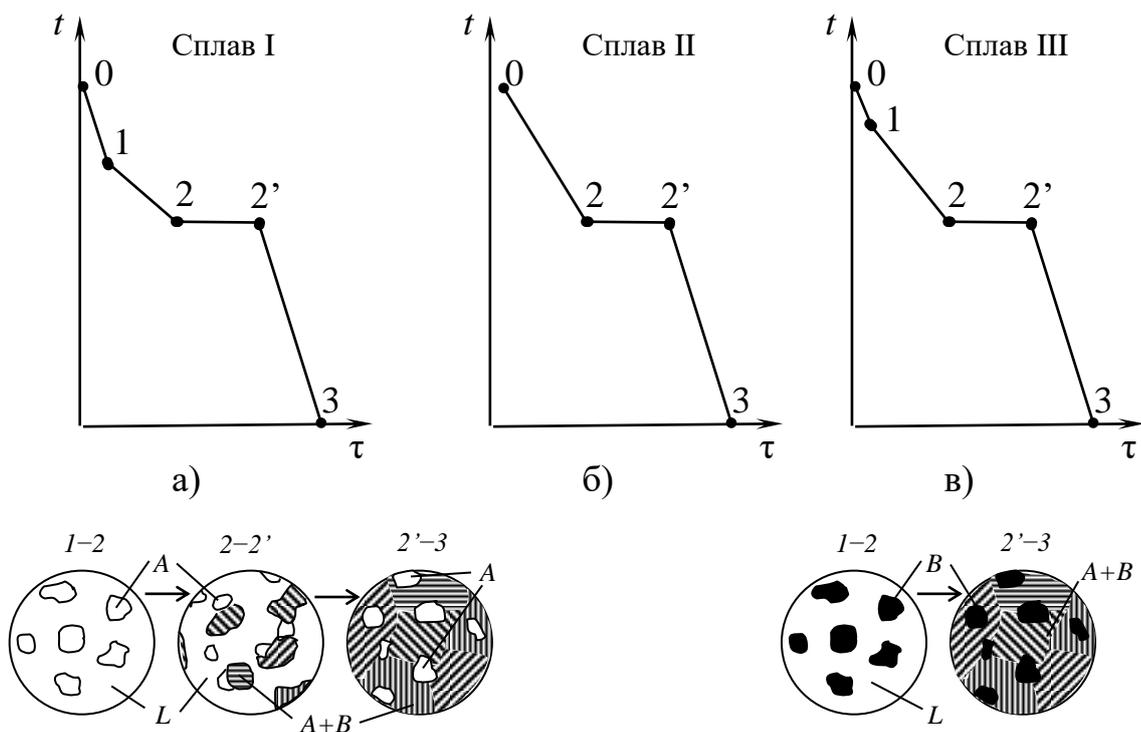


Рис. 7. Кривые охлаждения сплавов: а – доэвтектического; б – эвтектического; в – заэвтектического.

На кривой охлаждения сплава эвтектической концентрации отрезок 0–2 соответствует охлаждению жидкого сплава, отрезок 2–2' – кристаллизации эвтектики и 2'–3 – охлаждению закристаллизовавшегося сплава.

Сплавы, состав которых отображается на концентрационной оси точками, расположенными левее эвтектической, называют доэвтектическими, правее этой точки – заэвтектическими.

На кривой охлаждения заэвтектического сплава отрезок 0–1 соответствует охлаждению жидкости, отрезок 1–2 – выделению кристаллов В, 2–2' – кристаллизации эвтектики и 2'–3 – охлаждению закристаллизовавшегося сплава.

Отдельные моменты охлаждения сплава показаны на схемах структур на том же рисунке. В отличие от кристаллов А, которые на рис. 7а изображались белыми, кристаллы В на рис. 7в – черные.

На диаграмме состояний (рис. 6) показаны области существования различных фаз. Ниже эвтектической горизонтали DCE находятся две фазы – кристаллы А и В. Левее эвтектической концентрации из жидкости выделяются вначале кристаллы А, а затем эвтектика. Поэтому структурное состояние доэвтектического сплава можно обозначить через А + эвтектика (А + В) и заэвтектического – В + эвтектика (А + В), хотя в обоих случаях в сплаве две фазы: А и В.

На рис. 8 приведены микроструктуры реальных сплавов системы Pb–Sb, диаграмма состояний которой очень близка к рассмотренной здесь.

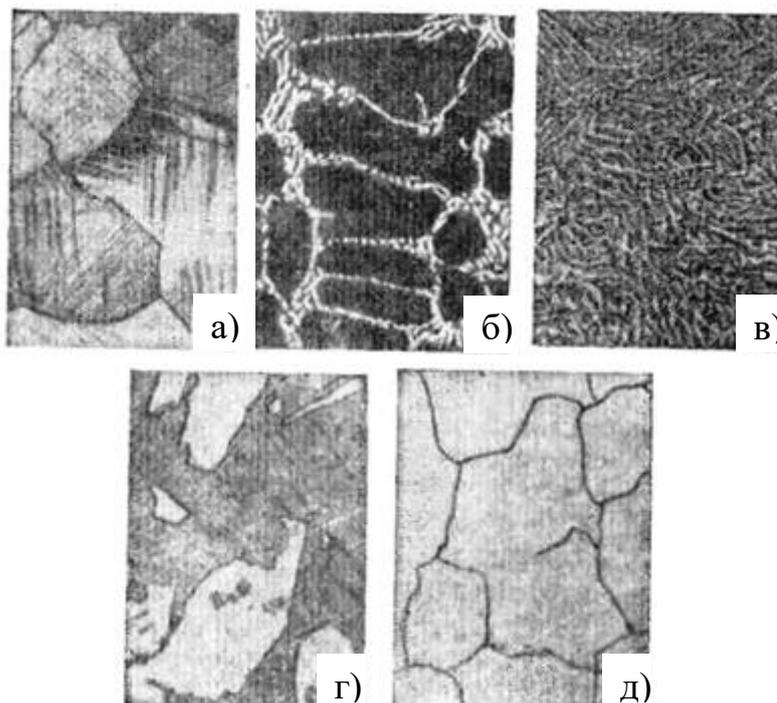


Рис. 8. Структура сплавов свинец-сурьма: а – чистый свинец; б – 5% Sb; в – 13% Sb; г – 30% Sb; д – чистая сурьма.

3.4. Диаграмма с эвтектикой

Как уже говорилось, чаще всего встречаются двойные системы, компоненты которых в твердом состоянии образуют ограниченные растворы друг с другом. Рассмотрим систему, в которой образуются два твердых раствора: α – раствор компонента B в A и β – раствор компонента A в B . Следовательно, около вертикалей, соответствующих чистым компонентам, находятся области существования этих твердых растворов (рис. 9).

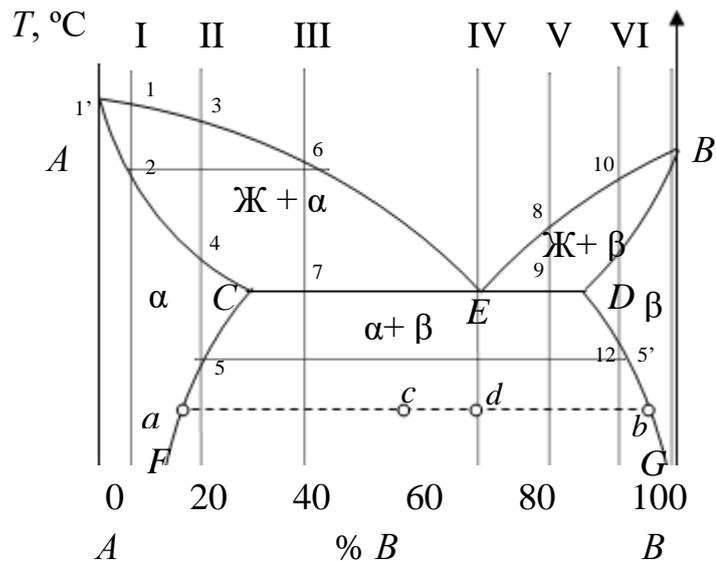


Рис. 9. Диаграмма состояний с эвтектикой

Предельная растворимость растворенного вещества в твердых растворах, как правило, растет с увеличением температуры. Эта зависимость для фаз α и β на рис. 9 представлена линиями CF и DG , которые называются линиями сольвус (от латинского *solvere* – растворять). Сплавы, находящиеся между этими двумя линиями, находятся за пределами растворимости и являются двухфазными, состоящими из фаз α и β . Линия AEB является на этой диаграмме линией ликвидус, линия $ACEDB$ – линией солидус. Используя правило фаз и правило отрезков, можно проследить за процессами, протекающими при изменении температуры сплавов.

Сплав I (рис. 10). Выше точки 1, расположенной на линии ликвидус, сплав находится в однофазном жидком состоянии.

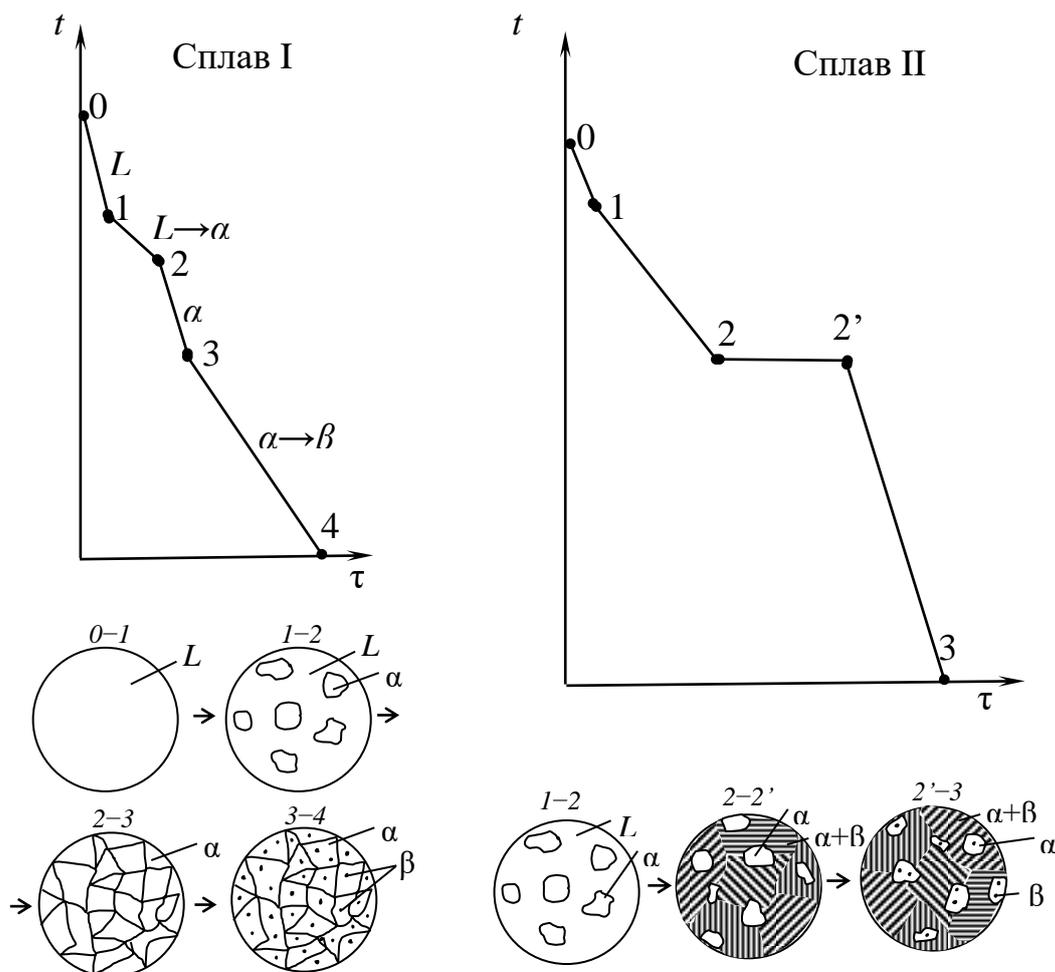


Рис. 10. Кривые охлаждения и схемы структур: I – сплава, образующего при кристаллизации твёрдый раствор с последующим выделением вторичной фазы; II – доэвтектического сплава

В точке 1 начинается процесс кристаллизации – выделяются кристаллы твердого раствора α , концентрация которого изменяется по кривой 1–2, а состав жидкости изменяется по кривой 1–2'. В точке 2, расположенной на линии солидус, кристаллизация закончится, и полученные кристаллы твердого раствора должны иметь концентрацию исходной жидкости. При дальнейшем охлаждении никаких фазовых превращений в этом сплаве не происходит.

Сплав II (см. рис. 10). Выше точки 3 этот сплав также находится в состоянии жидкого раствора. Его кристаллизация происходит между точками 3 и 4, аналогично кристаллизации сплава I. При охлаждении между точками 4 и 5 находится в состоянии однофазного твердого раствора и фазовых превращений в нем не происходит. Точка 5 лежит на линии предельной растворимости, поэтому при более низких температурах из раствора выделяются кристаллы второй, более богатой компонентом B фазы – твердого раствора β . Состав

твёрдого раствора α ниже точки 5 изменяется по кривой 5– F . Состав β -фазы также изменяется – по линии 5’– G .

Кривая охлаждения и схемы структур этого сплава при различных температурах показаны на рис. 10.

Кристаллы β , выделившиеся из твёрдого раствора α , называются вторичными кристаллами (их обозначают символом β_{II}) в отличие от первичных β -кристаллов, выделяющихся из жидкости. Процесс выделения вторичных кристаллов из твёрдой фазы носит название вторичной кристаллизации в отличие от процесса первичной кристаллизации, когда кристаллы (первичные) образуются в жидкой фазе.

Сплав III. При кристаллизации этого сплава, в отличие от предыдущих, при достижении горизонтальной линии CDE наступает инвариантная реакция. В равновесии находятся три фазы – жидкость эвтектического состава, α -кристаллы состава точки C и β -кристаллы состава точки D . Эвтектическая кристаллизация в сплавах этой системы записывается в виде



Реакция эта инвариантна, так как при двух компонентах в реакции участвуют три фазы. Все три фазы, участвующие в реакции, имеют определенные составы (проекции точек C, E, D) и температура их превращения постоянна.

В результате кристаллизации сплава III, кроме первичных (выделившихся при охлаждении от точки 3 до точки 4) кристаллов α , образуется еще эвтектика $\alpha + \beta$.

При дальнейшем охлаждении вследствие изменения растворимости α -кристаллы выделяют вторичные кристаллы β_{II} и при нормальной температуре α -кристаллы (как первичные, так и входящие в эвтектику) будут иметь состав, отвечающий точке F .

Кривая охлаждения сплава III и структуры этого сплава показаны на рис. 10. Выделение вторичных кристаллов из эвтектических составляющих обычно не обнаруживается при микроскопическом исследовании, так как вторичные выделения объединяются с такой же (одноименной) фазой эвтектики.

Сплав IV. Линия этого сплава проходит через эвтектическую точку E , следовательно, его кристаллизация начнется с одновременного выделения кристаллов двух фаз по реакции (8) и будет протекать изотермически при эвтектической температуре (как для чистого компонента!). После завершения кристаллизации в этом сплаве будут протекать те же процессы, что и сплаве III. В структуре твёрдого сплава будет присутствовать только эвтектика.

Компоненты сплава термодинамически равноправны. Поэтому в сплавах, линии которых на диаграмме состояний расположены правее эвтектической точки, фазовые превращения протекают аналогично процессам в сплавах, линии которых находятся левее этой точки. При описании этих процессов необходимо лишь поменять местами обозначения и названия компонентов и фаз. Так, механизм кристаллизации сплава V такой же, что и в сплаве III, но начинается кристаллизация с выделения кристаллов β , остающаяся незакристаллизованной жидкая фаза при уменьшении температуры будет обогащаться компонентом A.

Таким образом, твердые сплавы данной системы могут быть либо однофазными (α или β), либо двухфазными ($\alpha + \beta$). Структурное состояние твердых сплавов более разнообразно и зависит от того, через какие фазовые области проходит линия сплава. Если линия сплава проходит левее точки F, структура сплава будет представлена физически одинаковыми зернами твердого раствора α . Соответственно, если линия сплава проходит правее точки G, структура сплава будет представлена физически одинаковыми зернами твердого раствора β .

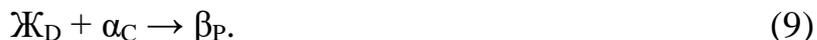
В том случае, когда линия сплава проходит между точками F и C, в его структуре будут вторичные кристаллы β -фазы (главным образом, по границам кристаллов α -фазы). Аналогичной будет структура сплавов, линии которых проходят между точками D и G, но основу структуры будут составлять кристаллы твердого раствора β , а на их границах – вторичные кристаллы α -фазы.

Структура сплавов, состав которых близок к эвтектическому, будет состоять только из эвтектики (сплавы V и VI). В сплавах, линии которых проходят между точками C и E, содержится эвтектика и первичные кристаллы α -фазы. В сплавах, линии которых проходят между точками E и D, содержится эвтектика и первичные кристаллы β -фазы. Таким образом, сплав V схож со сплавом III, а сплав VI – со сплавом II.

Правило фаз можно применять не только для определения фазового состояния, но и для расчета соотношения структурных составляющих в сплаве. Например, на рис. 9 отрезок ab является конодой для определения фазового состояния сплава c , а отрезок ad – конода для определения структурного состояния этого же сплава. Отношение ac/ab определяет долю фазы β , а отношение ac/ad – долю эвтектики. Отношение cb/ab определяет долю фазы α , а отношение cd/ad – долю первичных кристаллов α .

3.5. Диаграмма с перитектикой

При эвтектическом превращении жидкость кристаллизуется с образованием двух твердых фаз. Возможен и другой тип неинвариантного превращения (трехфазного равновесия), когда жидкость реагирует с ранее выпавшими кристаллами и образует новый вид кристаллов по реакции



Реакция подобного типа называется перитектической. Диаграмма с перитектическим превращением показана на рис. 11.

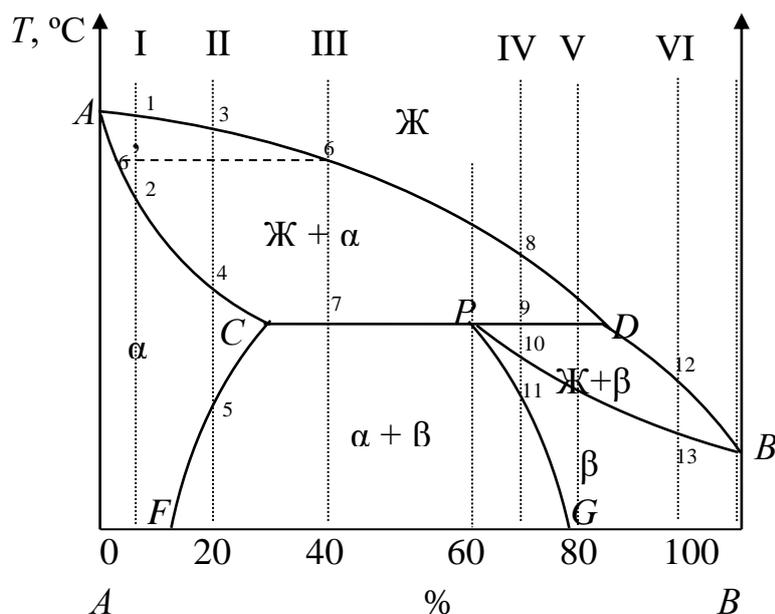


Рис. 11. Диаграмма состояния с перитектикой

На диаграмме, как и в предыдущем случае, существуют три однофазные области: жидкости Ж и ограниченных твердых растворов α и β ; три двухфазные области: Ж + α , Ж + β , α + β . Горизонталь CD соответствует трехфазному равновесию. Линия ADB является линией ликвидус, линия $ACPB$ – линией солидус, линии CF и PB – сольвус.

Кристаллизация сплавов I, II и VI происходит аналогично кристаллизации соответствующих сплавов на диаграмме с эвтектикой. Кристаллизация сплава III начинается, как и кристаллизация сплавов I и II, с выделения твердого раствора α в точке б. Затем по мере снижения температуры состав жидкости меняется по линии ликвидус от точки б до точки D. Состав твердого раствора α меняется вдоль линии солидус от точки б' до точки C. По достижении перитектической горизонтали CPD обе фазы реагируют и дают третью фазу β , концентрация которой определяется точкой P – третьей точкой на горизонтали.

Количественное соотношение фаз при перитектической реакции, необходимое для образования β -фазы, определяется по правилу отрезков соотношением

$$(10)$$

В рассматриваемом же сплаве количество участвующих в перитектической реакции кристаллов α и жидкости определяется соотношением

$$(11)$$

т. е. в данном сплаве имеется избыток α -фазы по сравнению с тем количеством, которое необходимо для образования β -кристаллов. Поэтому по окончании реакции в избытке остаются α -кристаллы. Следовательно, в структуре будут продукты перитектической реакции (т. е. β -кристаллы) и оставшиеся избыточные первичные α -кристаллы. Чем ближе точка б лежит к точке Р, тем меньше в реакции остается избыточных α -кристаллов.

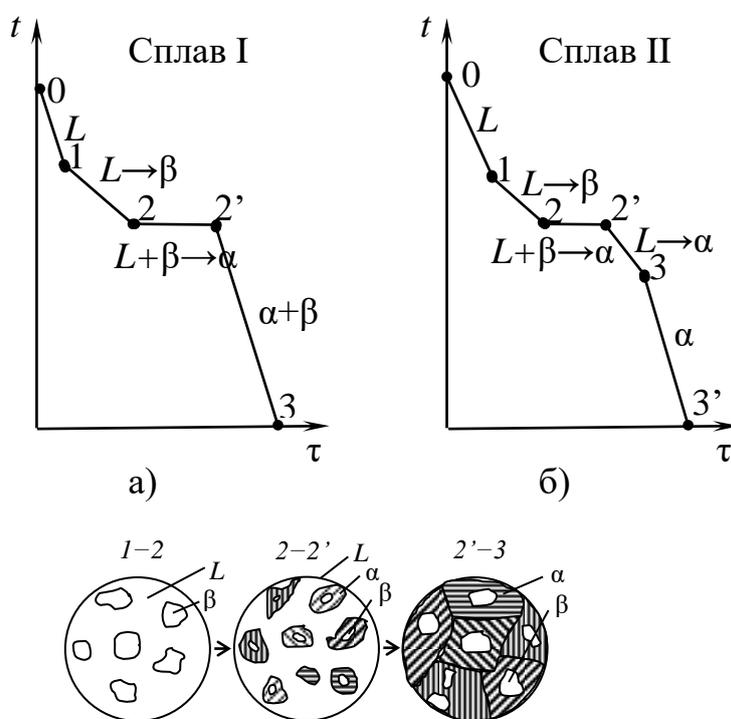


Рис. 12. Схема структур сплавов I и II

Так как состав β -фазы является промежуточным между составами жидкости и α -фазы, при перитектической кристаллизации зародыши β -фазы образуются на границе жидкости и кристаллов α -фазы и растут затем с одновременным поглощением обеих исходных фаз. В результате получается структура, в которой остатки кристаллов α -фазы окружены β -фазой (рис. 12).

На рис. 12а показана кривая охлаждения сплава I; отдельные моменты кристаллизации показаны на схемах структур. Для перитектической кристаллизации (средняя схема) характерно то, что новая α -фаза появляется на

границе реагирующей друг с другом жидкости и β -кристаллов. Для сплава I перитектической реакцией заканчивается процесс кристаллизации.

Для сплава, отвечающего по концентрации точке P, соотношение реагирующих при перитектическом превращении жидкости и α -кристаллов таково, что оно как раз достаточно для образования β -кристаллов предельной концентрации согласно формуле (10).

Отличие кристаллизации сплавов IV и V от кристаллизации сплава III состоит в том, что при перитектической температуре имеется избыток жидкой фазы по сравнению с тем количеством, которое необходимо для образования α -кристаллов концентрации P. Поэтому перитектическое превращение заканчивается исчерпанием α -твердого раствора, и оставшаяся жидкость в интервале между точками 9 и 10 кристаллизуется в β -фазу. По окончании кристаллизации сплав однофазный. Ниже точки 11 (см. рис. 11) из β -фазы выделяются вторичные кристаллы α -твердого раствора.

Еще раз обратим внимание на то, что кристаллизация сплавов может происходить в один или несколько этапов. Так, сплавы I, II VI на рис. 10 кристаллизуются в один политермический этап при наличии одной степени свободы. Эвтектический сплав IV на рис. 9 кристаллизуется, как и чистый компонент, в один изотермический этап (нонвариантная кристаллизация). Сплав III на рис. 11, до- и заэвтектические сплавы III и V на рис. 9 кристаллизуются в два этапа: сначала политермически (моновариантная кристаллизация), затем изотермически при эвтектической или перитектической температуре. Кристаллизация сплавов IV и V на рис. 11 происходит в три этапа: сначала политермически с выделением одной кристаллической фазы, затем изотермически (перитектическое превращение) и снова политермически с выделением другой твердой фазы.

3.6. Диаграмма с устойчивым соединением

Рассмотренные выше четыре вида диаграмм состояний являются наиболее простыми – на двух последних диаграммах присутствуют по семь фазовых областей: три однофазных, три двухфазных и одна (вырожденная в горизонтальную прямую) трехфазная. Диаграмма состояний реальных двойных систем бывают гораздо сложнее рассмотренных. Усложнение диаграмм происходит только за счет появления новых фазовых областей, что возможно по двум причинам: либо за счет образования промежуточных соединений, либо за счет полиморфизма компонентов.

Рассмотрим вначале диаграммы с промежуточными соединениями. Различают соединения устойчивые и неустойчивые. Соединение называют

устойчивым, если его можно нагреть без разложения до расплавления, и неустойчивым, если при нагреве оно разлагается.

На рис. 13 показана диаграмма состояний с одним устойчивым соединением A_nB_m , причем и это соединение, и чистые компоненты не образуют в твердом состоянии растворов.

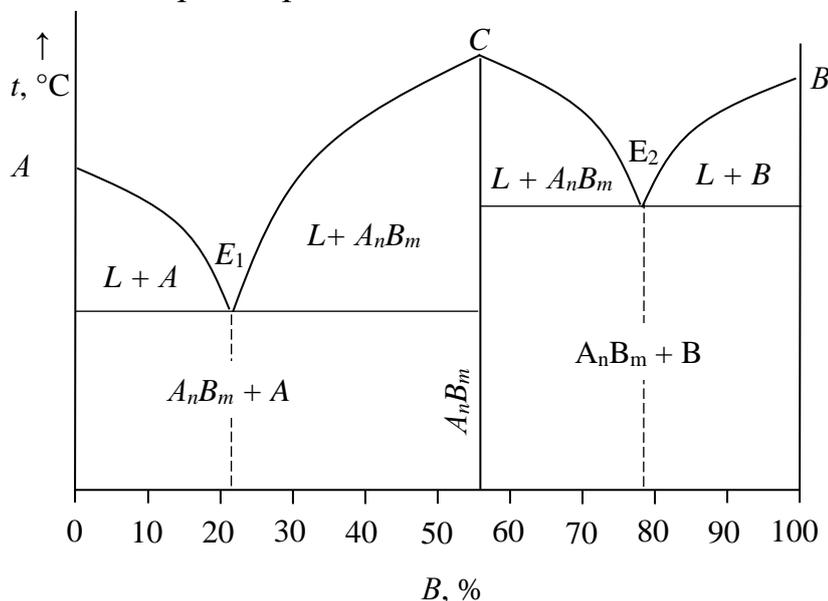


Рис. 13. Диаграмма состояний с одним промежуточным с одним соединением.

Точка C соответствует температуре плавления этого соединения. Компонентами системы являются вещества A и B , а твердыми фазами – A , A_nB_m и B . Из четырех возможных в этой системе фаз могут сосуществовать две тройки: $Ж, A, A_nB_m$, или $Ж, B, A_nB_m$.

Согласно определению соединение можно рассматривать как однокомпонентную систему. Поэтому диаграмму на рис. 13 можно разделить на две приставленные одна к другой самостоятельные диаграммы двойных систем $A - A_nB_m$ и $A_nB_m - B$. Соответственно, на диаграмме имеются две эвтектические точки E_1 и E_2 . Эвтектика E_1 представляет собой смесь кристаллов компонента A и соединения A_nB_m , а эвтектика E_2 – кристаллов B и соединения A_nB_m .

На линиях E_1C и CE_2 выделяются первичные кристаллы соединения. Следовательно, заэвтектические сплавы в отношении эвтектики E_1 и доэвтектические сплавы в отношении эвтектики E_2 в твердом состоянии состоят из первичных кристаллов A_nB_m и эвтектики E_1 или E_2 .

Кристаллизация сплавов по этой диаграмме происходит совершенно аналогично кристаллизации сплавов, образующих двухфазную смесь кристаллов чистых компонентов. Отличие состоит только в том, что, кроме

выделения кристаллов чистых компонентов A и B , происходит еще образование кристаллов соединения.

Если компоненты A и B образуют между собой два или больше химических соединений, то такая диаграмма представляет собой диаграмму, составленную из трех, четырех и т. д. простых диаграмм (рис. 14).

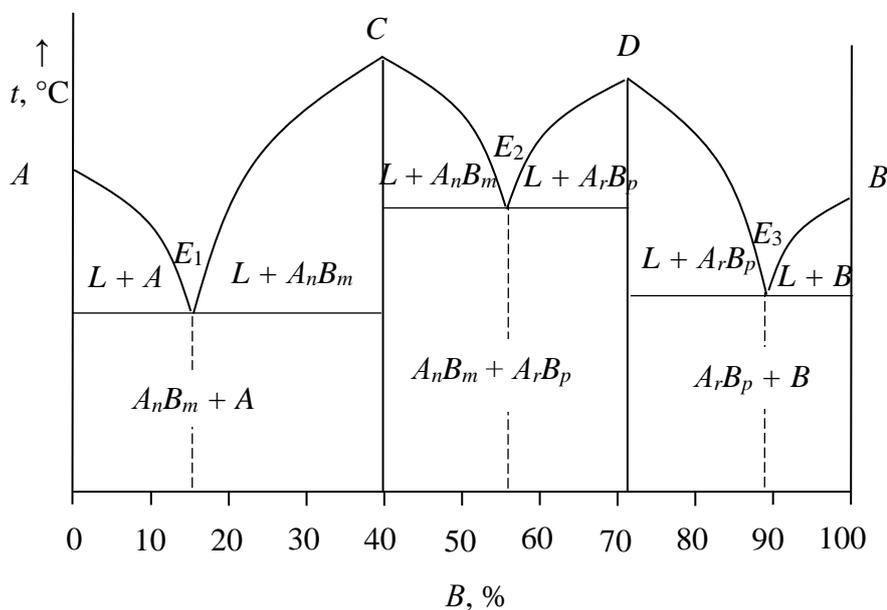


Рис. 14. Диаграмма состояний с двумя промежуточными соединениями

Если же компоненты в твердом состоянии образуют ограниченные твердые растворы, а также растворы на базе соединения, то на диаграмме состояния это отмечается областями существования соответствующих твердых растворов. На рис. 14 изображена такая диаграмма, где α - и β -твердые растворы на базе чистых компонентов, а γ -твердый раствор на базе химического соединения A_nB_m . Нетрудно заметить, что если диаграмма на рис. 14 представляет сдвоенную диаграмму сплавов - смесей из чистых компонентов, то диаграмма, приведенная на рис. 13, представляет сдвоенную диаграмму сплавов – смесей из твердых растворов.

3.7. Диаграмма с неустойчивым соединением

На рис. 15 приведена диаграмма состояний, где два компонента образуют неустойчивое соединение, которое при нагреве до определенной температуры разлагается на жидкость и один из компонентов, остающийся в твердом состоянии.

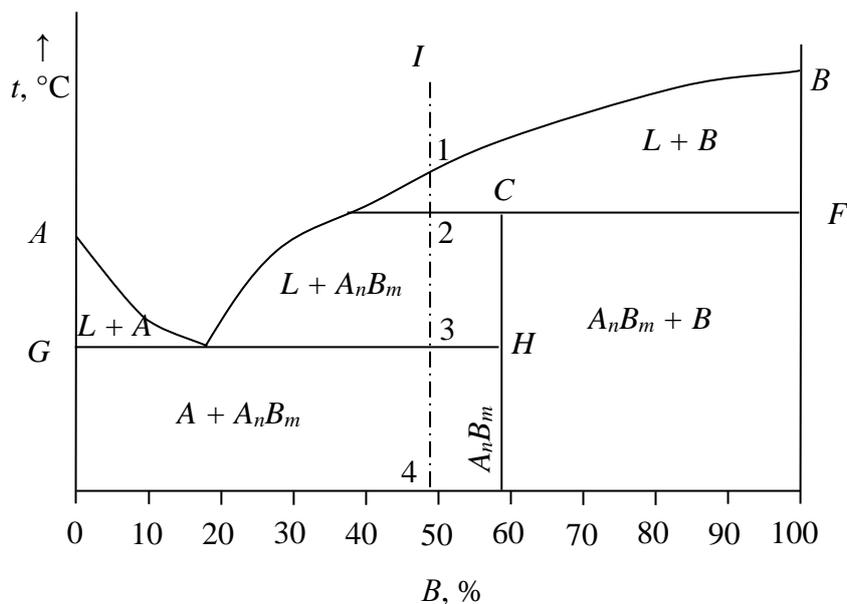


Рис. 15. Диаграмма состояния с неустойчивым соединением

На линии DCF находятся в равновесии три фазы: жидкость концентрации D , кристаллы компонента B и кристаллы соединения A_nB_m . При нагреве неустойчивое химическое соединение A_nB_m распадается на жидкость концентрации D и кристаллы B . При охлаждении, следовательно, произойдет реакция



Реакция эта аналогична перитектической – жидкость реагирует с ранее выпавшими кристаллами, но образует не новый твердый раствор, как в случае перитектической реакции, а соединение.

Процесс кристаллизации сплава I в равновесных условиях будет протекать следующим образом. В точке 1 начинается кристаллизация, выпадают кристаллы B , и концентрация жидкости изменяется по кривой $1-D$. В точке 2 при постоянной температуре образуется неустойчивое соединение по уравнению (12). По окончании реакции в избытке остается жидкость, которая кристаллизуется с выделением соединения A_nB_m до тех пор, пока концентрация жидкости не достигнет точки E . Тогда оставшаяся жидкость кристаллизуется в эвтектику, состоящую из кристаллов A и соединения. Следовательно, на кривой охлаждения будет две площадки: верхняя, соответствующая образованию неустойчивого соединения, и нижняя, соответствующая образованию эвтектики ($A + A_nB_m$). Как и в случае устойчивого соединения, на диаграмме с неустойчивым соединением могут быть области твердых растворов на основе и компонентов и соединения (рис. 15).

3.8. Диаграмма состояния для сплавов, испытывающих полиморфные превращения

Разные кристаллические модификации одного и того же вещества по определению являются разными фазами (они имеют разное кристаллическое строение). Превращение одной кристаллической модификации в другую с точки зрения термодинамики и, в частности, правила фаз, совершенно равноправно превращению кристалл–расплав. Следовательно, полиморфное превращение одного или обоих компонентов в сплавах может происходить аналогично кристаллизации. На диаграммах состояний (рис. 16) это будет отражаться появлением линий, аналогичных линиям ликвидус, солидус, сольвус, эвтектических и перитектических горизонталей. Вид диаграммы состояния зависит от характера взаимодействия между аллотропическими формами обоих компонентов. Рассмотрим некоторые наиболее типичные случаи и возможные виды диаграммы состояния.

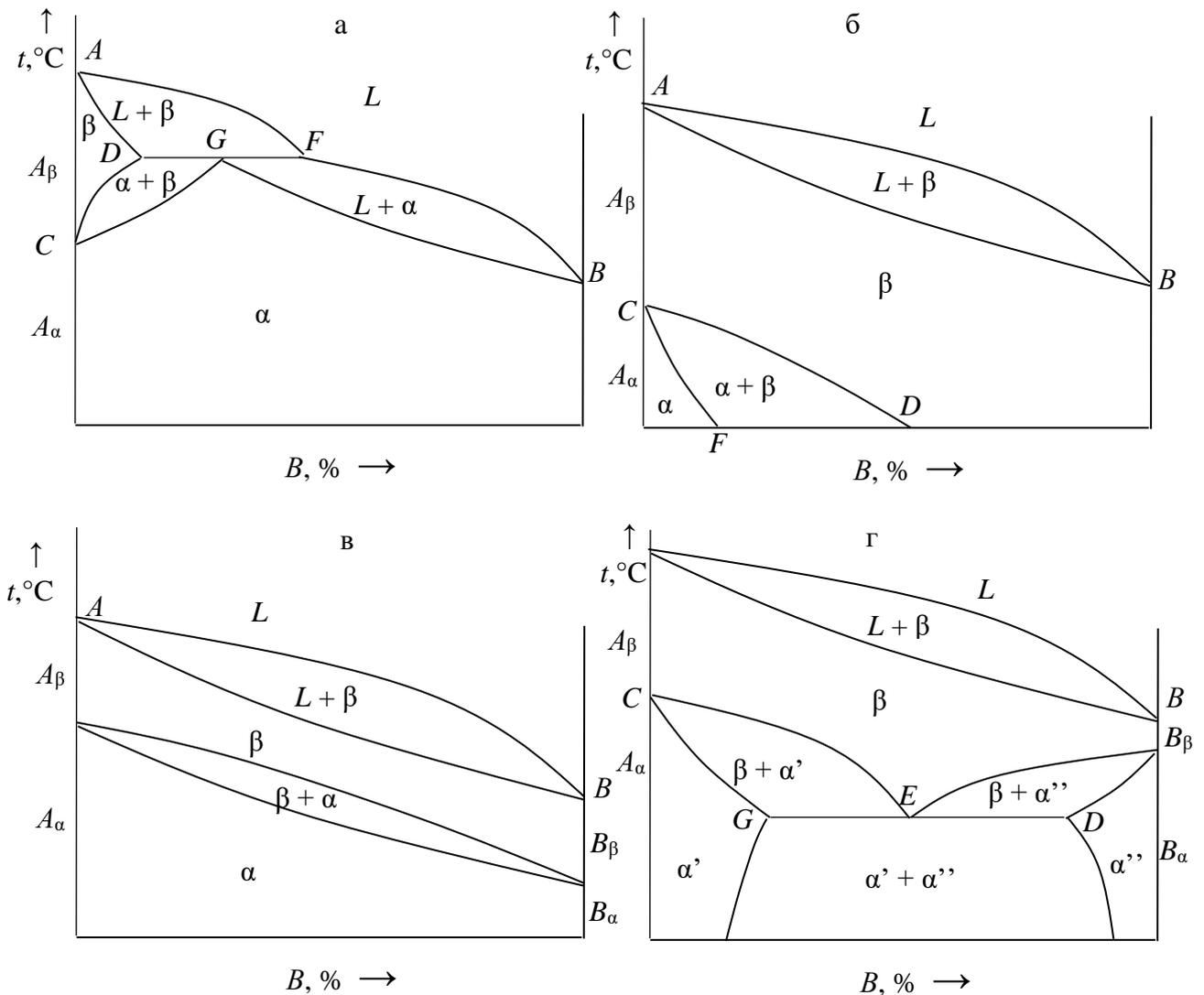


Рис. 16. Диаграммы состояний при наличии полиморфизма компонентов

Предположим, что компонент A имеет две модификации – A_α и A_β ; первая модификация (существующая при низкой температуре) изоморфна компоненту B и может образовать с ним неограниченный твердый раствор (рис. 16а); CDP – область существования двух твердых растворов – α и β концентрация которых определяется кривыми CD и CP ; DPF – линия перитектического образования α -твердого раствора.

Если кристаллы компонента B будут изоморфны высокотемпературной модификации A , то диаграмма примет вид, изображенный на рис. 16б; CDF – область существования в равновесии двух твердых растворов.

Если A и B имеют по две модификации, причем A_α и B_α так же как и A_β и B_β , изоморфны и образуют неограниченный ряд твердых растворов, то диаграмма примет иной вид (рис. 16в). Она будет как бы сдвоенной, «двухэтажной» диаграммой для случая, при котором компоненты неограниченно растворимы друг в друге в твердом состоянии.

Если низкотемпературные модификации ограничено растворимы друг в друге, а высокотемпературные – неограниченно, то получим сочетание диаграмм (рис. 16г).

При температуре, соответствующей линии CED , происходит распад β -твердого раствора с одновременным выделением α' - и α'' -твердых растворов: $\beta = \alpha' + \alpha''$. Превращение протекает аналогично кристаллизации эвтектики, но исходным маточным раствором является не жидкость, а твердый раствор. В отличие от кристаллизации эвтектики из жидкости подобное превращение называется не эвтектическим, а эвтектоидным, а смесь полученных кристаллов – эвтектоидом.

4. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЙ

По определению диаграмма состояния представляет собой набор равновесных состояний сплава, а линии на ней показывают условия равновесных превращений (температуру и концентрацию), при которых равны значения свободной энергии преобразующихся фаз.

Однако фазовое превращение невозможно без увеличения свободной энергии, особенно при скоростях нагрева, которые нельзя считать бесконечно малыми. Значения экспериментально определяемых температур превращения или протекающих с конечными скоростями всегда больше (при нагреве) или меньше (при охлаждении) значений равновесных состояний (рис. 17).

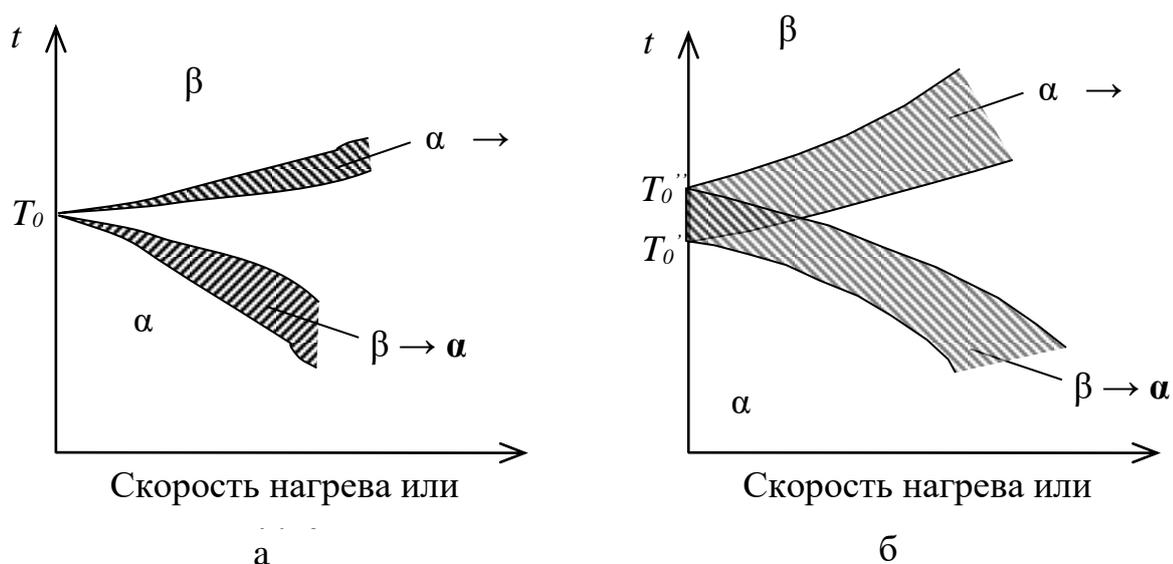


Рис. 17. Температура превращения в зависимости от скорости нагрева или охлаждения для систем с нулевой (а) и ненулевой (б) степенью свободы

На представленной схеме T_0 – теоретическая равновесная температура при бесконечно малой скорости нагрева или охлаждения для невариантных систем, примером которого является полиморфное превращение в чистых веществах. Интервал $T_0'' - T_0'$ ограничивает диапазон температур, в котором происходит фазовый переход систем с ненулевой степенью свободы (примером может служить превращение твердых растворов). Можно выделить два существенных факта:

1. Перегрев или переохлаждение находятся в прямой зависимости от скорости нагрева (охлаждения), причем система обладает большей склонностью к переохлаждению.

2. Реальное превращение для любых систем всегда протекает не мгновенно, а в интервале температур. Причем величина интервала растет с увеличением скорости нагрева или охлаждения.

Обобщая сказанное, сделаем вывод о том, что диаграмма состояний представляет собой набор равновесных состояний без учета процессов перегрева и переохлаждения. Однако эта абстрактная модель необходима для описания реальных процессов и условий плавления, кристаллизации и т. д., степень применимости которой растет с уменьшением скорости изменения температуры. При больших же скоростях помимо температуры превращения происходит изменение и условий превращения, так как процессы, сопутствующие превращению (например, диффузионные), не успевают произойти. В этом случае диаграмма состояний уже неприменима.

Состав жидкости и выпадающих в ней кристаллов в результате равновесной кристаллизации меняется равномерно согласно линиям ликвидуса и солидуса. При таком процессе с целью выравнивания состава в жидкой и

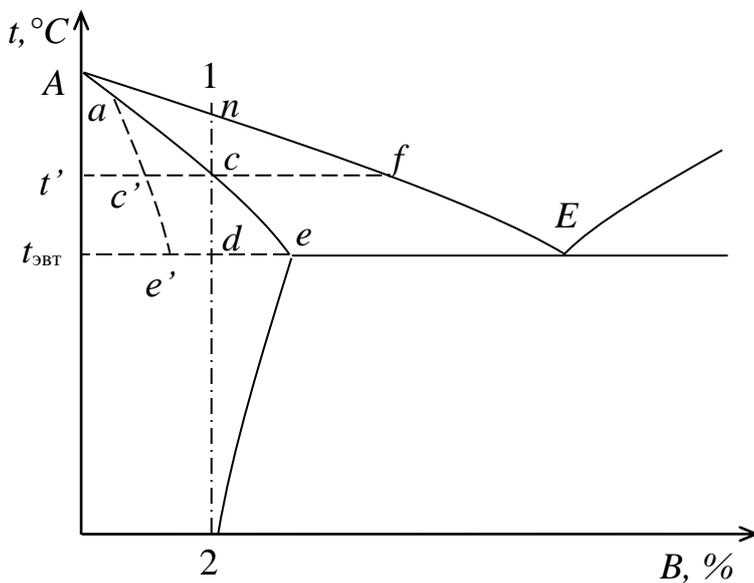


Рис. 18. Изменение среднего состава твердой фазы при неравновесной кристаллизации

твердой фазе должна происходить диффузия, причем с одинаковой скоростью.

В реальных процессах скорость твердофазной диффузии меньше. Для примера рассмотрим кристаллизацию сплав 1–2 на рис. 18. Согласно диаграмме состояний при охлаждении изменение состава кристаллической фазы описывается линией $a-c$ (солидус). Однако замедление процесса

диффузии вносит существенные коррективы в диаграмму линией $a-c'$. При температуре теоретического окончания кристаллизации t' остается некоторое количество жидкой фазы (описывается отрезком cc'), а жидкость (состав характеризуется точкой f) продолжает охлаждаться, обогащаясь компонентом B . По достижении эвтектической температуры состав жидкости будет соответствовать точке E . В целом же кристаллы не будут однородными, так как оставшаяся жидкость (отрезок $e'd$) затвердеет с образованием эвтектики. Как следствие реальная структура рассматриваемого сплава существенно отличается от равновесной, которая определяется диаграммой состояний, и состоит из эвтектики и неоднородного твердого раствора. В случае совпадения точек e' и d эвтектика будет отсутствовать. Таким образом, типичной для отлитого сплава является структура неоднородного твердого раствора, а наличие эвтектики будет необязательным.

Примером описанного сплава может служить сталь, в которой образуются древовидные кристаллы – дендриты. В большинстве случаев ранее образующиеся кристаллы при охлаждении твердых растворов обладают более высоким содержанием компонента, имеющего бóльшую температуру плавления. Как следствие, области пространства, закристаллизовавшиеся последними, содержат большее количество легкоплавкого компонента, при

этом сами являются легкоплавкими. Подобное явление носит название дендритной ликвации. Образующийся неравновесный твердый раствор обладает более высоким уровнем свободной энергии по сравнению с однородным. Состояние также является неравновесным и может быть устранено длительным нагревом (отжигом и т.п.), при котором выравнивается концентрация компонентов во всех кристаллах (рис. 19).

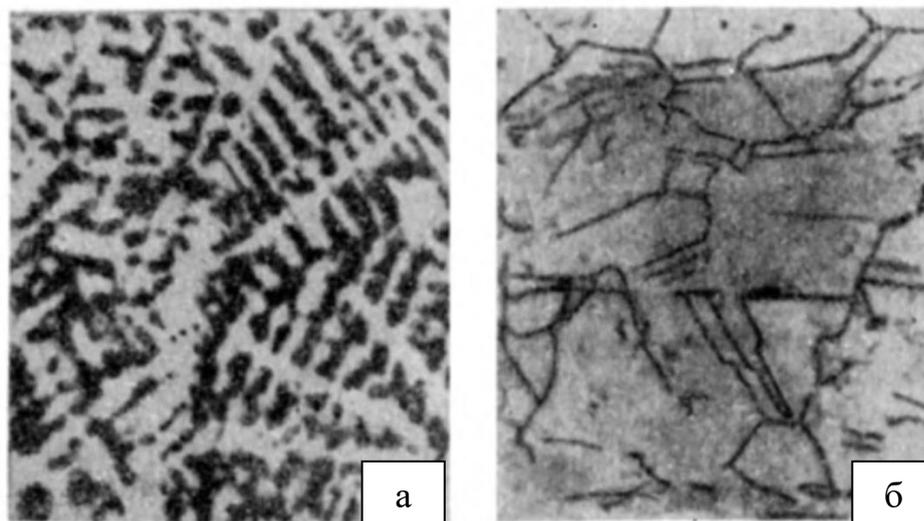


Рис. 19. Структура сплава нейзильбер (твердый раствор никеля и цинка в меди):
а – в литом состоянии, б – после диффузионного отжига

Схема на рис. 18 предусматривает относительно невысокие скорости охлаждения (порядка 1–60 °С/мин), вследствие чего можно говорить о большей величине переохлаждения сплава в конце процесса кристаллизации по сравнению с его началом. Применение металлов и сплавов для получения их в виде порошка при распылении в жидком состоянии позволяет достигать значительно больших скоростей (10^3 – 10^6 °С/с). Следствием чего является значительное переохлаждение и образование однородного сильно пересыщенного раствора с менее развитой дендритной структурой (рис. 20).

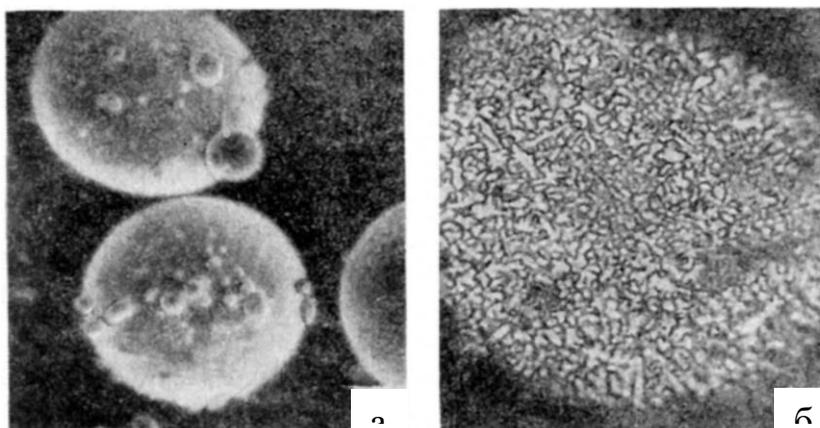


Рис. 20. Гранулы (а) и их структура (б) быстрорежущей стали, полученной закалкой из жидкого состояния

Более высокие скорости охлаждения ($10^6 - 10^7$ °C/с) приводят к столь сильному переохлаждению жидкого раствора, что диффузия при кристаллизации практически не протекает и жидкость охлаждается с получением структур, близких к аморфным.

Таким образом, при закалке из жидкого состояния можно выделить два критических значения скорости охлаждения: при первом создаются условия, когда составы жидкого и твердого раствора одинаковы (без образования избыточной фазы), при втором происходит образование аморфного состояния. В случае, когда скорость охлаждения лежит между критическими значениями, избыточная фаза выделяется, но с дисперсной структурой. Вследствие того, что данный способ обработки позволяет получать материалы с широким разнообразием структур и, соответственно, свойств, его часто используют в практических целях.

Описанный способ соответствует ситуации, частным случаем которой является неравновесная кристаллизация твердого раствора. Рост скорости охлаждения вызывает необходимость введения поправок в диаграмму состояний, показывающую только возможное протекание процесса распада твердого раствора (при очень медленном охлаждении) (рис. 21).

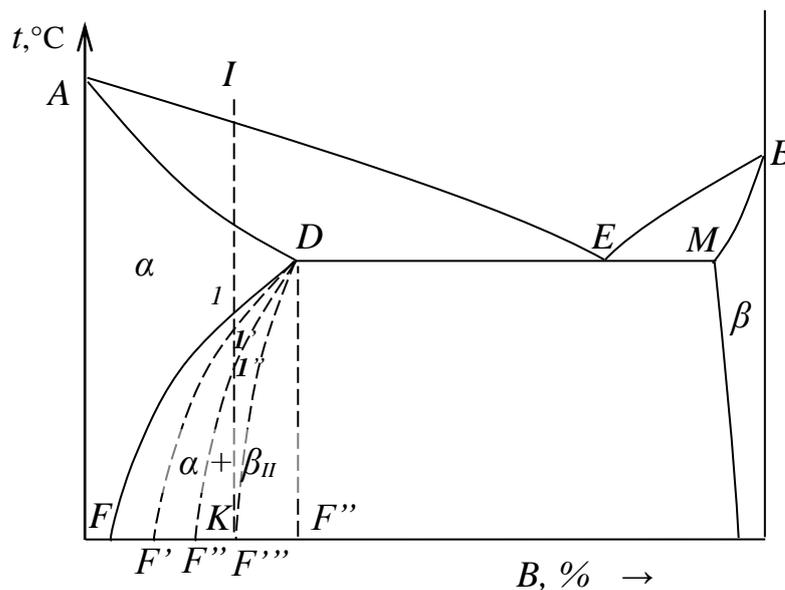


Рис. 21. Кристаллизация из твердого раствора при переохлаждении

Он приводит к тому, что температура начала выделения избыточной фазы уменьшается (на рисунке точка 1 смещается вниз, переходя в точку 1', та в свою очередь 1'' и т. д.). При определенной еще более высокой скорости охлаждения твердый раствор полностью переохлаждается до комнатной температуры без выделения. В итоге регуляция скорости охлаждения делает возможным контроль и полное подавление процесса распада.

Побочные фазы, образующиеся в результате описываемых процессов при высокой температуре, составляют не только более крупные по сравнению с маточной фазой области, но и ориентационно не связаны с ней. Низкотемпературная новая β -фаза ориентирована относительно исходной так, что пограничный слой атомов принадлежит обеим решеткам, тем самым создавая когерентное соединение решеток. Такая связь при повышении температуры становится неустойчивой благодаря увеличению подвижности атомов, в результате чего метастабильные переходят в стабильную β -фазу, кристаллы которой растут и приобретают округлую форму. Полное протекание этих процессов приводит к образованию тех же структур и фазового состава, что и при медленном охлаждении (описываемом диаграммой состояния).

Процесс фиксации нестабильного состояния посредством быстрого охлаждения получил название закалки, в то время как процесс выравнивания состава относительно равновесного состояния – отпуск, или старение. Разнообразие структур и, как следствие, свойств привели к их широкому распространению в металлургической промышленности. Они являются важной частью термической обработки, основанной на неравновесной кристаллизации.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Материаловедение: Учебник / Б. Н. Арзамасов [и др.]. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. – 646 с.**
2. **Солнцев Ю. П.** **Материаловедение: Учебник. / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин. – СПб. : Химиздат, 2007. – 784 с.**
3. **Гуляев А. П.** **Металловедение: Учебник. / А. П. Гуляев – М. : Metallurgy, 1986. – 396 с.**
4. **Лахтин Ю. М.** **Металловедение и термическая обработка металлов: Учебник. / Ю. М. Лахтин - М. : Metallurgy, 1993. – 447 с.**
5. **Лахтин Ю. М.** **Материаловедение: Учебник. / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. – М. : Машиностроение, 1990. – 528 с.**

СОДЕРЖАНИЕ

стр.

ВВЕДЕНИЕ 3	
1. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ВЕЩЕСТВА.....	4
2. ДВОЙНЫЕ СИСТЕМЫ.....	8
3. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЙ.....	9
3.1. Системы с неограниченной растворимостью	10
3.2. Правило отрезков (рычага)	12
3.3. Системы с практически полной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии	14
3.4. Диаграмма с эвтектикой.....	18
3.5. Диаграмма с перитектикой	23
3.6. Диаграмма с устойчивым соединением.....	25
3.7. Диаграмма с неустойчивым соединением.....	27
3.8. Диаграмма состояния для сплавов, испытывающих полиморфные превращения	29
4. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЙ.....	30
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	36