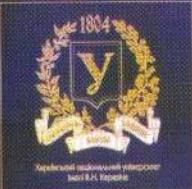
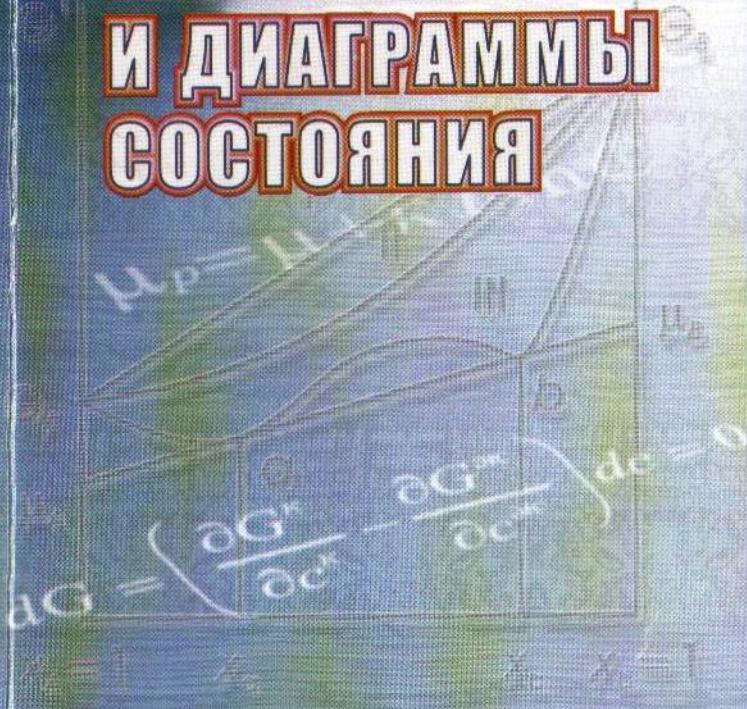


Харьковский национальный
университет имени В. Н. Каразина



Н. А. Азаренков
В. Е. Семененко
С. В. Литовченко

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ



УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

УДК 669 (075.8)

ББК 34.2.я7

А 35

Рекомендовано к печати Ученым Советом Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина (протокол № 7 от 29.09.06)

Рецензенты: доктор физ.-мат. наук, профессор, академик НАНУ, директор института ФТММТ ННЦ ХФТИ Ажажа В. М.;
доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры теоретической физики ФТФ ИВТ ХНУ имени В. Н. Каразина Ходусов В. Д.

A 35 Азаренков Н. А., Семененко В. Е., Литовченко С. В. **Фазовые равновесия и диаграммы состояния. Часть I:** Учебное пособие для студентов физических специальностей по курсу «Физическое материаловедение» – Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2006. – 100 с.

ISBN 966-623-376-2

В учебном пособии, которое предназначено для студентов старших курсов физических специальностей, изложены основные положения фазовых превращений и их взаимодействие с диаграммами состояния металлических систем. Особое внимание уделено изучению кинетики кристаллизации гетерофазных систем сплавов и их структурообразованию, т. е. последовательности и результатам фазовых превращений твердых тел и жидкости. Последнее позволяет последовательно изучать диаграммы равновесия, устанавливать границы существования фаз, что дает возможность исследователю управлять структурой и свойствами современных конструкционных материалов.

Учебное пособие может быть использовано учеными и инженерно-техническими специалистами металлургии и машиностроения.

УДК 669 (075.8)

ББК 34.2.я7

ISBN 966-623-376-2

© Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, 2006
© Азаренков Н. А., Семененко В. Е.,
Литовченко С. В., 2006
© Макет обложки Дончик И. Н., 2006

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ	9
§ 1. Основные понятия	9
§ 2. Фазовые превращения I и II рода	10
§ 3. Равновесие трех фаз	12
§ 4. Правило фаз Гиббса	14
ГЛАВА 2. СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ	
И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ	15
§ 1. Твердые растворы и промежуточные фазы	16
§ 2. Упорядочение твердых растворов и промежуточных фаз	18
§ 3. Интерметаллиды, электронные соединения, соединения	
Курнакова σ и фазы Лавеса	22
ГЛАВА 3. ТЕРОМОДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ФАЗОВОГО	
РАВНОВЕСИЯ И ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ	26
§ 1. Термодинамика диаграмм состояния	26
§ 2. Основы графического метода термодинамики	28
§ 3. Правило рычага	32
§ 4. Определение предельных концентраций фаз в простых сплавах	33
§ 5. Примеры диаграмм состояния различных типов	40
ГЛАВА 4. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И ПРОЦЕССЫ	
ЗАТВЕРДЕВАНИЯ СПЛАВОВ	44
§ 1. Зарождение кристаллов твердого раствора и промежуточных фаз	44
§ 2. Рост кристаллов твердых растворов и промежуточных фаз	47
§ 3. Термический анализ сплавов	50
§ 4. Кристаллизация сплавов в системах с ограниченной растворимостью	
компонентов в твердом состоянии	52

ГЛАВА 5. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ	58
§ 1. Изменение растворимости с температурой	58
§ 2. Аллотропические превращения	62
§ 3. Эвтектоидные и перитектоидные превращения	64
§ 4. Синтетическое и монотектическое превращения	67
ГЛАВА 6. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ	69
§ 1. Основные компоненты	69
§ 2. Диаграмма фазового равновесия <i>Fe-C</i>	70
2.1. Фазовый состав	70
2.2. Формирование структуры при затвердевании сплавов <i>Fe-C</i>	75
2.3. Мартенситное превращение аустенита	76
2.4. Затвердевание сплавов <i>Fe + (2 ÷ 6)%C</i>	82
ГЛАВА 7. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ	87
§ 1. Особенности построения	87
§ 2. Моновариантные эвтектики	91
§ 3. Примеры применения многокомпонентных систем сплавов	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	94
ПРИЛОЖЕНИЕ	95
ЛИТЕРАТУРА	99

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебное пособие является составной частью курса лекций «Физическое металловедение», читаемого в Харьковском национальном университете имени В.Н. Каразина студентам физико-технического факультета, специализирующихся в области материаловедения. Этот курс в 70-80 годы читал профессор кафедры материалов реакторостроения В.М. Амоненко. Его лекции и сейчас с большой благодарностью вспоминают выпускники и сотрудники кафедры материалов реакторостроения, в том числе и авторы данного пособия. Необходимость в таком пособии обусловлена разрозненностью литературных данных даже по простейшим диаграммам состояния, а зачастую и их отсутствием в обобщенном виде.

В пособии в доступной, сжатой форме изложен материал, необходимый для первоначального ознакомления с диаграммами состояния бинарных и ряда более сложных систем с привлечением термодинамики и теории затвердевания гетерофазных сплавов. Рассмотрены твердые растворы, промежуточные фазы и процессы их упорядочения, аллотропические превращения металлов, а также определено, каким образом они находят отражение на соответствующих участках диаграммы фазового равновесия. Такое изложение необходимо для последующего более детального изучения многокомпонентных сплавов, их структурных разновидностей с целью создания конструкционных материалов с особыми физико-механическими свойствами.

Возможно, что преподавателям родственных кафедр покажется, что некоторые разделы изложены слишком подробно, другие – кратко. Ясно, что для различных металловедческих специальностей неизбежны корректировки при определении степени детализации изложения. Так, авторы преднамеренно не рассматривают вопросы, связанные с возникновением метастабильных фаз, фазовые превращения, индуцированные облучением. Это предмет отдельного, дальнейшего рассмотрения.

В В Е Д Е Н И Е

Широкое использование металлических сплавов в науке и технике с привлечением новейших технологий и новых материалов требует систематических исследований бинарных и многокомпонентных систем, построения и анализа соответствующих диаграмм состояния.

В настоящее время построено более 2000 диаграмм состояния. Однако их уточнение и разработка проводятся и ныне по мере накопления чистых веществ с заданным содержанием примесей.

Не рассматривая детально различные события XVIII – XIX в.в., следует отметить, что многие открытия в завуалированном виде представляли собой отправные точки, из которых в XX в. возникло одно из важнейших научных направлений – физическое металловедение, изучающее физическую природу процессов, происходящих в металлах и сплавах. Г свою очередь их структура определяется кинетикой ее образования и зависит от фазового равновесия.

Изучение структуры металла началось с работ русского металлурга П.П. Аносова, который впервые (1831 г.) применил для этого микроскоп. Из его работ стало ясно, что так называемый булатный узор на поверхности стали непосредственно зависит от ее внутренней структуры. Был раскрыта тайна булатной стали, из которой в древности изготавливали высококачественное холодное оружие (клиники). В 1868 г. Д.К. Чернов исследуя структуру стали, определил зависимость температуры ее превращения и плавления от содержания углерода, что и явилось прототипом диаграммы равновесия железо-углерод.

Однако идеи о фазовом равновесии появились позднее после работы Уилларда Гиббса (1873-1876 г.г.), изложившем основные законы фазового равновесия и, в частности, правило фаз, основываясь на законах термодинамики. После работ ван Рейн Алькемаде (1893 г.), показавшем, что из законов Гиббса о минимуме термодинамического потенциала можно вывести все типовые диаграммы равновесия, металлография фазового равновесия стала на прочную научную основу. В 1897 г. английский учёный Робертс-Аустен на основе собственных опытов и данных Д.К. Чернова впервые построил диаграмму фазового равновесия железо-углерод детали которой изучаются и в настоящее время. Г. Тамман (1908 г.) предпринял широкое изучение металлических систем с целью выяснения основных правил строения сплавов и природы фаз в них. В результате было получено огромное количество фазовых диаграмм. При этом, однако, в преследовались цель выяснить все до деталей, необходимая точность была заимствована позднее из других источников. В начале XX в. в результате создания Н.С. Курнаковым физико-химического анализа, основа которого заложена Д.И. Менделеевым, разработана классификация металлических фаз. Последнее сыграло огромную роль при построении твердых растворов и интерметаллидов. Заметим, что, в отличие от прерывистого химического анализа, в физико-химическом анализе обнаруж-

ние новой фазы не связано с ее выделением из сплава и определением ее состава в изолированном состоянии.

Изучению атомного строения металлических фаз посвящены многочисленные работы Н.В. Агеева, Г.С. Жданова, С.Т. Конобеевского, Г.В. Курдюмова, В. Юм-Розери, А. Тейлора, Ч.С. Баррета, В. Рейнора и других.

Кристаллическая структура сплавов (распределение, форма, размер кристаллов) зависят от условий ее образования. Трудами Я.И. Френкеля и И.Н. Странского, Р. Каишева, В.И. Данилова, А.В. Шубникова и других создана общая теория кристаллизации. Приложение этой теории к превращениям в твердом состоянии (прежде всего в стали) и их экспериментальное изучение находим в трудах С.С. Штейнберга, Б.В. Старка, Н.А. Минкевича, Э. Бейна и др. Обширные экспериментальные исследования, выполненные А.А. Бочваром и развитые на Украине Ю.Н. Тараном с сотрудниками, привели к созданию теории эвтектической кристаллизации. Этую теорию их ученики и последователи распространяли на перитектические, эвтектические и другие превращения многофазных систем.

Старение сплавов изучалось С.Т. Конобеевским, Ю.А. Багаряцким, М.И. Захаровой, А. Гинье-Престоном, В. Кестером, Р. Каном и многими другими учеными. Теория распада пересыщенных твердых растворов, проблемы теории металлических фаз, разработанные С.Т. Конобеевским, получила в настоящее время экспериментальное подтверждение.

Исследование физико-химической природы фазовых равновесий и фазовых превращений базируются на основополагающем учении физико-химического анализа, созданного Н.С. Курнаковым и развитого Н.В. Агеевым, Е.М. Савицким, А.М. Захаровым, Г.С. Бурхановым и др. (Россия). На Украине данное направление развито А.Н.Бочваром, Ю.Н. Тараном, В.Н. Еременко, В.И. Трефиловым, А.К. Шуриным, Т.Я. Великановой, О.М. Барабашом и другими. Среди зарубежных исследователей – В. Юм-Розери, М. Хансен, Ф. Шанк, Р. Эллиот и др.

Следует отметить работы учёных Харьковского национального университета (ранее ХГУ). Н.П. Бекетов, профессор Харьковского университета (1855-1887 г.г.) открыл ряд напряжений в металлах и определил теплоты образования оксидов и хлоридов переходных металлов. Большую ценность имеют труды Б.Я. Пиннеса, профессора физического факультета по теории распада пересыщенных твердых растворов и термодинамике диаграмм состояния. В трудах акад. Л.Д. Ландау, многие годы читавшего лекции на физико-математическом факультете нашего университета, разработана наиболее глубокая теория процессов упорядочения твердых растворов. Микроструктурное изменение в многофазных материалах с дисперсной структурой: коалесценция – разработана в работах член-корр. НАН Украины В.В. Слезова, профессора кафедры материалов реакторостроения (КМРС). Получила международное признание теория Лифшица-Вагнера-Слезова (ЛСВ), рассматривающая процессы коалесценции путем

растворения малых частиц и их осаждения на больших в твердом теле. Особенности исследования диаграмм состояния бинарных сплавов в конденсированных пленках детально рассмотрены в работах проф. Н.Т. Гладких (физический факультет ХНУ).

В работах академика НАН Украины, профессора КМРС И.М. Неклюдова и академика НАН Украины профессора В.Ф. Зеленского сделан вывод о необходимости пересмотра вопроса о природе ионно-индукционных фазовых переходов, в частности, о необходимости изучения природы фазовых превращений при бомбардировке ионами химически активных газов.

В заключение отметим, что при разработке новых сплавов с заданными свойствами металловеды и физико-химики опираются и получают информацию из основных положений электронной теории металлов, квантовой физики и физико-химического анализа металлических систем. Большое значение имеет использование периодического закона Д.И. Менделеева как основного закона неорганической природы. Эти основные базовые источники информации отражают и различную степень изученности свойств как методов физико-химического анализа.

Фазовые равновесия в большинстве систем, особенно тугоплавких, сложны и сильно зависят от температуры. Поэтому для построения соответствующих диаграмм состояния необходимо использовать прямые методы исследований при высоких температурах – дифференциальный термический анализ (ДТА), высокотемпературный рентгеновский и микрорентгеноспектральный анализы, детальные металло- и стереометрические исследования и т.п.

В данном учебном пособии, предназначенному, в первую очередь, для студентов и выпускников вузов, специализирующихся в области физического материаловедения современных конструкционных материалов, особое внимание уделено изучению диаграмм состояния и их взаимосвязь с различного рода фазовыми превращениями (например, переходом из одного агрегатного состояния в другое), превращениями в твердом состоянии (эвтектоидный, прерывистый распады) и т.д.

Студентам следует обратить внимание на то, что изучение многокомпонентных систем сплавов, широко используемых на практике, зачастую основано на изучении систем бинарных сплавов, так как сложные диаграммы состояния можно рассматривать как сочетание нескольких простых диаграмм различных типов. Изучение диаграмм состояния важно для практических целей металловеду – металлофизику, создающему и исследующему слиток сплава. Необходимо знать, какие фазы стабильны при определенном составе и температуре, какова их структура и в каком количественном соотношении они присутствуют в сплаве.

Авторы благодарны академикам А.М. Косевичу, В.М. Ажаже, член-корр. НАН Украины В.А. Слёзову, проф. В.А. Финкелью, проф. В.Д. Ходусову, М.А. Тихоновскому и Г.П. Ковтуну за полезные советы и замечания, которые учтены при написании учебного пособия.

ГЛАВА 1

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ

§ 1. Основные понятия

В современной технике чаще используются не чистые металлы, а их смеси, т.е. сплавы, состоящие из двух и более компонентов. Широко известны примеры многокомпонентных сплавов – различные стали, дюралюминий, чугуны, *in situ* композиции, материалы твэлов ядерных реакторов, сверхпроводников и т.п. На практике результат сплавления двух и более компонент, образующих систему, является сложным. Варьируя компоненты и их концентрации, условия расплавления и затвердевания изменяют свойства получаемого материала.

Согласно Н.С.Курнакову, компонент (химический индивидуум) является понятием абстрактным, тогда как *фаза* – конкретное понятие, которое характеризует определенное физическое состояние системы. В металловедении под фазой понимается однородная часть сплава, ограниченная поверхностью раздела. Фаза может состоять из одного, двух и многих компонентов. Идеальная фаза должна быть однородной как физически, так и химически. Твердая фаза характеризуется постоянством состава и определенным атомным строением. Она может состоять из многих кристаллов, различно ориентированных в пространстве.

Диаграмма состояния (диаграмма фазового равновесия) – это графическое изображение областей стабильности различных фаз в координатах концентрация – температура.

Если, например, для бинарной системы на оси ординат отложить температуру, а на оси абсцисс – состав сплава в атомных (весовых) процентах, то нанесенные на такой график положения критических точек разобьют всю плоскость чертежа на отдельные области. Каждая такая область соответствует какому-либо определенному состоянию, а ее границы – значениям состава и температуры, при которых это состояние заменяется другими. Для физического описания системы необходимо знать также атомное строение твердых фаз (диаграмму фазового равновесия можно построить и не зная их строения). Атомное строение изучается дифракционными методами (рентгеноструктурным, электронографическим, нейтронографическим).

Термодинамическая совместимость компонентов создаваемого сплава определяется их диаграммами равновесия. Однако для неравновесных систем, к которым относятся большинство конструкционных ма-

териалов, эти диаграммы состояния могут лишь указывать тип или направленность реакций, а также возможные фазовые равновесия.

При анализе диаграмм состояния следует учитывать, что в подавляющем числе двойных металлических систем компоненты проявляют неограниченную взаимную растворимость в жидком состоянии. Если такая же растворимость наблюдается и в кристаллическом состоянии, т.е. существует непрерывный ряд твердых растворов от чистого компонента *A* до чистого компонента *B*, то затвердевание расплава представляет собой однозначную кристаллизацию: жидкий *AB* раствор любой концентрации переходит в α -твердый раствор. Значительно чаще растворимость компонентов в кристаллическом состоянии ограничена и, если концентрация расплава превышает предел растворимости, то его затвердевание осуществляется путем гетерофазной кристаллизации. Естественно, итоговая картина затвердевания моно- и многофазного сплава находит отражение в различных типах диаграмм состояния.

§ 2. Фазовые превращения I и II рода

Применение термодинамики позволяет дать классификацию фазовых переходов.

Условиями равновесия системы, состоящей из двух фаз, способных превращаться одна в другую, является равенство давлений *p* в соприкасающихся фазах, т.е.

$$p_1 = p_2 = p \quad (1.1)$$

и равенство удельных термодинамических потенциалов φ_1 и φ_2 обеих фаз

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T) \quad (1.2)$$

Чтобы получить эти условия равновесия, можно воспользоваться условием минимума термодинамического потенциала Φ (*p*, *T*, *v*₁, *v*₂, *m*) нашей двухфазной системы.

В состоянии равновесия, при котором давление в первой фазе есть равновесное давление, соответствующее удельному объему *v*₁ (обозначим его $p_1(v_1)$, а во второй фазе – равновесное давление $p_2(v_2)$, соответствующее удельному объему *v*₂ (*m* – масса фаз). Термодинамический потенциал двухфазной системы равен сумме термодинамических потенциалов ее фаз:

$$m_1 [f_1(v_1, T) + P_1(v_1)v_1] + m_2 [f_2(v_2, T) + P_2(v_2)v_2] \quad (1.3)$$

При «мгновенном» изменении давления на первую фазу от $p_1(v_1)$ до *p* первая фаза совершает работу

$$m_1 v_1 [P_1(v_1) - p], \quad (1.4)$$

а вторая фаза при изменении давления от $P_2(V_2)$ до *p* совершает работу

$$m_2 v_2 [P_2(V_2) - p] \quad (1.5)$$

Вычитая из (1.3) выражения работы (1.4) и (1.5), получим значение термодинамического потенциала в интересующем нас состоянии:

$$\Phi(p, T; v_1, v_2, m_1) = m_1(f_1 + Pv_1) + m_2(f_2 + Pv_2) \quad (1.6)$$

Для получения условий равновесия необходимо найти минимум Φ при постоянных *p* и *T*. Для этого нужно приравнять нулю первый дифференциал Φ :

$$d\Phi = 0 \quad (1.7)$$

Выполняя дифференцирование, имеем:

$$d\Phi = m_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial v_1} + p \right) dv_1 + m_2 \left(\frac{\partial f_2}{\partial v_2} + p \right) dv_2 + (f_1 + Pv_1) dm_1 + (f_2 + Pv_2) dm_2 = 0$$

Учитывая, что $dm_2 = -dm_1$, и что *v*₁, *v*₂, *m*₁ – независимые переменные, получаем

$$\frac{df_1}{dv_1} = -p, \quad \frac{df_2}{dv_2} = -p \quad (1.8)$$

и

$$f_1 + Pv_1 = f_2 + Pv_2 \quad (1.9)$$

Так как $\frac{df_1}{dv_1} = p_1$ и $\frac{df_2}{dv_2} = p_2$, то видим, что уравнения (1.8) выражают равенство давлений в двух фазах: $p_1 = p_2 = p$. Уравнение (1.9) дает равенство удельных термодинамических потенциалов $\varphi_1 = f_1 + Pv_1$ и $\varphi_2 = f_2 + Pv_2$. Масса фаз не входит в условия равновесия – от изменения массы фаз равновесие не нарушается, если не меняется плотность фаз. Таким образом, уравнения (1.8) и (1.9) дают три уравнения для величин *v*₁, *v*₂, *p*, *T*. Из них можно исключить *v*₁, *v*₂ и написать (1.9) в виде:

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T) \quad (1.10)$$

Это условие связывает температуру и давление, при которых только и возможно равновесие. Разрешая (1.10) относительно *p*, получим уравнение:

$$p = p_\Phi(T), \quad (1.11)$$

Которое изображается на плоскости (*T*, *p*) кривой – *кривой равновесия двух фаз*. В случае парообразования это – кривая насыщенного пара, в случае плавления – кривая, дающая связь между температурой плавления и давлением.

Встречающиеся в природе фазовые превращения можно разбить на два класса: фазовые превращения первого и второго рода.

Для фазовых переходов первого рода в точке перехода в согласии с условием (1.10) удельный термодинамический потенциал непрерывен, но его первые производные $\frac{\partial \varphi}{\partial p} = v$ и $\frac{\partial \varphi}{\partial T} = -s$. (где *v* – удельный объем и *s* – удельная энтропия) испытывают скачок. Заметим, что скачок энтропии

равен теплоте перехода, деленной на абсолютную температуру. Поэтому при фазовых переходах первого рода имеет место поглощение (или выделение) теплоты (теплоты перехода). Примеры таких в дальнейшем на ми рассматриваемых явлений – плавление, испарение, сублимация, многие переходы из одной кристаллической формы в другую (аллотропические превращения), например, переход серы из ромбической в моноклинную форму, для железа – фазовое превращение $\alpha Fe \rightarrow \gamma Fe$.

Для переходов второго рода в точке перехода (на кривой равновесия) непрерывны не только φ , но и первые производные $\frac{\partial \varphi}{\partial p} = v$, $\frac{\partial \varphi}{\partial T} = -s$ однако претерпевают скачок вторые производные

$$(1.12)$$

где C_p – теплоемкость при постоянном давлении.

Примеры фазовых переходов *второго рода*: переход железа в точке Кюри в парамагнитное состояние, переход металлов при низких температурах в сверхпроводящее состояние, переход жидкого гелия I в жидкий гелий II, многие превращения в кристаллах.

Задачи

1. Вывести условия равновесия двух фаз из условия максимума энтропии.
2. Вывести условия равновесия двух фаз из условия минимума свободной энергии.

§ 3. Равновесие трех фаз

Для равновесия трех фаз (моносистема) необходимо, чтобы каждая из пар была в равновесии между собой. Это приводит к условиям

$$p_1 = p_2 = p_3 = p \quad (1.13)$$

и

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T) = \varphi_3(p, T) \quad (1.14)$$

Таким образом, получаем два уравнения для двух переменных p и T

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T) \quad (1.15)$$

$$\varphi_2(p, T) = \varphi_3(p, T) \quad (1.16)$$

Следовательно, равновесие трех фаз может существовать только при совершенно определенном давлении и определенной температуре. Это так называемая *тройная точка* (см. рис. 1.1, 1.2).

На рис. 1.1. линии OC , OB и OA – характеризуют двухфазные равновесия $L + G$, $S + G$ и $S + L$ соответственно. Если при заданном давлении ($p = \text{const}$) изменять температуру, то произойдут фазовые превращения $L \leftarrow$

$G, S \leftrightarrow L$ и $S \leftrightarrow G$ при значениях, указываемых этими линиями. Изменение давления при $T = \text{const}$ также приводит к фазовым превращениям.

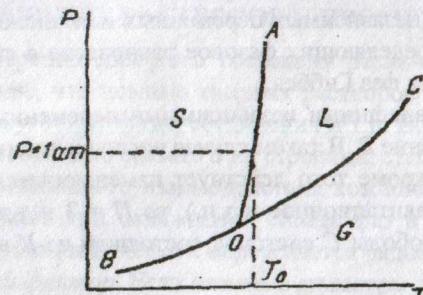


Рис. 1.1. Диаграмма фазового равновесия мономорфного чистого металла. (S , L , G – твердое, жидкое и газообразное состояния, соответственно)

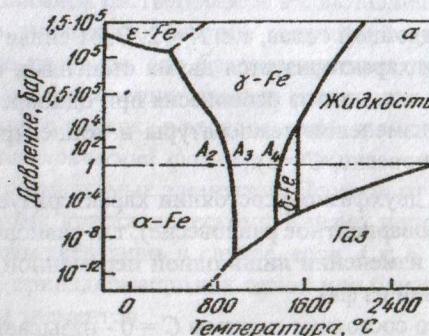


Рис. 1.2. Диаграмма равновесия для чистого железа

Как видно из рис. 1.2, диаграмма равновесия для металла, испытывающего аллотропические превращения ($Fe_\alpha \leftrightarrow Fe_\gamma \leftrightarrow Fe_\delta$) имеет несколько тройных точек, находящихся в равновесии.

Задачи

Задача 1. Почему вблизи тройной точки кривая равновесия (p, T) твердое вещество – пар имеет более крутой наклон к оси температур, чем кривая равновесия жидкость – пар?

Задача 2. Сколько тройных точек относится к равновесию с участием S , L , G фаз?

§ 4. Правило фаз Гиббса

Как следует из изложенного выше, для однокомпонентных систем равновесие определяется двумя переменными P и T . В многокомпонентных – количество независимых переменных или число степеней свободы C , однозначно определяющих фазовое равновесие в системе, вычисляют с помощью правила фаз Гиббса.

Чаще всего внешними независимыми переменными являются температура T и давление P . В таком случае число внешних параметров $P = 2$. Если на систему кроме того действует изменяющееся поле (магнитное электрическое, гравитационное и т.п.), то $P = 3$ и т.д. В общем случае число степеней свободы C системы, состоящей из K компонент и Φ фаз определяется

$$C = \Phi(K-1) - K(\Phi-1) + 1 \quad (1.17)$$

В выражении (1.17) единица – дополнительная степень свободы, символизирующая температуру.

Таким образом, для конденсированных систем

$$C = K + 1 - \Phi \quad (1.18)$$

Пример: имеем двойной сплав, т.е. $K = 2$. Этот сплав в однофазном состоянии характеризуется двумя степенями свободы, т.е. система не выходит из равновесия при одновременном и независимом изменении температуры и концентрации (бивариантное равновесие, $C = 2$).

Эта же система в двухфазном состоянии характеризуется $C = 1$ (одновариантное или моновариантное равновесие), т.е. равновесие не нарушается при независимом изменении лишь одной переменной – температуре или концентрации одной из фаз.

Отметим, что состояние системы $C = 0$ – называется нонвариантным (безвариантно).

Задачи

Задача 1. Выведите уравнение Гиббса, путем анализа системы из I компонентов, в которой находится в равновесии Φ фаз. Условия не являются изобарическими.

Задача 2. Предполагаем, что в трехкомпонентной системе происходит образование двойной эвтектики (образование из жидкой фазы двух твердых фаз). Какое при этом наблюдается равновесие?

Задача 3. Объясните, исходя из правила фаз Гиббса, почему металл имеющий аллотропические превращения, имеет несколько тройных точек

ГЛАВА 2

СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ

При рассмотрении диаграмм состояния различных систем следует обратить внимание, что помимо твердых растворов различного типа образуются промежуточные фазы, соединения и т.п. Возникает вопрос – какие эти фазы, что можно сказать о их строении, стабильности?

Характер межатомного взаимодействия компонент сплава, устойчивость образующихся при охлаждении сплава фаз в некоторой температурно-концентрационной области определяется рядом факторов:

1. *Размерный фактор*. Если атомные диаметры двух металлов различаются более чем на 10 - 15% (правило Юм-Розери), то в кристаллическом состоянии наблюдается лишь ограниченная растворимость. При меньшем различии – возможны непрерывные ряды твердых растворов, однако благоприятный размерный фактор не является единственным гарантом полной взаимной растворимости в кристаллическом состоянии.

Увеличению размерного фактора сопутствует усиление искажения решетки твердого раствора, что благоприятствует понижению температуры плавления и образованию жидких растворов, характеризующихся отсутствием дальнего порядка в расположении атомов.

2. *Кристаллографический фактор* – учитывает подобие кристаллических упаковок сплавляемых элементов. Переход от чистого кристаллического *A* к чистому кристаллическому *B* через непрерывный ряд твердых растворов возможен лишь в случае, если *A* и *B* являются изоморфными металлами, принадлежащими к одной или близким группам периодической системы элементов.

3. *Электрохимический фактор*, учитывающий разность ΔX между электроотрицательностями двух металлов. С ростом ΔX в расплавах появляется тенденция к микроскопической неоднородности, в кристаллическом состоянии – стремление к образованию промежуточных фаз. Взаимная растворимость обычно бывает всегда мала, если разница электроотрицательностей элементов превышает $\pm 0,4$.

4. *Электронная концентрация*, т.е. отношение числа валентных электронов к числу атомов. По Юм-Розери и Рейнору, энергия связи должна убывать, если число валентных электронов растворяющего элемента меньше числа валентных электронов у растворителя. Поэтому растворимость легирующего элемента в металле-растворителе тем больше, чем больше его валентность. Однако, следует учитывать, что растворимость элемента в металле-растворителе обусловлена прежде всего электронным

строением, которое его атомы приобретают в решетке растворителя. Общепринята концепция возникновения в кристаллической упаковке обменных связей электронами внешних оболочек ионов, образующихся после отделения валентных электронов. Согласно последней, перераспределение электронов между партнерами осуществляется так, чтобы обеспечивалась непрерывность и плавность волновой функции ϕ , сопрягающей их ионные остовы.

Следует учитывать, что имеются исключения из описанных выше правил. Например, в таких тугоплавких системах как $W-Cr$, $V-Ta$, в которых наблюдается образование промежуточных фаз, несмотря на изоморфность кристаллических решеток компонентов и благоприятные для образования непрерывных твердых растворов факторы размерный и электроотрицательности.

В целом, если размерный и электрохимический факторы благоприятствуют растворимости, то ее пределы в кристаллическом состоянии зависят от электронной концентрации, определяющей температурно-концентрационные области существования первичных твердых растворов.

Для оценки поведения элементов в многокомпонентных системах сплавов необходимы дальнейшие поиски критериев устойчивости фазы в твердом и жидком состояниях, классификация фаз в значительной мере условна. В настоящее время принято деление твердых фаз на два основных вида – *твердые растворы* и *промежуточные фазы*. Среди промежуточных фаз можно выделить группу собственно химических соединений.

§ 1. Твердые растворы и промежуточные фазы

При образовании твердых растворов упаковка атомов одного из металлов (растворителя) сохраняется. В зависимости от характера размещения атомов растворенного компонента в кристаллах растворителя различают твердые растворы внедрения, замещения и вычитания (рис. 2.1).

Непрерывные твердые растворы – это растворы замещения. Они образуются, если их атомные радиусы различаются менее чем на 15%, близки по валентности и находятся в смежных периодах таблицы Менделеева. Так, например, изоморфные системы $Ag-Au$, $Se-Te$, $Mo-W$, $Au-Cu$, $Ge-Si$, $Nb-Ta$, $Bi-Sb$, $Co-Ir$ состоят из двух близких компонентов одной группы. Системы $Ir-Pt$, $Ag-Pd$, $Cu-Ni$, $Ni-Fe$, $Co-Ni$ … состоят из двух близких компонентов одного периода, системы $Au-Ni$, $Au-Pd$, $Co-Pd$, $Fe-Pd$ – состоят из компонентов, находящихся в близких группах и периодах.

Ограниченный твердый раствор на основе компонента образуется как путем замещения, так и внедрения в зависимости от соотношения атомных диаметров растворителя и растворенного элемента.

Твердые растворы *вычитания* образуются на базе промежуточных фаз. В твердых растворах вычитания часть узлов решетки промежуточной фазы, которые должны быть заняты атомами одного из компонентов, оказываются свободными (рис. 2.1, d). Растворы вычитания образуются, например, в карбидах VC , NbC , ZrC , вакантными в них являются узлы, занимаемые обычно атомами углерода.

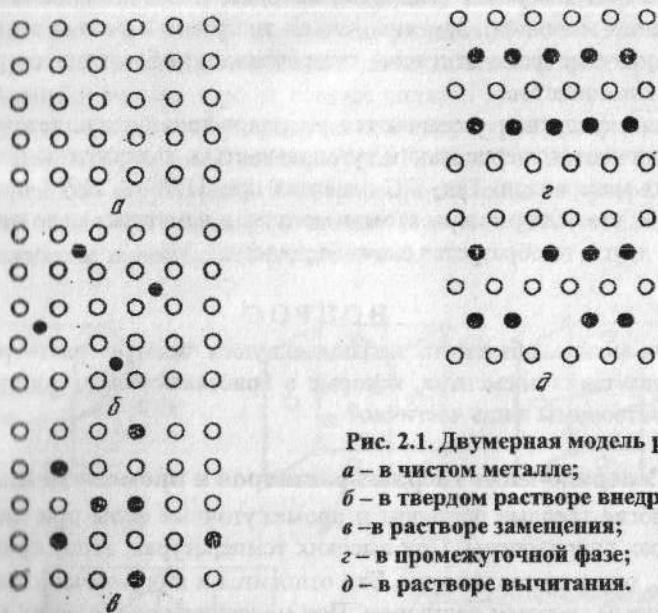


Рис. 2.1. Двумерная модель решетки:
 a – в чистом металле;
 b – в твердом растворе внедрения;
 c – в растворе замещения;
 d – в промежуточной фазе;

Промежуточные фазы состоят из двух и большего числа компонентов и характеризуются, как правило, решеткой, отличной от решеток сплавленных компонентов (рис. 2.1, c). Межатомные связи в промежуточных фазах могут иметь ионный, металлический, ковалентный или комплексный (гетеродесмический) характер.

При сплавлении, например, металла с неметаллом слабо связанные валентные электроны могут перейти от металлического атома к неметаллическому. В результате металлический атом превращается в положительно заряженный ион, а неметаллический – в заряженный отрицательно. В образующихся при этом промежуточных фазах имеется в основном ионная связь и состав их обычно удовлетворяет валентным соотношениям (ионный характер связи преобладает и в окислах металлов). Подобные соединения образуют неметаллы C , N , H с металлами I и II групп. С переходными металлами они образуют промежуточные фазы, состав которых

не соответствует валентным соотношениям. Следует обратить внимание на характер размещения неметаллических атомов в кристаллической решетке промежуточной фазы. Так, если радиусы металлического (r_m) и неметаллического (r_{nm}), атомов сильно различаются ($\frac{r_{nm}}{r_m} < 0,59$) неметаллические атомы занимают междоузлия. Такого рода соединения получили название *фаз внедрения* (гидриды, нитриды и большая часть карбидов переходных металлов). Заметим, что на диаграммах фазового равновесия промежуточные фазы отделены гетерогенными областями от растворов на базе компонентов.

Фазы внедрения различаются упорядоченным расположением атомов, отличаются твердостью и тугоплавкостью, являются основой жаро-прочных материалов. Так, TiC плавится при $3150^\circ C$, ZrN - при $2980^\circ C$. Отметим, что если размеры атомов металла и неметалла мало отличаются друг от друга, то образуется сложная решетка.

В О П Р О С

Чем можно объяснить наблюдающуюся полную растворимость в сплавах таких элементов, которые в кристаллическом состоянии взаимно растворимы лишь частично?

§ 2. Упорядочение твердых растворов и промежуточных фаз

Многие твердые растворы и промежуточные фазы при низких температурах упорядочены. При высоких температурах, выше точки Курнакова Θ_k , они разупорядочены. Это относится и к ограниченным и к неограниченным твердым растворам. При медленном охлаждении в них происходит атомное перераспределение, в результате которого атомы различных компонентов занимают определенное положение в решетке. Получившееся низкотемпературное распределение атомов называется *сверхструктурой*. В неупорядоченном твердом растворе все плоскости одного типа статистически одинаковы. В упорядоченном растворе части плоскостей одного типа может быть обогащена атомами одного из компонентов (*A* или *B*) или состоять только из *A* или *B*. Эти плоскости обогащения чередуются и поэтому на рентгенограмме упорядоченного твердого раствора появляются *сверхструктурные линии* (дополнительные отражения от плоскостей обогащения). Решетка сверхструктуры показана для сплава $CuAu$ (50 ат. % *Cu*) на рис. 2.2, *a*. В таком сплаве при низких температурах (ниже Θ_k) слои атомов *Cu* и *Au* располагаются по плоскостям типа $<100>$. Другой пример упорядочения гранецентрированной решетки раствора состава Cu_3Au (75 ат. % *Cu*) показан на рис. 2.2, *b, c*. Ка-

видно, атомы *Cu* в центре граней составляют $6 \times 1/3 = 3$ на элементарную ячейку, атомы *Au* - в вершинах куба - $8 \times 1/8 = 1$ на ячейку. При этом чередуются через одну плоскости типа $<100>$, заполненные либо только атомами *Cu*, либо наполовину атомами *Cu* и наполовину *Au*. Такого типа сверхструктура получается в сплавах Cu_3Pt , Ni_3Fe , Ni_3Mn и др. Влияние состава сплава на степень упорядочения согласно Н.В. Агессу проявляется как концентрационное разупорядочение. В той или иной степени порядок получается в сплавах $Cu - Au$, содержащих 35-80 %. Это можно видеть из рис. 2.2, на котором показана зависимость электросопротивления при комнатной температуре от состава сплавов этой системы. Кривая *a* относится к сплавам с неупорядоченной структурой, полученной с помощью закалки от высокой температуры. Кривая *b* относится к сплавам с упорядоченной структурой. Электросопротивление в упорядоченных растворах ниже, чем в неупорядоченных. При 15 и 50% (ат) *Cu* это понижение наиболее значительное (точки *m* и *n*).

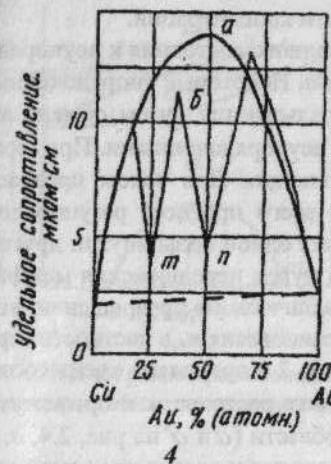
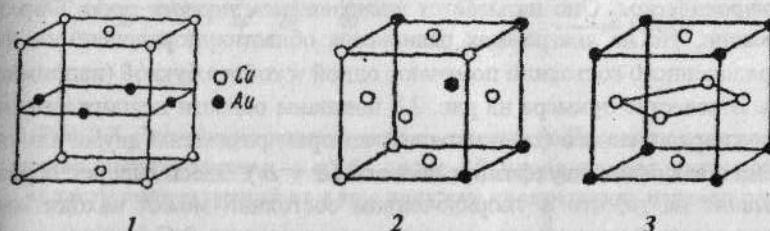


Рис. 2.2. Модель решетки:
1 - упорядоченной $CuAu$ (50 ат. %) каждого компонента;
2 - в неупорядоченном и 3 - в упорядоченном состоянии Cu_3Au ;
4 - удельное электросопротивление $Cu-Au$ сплавов в неупорядоченном (*a*) и упорядоченном (*b*) состоянии.

Обратите внимание на то, что в упорядоченном состоянии может находиться не только твердый раствор стехиометрического состава, но и непрерывный ряд растворов в определенной области концентраций.

При высоких температурах (выше θ_k – точки Курнакова) наблюдается переход к состоянию неупорядоченности путем превращений первого и второго рода. Первый из них таков. Некоторые упорядоченные фазы стехиометрического состава, типа AB , A_2B , A_3B и т.п., при нагревании до температуры θ_k сохраняют в значительной мере состояние упорядоченности. При температуре θ_k в упорядоченной фазе возникают и растут зародыши неупорядоченной фазы. Этот рост осуществляется перемещением межфазовой границы. При θ_k в равновесии находятся две фазы – упорядоченная и неупорядоченная. К этому равновесию приложимо правило фаз Гиббса. Принимая фазу стехиометрического состава за компонент (подобно химическому соединению), при наличии двух фаз получаем безвариантное равновесие ($C = 0$). При термическом анализе на кривой температура-время при θ_k обнаруживается остановка. Такое превращение очень напоминает аллотропическое. Оно называется *превращением первого рода*. Обратите внимание, что на диаграммах равновесия области упорядоченного и неупорядоченного состояний помечают одной и той же буквой (например, α и α'). В качестве примера на рис. 2.3 показаны области неупорядоченного (α) и упорядоченного (α') состояний, которые разделены двумя линиями ограничивающими двухфазные области ($\alpha + \alpha'$). Здесь следует обратить внимание на то, что в упорядоченном состоянии может находиться не только твердый раствор стехиометрического состава $PtCo$, но и непрерывный ряд растворов в определенной области концентраций.

Второй путь перехода от упорядоченного состояния к неупорядоченному – это *фазовый переход второго рода*. Некоторые упорядоченные фазы при нагревании постепенно разупорядачиваются путем обмена атомами местами и при θ_k становятся полностью неупорядоченными. При охлаждении они упорядочиваются также постепенно. При таком превращении сплав остается однородным в течение всего процесса разупорядочения (или упорядочения). Здесь нет зарождения одной фазы внутри другой, не преимущественного роста одной из фаз путем передвижения межфазовой границы. Это особый вид внутриструктурального превращения, которое не подчиняется законам гетерогенного равновесия и, в частности, правилу Гиббса о числе степеней свободы. На рис. 2.4 приведена схема соответствующих диаграмм равновесия для твердого раствора α и промежуточной фазы β . Как видно, здесь однофазные области (α и α' на рис. 2.4, а; β и β' на рис. 2.4, б) непосредственно соприкасаются и разделены одной линией а не двухфазной областью. На приведенной ниже диаграмме равновесия

(рис. 2.4) упорядочение (разупорядочение) промежуточных фаз $\beta \leftrightarrow \beta'$ и $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ относится к фазовым переходам второго рода.

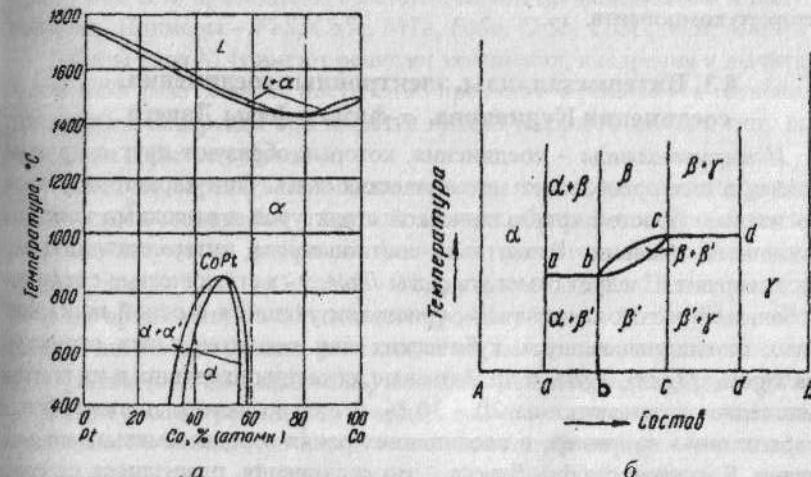


Рис. 2.3. Диаграмма равновесия: а – сплава $Pt-Co$ (внизу показана линия упорядочения $\alpha \rightarrow \alpha'$; б – сплав AB , упорядочение в некоторой области концентраций от a до c идет как превращение первого рода

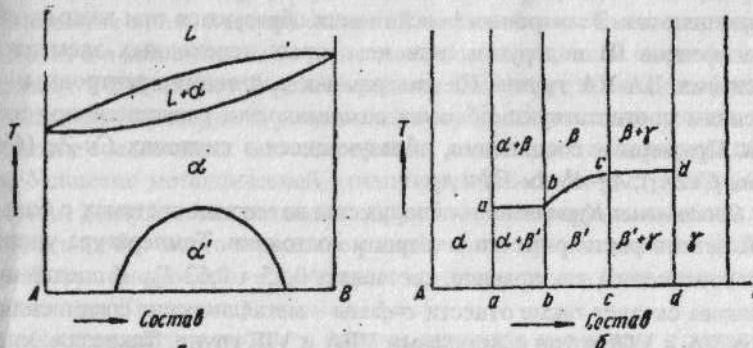


Рис. 2.4. Диаграмма равновесия сплавов $A - B$, упорядочение которых в некоторой области концентраций идет как превращение второго рода

Задача

Определите зависимость степени дальнего порядка (S) от температуры (T/θ_k) при превращениях первого и второго рода, если заданы r и w – вероятности нахождения данного атома в своей подрешетке и подрешетке второго компонента.

§ 3. Интерметаллиды, электронные соединения, соединения Курнакова, σ -фазы и фазы Лавеса

Интерметаллиды – соединения, которые образуют друг с другом металлы, в них преобладает металлическая связь. Они характеризуются относительно простой кристаллической структурой и высокими координационными числами. Валентным соотношениям интерметаллиды не удовлетворяют. Следует отметить **фазы Лавеса** – металлические соединения большей частью состава AB_2 , кристаллизующиеся в одной из характерных плотноупакованных кубических или гексагональных структур типа $MgCu_2$, $MgZn_2$, $AgBe_2$ и др. Атомные диаметры входящих в их состав компонентов отличаются на 20 - 30 %, у них возможны полиморфные превращения – например, в соединениях рения с редкоземельными металлами. Большинство фаз Лавеса – это соединения, плавящиеся не конгруэнтно, по периктетической реакции (см. ниже).

Электронные соединения, по утверждению Юм-Розери, характеризуются постоянным отношением общего числа валентных электронов к общему числу атомов. Найдены во многих системах три повторяющиеся электронные концентрации – 3/2, 21/13 и 7/4. Правилу валентности они не подчиняются. Электронные соединения образуются при взаимодействии элементов IV подгруппы или некоторых переходных элементов с элементами IIIA-VIA групп. На диаграммах состояния электронным соединениям соответствуют *области гомогенности* различной протяженности. Примеры – соединения, образующиеся в системах $Cu-Zn$ ($CuZn$, Cu_3Zn_8 , $CuZn_3$), $Ag-Al$, $Au-Cd$ и др.

Соединения Курнакова – обнаружены во многих системах с большими областями растворимости в твердом состоянии. Температура упорядочения соединений, как правило, составляет $0,55 + 0,63 T_{\text{пп}}$. К соединениям Курнакова следует также отнести σ -фазы – металлические соединения металлов VA и VIA групп с металлами VIIA и VIII групп. Такие соединения имеют тетрагональную упаковку атомов, их атомные диаметры не отличаются более чем на 8-10%, а концентрация $3d + 4s$ электронов на атом близка к семи. В системах $Cr-Mn$, $Cr-Fe$, $W-Fe$, $V-Co$ и некоторых других σ -фазы имеют твердость ~ 12 ГПа и высокое электросопротивление, устойчивы до температур плавления, имеют широкую область гомогенности.

Промежуточные фазы с никель-арсенидной структурой (по Агееву) ($NiAs$) рассматриваются как переходная ступень от фаз металлического характера к химсоединениям с явно выраженной ковалентной связью. Среди них есть проводники с металлической проводимостью и полупроводники. Примеры – FeS , $CoSe$, $NiTe$, $FeSe$, $CrSb$, $CoSb$, $NiBi$, $MnBi$ и т.д.

Фазы типа $NiAs$ имеют решетки замещения, внедрения и вычитания. Так в $NiSb$ фазе решетка постепенно проходит через все эти разновидности от типа внедрения при избытке никеля (сверх 50 ат.%) к типу вычитания при избытке сурьмы.

Следует обратить внимание на один из отличительных признаков химического соединения – высокая теплота образования. При наличии явного максимума на диаграмме фазового равновесия она составляет, например, для β - $CoAl$ ~ 13,5, $NiSi$ ~ 11,1, γ -фазы Ca_2Cd ~ 15 ккал/моль и т.п. В то же время теплота образования промежуточных фаз переменного состава, если на диаграммах равновесия им не соответствует явный максимум – низка (от 1 до 5 ккал/моль) и совсем мала для твердых растворов.

При рассмотрении всех твердых фаз в металлических системах направляется вывод, что химическое взаимодействие усиливается в последовательности: обычный (статистический) твердый раствор, упорядоченный твердый раствор, промежуточная фаза переменного состава, химическое соединение. В этом ряду при переходе от твердого раствора к химическому соединению ослабевает металлическая связь, которая осуществляется свободными электронами, и усиливается ковалентная (направленная) связь, осуществляемая спаренными электронами. В большинстве металлических фаз в той или иной мере имеются связи обоих видов и в зависимости от соотношения разных типов связи фаза принадлежит к той или иной разновидности. Усиление ковалентной направленной связи приводит к упорядоченному расположению атомов. В химических соединениях оно сохраняется вплоть до температуры плавления. Усиление металлической искривленной связи в структурном отношении делает атомы разных компонентов равноценными, и они могут занимать любое место в решетке раствора или промежуточной фазы при любой температуре или в некоторых случаях при высоких температурах (выше точки Курнакова).

Существует взаимосвязь кривых ликвидус и солидус с характером диссоциации химического соединения. Известно, что дальтонид (в отличие от бертоллида) фаза определенного состава, подчиняющаяся стехиометрическим законам Дальтона.

Согласно Курнакову при *конгруэнтном* плавлении, т.е. при наличии максимума на кривой ликвидус, химическое соединение не диссоциирует

ни в жидким, ни в твердом состоянии, если линии ликвидус (L) и солидус (S) состоят каждая из двух пересекающихся ветвей (l и S на рис. 2.5, a , где M – сингулярная точка). Промежуточная фаза α в этом случае рассматривается как твердый раствор компонента А или В в химическом соединении A_mB_n . При отсутствии растворимости в твердом состоянии область промежуточной фазы вырождается в вертикальную линию соотственно химическому соединению постоянного состава A_mB_n (рис. 2.5, b).

Не конгруэнтно плавящиеся промежуточные фазы, согласно Н.С.Курнакову, можно рассматривать как *бертоллиды*, т.е. твердые растворы одного из компонентов на основе неустойчивой аллотропической разновидности другого компонента. Это поясняется схемой, приведенной на рис. 2.6. Здесь γ -фазу (бертоллид) можно рассматривать как раствор компонента А в аллотропической γ -разновидности компонента В, имеющего точку $\beta \leftrightarrow \gamma$ превращения T'_B , причем в чистом В такое превращение не реализуется.

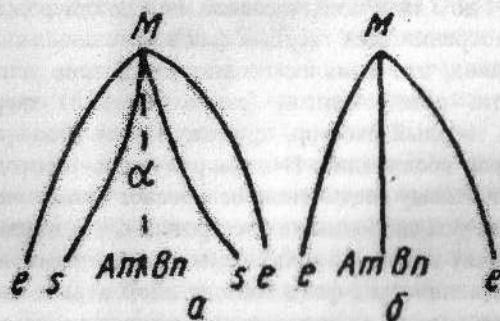


Рис. 2.5. Характер кривых ликвидус и солидус в зависимости от диссоциации соединения A_mB_n в жидком и твердом состоянии

Бесспорно, большой научный и практический интерес представляло бы получение «мнимых» (по Агееву Н.В.) соединений - бертоллидов в виде метастабильных фаз. Так, в бертолидных фазах удается достичь стехиометричности, применяя закалку и отпуск. Последнее является средством управления такими важными свойствами, как сверхпроводимость. Не исключено, что они обладают комплексом интересных физических свойств.

В целом, образование той или иной фазы зависит от термодинамических условий - межатомного взаимодействия и наиболее выгодного энергетической точки зрения распределения электронов. Геометрическое изображение на диаграмме состав-свойство должно быть (по

Н.С.Курнакову) производным от химической сущности явления. Не изучая сущности явления, нельзя сделать вывод о существовании соединения только на основе диаграмм состав-свойство. Теоретический расчет термодинамических характеристик реальных растворов с помощью методов статистической физики связан со значительными математическими трудностями и поэтому может быть осуществлен только при упрощении исходных уравнений (А. Фридель, Г.В. Курдумов, Л. Кауфман, С.Т. Конобесский, В.В. Слезов и др.).

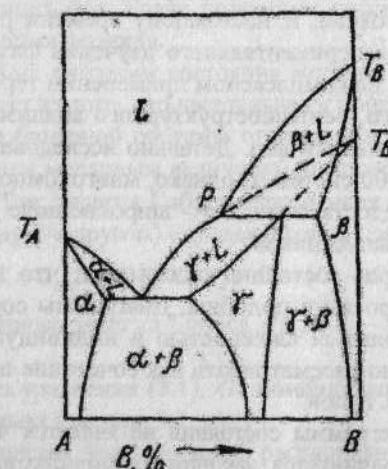


Рис. 2.6. Диаграмма равновесия, в которой γ -фаза (бертоллид) рассматривается как твердый раствор на основе низкотемпературной γ -разновидности компонента В

ГЛАВА 3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ И ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Термодинамическое описание фазовых равновесий делает возможным теоретический расчет диаграммы состояния. Имея рассчитанную в определенном приближении диаграмму состояния, можно максимально упростить ее построение. В инженерной практике, а также при проведении различных исследований, используют экспериментально построенные диаграммы состояния. К настоящему времени разработаны многочисленные методы экспериментального изучения фазовых равновесий в сплавах, основанные на комплексном применении термического закалочно-микроструктурного, рентгеноструктурного анализов, дилатометрии и др. методов идентификации фаз. Детально исследованы фазовые равновесия более чем в 2400 системах, однако, многокомпонентные системы – исследованы явно недостаточно, это – широкое поле деятельности, в частности для наших выпускников.

Анализ диаграмм состояния показывает, что для многих систем они сравнительно просты и подобны. Диаграммы состояния некоторых систем обладают большей сложностью и индивидуальностью, однако, очень часто их можно рассматривать как сочетание нескольких простых диаграмм различных типов.

Построение диаграммы состояния не является чисто эмпирическим результатом: оно подчиняется законам термодинамики. Число степеней свободы системы, определяемой правилом Гиббса, равно числу измерений геометрических элементов диаграммы. Общий вид диаграммы можно получить по рассмотрении термодинамических функций, характеризующих равновесие системы: внутренней (U) и свободной энергии (F), термодинамического потенциала (G).

§ 1. Термодинамика диаграмм состояния

Диаграммы состояния отражают соотношения между термодинамическими свойствами всех фаз и компонентов, входящих в данную систему. Поэтому в принципе диаграммы состояния можно строить только на основе термодинамических расчетов. Для этого существуют два пути. Довольно часто исходят из принципа использованного при выводе правила фаз, т.е. из утверждения о том, что при равновесии химические потенциалы каждого из всех компонентов во всех фазах равны друг другу. При таком способе расчета необходимы данные для зависимости химиче-

ских потенциалов μ_i всех компонентов во всех фазах от состава и температуры. Приравнивая затем величины μ_i для каждого компонента, получают систему уравнений, которую решают совместно с уравнениями материального баланса. Второй путь – находят уравнение зависимости энергии Гиббса от состава для всех фаз при данной температуре, а затем с учетом условий материального баланса между фазами ищут значение энергии Гиббса для всей системы. Число и состав фаз при минимуме G отвечает состоянию равновесия. Совместное решение системы полученных таким образом уравнений приводит к определению температур и составов существующих фаз. Более подробное рассмотрение излагается в курсе «Статистическая физика».

Для построения диаграмм состояния методом *геометрической термодинамики* исходят из того, что касательная к кривой экстенсивное свойство – состав для бинарной системы отсекает на осях ординат отрезки, равные парциальным молярным величинам компонентов, например, величины G_i (или μ_i). Так, энергия Гиббса одного моля смеси G' (вещества не взаимодействуют друг с другом) определяется по правилу смешения:

$$G' = G_A(1 - X_B) + G_B X_B = G_A + (G_B - G_A)X_B \quad (3.1)$$

где G_A и G_B – молярные энергии Гиббса A и B ; X_B – молярная доля для B в смеси.

Как видно из уравнения (3.1), G' линейно меняется при изменении состава смеси (прямая I на рис. 3.1, а).

Допустим, что вещества неограниченно растворимы друг в друге (например, в жидком состоянии). Тогда энергия Гиббса раствора любой концентрации будет ниже, чем механической смеси, так как образование раствора есть самопроизвольный процесс и, следовательно, сопровождается убылью функции G . Для случая неограниченной растворимости в жидком состоянии кривые G – состав для всех расплавов должны быть вогнутыми к оси абсцисс. Кроме того, энергия Гиббса всех тел с ростом температуры уменьшается, так как $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$, а энтропия всегда положительна. По-

этому чем выше температура, тем ниже располагаются кривые G – состав (см. рис. 3.1, а, кривые II и III). Из изложенного выше понятен способ построения диаграмм состояния графическим методом (рис. 3.1, б).

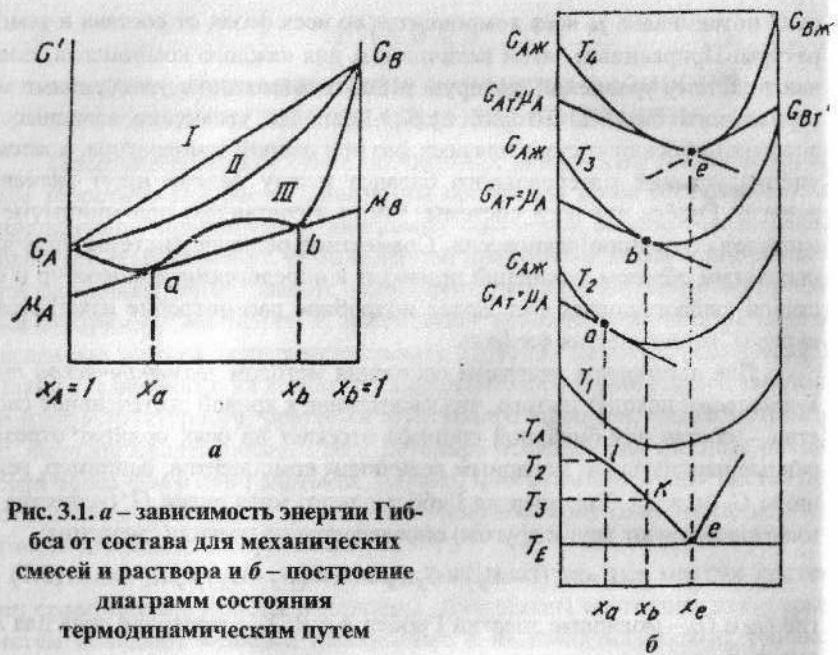


Рис. 3.1. а – зависимость энергии Гибса от состава для механических смесей и раствора и б – построение диаграмм состояния термодинамическим путем

§ 2. Основы графического метода термодинамики

Условием равновесия фаз является минимум термодинамического потенциала G . Самопроизвольно в системе могут идти только такие процессы, при которых термодинамический потенциал уменьшается. При этом равновесие не будет нарушено. Величина G определяется

$$G = U - TS + pV \quad (3.2)$$

где S – энтропия, V – объем, T – абсолютная температура.

В случае металлических систем, находящихся при постоянном атмосферном давлении, произведение $p \cdot V$, как правило, мало по сравнению с величиной $U - TS$ и им можно пренебречь.

Если двойная система $A-B$ состоит из двух фаз, например жидкого раствора и кристаллической фазы, принцип минимума термодинамического потенциала требует, чтобы

$$dG = dG^* + dG^x = 0 \quad (3.3)$$

Так как общее количество вещества, температура и давление заданы, то изменения, происходящие в системе, могут касаться лишь химического

состава фаз. Предположим, что какое-то количество компонента B переходит из жидкости в кристаллы, тогда концентрация B в жидкости уменьшается на dc^* , а в кристаллах – увеличивается на dc^x . При равновесии в системе, т.е. с учетом уравнения (3.3)

$$dG = \left(\frac{\partial G^*}{\partial c^*} - \frac{\partial G^x}{\partial c^*} \right) dc = 0 \quad (3.4)$$

Выполнение этого условия требует, чтобы представленные в скобках термодинамические потенциалы, называемые **химическими** потенциалами компонента B : μ_B^* и μ_B^x , соответственно, были равны. Следовательно, для равновесия двух фаз необходимо равенство химических потенциалов компонентов в фазах

$$\mu_B^* = \mu_B^x; \mu_A^* = \mu_A^x \quad (3.5)$$

Выражение (3.5) удобно представить графически, пользуясь методами геометрической термодинамики. На рис. 3.2 а показаны кривые термодинамического потенциала жидкого и твердого растворов в двойной системе $A-B$ при температуре T . Возможен расчет этих кривых на базе оценки взаимодействия атомов в жидкой и кристаллической фазах по энергии смещения ε :

$$\varepsilon = \varepsilon_{AB} - 0,5(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \quad (3.6)$$

представляющей собой разность между энергией взаимодействия разноименных атомов (ε_{AB}) и средней энергией взаимодействия одноименных атомов ($\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB}$) в соответствующей фазе.

Следует учитывать, что если силы взаимодействия между одноименными (AA и BB) и разноименными (AB) атомами близки, образуются растворы, в которых химический потенциал компонента (μ_p) зависит только от концентрации (C):

$$\mu_p = \mu + \kappa T \ln C \quad (3.7)$$

где μ – химический потенциал чистого компонента ($C=1$).

При большом превосходстве сил связи одноименных атомов наблюдается уменьшение взаимной растворимости компонентов, прежде всего в кристаллическом состоянии.

Таким образом, равновесие между жидким и твердым растворами, устанавливающееся в системе $A-B$ при выполнении условия (3.5) требует равенства производных термодинамического потенциала по концентрации. Из рис. 3.2, а следует, что это условие выполняется, если химические составы фаз определяются проекциями точек касания общей касательной к кривым термодинамического потенциала фаз.

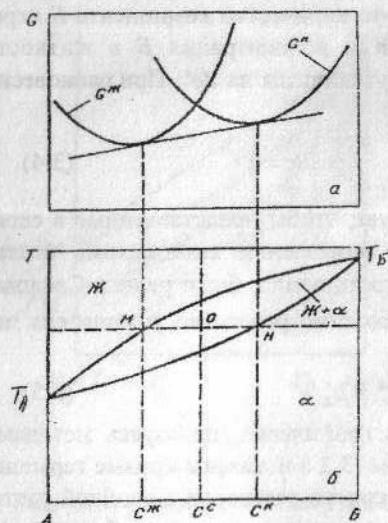


Рис. 3.2. Кривые термодинамического потенциала фаз при температуре T (а) и диаграмма состояния А-Б (б)

Отыскание общей касательной к кривым термодинамического потенциала является основой анализа фазовых равновесий методами геометрической термодинамики. Продолжая построение, подобные приведенным на рис. 3.1, б и 3.2, а (см. также 3.8 и 3.9) для различных температур, получаем наборы фигурационных точек обеих фаз, попарно описывающих равновесные составы фаз при данной температуре. Геометрическое место фигурационных точек жидкого раствора образует линию ликвидус (L), геометрическое место фигурационных точек твердого раствора – линию солидус (S). Эти линии делят температурно-концентрационное поле, заключенное между ортогональными осями температуры и концентрации, на области устойчивости фаз, совокупность этих областей составляет диаграмму фазового равновесия или диаграмму состояния А-Б системы (рис. 3.2, б).

Линия MN – это конода, ее точки характеризуют составы фаз, существующих в равновесии при данной температуре.

На некоторых диаграммах равновесия с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях, линии, ограничивающие двухфазную область, касаются при определенном составе и температуре кривых, появляются минимумы (рис. 3.3, а) или максимумы (рис. 3.3, б). Сплавы состава C_0 имеют постоянную температуру плавления (T_0), при которой термодинамические потенциалы жидкого и твердого раствора состава C_0 равны ($G_{\infty} = G_a$).

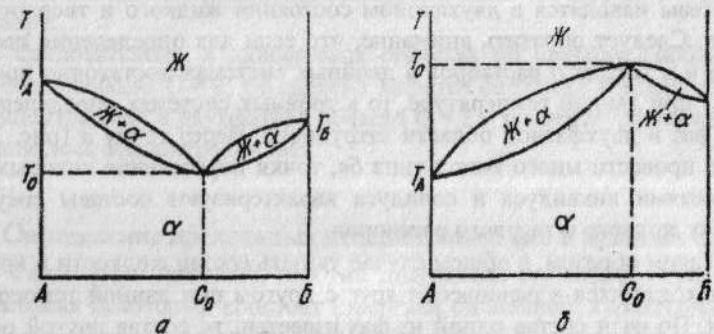


Рис. 3.3. Разновидности диаграмм состояния сплавов, компоненты которых неограниченно растворяются в жидком и твердом состояниях

Тройная диаграмма равновесия систем компонентов, неограниченно растворимых в жидком и твердом состояниях, представлена на рис. 3.4. На этой диаграмме поверхность ликвидуса $T_A T_B T_B$. Выше нее сплавы находятся в состоянии жидкого раствора компонентов A , B и B . Ниже поверхности солидуса $T_A T_B T_B$ устойчив тройной твердый раствор.

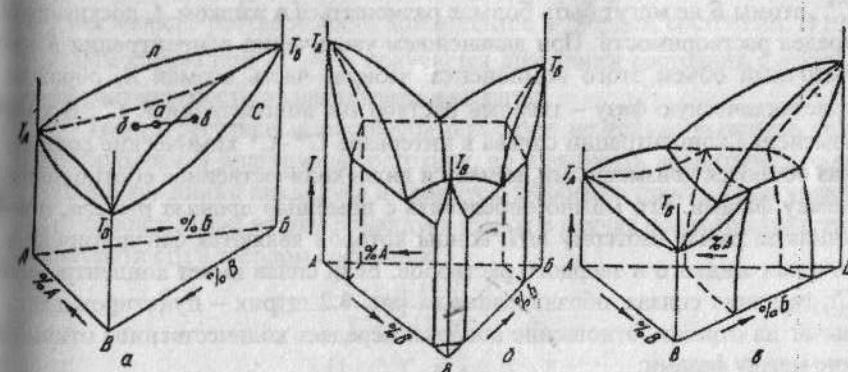


Рис. 3.4. Тройные диаграммы состояния сплавов, компоненты которых полностью растворимы в жидком состоянии и неограниченно (а) и ограниченно (б, в) в твердом состоянии

В области, заключенной между поверхностями ликвидуса и солидуса, сплавы находятся в двухфазном состоянии жидкого и твердого растворов. Следует обратить внимание, что если для определения составов жидкого и твердого растворов в двойных системах достаточно провести коноду при данной температуре, то в тройных системах определение состава фаз в двухфазной области затруднено. Через точку a (рис. 3.4, а) можно провести много конод типа b_6 , точки пересечения которых с поверхностями ликвидуса и солидуса характеризуют составы существующих жидкого и твердого растворов.

Таким образом, в общем случае указать состав жидкости и кристаллов, находящихся в равновесии друг с другом при данной температуре нельзя. Но если состав одной из фаз известен, то состав другой определить нетрудно. Он лежит на пересечении коноды, проведенной через точки известного состава фазы и выбранного сплава, с поверхностью ликвидуса и солидуса. При построении тройных диаграмм часто наносят коноды, показывающие составы существующих фаз (см. гл. VII).

§ 3. Правило рычага

На примере простейшей диаграммы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях (рис. 3.2, б) рассмотрим возможные фазовые состояния в A - B системе при фиксированной температуре T . При добавлении B к чистому жидкому A вначале образуется однородный жидкий раствор. Если сплав приобретает концентрацию C^* , атомы B не могут быть больше размещаться в жидком A , достигается предел растворимости. При дальнейшем увеличении концентрации B избыточный объем этого компонента, забирая часть атомов A , образует кристаллическую фазу – твердый раствор α с концентрацией C^* . В ходе изменения концентрации сплава в интервале C^*-C^* химические составы фаз остаются неизменными, меняется лишь количественное соотношение между фазами. Его можно определить с помощью *правила рычага*, принимая за рычаг изотерму MN , концы которой являются фигутивальными точками жидкого и твердого растворов. Если сплав имеет концентрацию C , то линия сплава, обозначенная на рис. 3.2 штрих – пунктиром делит рычаг на отрезки, отношение которых передает количественное отношение между фазами:

$$\frac{\% \text{Ж}}{\% \alpha} = \frac{\bar{H}\bar{O}}{\bar{M}\bar{O}} = (C^* - C^e) / (C^e - C^{ee}) \quad (3.8)$$

По мере увеличения концентрации B в сплаве до C^* количество жидкости уменьшается до 0. При дальнейшем увеличении концентрации B устой-

чивым является однофазное состояние, т.е. сплав состоит из α -твердого раствора.

Следовательно, в однофазных областях по правилу Гиббса число степеней свободы $C = 2$, т.е система задается не только температурой, но и концентрацией, в двухфазной области $C = 1$ – температура определяет и равновесные концентрации фаз.

§ 4. Определение предельных концентраций фаз в простых сплавах

Ранее было показано, что тип диаграммы состояния определяется значениями некоторых констант (энергией смешения), характеризующих межатомное взаимодействие в жидкой и твердой фазах. Так, диаграмма состояния с эвтектикой (рис. 3.8) образуется при выполнении условий

$$\varepsilon_L < 2kT; \quad \varepsilon_S > 2kT, \quad (3.9)$$

где $\varepsilon_L, \varepsilon_S$ – энергия смешения в жидкой и твердой фазах, соответственно;

T – любая температура из области существования этих фаз.

Кроме того, температуры плавления компонентов должны незначительно отличаться друг от друга.

Условия (3.9) имеют простой физический смысл. Большая положительная энергия смешения в твердом состоянии означает, что одноименные атомы притягиваются значительно сильнее разноименных и стремятся объединиться в микроскопические комплексы (ГФКА – гетерофазные комплексы атомов), образуя тем самым двухфазную смесь. Чем больше ε_S , тем меньше растворимость компонентов в твердом состоянии. В предельном случае при $\varepsilon_S \rightarrow \infty$ получается диаграмма состояния с отсутствием растворимости в кристаллических фазах.

Теория регулярных растворов позволяет не только выяснить условие образования диаграммы состояния, но и записать аналитическое выражение для линий ликвидуса и солидуса. Особенно простой вид уравнения правой и левой ветвей ликвидуса имеют в случае полного отсутствия растворимости в твердом состоянии:

$$kT = \frac{C_B^2 \cdot \varepsilon_L + k \cdot S_A \cdot T_A}{S_A - \ln(1 - C_B)} \quad (3.10)$$

$$kT = \frac{(1 - C_B)^2 \cdot \varepsilon_L + k \cdot S_B \cdot T_B}{S_B - \ln C_B} \quad (3.11)$$

где C_B – атомная концентрация компонента B в сплаве; T_A и T_B – температуры плавления компонентов; S_A и S_B – энтропии плавления компонентов (приходящиеся на один атом), деленные на постоянную Больцмана

$$\left(S_i = \frac{Q_i}{N_0 \cdot k \cdot T_i} \right); Q_A \text{ и } Q_B - \text{грамм-атомные теплоты плавления компонентов}; N_0 - \text{число Авогадро}.$$

Таким образом, если известна энергия смещения ε_L (например, из термодинамических данных), то можно рассчитать линию равновесного ликвидуса. Чаще, однако, поступают иначе: имея экспериментальную диаграмму состояния, находят величину энергии смещения. Другой способ вычисления энергии смещения (вероятно, более точный) состоит в том, что ε_L в уравнениях (3.10) и (3.11) считают переменным параметром; его находят из условий наилучшего прохождения расчетных кривых через экспериментальные точки ликвидуса.

Одним из первых ученых, установивших важность величины средней концентрации валентных электронов как универсального параметра, является Юм-Розери. Он показал, что между структурой фаз некоторых сплавов и величиной средней концентрации электронов существует определенная взаимосвязь. Для примера рассмотрим диаграмму состояния системы медь-цинк (рис. 3.5). Как видно из диаграммы, в зависимости от содержания цинка в сплаве может существовать целый ряд промежуточных фаз (α , β , γ , ε и т.п.), которым отвечает определенная средняя концентрация валентных электронов (N_e) на атом. Это соответствие между эмпирическими значениями и типом фазы сплава, известное под названием правил Юм-Розери, состоит в том, что значению $N_e/N_a = 3/2 = 1,5$ отвечает β -фаза, $N_e/N_a = 21/13 = 1,62$ — γ -фаза, $N_e/N_a = 7/4 = 1,75$ — ε -фаза. Правило Юм-Розери можно легко объяснить, используя зонную теорию и пользуясь приближением почти свободных электронов.

Допустим, имеем первичный одновалентный металл — медь, который имеет гранецентрированную кубическую решетку, отвечающую α -фазе. Добавим в медь двухвалентный металл — цинк. Добавка атомов двухвалентного цинка к атомам меди приведет к повышению электронной концентрации. Если в случае чистой меди мы имеем зону Бриллюэна, заполненную наполовину электронами (рис. 3.6), то при растворении цинка в меди концентрация электронов начнет повышаться и они будут заполнять собой свободные квантовые состояния с повышенной энергией. Вначале будут заполняться квантовые состояния, соответствующие парabolической части $N(E)$ — кривой, т.е. почти свободным электроном. Так как энергия (граница) поверхности Ферми не зависит от кристаллической структуры, то с повышением концентрации электронов в первый момент существование как α -фазы, так и β -фазы, отвечающих соответственно гранецентрированной и объемноцентрированным кубическим решеткам

равновероятно. Однако за точкой A кривая $[N(E)]_1$ α -фазы поднимается и дает пик в точке B , что соответствует концентрации электронов, при которой граница сферы Ферми достигает границы зоны Бриллюэна. Для второй β -фазы кривая $[N(E)]_2$ не поднимается, а следует по параболе и только при приближении к концентрации электронов, близких к точке C , дает подъем, а в точке C образует максимум, который будет отвечать предельной электронной концентрации β -фазы и касанию поверхности сферы Ферми границы зоны Бриллюэна фазы β .

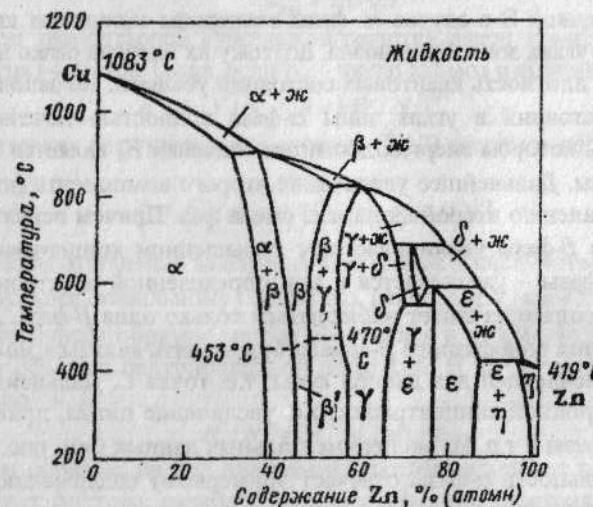


Рис. 3.5. Диаграмма состояний системы медь-цинк

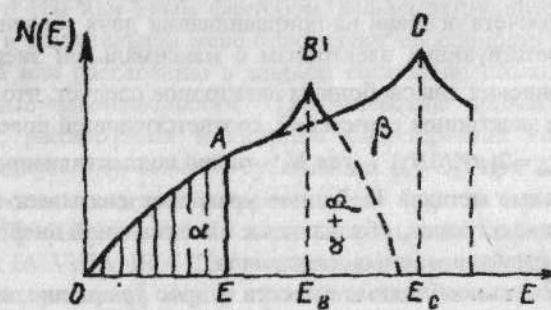


Рис. 3.6. Вид кривых плотности квантовых состояний для α - β -фаз медно-цинковых сплавов

Как видим, в интервале от точки A до B плотность квантовых состояний при одном и том же изменении энергии возрастает быстрее для первой фазы. Отсюда следует, что когда кривая $[N(E)]_1$, для первой фазы располагается выше по отношению кривой $[N(E)]_2$, характеризующей вторую фазу, то в первой фазе содержится больше электронов при данном значении E_B , так как при равной электронной концентрации энергия E будет ниже у структуры с более высокой плотностью квантовых состояний. Следовательно, до электронной концентрации, соответствующей точке B , может существовать только одна фаза α .

За точкой B в случае α -фазы электроны заполняют квантовые состояния в углах зоны Бриллюэна, поэтому их энергия резко начинает возрастать, а плотность квантовых состояний убывать. По заполнению квантовых состояний в углах зоны α -фаза полностью исчезает. Поэтому сплав, при котором энергия достигает значения E_B является критически для α -фазы. Дальнейшее увеличение второго компонента (цинка) приводит к появлению второй фазы, т.е. смеси фаз. Причем вероятность существования β -фазы увеличивается с повышением концентрации электронов, а α -фазы – уменьшается и при определенной электронной концентрации в сплаве начинает наблюдаться только одна β -фаза. Границей существования однофазного β -сплава будет опять являться максимум плотности, отвечающей для данной фазы, т.е. точка C . Дальнейшее повышение электронной концентрации, т.е. увеличение цинка, приведет к появлению γ -фазы и т.п. Из экспериментальных данных (см. рис. 3.5) следует, что стабильность α -фазы отвечает примерному содержанию цинка 40% β -фазы – 50% цинка, что соответствует максимальным электронным концентрациям для α -фазы 1,38 и для β -фазы 1,48.

Используя данные зонной теории металлов, вычислим критические значения электронных концентраций, отвечающие пределу стабильности фаз. Метод расчета основан на приравнивании двух значений длин волн (λ'_{\min}), соответствующих электронам с максимальной энергией. Из известного уравнения для свободных электронов следует, что минимальная длина волны электронов с энергией, соответствующей поверхности Ферми, равна $\lambda'_{\min} = 2(\pi V / 3N_s)^{1/3}$, где N_s – число коллективизированных электронов в объеме металла V . Данное уравнение связывает минимальную длину волны электронов, обладающих максимальной энергией с количеством коллективизированных электронов.

Для расчета необходимо вывести второе уравнение, которое связывало бы λ'_{\min} электронов с количеством атомов в объеме V . Так как первая α -фаза имеет гранецентрированную кубическую решетку, то наиболе-

удаленными друг от друга плоскостями в этой решетке являются плоскости с индексами [111]. Согласно уравнению Брэгга на расстоянии, равном расстоянию между этими плоскостями, будет наблюдаться отражение электронной волны. Из условия $n\lambda = 2d \sin \alpha$ следует, что для отражения первого порядка λ'' будет равно $\lambda''_{\min} = \lambda'' = 2d$ и соответствует пику B (см. рис. 3.6), здесь d – расстояние между плоскостями с индексами [111]. Если через a обозначить параметр решетки, то тогда

$$d = a/\sqrt{3}$$

$$\lambda''_{\min} = 2a/\sqrt{3} \quad (3.12)$$

Объем элементарной кубической решетки равен $V = a^3$ и содержит (в случае гцк) 4 атома. Тогда, если N_a – число атомов в объеме V , то

$$a^3/4 = V/N_a, \quad a = (4V/N_a)^{1/3} \quad (3.13)$$

Подставляя величину a в уравнение (3.12) получим после преобразований

$$(2/\sqrt{3})(4V/N_a)^{1/3} = 2(\pi V/3N_s)^{1/3} \quad (3.14)$$

Таким образом отношение валентных электронов к числу атомов в α -фазе, соответствующее стабильному состоянию, равно $N_s/N_a = \pi\sqrt{3}/4 \approx 1,36$.

Аналогичным образом можно рассчитать и для β -фазы (точки C , рис. 3.6) с объемно центрированной решеткой. В этом случае это отношение равно

$$N_s/N_a = 2\pi/3\sqrt{2} \approx 1,48 \quad (3.15)$$

Таким образом, на тип диаграммы состояния влияют прежде всего три основных фактора: разность атомных объемов, электронная концентрация и различие валентности обоих компонентов.

Относительная роль этих факторов изменяется от системы к системе и нахождение количественных характеристик взаимодействия, обусловленного тем или иным фактором, весьма затруднительно. В то же время они в значительной мере определяют способность к образованию соединений или расслоению в жидком состоянии, позволяя установить определенные закономерности. О.Кубашевский провел анализ более 350 систем, рассматривая в качестве характеристик компонентов их атомные радиусы (r_i), теплоты сублимации (L_A, L_B) при 25°C с наименьшей разностью электроотрицательностей (χ_i) и предложил схему (рис. 3.7). Применение этой схемы ограничено сплавами металлов подгруппы IA-VIIIА, IB и PB (за исключением ртути). На рис. 3.7 нельзя провести четкую грань между простыми эвтектическими системами и системами с расслоением в жидком состоянии. Для того, чтобы решить, будет ли система, попавшая в область I, иметь эвтектическую диаграмму

с несмешиваемостью в жидким состоянии, можно воспользоваться критерием Мотта. Согласно Мотту, для существования несмешиваемости в жидким состоянии необходимо выполнение следующего условия:

$$\frac{1}{2} \left\{ (V_A + V_B) \left[\left(\frac{L_A}{V_A} \right)^{1/2} - \left(\frac{L_B}{V_B} \right)^{1/2} \right] \right\} - \frac{2 \cdot R \cdot T_B}{23060 (\chi_A - \chi_B)^2} > n, \quad (3.16)$$

где V_A и V_B , χ_A и χ_B – атомные объемы и электроотрицательности компонентов A и B , T – температура плавления тугоплавкого компонента.

Для величины n с почти равным успехом используется значение более низкой (из двух элементов) валентности по Полингу, либо среднее число валентных электронов на атом в эквивалентном сплаве (т.е. средняя валентность элементов). Если неравенство (3.16) не выполняется, то система, попавшая в область I, будет иметь простую эвтектическую диаграмму состояния (см. ниже).

Точная оценка многокомпонентных систем. Для точной оценки фазовых равновесий необходимо применение различных взаимодополняющих методов (подбор методик расчета и экспериментов):

а) выбор модели раствора, которая позволяет учитывать избыточные величины, зависящие от температуры и концентрации; б) выбор наиболее рационального метода вычисления с целью численного решения сложной системы, состоящей из большого числа уравнений; в) определение не большого числа равновесных температур при постоянном составе и соответствующих значениях теплоты плавления; г) определение ограниченного числа изотермических равновесных концентраций и фаз.

Заметим, что экспериментальные данные, необходимые для решения уравнений, можно получить методом *дифференциального термического анализа*; по температуре ликвидуса и солидуса или значениям теплоты плавления получают ценные сведения об избыточных величинах. Помимо этого, важную информацию (пункт «г») позволяет получить *диффузионный отжиг* двухкомпонентных или трехкомпонентных сплавов и их ускоренный анализ. Информацию об имеющихся фазах нельзя получить иным путем. Поскольку стабильность фаз резко падает с увеличением числа компонентов (четверные фазы немногочисленны), сведения о двойных и тройных фазах в первом приближении достаточны для расчета систем с большим числом компонентов. Особый интерес представляет *метод насыщения*, поскольку он при использовании автоматизированного микропрона позволяет за очень короткое время получить *изотермический разрез* диаграммы состояния трехкомпонентной системы.

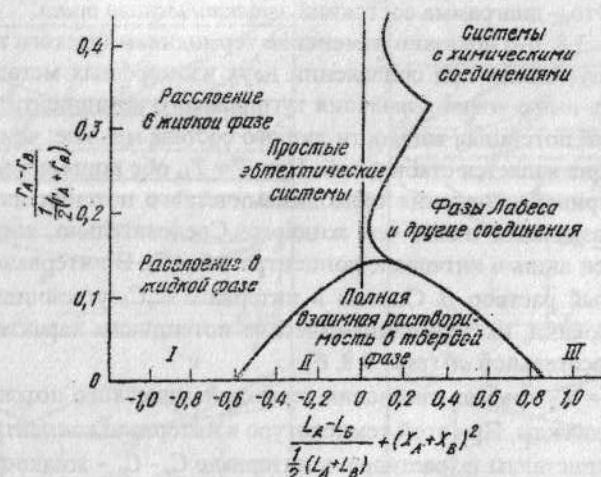


Рис. 3.7. Вероятный тип диаграммы состояния

С точки зрения содержательности, а также затрат времени и средств целесообразен следующий итеративный метод построения диаграмм: 1) диффузионный отжиг (в случае, если фазы неизвестны); 2) дифференциальный термический анализ (смотри ниже) нескольких сплавов (определение температур солидуса и ликвидуса и теплоты плавления); 3) расчет; 4) дифференциальный термический анализ сплавов, выбранных на основании расчетов; 5) расчет.

При этом следует учитывать, что различные расчетные модели имеют неодинаковую чувствительность к погрешностям данных. Ввиду этого целесообразно на первом этапе расчета использовать более простую и устойчивую, а на втором – более точную модель.

Дополнительная задача. Рассчитайте отношение концентрации валентных электронов к числу атомов для β -фазы (рис. 3.6, точка C).

§ 5. Примеры диаграмм состояния различных типов

На рис. 3.4, б, в; 3.8, а; 3.9, а представлены диаграммы состояния компонентов, неограниченно растворяющихся в жидким состоянии и ограниченно в твердом. Как видно, при неполной растворимости компонентов в твердом состоянии на диаграммах, помимо линий (или поверхностей) ликвидуса и солидуса, появляются линии (или поверхности), ограничивающие области твердых растворов. В системе, показанной на

рис. 3.8, а, добавка одного компонента к другому понижает температуру ликвидуса. Это – диаграмма состояния эвтектического типа.

На рис. 3.8, б-д показано изменение термодинамического потенциала фаз, образующихся при сплавлении двух изоморфных металлов. При температурах выше точек плавления тугоплавкого компонента T_B термодинамический потенциал жидкости любого состава меньше, чем твердого раствора, и она является стабильной. При $T = T_1$, обе кривые пересекаются и часть кривой изменения термодинамического потенциала твердого раствора оказывается ниже, чем жидкого. Следовательно, жидкий раствор стабилен лишь в интервале концентраций AC_a . В интервале C_bB стабилен твердый раствор β . Сплавы в интервале C_aC_b устойчивы в двухфазном состоянии, их термодинамические потенциалы характеризуются отрезками касательной ab (рис. 3.8, б).

При $T = T_2$ кривые изменения термодинамического потенциала пересекаются дважды. При этой температуре в интервале концентраций AC устойчивы кристаллы α -раствора, в интервале $C_e - C_z$ – жидкость и α , а в интервале $C_z - C_d$ – жидкость, в интервале $C_d - C_e$ – жидкость и β , а в интервале C_bB – раствор β .

При эвтектической температуре T_s кривые изменения термодинамического потенциала имеют общую касательную, с помощью которой можно характеризовать составы трех равновесных фаз α , β и γ . При температурах ниже эвтектических сплавы обладают минимальным термодинамическим потенциалом в кристаллическом состоянии: в интервале AC_M устойчив раствор α , в интервале $C_M C_H$ смесь $\alpha + \beta$ и в интервале $C_H B$ – раствор β .

Изменение характера термодинамического потенциала жидкого и твердого растворов приводит к изменению вида диаграммы состояния. Если ограниченная растворимость встречается в системах, в которых сплавление компонентов либо повышает, либо понижает температуру ликвидуса, тог получается диаграмма перитектического типа (рис. 3.9 а). Здесь ИР – линия растворимости B в A , ЛУ – линия растворимости A в B . В случае нерастворимости компонентов в твердом состоянии, однотипные области выклиниваются и диаграмма приобретает вид, показанный на рис. 3.10, а, б.

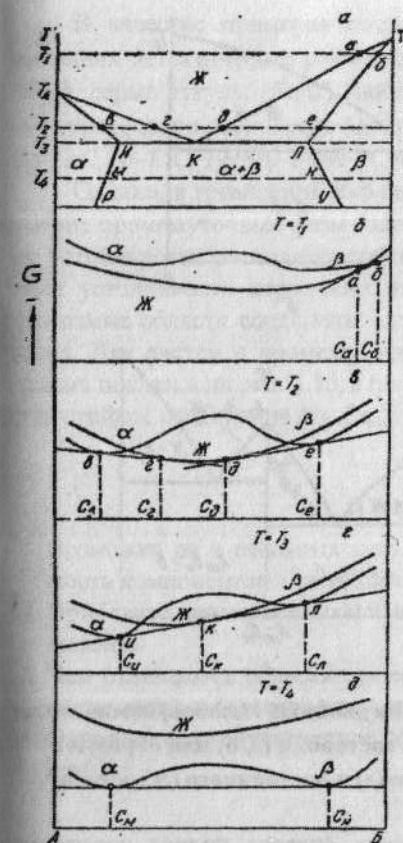


Рис. 3.8. Диаграмма состояния эвтектического типа (а) и термодинамические потенциалы растворов при разных температурах (б-д)

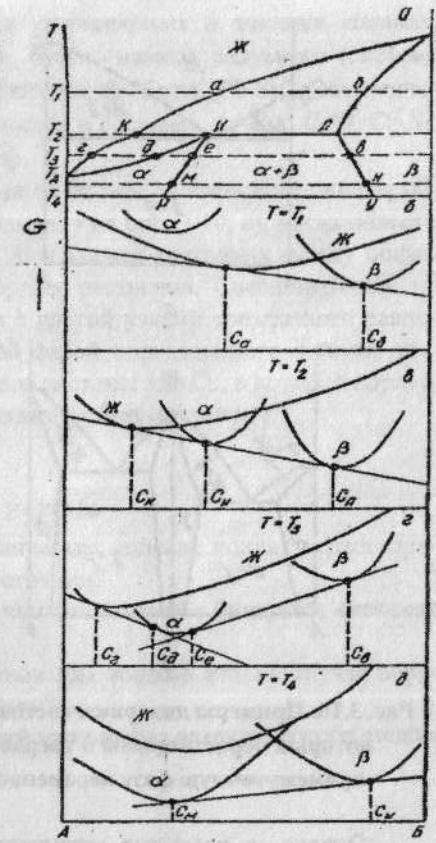


Рис. 3.9. Диаграмма состояния перитектического типа (а) и термодинамические потенциалы растворов при разных температурах (б-д)

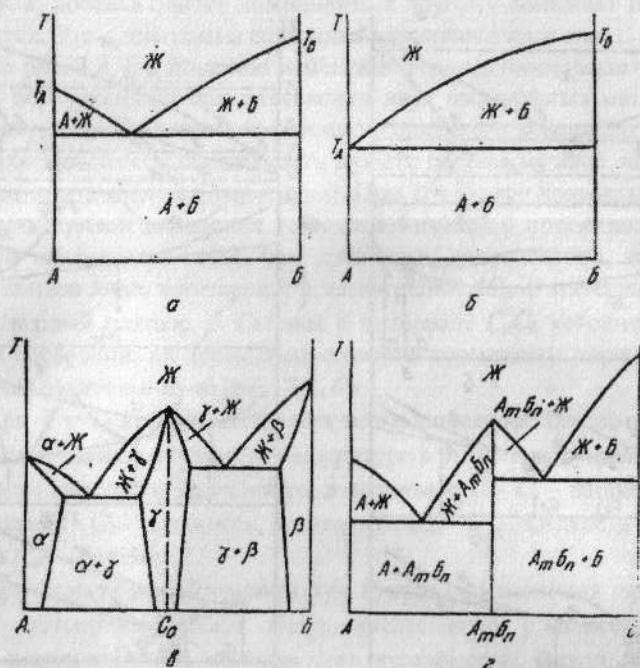


Рис. 3.10. Примеры диаграмм состояния двойных сплавов, компоненты которых нерастворимы в твердом состоянии (а, б) или образуют промежуточную фазу переменного (в) и постоянного (г) состава

Однако, в реальных металлических сплавах полная нерастворимость компонентов в твердом состоянии невозможна: такого рода растворимость в основном связана с дефектами растворителя (скопления избыточных вакансий, дислокаций, границы зерен, субблоков и т.п.).

Кроме однофазных и двухфазных состояний в двойных сплавах возможно и *трехфазное равновесие*. При этом число степеней свободы (C) в изобарических условиях равно нулю, а равновесие трех фаз возможно при определенных значениях температуры и состава трех фаз (жидкости и растворов α и β). При этом в случае эвтектического трехфазного равновесия $Ж + \alpha + \beta$ состав жидкой фазы находится между составами кристаллических фаз (рис. 3.8, а). При *перитектическом* трехфазном равновесии состав жидкости находится вне интервала составов твердых растворов (рис. 3.9, а).

В качестве примеров широко применяемых в технике сплавов, имеющих эвтектическое равновесие, можно назвать силумины (система $Al-Si$), серые чугуны ($Fe-C$), свинцовистые баббиты ($Pb-Sn$). Эвтектическое трехфазное равновесие наблюдается в системах $Ag-Cu$, $Al-Ni$, $Cr-Ni$, $Co-TaC$, $Ni-TaC$, $Ta(Nb)-T_2(Nb_3)C$ и др.

Однако, в громадном большинстве систем сплавов компоненты образуют промежуточные фазы (например, γ на рис. 3.10, в), когда области их устойчивости располагаются на диаграммах состояния между областями устойчивости первичных твердых растворов. Соседствующие на диаграмме области соединены одна с другой узлами трехфазного равновесия. Для систем с промежуточной фазой определенного состава диаграмма показана на рис. 3.10, г (аналог системы $Mg-Ca$, в которой образуется стойкое соединение Mg_4Ca_3 , плавящееся конгруэнтно).

В О П Р О С Ы

1. Возможна ли в реальных металлических сплавах полная нерастворимость компонентов в твердом состоянии?
2. Приведите примеры нонвариантных равновесий в бинарных системах сплавов.
3. Чем отличаются области существования жидкой фазы в случае перитектических и эвтектических систем?
4. Определите количественное соотношение фаз эвтектического сплава при $T = T_s$.

ГЛАВА 4

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И ПРОЦЕССЫ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ СПЛАВОВ

§ 1. Зарождение кристаллов твердого раствора и промежуточных фаз

Затвердевание металлических сплавов, как и металлов, начинается образования зародышей самопроизвольно или на примесях. В жидкокомпонентном растворе¹ зародыш обычно обогащен компонентом, увеличивающим межатомную связь. Таким образом, зародышем становится фазовая флуктуация, одновременно являющаяся и концентрационной. Достигнув критической величины, такая флуктуация способна к росту, т. к. присоединение к ней атомов ведет к уменьшению термодинамического потенциала сплава. Воспользовавшись зависимостью термодинамического потенциала от концентрации и температуры, можно указать состав и величину зародыша критического размера.

Пусть кристаллизация сплава Co (рис. 4.1, а) начинается при температуре T_b . В переохлажденной до T_b жидкости ($\Delta T = T_a - T_b$) возникают зародыши критической величины. Поскольку зародыш и переохлажденная жидкость находятся в равновесии (лабильном), химические потенциалы компонентов в них одинаковы:

$$\mu_A^A = \mu_3^A \text{ и } \mu_{\bar{A}}^{\bar{B}} = \mu_3^{\bar{B}} \quad (4.1)$$

Химические потенциалы компонентов в сферическом зародыше с радиусом r равны

$$\mu_3^A = \mu_a^A + \frac{2\gamma}{r} V_A \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial p^2} = \frac{\partial v}{\partial p}, \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial p \cdot \partial T} = \frac{\partial v}{\partial T}, \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial T^2} = \frac{C_p}{T}$$

$$\mu_3^{\bar{B}} = \mu_a^{\bar{B}} + \frac{2\gamma}{r} V_B \quad (4.3)$$

где μ_a^A и $\mu_a^{\bar{B}}$ – химические потенциалы компонентов A и B в кристаллах α -раствора с $r = \infty$ (плоской поверхностью), γ – межфазное натяжение, V – объем, занимаемый атомом компонента A или B в растворе α .

Для определения состава зародыша критического размера отложим на осях ординат, соответствующих чистым компонентам, отрезки, равные $\frac{2\gamma}{r} V$

¹ В чистых металлах зародышем критического размера становится крупная фазовая флуктуация.

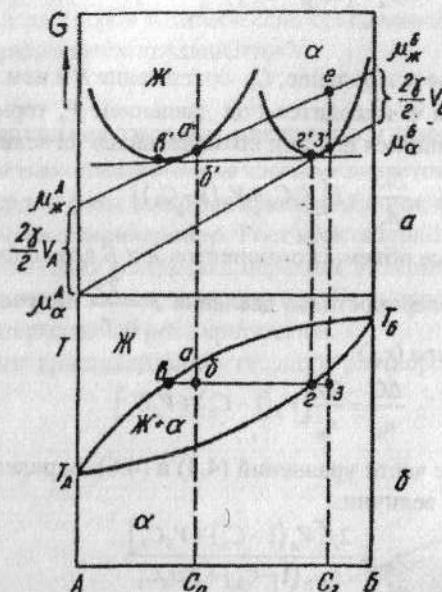


Рис. 4.1. Термодинамический потенциал растворов (а)
и диаграмма состояния (б)

Прямая, соединяющая концы этих отрезков, должна касаться кривой термодинамического потенциала твердого раствора на некотором расстоянии r , равном r_{kp} . Проектируя точку касания на ось концентраций, получим состав зародыша критического размера (C_3). Из рис. 4.1 видно, что зародыш критического размера обогащен тугоплавким компонентом по сравнению с составом кристаллов α с плоской поверхностью ($r = \infty$). По мере роста кристаллов α -раствора содержание в них компонента A увеличивается и приближается к C_2 . Благодаря избирательной кристаллизации (выделению обогащенного тугоплавким компонентом α -раствора) остающаяся жидкость приобретает состав C_e и становится устойчивой.

В результате образования кристаллов α термодинамический потенциал сплава, отнесенный к одному атому сплава, уменьшится на величину $\frac{\Delta G}{N} = a'\delta'$. Из геометрического рассмотрения (рис. 4.1, а) следует, что изменение термодинамического потенциала, отнесенное к одному атому зародыша критического размера

$$\frac{\Delta G}{n_3} \approx e' s' \approx \Delta \mu_A + (\Delta \mu_B - \Delta \mu_A) C_3 = \Delta \mu_A (1 - C_3) + \Delta \mu_B C_3$$

(4.4)

где n_3 - число атомов в зародыше, C_3 - содержание B в нем.

Если кристалл α находится под давлением P , термодинамический потенциал, приходящийся на один атом, повышен на величину

$$\frac{\Delta G}{n_3} = P [V_B C_3 + V_A (1 - C_3)]$$

(4.5)

где V_A и V_B - атомные объемы компонентов A и B в твердом растворе.

В случае одного поверхностного давления $P = \frac{2\gamma}{r}$ получим для зародыша критического размера (r_{kp})

$$\frac{\Delta G}{n_3} = \frac{2\gamma}{r_{kp}} [V_A (1 - C_3) + V_B C_3]$$

(4.6)

Приравнивая левые части уравнений (4.4) и (4.6), определим радиус зародыша критической величины

$$r_{kp} = \frac{2\gamma [V_A (1 - C_3) + V_B C_3]}{\Delta \mu_A (1 - C_3) + \Delta \mu_B C_3}$$

(4.7)

Из уравнения (4.7) и приведенного на рис. 4.1, *a* построения следует, что зародыш критического размера имеет минимальную величину только при составе C_3 . Означает ли это, что кристаллизация не может начаться на крупных флюктуациях, иного чем C_3 состава? По-видимому, нет.

Фазовые флюктуации состава, отличного от C_3 , но имеющие такие размеры, что удовлетворяются условия $\mu_3^A \leq \mu_\infty^A$ и $\mu_3^B \leq \mu_\infty^B$ - способны к росту, т.к. присоединение к ним атомов компонентов A и B приведет к снижению термодинамического потенциала сплава.

Аналогичным образом возникают зародыши химических соединений. Следует отметить, что активные и активированные примеси облегчают зарождение кристаллов твердого раствора и промежуточных фаз. Как и в металлах, увеличение переохлаждения уменьшает работу образования зародышей и ускоряет зарождение. Как следует из диаграммы (рис. 4.1, *b*), с увеличением переохлаждения уменьшается и различие состава зародыша критического размера и исходной жидкости.

В О П Р О С Ы

1. Возможно ли зарождение на фазовых флюктуациях в сплавах состава $C \neq C_3$?
2. Объясните влияние переохлаждения на составы жидкости и зародышей критических размеров (см. рис. 4.1, *b*).

3. В каких рассматриваемых выше случаях возможно образование зародышей твердых растворов и химических соединений, не сопровождающееся перераспределением компонентов?

§ 2. Рост кристаллов твердых растворов и промежуточных фаз

Особенностью затвердевания сплавов является изменение состава жидкости и твердой фазы во время кристаллизации, совершающейся, как правило, в интервале температур. Рост кристаллов твердого и промежуточных фаз происходит вследствие перехода атомов жидкости к твердой фазе и присоединения их к краям ступенек. Если переохлаждение велико, то возможен и нормальный рост кристаллов.

Рассмотрим кристаллизацию твердого раствора в двойной системе (рис. 4.2).

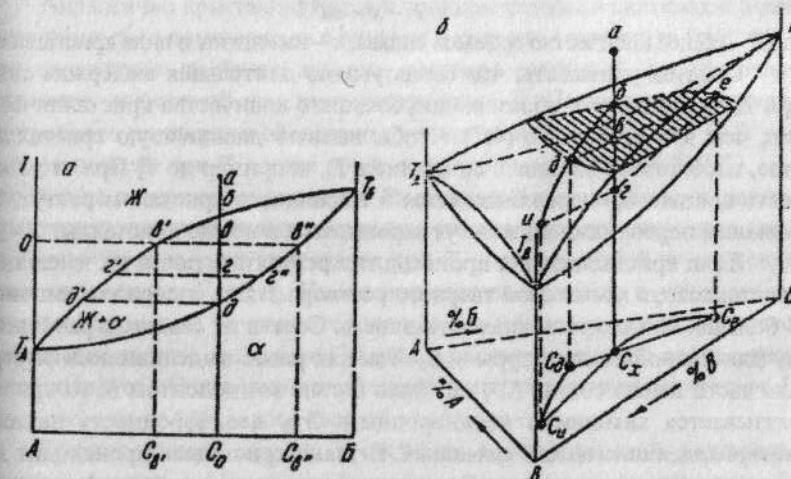


Рис. 4.2. Диаграммы состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидкокомпонентах

Для зарождения и роста кристаллов необходимо переохлаждение расплава относительно линии ликвидуса. Выделяющиеся в первый момент кристаллы раствора обогащены тугоплавким компонентом B . Если они достигли таких размеров, что влиянием поверхностного давления можно пренебречь, их составы при температуре T_e соответствуют $C_{e''}$. Оставшаяся жидкость обедняется компонентом B . Это обеднение происходит прежде

всего вблизи поверхности кристаллов. Здесь жидкость быстро приобретает равновесный состав C_e , и оказывается химически неоднородной: вблизи кристаллов она обеднена компонентом B , а вдали от них имеет исходный состав, т.е. пересыщена компонентом B (отрезок ee' указывает пересыщение). Из-за этой неоднородности в жидкости происходит диффузионный перенос атомов B к фронту кристаллизации, а атомов A от него.

Доставка атомов компонента B к поверхности растущего кристалла может происходить и в результате конвективного перемешивания жидкости. Сначала выравнивание состава жидкости обеспечивает рост кристаллов. Однако постепенно средний состав жидкости изменяется от C_o к C_e . Когда вся жидкость приобретает состав C_e – рост кристаллов прекратится и между ней и твердым раствором состава C_e'' установится равновесие. При этом количественное соотношение фаз определяется правилом рычага (отрезков):

$$\frac{x}{F-x} = \frac{e'e}{ee''}, \quad (4.8)$$

где F – общее количество граммов сплава, x – находится в виде кристаллов.

Следует учитывать, что сколь угодно длительная выдержка сплава при T_e не приведет к образованию большего количества кристаллической фаз, чем это следует из (4.7). Чтобы вызвать дальнейшую кристаллизацию, необходимо охладить сплав ниже T_e , например до T_s . При этом жидкость состава C_e'' переохлаждается и имеющиеся кристаллы растут. При большом переохлаждении могут зарождаться и новые кристаллы.

Если кристаллизация происходит в результате роста уж имеющихся кристаллов, то *новые слои твердого раствора* также содержат компонента B больше, чем сохранившаяся жидкость. Состав их близок к равновесному для данной температуры – C_e . Так как ранее выделившиеся внутренние части имели состав C_e'' , т.е. были богаче компонентом B , то кристалл оказывается химически неоднородным. Эту неоднородность называют *внутрикристаллической ликвидацией*. В таких кристаллах происходит диффузионный перенос атомов B из внутренних участков к периферийным, а атомов компонента A из периферийных к внутренним. Скорость диффузии в кристаллах на несколько порядков меньше, чем в жидкости и ликвидация может сохраняться.

Процесс устранения ликвидационной неоднородности² и соответствующий отжиг в практике термической обработки называется *гомогенизацией*. Так, достаточно длительная выдержка сплава при T_s (рис. 4.2, а) обеспечивает выравнивание состава кристалла по всему сечению. Когда

кристаллы приобретут однородный состав C_e'' , а вся жидкость состав C_e , рост прекратится и установится равновесие. При этом количественное соотношение фаз можно определить по правилу отрезков $\frac{J}{\alpha} = \frac{ee''}{e'e}$.

Кристаллизация оставшейся жидкости состава C_e продолжается при охлаждении ниже T_s . Охлаждение до температуры незначительно ниже T_d и выдержка приведет к затвердеванию всей жидкости, причем последний остаток ее имеет состав C_d .

Изменится ли картина затвердевания, если ступенчатое охлаждение заменить медленным непрерывным? - В этом случае ее можно свести к большому числу отклонений от равновесия (переохлаждения) и приближения к равновесию (выдержка). Если скорость охлаждения мала (или выдержки при каждом переохлаждении длительны) и диффузия успевает выровнять состав твердого раствора, затвердевший сплав состоит из химически однородных кристаллов состава, соответствующего исходному C_o .

Аналогично кристаллизуются и тройные сплавы в системах с полной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях (рис. 4.2, б). При охлаждении тройного жидкого раствора состава C_x кристаллизация становится возможной при температуре ниже T_b . Появляющиеся кристаллы тройного раствора α обогащены тугоплавким компонентом B . В условиях равновесия при T_e состав кристаллов описывается точкой $e(C_e)$, находящейся на поверхности солидуса. Равновесный состав жидкого раствора характеризуется точкой выхода коноды на поверхность ликвидуса (точка d). Таким образом, рост кристаллов при T_e влечет за собой изменение состава жидкости от C_x до C_o . Изменение состава жидкости в условиях медленного охлаждения описывается линией bdi (на поверхности ликвидуса), а изменение состава кристаллов твердого раствора – линией eg (на поверхности солидуса). Сплав полностью закристаллизуется при температуре T_e и будет состоять из кристаллов твердого раствора состава C_x .

Кристаллизация сплавов в системах с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии происходит по разному. Так, сплавы состава левее точки I и правее точки L (рис. 3.8, а) кристаллизуются так же как сплавы в системах с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. После кристаллизации в условиях медленного охлаждения они состоят из кристаллов α и β . Заметим, что в условиях ускоренного охлаждения (скорость кристаллизации более 500 мм/ч) даже в системах с неограниченной растворимостью компонентов (рис. 4.2, а) образующиеся кристаллы неоднородного твердого раствора имеют дендритную форму, тогда как легкоплавким компонентам обога-

² Возможно устранение ликвидационной неоднородности зонной перекристаллизацией.

щены между существия дендритов, кристаллизующиеся позже. Такую ликвацию называют *дендритной*.

Внутрикристаллическая ликвация создается тем легче, чем больше расстояние между линиями ликвидуса и солидуса (интервал кристаллизации), или точнее, чем больше отличается от единицы коэффициент распределения $K = \frac{C_{\text{me}}}{C_{\infty}}$, где C_{me} , C_{∞} – концентрация примеси (второго компонента) в твердой и жидкой фазах соответственно.

В предельном случае, когда скорость роста кристаллов настолько велика, что компоненты A и B между фазами не перераспределяются, возникают кристаллы однородного раствора того же состава, что и исходная жидкость (*безызбирательная кристаллизация*). Последнее наблюдается в системах Cu-Ni , Hg-Na , Cu-Au и др. Часто наряду с безызбирательной кристаллизации происходят и диффузионные процессы разделения компонентов между фазами. В этом случае затвердевание сплавов сочетают в себе элементы избирательной и безызбирательной кристаллизации.

ВОПРОСЫ

1. Каким образом изменяется характер кристаллизации сплавов с ростом переохлаждения.
2. Исходя из диаграммы состояния типа «сигары» (рис. 4.1, б), объясните особенность затвердевания сплавов в интервале концентраций $C_0 - C_e$.
3. Объясните взаимосвязь процессов диффузии в твердой, жидкой фазах и ликвации.

§ 3. Термический анализ сплавов

Построение кривых охлаждения сплавов является одним из методов физико-химического анализа и называется *термическим анализом* (разработан Н. С. Курнаковым). В настоящее время этот метод дополняется микроскопическими методами и измерениями микротвердости, а также рентгено- и микрорентгеноспектральными исследованиями.

Кривые охлаждения. Описанный выше процесс затвердевания наглядно иллюстрируют кривые охлаждения – на графиках в координатах температура (T) – время (t), ход которых изменяется при выделениях фаз, различных превращениях. Заметим, что путем измерения температуры охлаждающихся сплавов различного состава строятся диаграммы равновесия. На рис. 4.3, a – кривые A и B – относятся к чистым компонентам, а кривая 1 – к расплаву состава 1.

При охлаждении расплава ($C = C_B$) до температуры T_B начинается кристаллизация чистого компонента. Наблюдаемое плато (при $T = T_B$)

объясняется выделением теплоты плавления. Такая остановка длится до полного завершения кристаллизации. Дальнейшее охлаждение твердого компонента B описывается плавной кривой. Найденную температуру плавления T_B отмечают на левой оси ординат, соответствующей чистому компоненту на диаграмме равновесия. Аналогичное объяснение кривой A – второго чистого компонента.

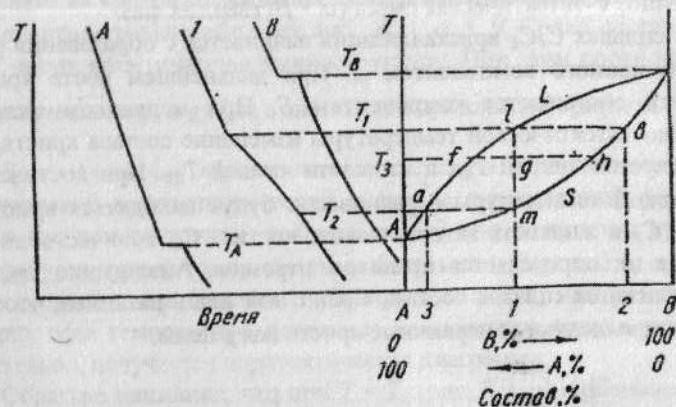


Рис. 4.3. Кривые охлаждения сплава с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях

При охлаждении расплава 1 при температуре T_1 , начинается кристаллизация твердого раствора и охлаждение замедляется (перегиб на кривой). Как видно (рис. 4.3), выделяющаяся фаза представляет собой твердый раствор, равновесие при его кристаллизации является моновариантным ($C = 0$), т. е. температура плавления зависит от состава. Второй излом на кривой 1 (при $T = T_2$) соответствует окончанию кристаллизации сплава 1. Обратите внимание, что кривые охлаждения всех сплавов в этой системе подобны друг другу и различаются только температурами начала и конца кристаллизации.

ВОПРОСЫ

1. Какие возможные пути борьбы с внутрикристаллической ликвацией?
2. Объясните характер затвердевания сплава при ступенчатом и непрерывном охлаждении.

§ 4. Кристаллизация сплавов в системах с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

В качестве примера рассмотрим кристаллизацию сплавов эвтектического типа (рис. 4.5), где показаны области: I - существования одной (жидкой) фазы, II - жидкий расплав и твердая фаза α , III - жидкий расплав и твердая фаза β , IV, V-однородный α и β твердый растворы, соответственно, V-эвтектическая смесь ($\alpha + \beta$) твердых фаз.

В сплавах $C_F C_E$ кристаллизация начинается с образования раствора α , обогащенного компонентом A . При дальнейшем росте кристаллов жидкость обогащается компонентом B . При медленном охлаждении сплава до эвтектической температуры изменение состава кристаллов характеризуется линией T_{AF} , а жидкости линией T_{AE} . При достижении эвтектической температуры в равновесии будут находиться кристаллы α состава C_F и жидкость эвтектического состава C_E , количественное соотношение их определяется правилом отрезков. Аналогично происходит кристаллизация сплавов состава $C_E C_G$ с той лишь разницей, что при охлаждении выделяются первичные кристаллы β фазы.

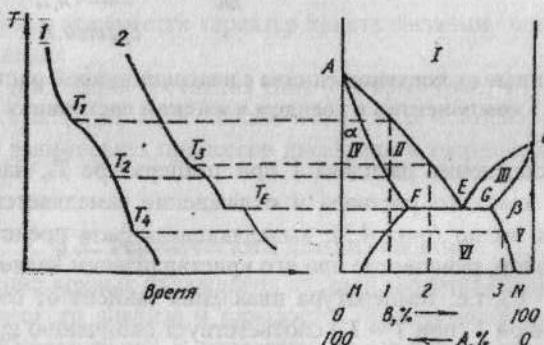


Рис. 4.4. Кривые охлаждения и диаграмма состояния с эвтектикой из двух твердых растворов

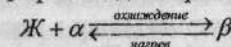
Две характерные кривые охлаждения представлены на рис. 4.4, б. Как видно, сплав состава 1 кристаллизуется в интервале температур T_1 - T_2 , в котором из расплава выделяется твердый раствор α . На кривой охлаждения имеются два перегиба, соответствующие началу и концу кристаллизации. Кроме того, при температуре T_4 твердый раствор становится насыщенным и из него выделяется некоторое количество твердого раствора β состава 3, что сопровождается небольшим тепловым эффектом.

Охлаждение сплава 2 - кристаллизация α фазы начинается при температуре T_3 и заканчивается при T_E . При этой температуре из расплава одновременно кристаллизуются два твердых раствора α и β , что их составы соответствуют точкам F и G (см. перегибы на кривой охлаждения 2, рис. 4.4, а).

Расплав эвтектического состава затвердевает без изменения своей концентрации и температура при его кристаллизации остается постоянной (плато на кривой охлаждения 2). В эвтектической точке имеет место нонвариантное равновесие трех фаз: $\mathcal{J} + \alpha + \beta$. Сплав состава $C = C_E$ имеет чисто эвтектическую микроструктуру. При этом соотношение между количеством g_α и g_β фаз в эвтектике выражается формулой $\frac{g_\alpha}{g_\beta} = \frac{EG}{EF}$.

Кристаллизация перитектических систем. Сравнение диаграммы эвтектической и перитектической систем с ограниченной растворимостью в твердом состоянии, показывает, что они одинаковы при низких температурах, при которых имеется область $\alpha + \beta$ (рис. 3.8, а, 3.9, а). В верхней своей части (система ликвидус и солидус) они различны. Как правило, если температуры плавления компонентов сплава различаются значительно, получается перитектическая диаграмма.

Обратите внимание, что при $T = T_2$ (рис. 3.9, а) в равновесии находятся три фазы: жидкая (L) и две твердые, а именно раствор α и раствор β . При температурах $T = T_2$ происходит *перитектическое превращение*:



Это превращение в некотором смысле противоположно эвтектическому. Оно представляет собой реакцию соединения при охлаждении и реакцию распада при нагреве, тогда как эвтектическое превращение – реакцию распада при охлаждении и соединения при нагреве.

Для полного понимания равновесного затвердевания перитектической системы рассмотрим перитектический сплав 46% Ag и 54% Pt, который согласно диаграмме (рис. 4.5), начинает затвердевать при 1500°C и при этом выделяется α -фаза (твердый раствор на основе платины).

Выпадение α -фазы из жидкости заканчивается при 1185°C . По мере охлаждения сплава от 1500°C до 1185°C кристаллов α -фазы становится все больше, а их состав меняется от 8% Ag, 92% Pt до 12% Ag, 88% Pt (от 8/92 до 12/88), обогащаясь серебром. Жидкость при этом изменяет свой состав от 46/54 до 69/31, также обогащаясь серебром. При 1185°C (T_p - перитектическая температура) происходит реакция соединения жидкой фазы 69/31 и α -фазы 12/88. Соединяются они в количественном отношении (46-12): $(69-46) \approx 1,5$, т.е. жидкости вступают в реакцию с α -фазой приблизительно в 1,5 раза больше, чем α -фазы. *Перитектическая реак-*

ция идет при *постоянной температуре*, т.к. при равновесии трех фаз в изобарических условиях число степеней свободы равно нулю.

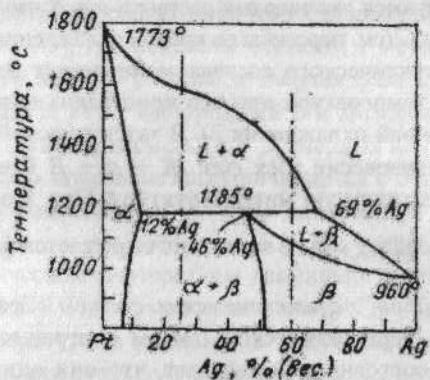


Рис. 4.5. Диаграмма равновесия системы Pt-Ag

Если состав сплава лежит левее перитектической точки, например 25/75 (рис. 4.5), то затвердевание начнется при 1600°С с выпадением α -фазы (первоначальный состав (5/95), которое будет продолжаться до 1185°С. Состав α -фазы изменяется по линии солидус и при 1185°С примет значение 12/88, состав жидкости – по линии ликвидус от 25/75 до 69/31. Таким образом, при 1185°С (жидкая фаза и α -фаза имеют такой же состав, как и в сплаве 46/54. Они вступят, как и в первом сплаве, во взаимодействие, образуя β -фазу состава 46/54. При этом, по-прежнему, на ее образование жидкости должно быть израсходовано в 1,5 раза больше, чем α -фазы. Однако, непосредственно над перитектической температурой твердой фазы α приблизительно в 3,4 раза больше, чем жидкости. Действительно, по правилу рычага (69-25): $(25-12) = 3,4$. Количество α -фазы равно 77% и жидкости 23%. Поэтому α -фаза в реакцию войдет не полностью и в рассматриваемом сплаве останется некоторое ее избыточное количество, а жидкость будет израсходована полностью.

Чуть ниже перитектической температуры этот сплав будет приблизительно состоять из 62% фазы α и 38% фазы β . Количество α -фазы заметно уменьшилось. Убедитесь в этом, используя правило рычага.

Применяя правило рычага, покажите, что чуть выше 1185 С, в начале перитектической реакции, сплав 60/40 состоит приблизительно из 84% жидкости и 16% α -фазы, а при $T \leq 1185^{\circ}\text{C}$ - из 60% жидкости и 40% фазы α .

Во всех сплавах, находящихся правее перитектической точки, затвердевание не заканчивается при перитектической температуре. В частности, затвердевание сплава 60/40 заканчивается при 1080 С. Из оставшейся жидкости выделяется фаза β , как в изоморфной системе, а затвердевший сплав состоит из одной β -фазы.

Следует обратить внимание на то, что отклонение от равновесия при реальном затвердевании сплавов перитектической системы очень велико – оно значительно выше, чем в изоморфных сплавах (рис. 4.6). Это обусловлено тем, что при затвердевании β -фаза образуется на поверхности кристаллов ранее образовавшейся фазы α , скрывающей их от жидкой фазы, с которой они должны взаимодействовать, чтобы образование фазы β продолжалось. Сказанное выше иллюстрирует схему, приведенная на рис. 4.6, где буквенным обозначениям соответствуют числовые данные, приведенные на рис. 4.5. Например, в сплаве Z (60% Ag и 40% Pt) сначала (ниже $T_1 = 1350$ С) образуется фаза α , причем она будет неоднородна и при перитектической температуре T_4 (1185°С) средний состав ее α'_4 будет обеднен серебром (ниже 12% Ag) в соответствии со сказанным ранее о ликвации твердых растворов. Поэтому к началу перитектической реакции жидкости L_4 (состава 69/31) будет больше, чем следует из диаграммы равновесия. При взаимодействии жидкости с неоднородной фазой α вокруг нее быстро образуется тонкий слой фазы β_4 (46/54), но дальнейшее его утолщение будет затруднено, т.к. для его образования посредством соединения жидкости с α -фазой необходимо, чтобы сквозь него дифундировали атомы серебра из жидкости и атомы платины из фазы α . Диффузия же в твердом веществе происходит очень медленно. При непрерывном охлаждении жидкая фаза L_4 состава 69/31 непосредственно затвердевает с образованием кристаллов β -фазы этого состава (в среднем). В них также будет внутрикристаллическая ликвация.

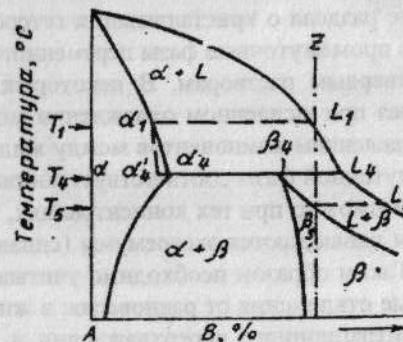


Рис. 4.6. Изменение состава α - и β -фаз при образовании дендритной ликвации в системе с перитектическим превращением

Таким образом, сплав Z (60/40), который в условиях равновесия должен затвердевать при T_5 , как однофазный в виде кристаллов β_5 , реально состоит из ликвированной фазы α и участков фазы β_4 перитектического состава (46/54), на которые насылаются участки ликвированной фа-

зы β (среднего состава 69/31), образовавшиеся при температуре ниже перитектической. Конец затвердевания будет лежать ниже T_5 . Сказанное выше иллюстрирует рис. 4.7.



Рис. 4.7. Микроструктура сплава 60% Ag и 40% Pt, $\times 1000$.
По диаграмме равновесия сплав однофазный

Как видно из рис. 4.7, белые поля – это ликвированная α -фаза, темные – участки β -фазы, в то время как по диаграмме равновесия рассматриваемый сплав – однофазный.

В заключение раздела о кристаллизации гетерофазных систем следует отметить, что промежуточные фазы переменного состава кристаллизуются подобно твердым растворам. В некоторых случаях выделение промежуточных фаз при медленном охлаждении может и не сопровождаться перераспределением компонентов между жидкостью и кристаллами (состав промежуточной фазы соответствует составу исходного жидкого раствора). Это возможно при тех концентрациях, при которых на диаграммах состояния наблюдаются экстремумы (сплавы состава C_0 и A_mB_n на рис. 3.10, 6, 2). Таким образом необходимо учитывать наблюдаемые на практике различные отклонения от равновесия: в жидком растворе – возникновение концентрационного переохлаждения, а в твердом – внутренняя кристаллическая ликвация.

ВОПРОСЫ

1. Опишите характер равновесия при перитектической реакции.
2. Определите состав α - и β -фаз сплава 25/75 при $T < 1185^{\circ}\text{C}$.
3. Каков состав сплава 60/40 при $T > 1185^{\circ}\text{C}$?
4. Каким образом затвердевают сплавы, содержащие менее 12% Ag и более 60% Ag?
5. Чем обусловлены различные отклонения от равновесия при гетерофазной кристаллизации сплавов?

ГЛАВА 5

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

§ 1. Изменение растворимости с температурой

Только в очень небольшом числе случаев можно указать на некоторые закономерности в отношении предела растворимости и формы кривой, ограничивающей растворимость в твердом состоянии (см. гл. 2, §1). Растворимость может и уменьшаться, и увеличиваться с температурой. Так, растворимость олова в серебре возрастает с температурой, а кадмия уменьшается (рис. 5.1). То же относится и к растворимости германия и галлия в меди. Однако, экспериментальное исследование твердых растворов затруднено малой скоростью диффузии, поэтому к числовым значениям растворимости, особенно при низких температурах, нужно относиться критически.

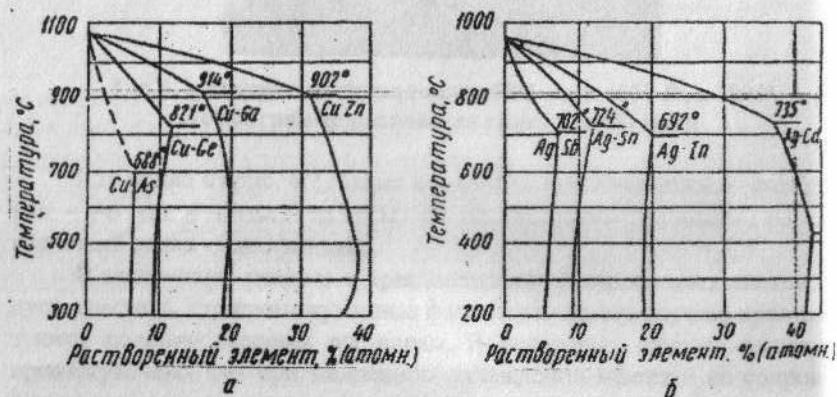


Рис. 5.1. Изменение наклона кривых солидус в зависимости от валентности второго компонента в сплавах на основе Cu и Ag

Известно, что для растворов на основе меди и серебра наблюдается некоторая закономерность предельной растворимости элементов, последовательно стоящих в таблице Менделеева (Zn , Ga , Ga , As и за Ag , Cd , In , Sn , Sb). Из рис. 5.1 видно, что предел растворимости уменьшается с повышением валентности растворенного элемента. Понижение наклона кривых солидус приблизительно пропорционально квадрату валентности растворенного элемента. В других системах, в которых это понижение увеличивается с разницей атомных диаметров и валентностей, эти факторы также влияют гораздо больше на кривые солидус, чем на кривые ликвидус.

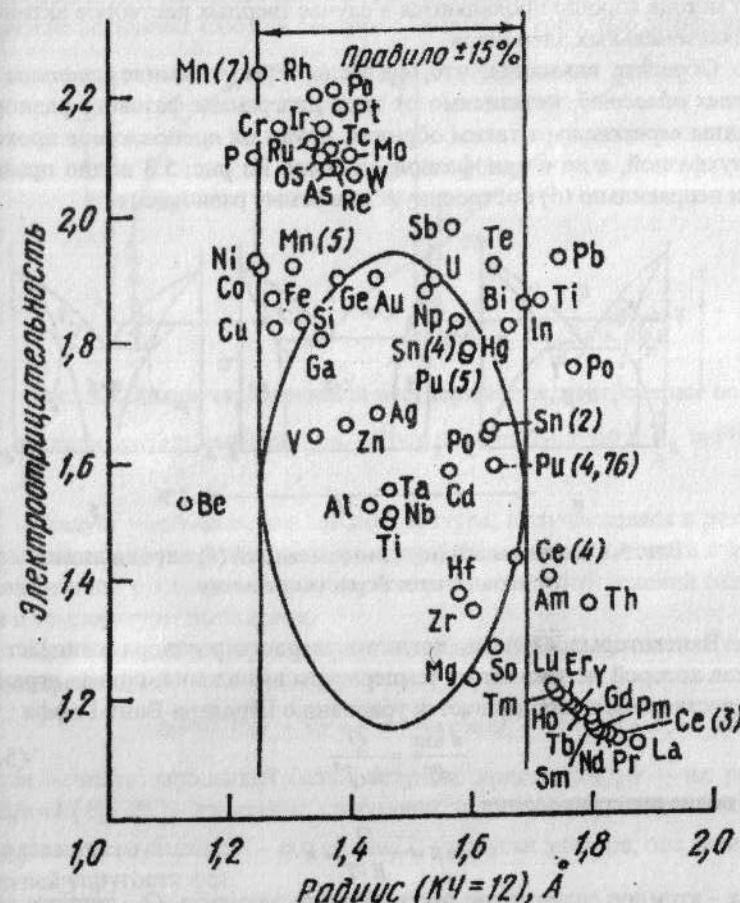


Рис. 5.2. Диаграмма Даркена-Гарри с эллипсом вокруг Ta (растворителя).
Две вертикальные линии являются касательными
к эллипсу ($\pm 15\%$ радиуса Ta).

На рис. 5.2. приведена комбинированная диаграмма Даркена-Гарри, ($D - \Gamma$) называемая картой, здесь каждый элемент может быть представлен точкой. Чем ближе расположены точки на этой карте, тем более высокая взаимная растворимость рассматриваемых элементов (область эллипса). На основании статистического анализа более 1500 систем показано, что более 75% из них удовлетворяет предсказаниям растворимости в

твердом состоянии, полученным с помощью диаграммы $D - G$. Достоинства метода хорошо проявляются в случае твердых растворов актиноидов и редкоземельных элементов.

Обратите внимание, что, согласно термодинамике, границы двухфазных областей, независимо от типа диаграммы фазового равновесия, должны пересекаться таким образом, чтобы их продолжение проходило в двухфазной, а не в однофазной области. Из рис. 5.3 видно правильно (а) и неправильно (б) построенную диаграмму равновесия.

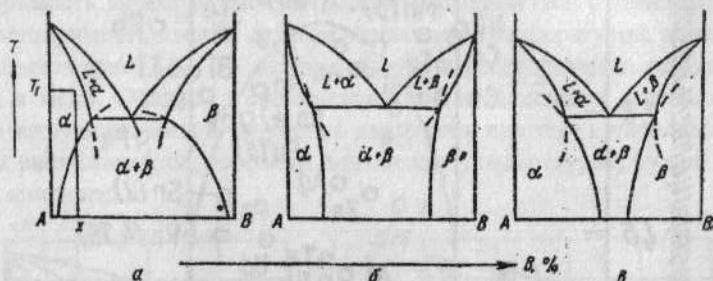


Рис. 5.3. Возможный (а) и невозможный (б) случаи линий ограниченной растворимости.

В некоторых случаях, когда из твердого раствора выпадает фаза, состав которой не зависит от температуры выпадения, кривая ограниченной растворимости подчиняется уравнению Шредера-Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln x}{dT} = \frac{Q}{k \cdot T^2} \quad (5.1)$$

или после интегрирования

$$\ln x = -\frac{Q}{R \cdot T} + k \quad (5.2)$$

где x - атомное содержание растворенного элемента, Q - теплота растворения на 1 моль, R - газовая постоянная, T - абсолютная температура, k - константа интегрирования.

Уравнение (5.2) выведено в том приближении, что Q - не зависит от температуры. Оно относится к случаю повышения растворимости с температурой. Очень часто при *низких температурах* кривая растворимости почти *вертикальна*. Такая независимость растворимости от температуры (ниже T_u на рис. 5.4) объясняется практической *невозможностью достижения равновесия*. Для нахождения T_u экспериментально полученные значения наносят в координатах $\ln x - \frac{1}{T}$ (рис. 5.4, б), где T_u - точка пересече-

ния прямых. Для реальных систем T_u и T_p (температура рекристаллизации) - близкие величины. Обе они связаны с заметной скоростью диффузии.

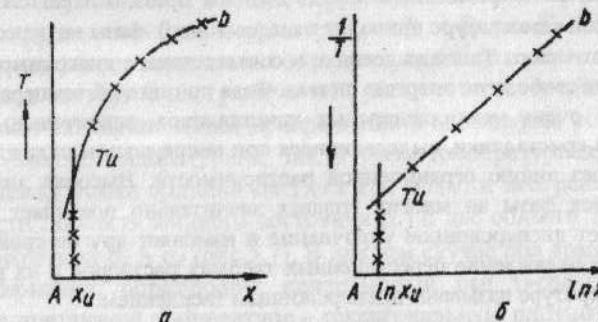


Рис. 5.4. Линии ограниченной растворимости, построенные по экспериментальным данным, в координатах $T - x$ (а) и $\frac{1}{\ln x}$ (б)

Следует учитывать, что микроструктура, получающаяся в результате выпадения из твердого раствора второй фазы в соответствии с линией ограниченной растворимости, зависит прежде всего от условий охлаждения и температуры выпадения.

При зарождении и росте кристаллов новой фазы изменение свободной энергии $\Delta \Phi$:

$$\Delta \Phi = -V \Delta f_v + S\sigma + Z = -\frac{4}{3} \pi r^3 m \Delta f_v + 4\pi r^2 m\sigma + Z, \quad (5.3)$$

где m - число зародышей (или растущих кристаллов); r - их радиус; $V \cdot \Delta f_v = V(F_L - F_S)$ - изменение свободной энергии на единицу объема затвердевающего сплава; V - его объем; Z - упругая энергия, она зависит от модулей упругости фаз.

Согласно (5.3), при охлаждении однородного сплава α от высокой температуры (рис. 5.3) и превращении $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ понижается объемная свободная энергия, причем этим понижением компенсируется возрастание поверхностной (на границе раздела α/β) и упругой энергии. Получение минимума энергии определяет собой форму и место выделения кристаллов фазы β . Следует отметить, что форма выделений (пластины, иглы, сфероиды) определяется из соотношений упругой и поверхностной энергии. Чаще всего мы встречаемся с пластинчатыми выделениями β , ориентированными по фазе α : получается *видманштейтова структура* (рис. 5.5). Наличие переменной растворимости в твердом состоянии является основой технологического процесса, называемого *старением* или *дисперсионным твердением*. Если $(\alpha + \beta)$ -сплав состава x (рис. 5.3, а) нагреть до температуры T_1 и затем быстро охладить, то при низ-

кой температуре, (например, при комнатной), можно получить сплав в однородном состоянии. Последующий низкотемпературный нагрев ниже линии ограниченной растворимости, а в ряде случаев продолжительная выдержка при комнатной температуре приводят к выделению β -фазы из пересыщенного твердого раствора α . Такое выделение в соответствии с диаграммой равновесия понижает свободную энергию сплава. Фаза при низкой температуре выпадает в виде очень мелкодисперсных кристалликов, значительно меньшего размера, чем кристаллики, выделяющиеся при непрерывном охлаждении с переходом через линию ограниченной растворимости. Высокая дисперсность выделяющейся фазы во многих сплавах значительно повышает твердость, обуславливает дисперсионное упрочнение и изменяет другие свойства сплавов. Быстрое охлаждение пересыщенных твердых растворов и их распад при низкой температуре называют дисперсионным твердением.

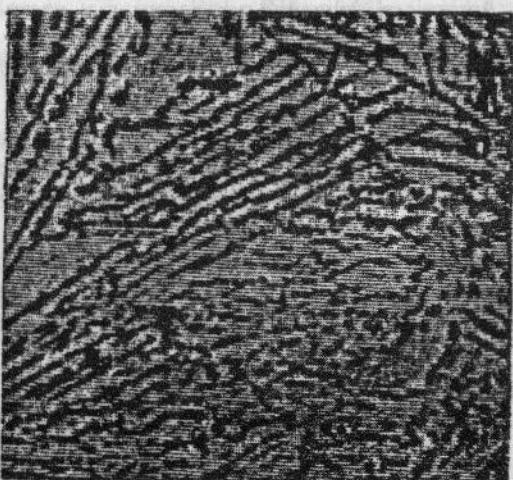


Рис. 5.5. Видманштеттова структура сплава 92,5% Ag и 7,5% Cu. $\times 100$

§ 2. Аллотропические превращения

Аллотропическое (или полиморфное) превращение может сочетаться с другими фазовыми превращениями и на диаграмме фазового равновесия появляются соответствующие ему линии и точки.

На рис. 5.6 приведен случай полной нерастворимости в твердом состоянии, где T_e , T_A и T_B – температуры эвтектического и аллотропического превращения компонентов A и B соответственно, A_1 и A_2 – низко и высокотемпературные модификации A фазы (аналогично B_1 и B_2 – фазы β). Как видно, $T_A > T_e$ и $T_B < T_e$. Все горизонтальные линии на этой диаграмме со-

ответствуют температуре трехфазного равновесия (число степеней свободы равно нулю). Из термодинамики следует, что линия ликвидус в левой части (рис. 5.6, a) состоит из двух пересекающихся ветвей \overline{ab} и \overline{be} . Возможны и другие сочетания, например, $T_B < T_A < T_e$ или $T_B > T_A > T_e$. Читатель без труда может нарисовать соответствующие диаграммы равновесия.

Если в системе с неограниченной растворимостью оба компонента испытывают аллотропическое превращение и изоморфны обе модификации, как высокотемпературная, так и низкотемпературная, то на диаграмме между осями ординат имеются три области неограниченной растворимости: область жидкого состояния (L) и две области твердого раствора с решеткой α_1 и α_2 (рис. 5.7). В данном случае оба компонента – титан и цирконий, образующих непрерывный ряд твердых растворов, имеющие при низкой температуре – гексагональную плотноупакованную решетку, а при высокой – объемноцентрированную кубическую.

Следует иметь в виду, что в твердом растворе (в общем случае) аллотропическое превращение протекает в интервале температур, так же как и затвердевание жидкого раствора. Это следует из правила фаз: с прибавлением второго компонента при аллотропическом превращении появляется степень свободы и аллотропическая точка компонента в изобарических условиях превращается в температурный интервал превращения. На диаграмме появляются линии, ограничивающие область $\alpha_1 + \alpha_2$, являющиеся совершенным аналогом линий солидус и ликвидус. Таким образом, температура аллотропического превращения может повышаться или понижаться, (например, хром понижает точки A_3 и A_4 в системе $Fe-Cr$), при увеличении концентрации растворенного компонента. Разумеется, легирование, примесями, не растворяющимися в твердой фазе, не может изменить его аллотропических точек.

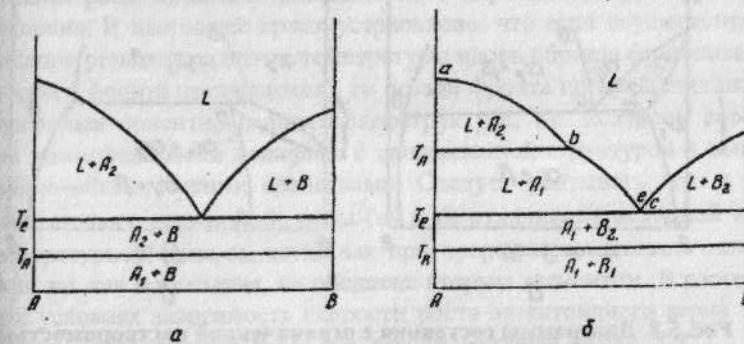


Рис. 5.6. Разновидности эвтектических диаграмм равновесия металлов, испытывающих аллотропическое превращение

Задача

Нарисовать диаграмму состояния бинарного сплава, компоненты которого испытывают аллотропические превращения ($T_B < T_A < T_e$).

§ 3. Эвтектоидные и перитектоидные превращения

На рис. 5.8 а,б видно, каким образом на диаграмме равновесия появляются безвариантные равновесия и превращения, аналогичные эвтектическому и перитектическому. Эти превращения, в которых не принимает участия жидккая фаза, называются **эвтектоидными** (а) и **перитектоидными** (б). К таким превращениям относятся и **прерывистый** (г) (гетерофазный) распад.

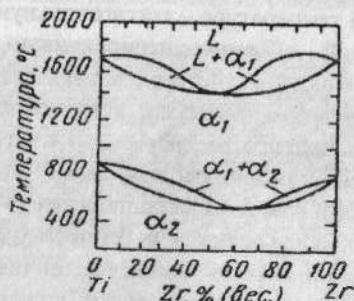


Рис. 5.7. Диаграмма равновесия $Ti-Zr$. Оба компонента изоморфны в обеих аллотропических разновидностях

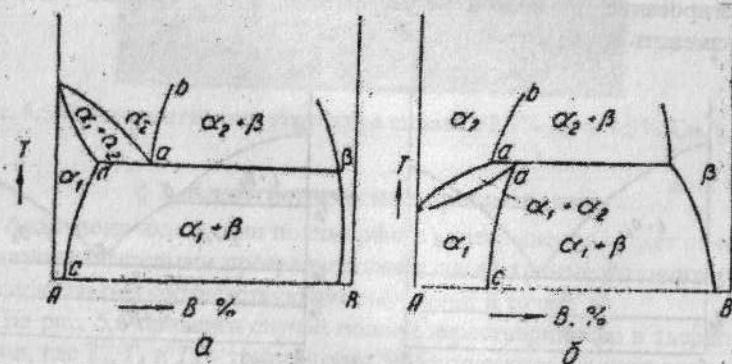
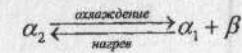
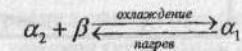


Рис. 5.8. Диаграммы состояния с ограниченной растворимостью в твердом состоянии при наличии аллотропии одного из компонентов: (а) - эвтектоидная, (б) - перитектоидная

Представленные на рис. 5.8, а,б превращения являются результатом столкновения области аллотропического превращения ($\alpha_1 + \alpha_2$) с областью двух твердых растворов ($\alpha_{1,2} + \beta$). Линия ограниченной растворимости со стороны компонента A как бы распалась на два отрезка ab и cd (имеет место их относительное смещение в горизонтальном направлении), причем первый из них указывает на равновесие фазы β с фазой α_2 , а второй - с α_1 . Это равновесие можно обозначить следующим образом:



перитектоидное



Термодинамически они ничем не отличаются от эвтектического и перитектического и их формальное описание – аналогично ранее рассмотренному.

Следует учитывать, что эвтектоидное и перитектоидное превращения в некоторых системах (например, 50Co-41Fe-8V) связаны с аллотропией промежуточных фаз. Термодинамическое описание равновесного аллотропического превращения твердых растворов таково же, как и описание их затвердевания.

Общей чертой превращений – эвтектоидного (системы $Ni-In$, $Cu-Al$, $Co-Si$) и прерывистого (гетерофазного) распада ($Pt - 10$ мас% Sn) является то, что распад начинается с возникновения зародышей двухфазной микроструктуры в однофазной области (обычно это происходит на границах зерен исходной фазы) и осуществляется в дальнейшем посредством роста этих зародышей. Образующиеся при этом пластины или стержни располагаются приблизительно перпендикулярно фронту превращения. В настоящее время установлено, что если осуществить перемещение резкого градиента температуры вдоль образца (приблизительно плоского фронта превращения), то позади фронта превращения окажется двухфазная ориентированная микроструктура, т.е. получаем совершенный композиционный материал с направленной структурой и высокими физико-механическими свойствами. Следует учитывать, что в случае эвтектоидного распада обе фазы (α_1 и β) отличны от исходной высокотемпературной фазы α_2 , тогда как при прерывистом распаде одна фаза, такая же, как и исходная, но обединена вторым элементом. В изотермических условиях зависимость скорости роста эвтектоидного зерна от температуры превращения имеет вид, представленный на рис. 5.9.

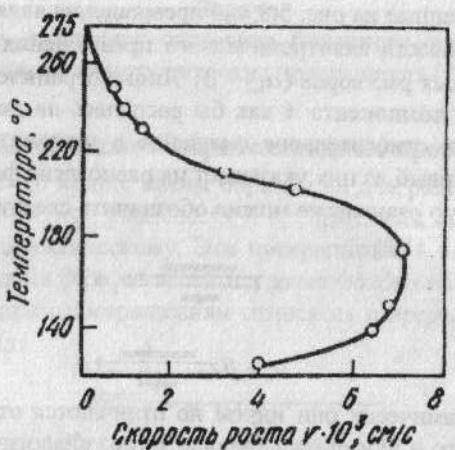


Рис. 5.9. Зависимость скорости роста эвтектоидного зерна от температуры превращения для сплава Al-Zn

Наличие максимальной скорости роста (ϑ_{\max}) связано с тем, что при понижении температуры превращения, с одной стороны, увеличивается выигрыши в свободной энергии, а с другой – уменьшается диффузионная подвижность атомов. При этом существенную роль играет гомологическая температура превращения, т.е. отношение T_s/T_0 (T_s – равновесная температура эвтектоидного превращения, T_0 – температура образования распадающейся фазы), которая составляет для систем Cu-Al, Ni-In и Co-Si – 0,63; 0,91 и 0,97. Для этих систем ϑ_{\max} -0,5; 7 и 12 см/ч, соответственно. Наличие максимальной скорости перемещения градиента температуры вдоль образца, превышение которой ведет к пространственной разориентации фаз, необходимо учитывать при попытках получить ориентированную эвтектическую микроструктуру. Учитывая, что прерывистый (гетерофазный) распад (рис. 5.10) имеется во многих сплавах, можно надеяться, что число потенциальных композиций с ориентированной микроструктурой и, следовательно, особыми физическими свойствами, значительно увеличится.

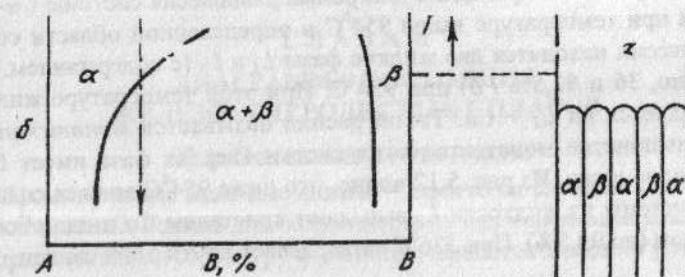


Рис. 5.10. Диаграмма состояния (а) и схема (б), иллюстрирующая прерывистый распад сплава при перемещении градиента температуры вдоль образца

Задача

Опишите (термодинамически) эвтектоидные и перитектоидные превращения.

§ 4. Синтетическое и монотектическое превращения

Ранее мы рассматривали различные типы фазовых равновесий, в которых жидккая фаза характеризуется неограниченной растворимостью компонентов. В ряде систем наблюдается расслоение жидкости, т.е. в равновесии при определенных температурах находятся две жидкие фазы различного состава, разделенные поверхностью раздела.

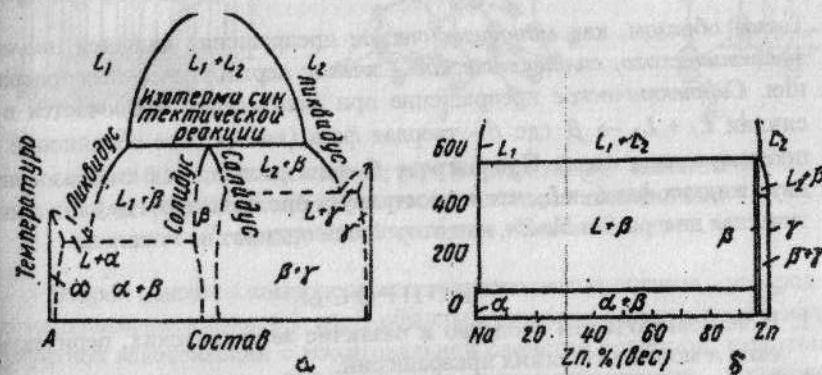


Рис. 5.11. Диаграмма равновесия системы с синтетическим превращением: а – типовая; б – сплавов Na-Zn

На рис. 5.12 приведена диаграмма равновесия системы $Cu-Pb$, в которой при температуре выше $954^{\circ}C$ в определенной области состава равновесии находятся две жидкие фазы L_1 и L_2 (с содержанием, соответственно, 36 и 92,5% Pb) при $954^{\circ}C$. При этой температуре жидкость распадается на $L_2 + Cu$. Такой распад называется монотектическим. В большинстве монотектических систем твердая фаза имеет большую объемную долю. Из рис. 5.12 видно, что ниже $954^{\circ}C$ во всех сплавах данной системы из жидкости L_2 выпадают кристаллы Cu и она обогащается свинцом (до 99,5%). При $326^{\circ}C$ затвердевает почти один свинец.

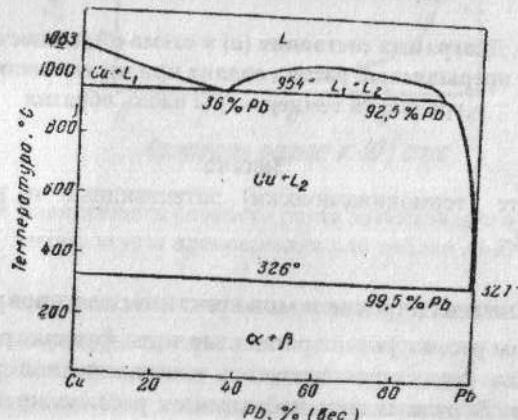


Рис. 5.12. Диаграмма равновесия Cu-Pb

Таким образом, как монотектическое превращение является аналогом эвтектического, синтетическое – аналог перитектического превращения. Синтетическое превращение при охлаждении заключается в соединении $L_1 + L_2 \rightarrow \beta$, где β – твердая фаза (химическое соединение или промежуточная фаза). При нагреве β -фаза распадается с образованием двух жидких фаз L_1 и L_2 , что иллюстрирует рис. 5.11 а, б, где дана синтетическая диаграмма Na-Zn, на которой оси ординат не показаны.

ВОПРОСЫ

1. В чем заключается сходство и различие эвтектических, перитектических и монотектических превращений.
2. Опишите характер монотектического превращения состава $C = 36$ вес% Pb (рис. 5.12).

ГЛАВА 6

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

§ 1. Основные компоненты

Промышленные железные сплавы – химически сложные многокомпонентные системы. Однако для большинства из них основными компонентами, определяющими структуру и свойства, являются железо и углерод.

Железо – может существовать в четырех модификациях α , γ , δ и ε с металлической межатомной связью 380 ... 400 кдж/г-атом. Упаковка атомов α -Fe и δ -Fe характеризуется решеткой о.ц.к., γ -Fe – г.ц.к., ε -Fe – г.п. (см. рис. 1.2). При атмосферном давлении существуют лишь α , γ и δ -модификации. При низких температурах вплоть до $910^{\circ}C$ (точка A_3) устойчива модификация α . Точка A_3 соответствует температуре равновесия α - и γ -модификаций. Точка A_4 ($1400^{\circ}C$) характеризует температуру равновесия γ - и δ -модификаций. Таким образом, в интервале $A_4 - A_3$ устойчива г.ц.к.-модификация, а в интервале от точки A_4 до точки плавления железа ($1539^{\circ}C$) – о.ц.к.-модификация δ .

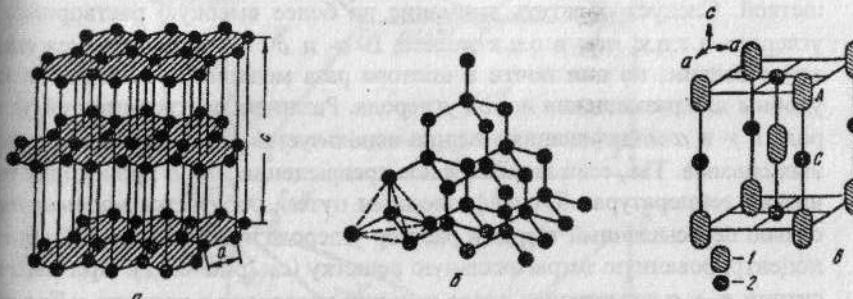


Рис. 6.1. Упаковка атомов: (а) – в графите, (б) – алмазе и (с) – мартенсите (1 – области, занимаемые атомами Fe; 2 – возможные положения атомов C)

Второй основной компонент железоуглеродистых сплавов – углерод – также полиморфен (рис. 6.1, а). В обычных условиях он находится в виде графитной модификации с гексагональной слоистой решеткой, межатомная связь – ковалентная ~ 700 кдж/г-атом, связи между слоями – поляризационные силы ~ 4...9 кдж/г-атом. Алмазная модификация углерода с характерной тетраэдрической решеткой (энергия связи ~ 700 кдж/г-атом) в обычных условиях метастабильна. Однако переход ее в графит возможен

лишь при температурах выше 1200°C . Давления, превышающие 10 кбар, стабилизируют алмазную модификацию. Промышленные железные сплавы содержат и другие примеси. Их делят на обычные (P , S , Mn , Si , H , N , O) и легирующие (Cr , Al , Ni , Cu , Ti , Mo , W , V и др.). При большом количестве обычных примесей их относят к разряду легирующих, а сплавы, содержащие легирующие примеси, называют легированными.

§ 2. Диаграмма фазового равновесия $Fe-C$

2.1 Фазовый состав

Основные фазы. В системе $Fe-C$ (рис. 6.2) кроме жидкой фазы, представляющей собой раствор углеродов в жидким железе и двух твердых растворов (внедрения) углерода в αFe и γFe , имеется также графит и карбид железа Fe_3C , называемый цементитом (I).

Твердый раствор углерода в αFe (δFe), называемый ферритом (Φ), характеризуется о.ц.к - решеткой. Различают высокотемпературный δ -феррит с максимальной концентрацией углерода $\sim 0,1\%$ ^{**} и низкотемпературный α -феррит (максимальная растворимость углерода $\sim 0,020 \dots 0,025\%$). Раствор углерода в γFe (максимальная растворимость углерода $\sim 2\%$, точка E), называемый аустенитом (A), характеризуется г.ц.к-решеткой. Следует обратить внимание на более высокую растворимость углерода в г.ц.к, чем в о.ц.к железе. В α - и δFe - число промежутков втрое больше, но они почти в полтора раза меньше по величине и неудобны для размещения ионов углерода. Различие растворимостей углерода в γ и α -модификациях железа используется для упрочнения железных сплавов. Так, если полиморфное превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ происходит при низких температурах бездиффузионным путем, образуется мартенсит - сильно пересыщенный твердый раствор углерода в αFe , имеющий объемно-направленную тетрагональную решетку (см. рис. 6.1,2). При мартенситной $\gamma \rightarrow \alpha$ перестройке число позиций внедрения в решетке γFe в три раза меньше, чем в αFe . Поэтому после $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения позиции внедрения одного и того же вида оказываются предпочтительно занятыми, что и приводит к тетрагональному искажению решетки αFe .

В высокоуглеродистых железных сплавах ($\sim 4\%C$) можно получить и твердый раствор примесей (углерода) в εFe . Он образуется, в частности, при безизбирательной кристаллизации тонких пленок высокоуглеродистых железных сплавов. При атмосферном давлении ε -раствор метастабилен: при температурах, незначительно превышающих 100°C , он

распадается через десятки минут, при комнатной температуре он может сохраняться несколько недель.

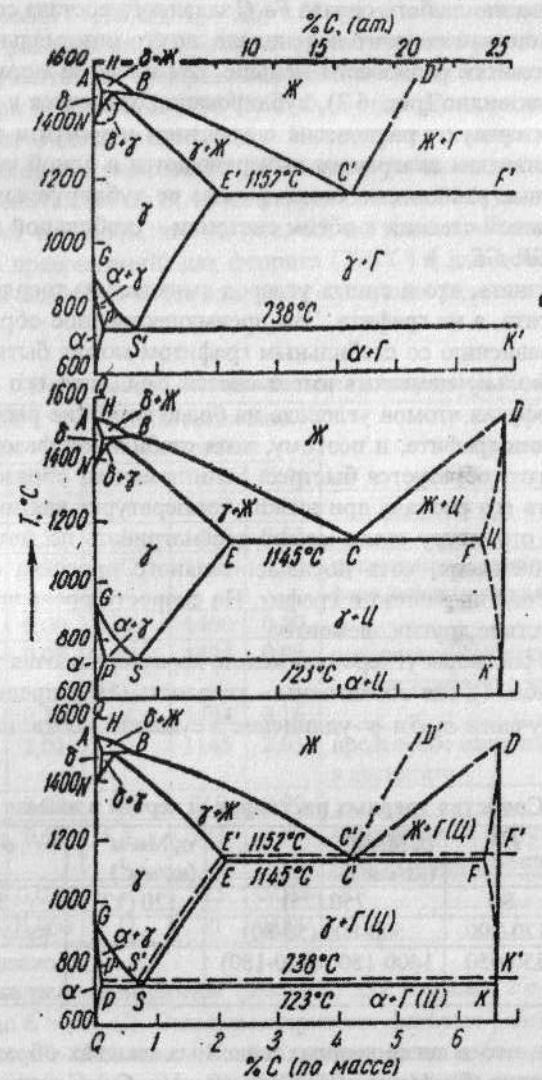


Рис. 6.2. Диаграммы стабильного (а) и метастабильного (б) состояний $Fe-C$ сплавов; в - диаграмм состояния с двойными линиями

*Здесь и далее в тексте мас.(вес%).

Обратите внимание, что пользуются двумя диаграммами состояния $Fe-C$: если в равновесии с жидкой фазой, аустенитом и ферритом находится графит – то равновесие является стабильным (рис. 6.2 a). В обоих случаях равновесию любого сплава $Fe-C$ заданного состава соответствует минимум термодинамического потенциала, но его минимальное значение в случае стабильного равновесия меньше, чем в случае метастабильного равновесия. Как видно (рис. 6.2), дублирование относится к тем линиям, которые характеризуют равновесие с участием цементита или графита (Γ). Для удобства эти диаграммы вычеркиваются в одной координатной системе. Фазовые равновесия, описываемые не дублируемыми линиями, относятся в равной степени к обеим системам – стабильной и нестабильной ($AB, BC, GP, GS \dots$).

Следует знать, что в сталях углерод выпадает из твердого раствора в виде цементита, а не графита. Это преимущественное образование цементита по сравнению со стабильным графитом может быть следствием того, что поскольку цементит имеет состав Fe_3C , для его образования требуется диффузия атомов углерода на более короткие расстояния, чем при образовании графита, и поэтому, хотя стабильной фазой и является графит, цементит образуется быстрее. Если цементит образовался в стали, то скорость его распада при низких температурах так низка, что для многих целей структуру стали можно рассматривать по метастабильной диаграмме равновесия, хотя после длительного прогрева стали может произойти распад на железо и графит. На скорость превращения сильно влияет присутствие других элементов.

Твердые растворы углерода в железе характеризуются такими свойствами (см. табл. 1), где обозначены – твердость (HV), предел прочности σ_b , предел текучести σ_s , δ – удлинение и сужение, соответственно.

Таблица 1

Свойства твердых растворов углерода в железе

	HV	σ_b МН/м ² (кг/мм ²)	σ_s МН/м ² (кг/мм ²)	$\delta\%$	$\psi\%$
Феррит	80	250 (25)	120 (12)	50	~ 80
Аустенит	170-200	500-800 (50-80)	–	пластичен	–
Мартенсит	550-650	1400-1800 (140-180)	–	склонен к хрупкому разрушению	

Заметим, что в легированных железных сплавах образуются сложные карбиды типа $(Fe, Mn)_3C$, $(Fe, W)_3C$, $(Fe, Mn, Cr)_3C$ и др.

Как видно из рис. 6.2 области существования $Fe-C$ сплавов в однородном и двухфазном состояниях отмечены на диаграммах стабильного и метастабильного равновесия. Помимо этих состояний, в $Fe-C$ сплавах

возможны безвариантные трехфазные равновесия в изобарических условиях: $\Phi_H + A_J + \mathcal{K}_B$ при перитектическом равновесии ($1494^{\circ}C$); (НВ-линия перитектического равновесия); $A_E + \mathcal{K}_C + \Gamma$ при стабильном эвтектическом равновесии ($1152^{\circ}C$); $A_E + \mathcal{K}_C + \mathcal{L}$ при эвтектическом ($1145^{\circ}C$) метастабильном равновесии; (EF – линия эвтектического равновесия).

Безвариантными трехфазными равновесиями являются также $\Phi_P + A_S + \Gamma$ – при стабильном ($738^{\circ}C$) и $\Phi_P + A_S + \mathcal{L}$ – при метастабильном ($723^{\circ}C$) эвтектоидных равновесиях. На диаграмме видим, например, линию эвтектоидного равновесия PK , когда при охлаждении наблюдается распад аустенита состава $S(A_S)$ на феррит состава $P(\Phi_P)$ и цементит.

Следует отметить, что на рис. 6.2 не показана линия точек Кюри (магнитных превращений) для феррита ($770^{\circ}C$) и для цементита ($210^{\circ}C$). Координаты основных точек диаграмм состояния указаны в табл. 2.

Таблица 2

Координаты основных точек диаграммы $Fe-C$

Стабильное равновесие			Метастабильное равновесие			Примечание
Точка	$T, ^{\circ}C$	$C, \%$	Точка	$T, ^{\circ}C$	$C, \%$	
A	1539	0,00	A	1539	0,00	
B	1494	0,53	B	1494	0,53	
C'	1152	4,26	C	1145	4,30	предельное содержание C в жидкой фазе (эвтектическая температура)
N	1400	0,00	N	1400	0,00	
H	1494	0,08	H	1494	0,08	предельное содержание C в δ фазе Fe (перитектическая температура)
J	1494	0,16	J	1494	0,16	
E'	1152	2,01	E	1145	2,03	предельное содержание C в аустените
G	910	0,00	G	910	0,00	
S'	738	0,68	S	723	0,80	содержание C в аустените (эвтектоидная температура)
P'	738	0,023	P	723	0,025	
Q'	20	0,000	Q	20	0,000	

Приведенные диаграммы (рис. 6.2) для системы $Fe-C$ не являются полными (до $6 \div 7\% C$). Они характеризуют фазовые равновесия в химически чистых $Fe-C$ сплавах. В то же время даже небольшое количество примесей влияет на условия равновесия и структуру сплавов (см. ниже). Однако, принципиальные стороны структурообразования можно рассмотреть, пользуясь двойной системой $Fe-C$. Содержащиеся в промышленных сплавах примеси, взаимодействуя с атомами основных компонентов

ментов Fe и C и растворяясь в жидким и твердым растворах, в цементите и графите, меняют условия равновесия. Наиболее полно эти изменения описываются тройными и более сложными диаграммами состояния. При небольших концентрациях примесей характеризуется смещением точек и линий диаграмм $Fe-C$ сплавов. В качестве примера на рис. 6.3 показано влияние 1,5% Si на положение линий и точек диаграммы стабильного равновесия. Важно, что в присутствии примесей перитектическое, эвтектическое и эвтектоидное равновесия возможны, согласно правилу Гиббса, в интервале температур, а не при одной температуре, как в чистых $Fe-C$ сплавах.

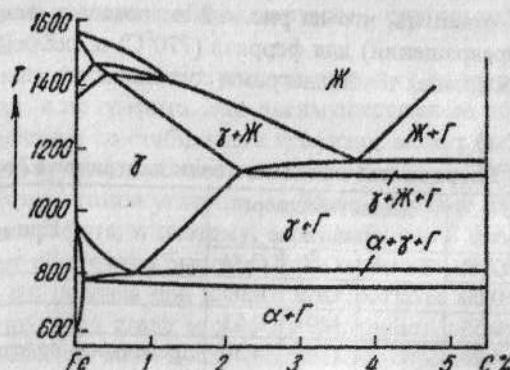


Рис. 6.3. Сечение тройной диаграммы стабильного равновесия $Fe-Si-C$ сплавов

В зависимости от содержания углерода железные сплавы делят на стали и чугуны. Сплавы, содержащие углерода меньше, чем $C_E(C_F)$ называются **стали** (на практике большая часть сталей содержит углерода в пределах 0,15–1,5 %), а с более высоким содержанием углерода – **чугунами**.

Студентам-металловедам нужно знать, что стали после медленного охлаждения склонны к повышению твердости и хрупкости с увеличением содержания углерода. **Простые углеродистые стали** после выдержки в течение длительного времени при высокой температуре становятся однофазными аустенитными сплавами (с г.ц.к.-решеткой), содержащими частицы случайных примесей. Термическая обработка, заключающаяся в переводе стали в аустенитное состояние и последующее охлаждение в воздухе, называется **нормализацией**. В этих условиях внутренняя и наружные части большого слитка могут иметь резко отличающуюся структуру. Напомним, что высокотемпературная термообработка слитка с целью выравнивания состава путем диффузии атомов легирующих элементов и устранения их сегрегации называется **гомогенизацией**.

Более высокоуглеродистые стали (с содержанием углерода более 0,8 %) называют **заэвтектоидными**. Следует учитывать, что обычно стали находятся в метастабильном состоянии, они содержат высокоуглеродистую фазу в виде цементита. Если она частично или полностью представлена в виде графита, их называют **графитизированными**.

Чугуны делят (работы Н.П.Бунина) на дозвтектические, эвтектические и заэвтектические. В зависимости от фазового состояния, создающегося при затвердевании, чугуны делят на **белые** ($J \rightarrow A + C$), **серые** ($J \rightarrow A + G$) и **половинчатые** ($J \rightarrow A + C + G$). Иногда в одной отливке встречаются все эти структурные типы чугуна (отбеленные отливки). Отливки из отбеленного чугуна изготавливают в тех случаях, когда нужно, чтобы изделие снаружи было твердым, а внутри достаточно пластичным и, в целом, хорошо выдерживало ударные нагрузки. В частности, из отбеленного чугуна изготавливают прокатные валки.

Ковкие чугуны получают из белых путем термической обработки (графитизации), в результате которой вместо цементита образуется графит.

ВОПРОСЫ

1. Что обуславливает тетрагональное искажение решетки α - Fe при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение?
2. Объясните, почему при наличии примесей трехфазное нонвариантное равновесие наблюдается в интервале температур (система $Fe-C$)?
3. Исходя из диаграммы $Fe-C$, поясните образование аустенита.

2.2. Формирование структуры при затвердевании сплавов $Fe-C$

Микроскопическая картина кристаллизации зависит от содержания углерода в расплаве. При затвердевании сталей происходит однофазная кристаллизация твердых растворов и перитектическая реакция (см. линию NB на рис. 6.2).

В сплавах, содержащих до 0,51% C , при затвердевании сначала выделяются кристаллы δ -фазы (феррита). Они зарождаются и растут в жидкой фазе, при этом состав изменяется по линии AB (состав жидкости – по линии AB). В реальных условиях неизбежна дендритная ликвация. В сплавах, содержащих до 0,1% C , затвердевание заканчивается образованием δ -раствора. При содержании 0,1–0,51% C за выделением δ -фазы следует перитектическая реакция (1494°C), в результате которой появляется γ -фаза (аустенит) с 0,016% C . В сплавах с 0,1–0,16% C перитектической реакцией затвердевание заканчивается и в избытке остается δ -фаза (ее оставшееся количество меняется от 100% в точке H до 0% в точке L). В сплавах с 0,16–0,51% C при перитектической реакции полностью рас-

ходится δ -фаза, а жидккая фаза остается в избытке, т.е. затвердевание не заканчивается. При дальнейшем охлаждении из жидкости выпадает γ -фаза (аустенит), причем состав жидкости и аустенита меняется по линиям BC и JE , соответственно. Образованием γ -фазы затвердевание заканчивается. В сплавах с $0,51 - 2,06\%$ С от начала затвердевания до конца затвердевания из жидкости выпадает γ -фаза. Состав фаз меняется по линиям BC , JE , а их количество определяется по правилу рычага. Значение дендритной ликвации в формировании аустенита велико.

Таким образом, сплавы с содержанием углерода до $0,1\%$ состоят из кристаллов δ -феррита, до $0,16\%$ - из δ -феррита и аустенита, сплавы, содержащие от $0,16$ до $2,06\%$ С – из аустенита. При охлаждении структура сплавов, содержащих до $0,16\%$ С, в результате аллотропического превращения $\delta \rightarrow \gamma$, идущего в зависимости от состава при температурах от 1494 до 1401°C , становится аустенитной. Никаких других фаз при высокой температуре в них нет.

Углеродистая сталь (до $2,06\%$ С) в широком интервале температур состоит из одной только аустенитной фазы (ей соответствует область $NJESG$ (см. рис. 6.2), которая в дальнейшем распадается на феррит и цементит, если имеет место метастабильное равновесие.

ВОПРОСЫ

- Какие процессы происходят при затвердевании сталей?
- Определите составы жидкой и твердой фаз, образуемых при затвердевании $Fe + 0,7\%C$.

2.3. Мартенситное превращение аустенита

Рассмотрим рис. 6.4. Как видно, при охлаждении сталей интервала $C_p - C_s$ превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ при температурах, лежащих ниже линии PS , дополняется эвтектоидным распадом аустенита. Переход $\gamma \rightarrow \alpha$ без перераспределения углерода (бездиффузионное полиморфное превращение) становится возможным при охлаждении стали состава I ниже температуры T_e (рис. 6.4 а), характеризующей условия равенства термодинамических потенциалов γ и α -растворов одинакового состава (кривая T_0). Образование пересыщенного углеродом α -раствора в обычных условиях происходит лишь при охлаждении до температур линии M_h . Для указанного состава стали оно начинается при температуре T_e . В этом случае полиморфное превращение осуществляется сдвигом и не сопровождается изменением состава твердого раствора (мартенситное превращение). Образующиеся иглы и пластины мартенсита (рис. 6.5) ориентированы в исходном растворе закономерно: $(011)_M \parallel (111)_A$ и $[111]_M \parallel [110]_A$. Неболь-

шие пластические деформации и нейтронное облучение могут вызвать мартенситное превращение и при температурах в интервале $T_0 - M_h$ (см. рис. 6.4, а).

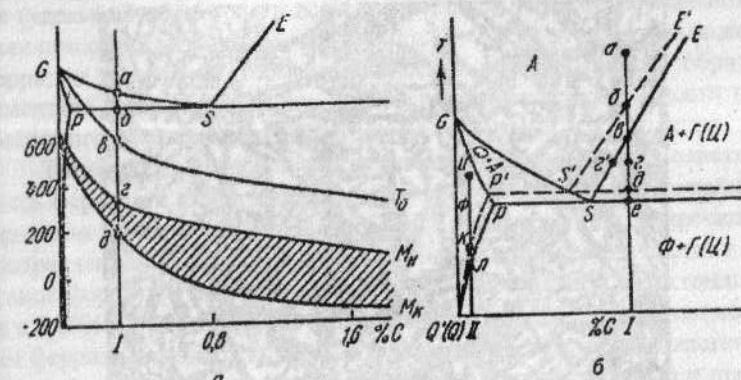


Рис. 6.4. Участок диаграммы $Fe-C$

Обратите внимание – мартенситное превращение аустенита обычно происходит не в изотермических условиях, а в интервале температур, причем в мартенсит превращается только часть аустенита. При этом скорости зарождения и роста кристаллов мартенсита настолько велики, что при всех известных скоростях охлаждения (вплоть до 10^4 град/с), задержать превращение не удается. Остановив охлаждение – задерживаем мартенситное превращение. По мере охлаждения в интервале $T_e - T_d$ образуются новые, мелкие мартенситные кристаллы в непревращенных участках аустенита. Кривая M_k (рис. 6.4, а) характеризует температуры, при которых заканчивается превращение аустенита в мартенсит при непрерывном охлаждении, несмотря на то, что в стали остается небольшое количество мартенсита (5 – 10%). Количество непревращенного (остаточного) аустенита, наблюдающегося при комнатной температуре, увеличивается с повышением содержания углерода.

В сталях, содержащих более $0,6\%$ С, мартенситное превращение заканчивается при отрицательных температурах ($M_h < 0^{\circ}\text{C}$). На мартенситное превращение аустенита большое влияние оказывают примеси, растворяясь в железе, они изменяют температурный интервал устойчивости модификаций железа. Почти все легирующие элементы, кроме кобальта и алюминия, понижают температуру мартенситного превращения, и количество остаточного аустенита в закаленной стали по мере легирования

увеличивается. Так, температура начала мартенситного превращения (эвтектоидная сталь с 5% Mn) лежит ниже комнатной.



Рис. 6.5. Микроструктура мартенсита, образовавшегося в эвтектоидной стали, $\times 500$

В целом, чтобы предотвратить диффузионный распад и переохладить аустенит до температуры M_h , необходимо достичнуть критической скорости закалки, которая, например, для эвтектоидной стали составляет ~200 град/с. Образование мартенсита в сплавах железа, содержащих до ~4-5%С, повышает их твердость и прочность. Этому способствует как мелкозернистость мартенсита, так и применяемая на практике предварительная пластическая деформация железных сплавов (термомеханическая обработка).

Эвтектоидное превращение. В сплавах железа с 0,025 ... 0,8%С при охлаждении сначала из аустенита выделяется феррит (его состав меняется соответственно линии GP, а состав аустенита — GS (рис. 6.2). Чем больше содержание углерода в сплаве в указанных пределах, тем относительно меньше выделяется феррита и тем больше останется аустенита, причем независимо от исходного содержания в нем углерода, содержание его при эвтектоидной температуре (738 и 723°C) дойдет до постоянной величины 0,69 или 0,80 в зависимости от того, в какой системе идет эвтектоидное превращение — стабильной или метастабильной (рис. 6.2 а, б). В системе $\text{Fe} - \text{C}$ эвтектоидная реакция $\gamma_{0,80} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$ дает меньший выигрыш свободной энергии, чем, например, $\gamma_{0,69} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{C}$. Однако кинетически образование цементита (Fe_3C) более выгодно, чем графита,

так как объемный эффект при выделении цементита сравнительно невелик. Действительно, плотность цементита отличается от плотности аустенита и феррита только на 3-4%, а плотность графита почти в 2 раза меньше (удельный объем соответственно больше). Поэтому в реальной стали даже при очень медленном охлаждении ($T < 723^{\circ}\text{C}$) аустенит распадается на феррит и цементит¹. Термодинамическая неравновесность образования цементита сказывается на его низкой термической стабильности при высокотемпературном отжиге (огрубление структуры, коалесценция ...).

Таким образом, при эвтектоидном распаде образуется пластинчатая смесь феррита и цементита в форме *евтектоидной колонии*, называемой *перлитом* из-за перламутрового блеска, видимого под микроскопом на протравленном шлифе (см. рис. 6.6). Как видно, перлит состоит из пластинок феррита и цементита, их толщины находятся в эвтектоидной стали с 0,80%С в постоянном отношении $\sim 7,3 : 1$, соответственно количествам феррита и цементита в перлите. Расстояние (L) между пластинками $L = L_{\Phi} + L_{\Pi}$, т.е. равно сумме толщин пластинок феррита (L_{Φ}) и цементита (L_{Π}). Величина L зависит от условий охлаждения (температуры распада, переохлаждения и т.п.). Знание величины L очень важно, так как твердость и прочность стали связаны приблизительно линейным образом с величиной поверхности раздела феррита и цементита.

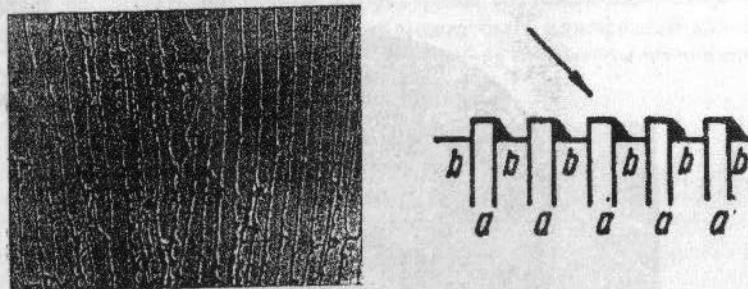


Рис. 6.6. Микроструктура перлита $\times 1500$ и схема расположения пластинок феррита (б) и цементита (а) в перлите. Стрелкой показано косое освещение под микроскопом

¹ В реальных условиях реакция по уравнению $\gamma_{0,69} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{C}$ возможна в том случае, когда в сплаве имеется затравка графита, например, в сером чугуне, тогда как в реальной стали даже при очень медленном охлаждении идет распад по уравнению $\gamma_{0,80} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$.

Как следует из диаграммы (рис. 6.2) в железоуглеродистых сплавах с содержанием углерода от 0,80 до 2,06% (заэвтектоидные стали), в отличие от дозвтектоидных сплавов при охлаждении, в них в первую очередь выделяется не феррит. Избыточный цементит, называемый *вторичным*, выделяется из аустенита при его переохлаждении до температур ниже линии *SE*. При этом аустенит обедняется углеродом, концентрация которого в цементите (6,7%С) гораздо больше, чем средняя в сплаве (в аустените). Это обеднение приблизительно соответствует линии *SE* и продолжается до температуры несколько ниже *PSK*, когда концентрация углерода в аустените достигает эвтектоидного значения. После этого происходит эвтектоидный распад с образованием перлита. Его количество уменьшается с увеличением содержания углерода, а количество вторичного цементита увеличивается. Вторичный цементит образуется в игольчатой форме и в виде сетки, что нежелательно – он сообщает стали хрупкость, особенно после закалки. Во избежании этого заэвтектоидную сталь обрабатывают давлением (ковка, прокатка) при температуре выделения вторичного цементита. В результате при дальнейшем медленном охлаждении стали зерна вторичного цементита продолжают расти, присоединяя к себе эвтектоидный цементит. В итоге пластинчатый перлит не получается, а сплав состоит из феррита и вкрашенных в него зерен цементита (рис. 6.7).

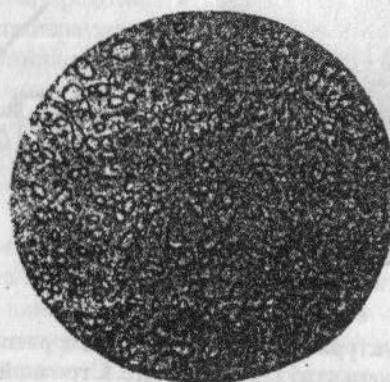


Рис. 6.7. Микроструктура заэвтектоидной стали. Феррит и зернистый цементит вторичный. $\times 600$

Следует обратить внимание на тот факт, что раньше продукты эвтектоидного распада аустенита, образующиеся при температурах 700–650 °C называли *перлитом* ($L \approx 0,5 - 1$ мкм), при $\sim 650 - 600^{\circ}\text{C}$ – *корбитом* ($L \approx 0,25$ мкм), при $600 - 500^{\circ}\text{C}$ – *трооститом* ($L \approx 0,1$ мкм). Все они имеют

сходное строение, характеризующееся пластинчатой формой кристаллов феррита и цементита, но различаются толщиной пластин. В настоящее время все эти продукты эвтектоидного распада разделяют по тонкости строения на грубодифференцированный, среднедифференцированный и тонкодифференцированный перлит.

В промежуточной области температур ($550^{\circ} - M_{\text{H}}$, см. рис. 6.4, *a*) происходит так называемое *промежуточное (бейнитное)*[†] превращение из аустенита, которое сочетает в себе элемент перлитного и мартенситного превращений: диффузионное перераспределение углерода между продуктами распада аустенита связано со сдвиговым переходом $\gamma \rightarrow \alpha$. При промежуточном превращении аустенита и больших переохлаждениях ниже температуры T_0 (см. рис. 6.4, *a*) образуются *двухфазные смеси кристаллов* пересыщенного углеродом α -раствора и карбида, называемого *игольчатым трооститом* или *бейнитом*. В зависимости от температуры распада различают верхний игольчатый троостит, образующийся при $\sim 400^{\circ}\text{C}$ и имеющий вид резаной соломы или пера и нижний игольчатый троостит, возникающий при 300–250 °C и напоминающий отпущененный мартенсит.

Обратите внимание, что следует избегать путаницы структур сталей, полученных путем охлаждения с различной скоростью и сталей, закаленных и отпущеных. Метод микроскопической металлографии позволяет распознать различные структурные составляющие отпущененной стали. «Структурная составляющая» может быть однофазной или состоять из нескольких фаз и ее состав определяется процессом получения (например, эвтектоидным распадом).

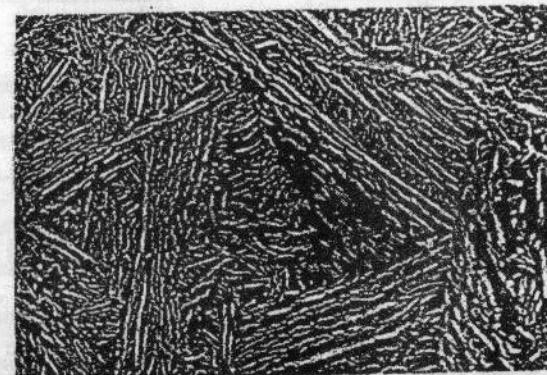


Рис. 6.8. Электронная микрофотография верхней бейнитной структуры в стали с 3%Ni и 0,67%С; изотермическое превращение при 455°C . $\times 7000$

[†] По имени американского металловеда Э. Бейна

Для характеристики кинетики превращения аустенита в изотермических условиях обычно строят диаграммы время – температура – степень распада (рис. 6.9). На этих диаграммах нанесены линии, указывающие для разных температур время начала выделения высокоуглеродистых фаз (графита, цементита), начала перестройки $\gamma \rightarrow \alpha$, исчезновения аустенита, начала мартенситного превращения. Заметим, что в практике термической обработки превращение аустенита происходит чаще в условиях непрерывного охлаждения, и для этих случаев строятся термокинетические диаграммы, на которых приводятся и кривые охлаждения (рис. 6.9 б).

ВОПРОСЫ

1. В каких условиях может образовываться «вторичный цементит».
2. Чем можно объяснить преимущественное выпадение Fe_3C по сравнению с углеродом (реакция $\gamma_{0,80} \rightarrow \alpha Fe + Fe_3C$).

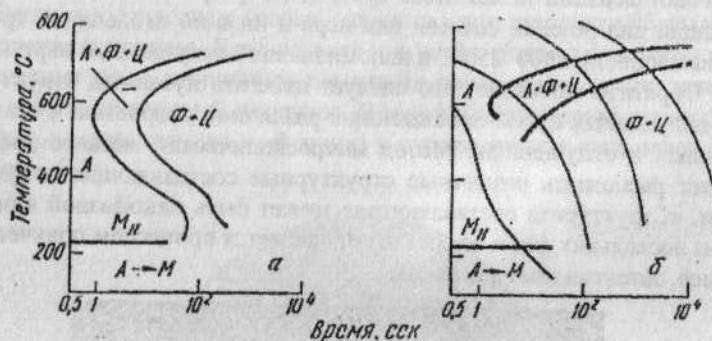


Рис. 6.9. Изотермическая (а) и термокинетическая (б) диаграммы распада аустенита эвтектоидной стали

2.4. Затвердевание сплавов $Fe + (2 + 6)\%C$

Промышленные серые чугуны всегда содержат кремний. При рассмотрении микроскопической картины их кристаллизации воспользуемся вертикальным разрезом диаграммы состояния $Fe-Si-C$ – сплавов (рис. 6.10, а). Как видно из диаграммы (рис. 6.10, а, б) затвердевание железных сплавов с концентрацией углерода до C_E (доэвтектические белые чугуны) происходит в два этапа: в интервале температур $T_a - T_b$ выделяется первичный аустенит, а при переохлаждении остатка жидкости ниже T_b происходит эвтектическая кристаллизация $\mathcal{J} \rightarrow A + II$. Сплав эвтектического состава затвердевает в один этап: после переохлаждения до температур ниже T_c жидкость распадается на аустенит и цементит. Заэвтектические

сплавы кристаллизуются в два этапа. Сначала выделяется первичный цементит (в интервале $T_b - T_d$), а при температурах ниже T_d остаток жидкости переходит в аустенитно-цементитную эвтектику. Отметим, что наблюдается пластинчатая форма кристаллов первичного цементита, что обусловлено неоднородностью межатомной связи и легкостью разрыва более слабых металлических связей в плоскости (001) (рис. 6.11, а).

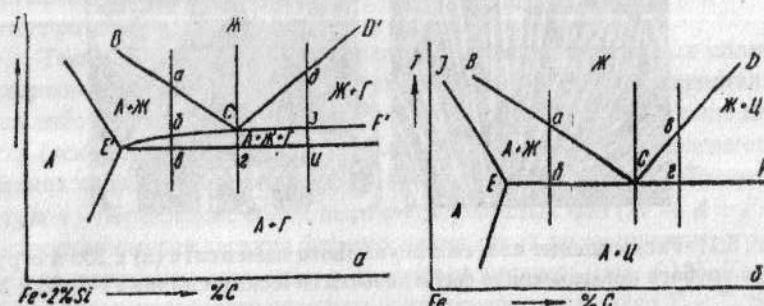


Рис. 6.10. Участок диаграммы стабильного состояния $Fe-Si-C$ сплавов (а) и метастабильного состояния $Fe-C$ (б)

При кристаллизации заэвтектических сплавов (чугунов) в интервале температур $T_b - T_d$ термодинамически возможно и выделение графита – оно приводит к большему выигрышу свободной энергии. Однако при ускоренном охлаждении выделение цементита кинетически выгоднее. Оно не требует значительных передвижений атомов железа, необходимая диффузия углерода успевает пройти и в условиях больших переохлаждений. При охлаждении до температур ниже эвтектической и малых переохлаждениях в указанных выше сплавах (белых чугунах) кристаллы аустенита и цементита формируются без взаимного прорастания, образуется структура грубого конгломерата фаз (рис. 6.11, б).

Обратите внимание, что при увеличении переохлаждения двухфазная кристаллизация $\mathcal{J} \rightarrow A + \mathcal{C}$ приводит к прорастанию цементита аустенитом и формируются колонии эвтектики, называемой ледебуритом. В зависимости от условий кристаллизации колонии имеют либо сотовое (сотовый ледебурит, рис. 6.12, а), либо пластинчатое строение (пластинчатый ледебурит, рис. 6.12, б). Обнаружено, что при больших скоростях охлаждения сотового строения вообще не получается и весь ледебурит становится пластинчатым. В этом случае разветвленный цементит колонии имеет веерообразный вид, а при еще больших переохлаждениях – сферолитный (рис. 6.12, в). Подобное расщепление эвтектического цементита,

напоминающее расщепление графита, обусловлено спецификой атомного строения – слоистостью и неоднородностью межатомных связей.

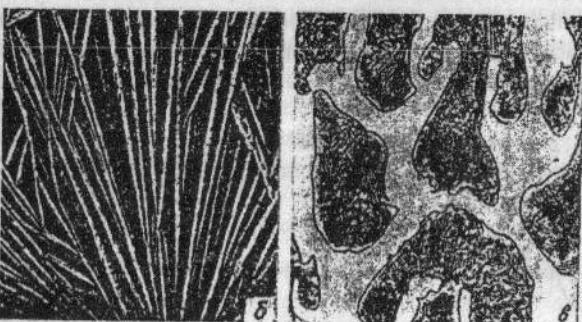


Рис. 6.11. Расщепление пластин первичного цементита (а) $\times 200$ и структура грубого конгломерата фаз в доэвтектическом сплаве Fe-C (б) $\times 300$

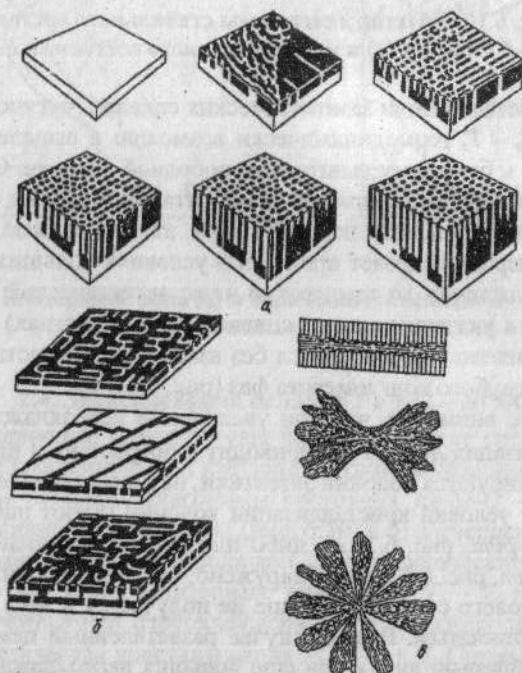


Рис. 6.12. Схема отдельных этапов роста сотового (а), пластинчатого (б) ледебурита, веерообразные и сферолитные колонии (в)

На эвтектическое превращение в сплавах $Fe - C$ (белых чугунах) большое влияние оказывают примеси (P , W , Cr), способствуя формированию структур грубого конгломерата фаз. Это обусловлено малой растворимостью в твердых фазах эвтектики примесей, например, фосфора. В результате при выделении первичного цементита окружающая его жидкость сильно обогащена фосфором, что препятствует образованию здесь аустенита. Он зарождается вдали от цементита и обе эвтектические фазы растут раздельно, не прорастая друг в друга.

Таким образом, при затвердевании железоуглеродистых сплавов с содержанием углерода более 2 %, высокоуглеродистая фаза кристаллизуется либо в виде графита (замедленное охлаждение), либо в виде цементита (ускоренное охлаждение). Если эти же сплавы затвердеваются при средних скоростях охлаждения, то возможно образование половинчатых чугунов – образование обеих высокоуглеродистых фаз ($J \rightarrow A + \Gamma + \Pi$). Микроскоическая картина формирования таких половинчатых структур ясна из диаграммы состояния с двойными линиями (рис. 6.13). Как видно, для зазвтектического расплава, в интервале температур $T_a - T_b$ термодинамически возможно лишь выделение первичного графита. При температурах $T_b - T_s$ может выделяться и первичный цементит. Если скорость охлаждения расплава обеспечивает кристаллизацию обеих фаз, образуется структура половинчатого чугуна (рис. 6.14). В этом случае первичная высокоуглеродистая фаза выделилась частично в виде графита и частично в виде цементита. Эвтектическая кристаллизация происходит с образованием ледебурита.

В доэвтектических чугунах половинчатые структуры формируются лишь при эвтектической кристаллизации. В интервале $T_d - T_s$ выделяется первичный аустенит. При температурах интервала $T_s - T_u$ термодинамически возможен лишь распад $J \rightarrow A + \Gamma$. При этом формируются колонии $A + \Gamma$ эвтектики.

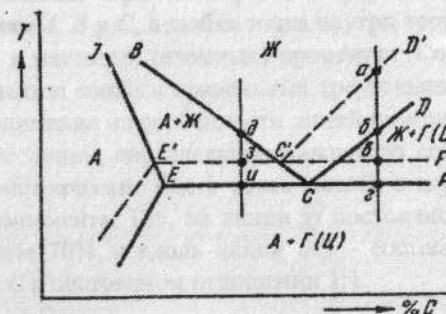


Рис. 6.13. Участок диаграммы состояния $Fe-C$ с двойными линиями

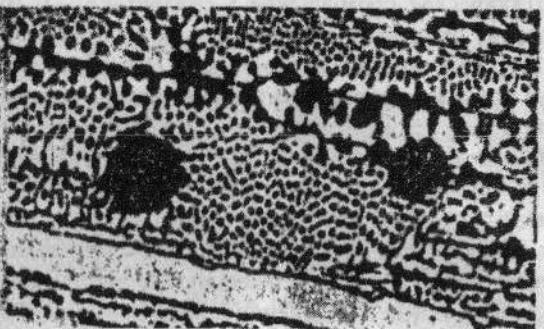


Рис. 6.14. Структура половинчатого чугуна, модифицированного магнием $\times 300$

При температурах ниже T_u термодинамически возможен и распад $\mathcal{J} \rightarrow A + \mathcal{L}$, в результате которого начинают расти колонии ледебурита. В сплавах Fe-C эвтектического состава половинчатая структура формируется в результате роста колоний $A + \Gamma$ и $A + \mathcal{L}$ эвтектики.

ВОПРОСЫ

- Объясните, в чем состоит сходство и различие перлита и ледебурита (система Fe-C).
- В каких случаях формируется структура «грубого конгломерата фаз»?
- Какие типы чугунов образуются при затвердевании железоуглеродистых сплавов?

ГЛАВА 7

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

§ 1. Особенности построения

Ввиду сложности современных сплавов все в большей степени требуются сведения о многокомпонентных системах. Их экспериментальное получение связано с большими затратами времени и средств, довольно часто используют итеративный метод построения диаграмм состояния гетерофазных систем сплавов (см. гл. II, § 4). Заметим, что поскольку стабильность фаз резко падает с увеличением числа компонентов (четверные фазы немногочисленны), сведения о двойных и тройных фазах в первом приближении достаточны для расчета систем с большим числом компонентов. Согласно правилу фаз Гиббса, система из n компонентов в нонвариантном равновесии содержит $n + 1$ фаз. При этом, чтобы определить равновесие на диаграмме состояния, например, трехкомпонентной системы, кроме температуры и концентрации одного элемента требуются данные о концентрации другого элемента. В связи с этим для построения такой диаграммы число координат должно быть на единицу больше, чем в случае двухкомпонентной системы. Отметим, что сочетанием различных двойных систем можно получить несколько тройных нонвариантных диаграмм.

В трехкомпонентных сплавах максимальное число существующих фаз ($p = \text{const}$) составляет 4, а в области существования одной гомогенной фазы – 3. При построении диаграммы состояния трехкомпонентной системы используют концентрационный треугольник – когда концентрация всех трех компонентов откладывают по сторонам равностороннего треугольника. Причем вершины треугольника соответствуют чистым веществам A , B и C , а любая точка внутри треугольника отражает состав системы в массовых (атомных) процентах. Состав смеси определяется путем анализа свойств правильных треугольников (рис. 7.1). Следует обратить внимание на особенности линий внутри концентрационного треугольника: линии, параллельные каждой из его сторон, представляют собой геометрические места точек смесей с постоянным содержанием одного компонента. Так, на линии gf постоянное содержание компонента B , равное 70%, а вдоль линии BH – составы смесей содержат компонента A и C в постоянном отношении 1:1.

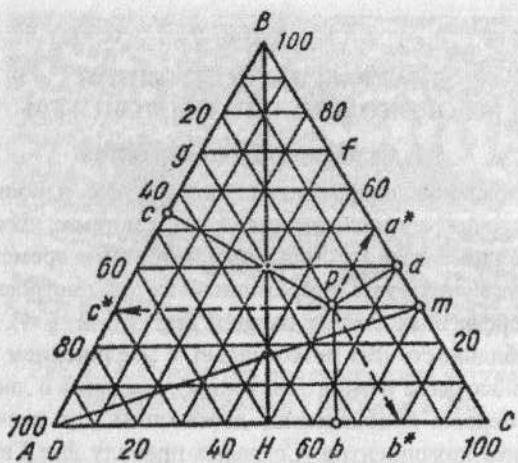


Рис. 7.1. Представление концентраций компонентов в тройной системе

Ясно, что диаграмма состояния трехкомпонентной системы не может быть представлена на плоскости, температура должна откладываться на координатной оси, перпендикулярной плоскости концентрационного треугольника. Таким образом, тройная диаграмма может быть построена только в трех измерениях, как трехмерная фигура. В практической металлографии используются, как правило, проекцией этой фигуры на плоскость и ее вертикальными и горизонтальными разрезами (см. рис. 3.4; 6.10,а). В горизонтальной проекции температура показывается изотермами (линиями на проекциях поверхностей фазового равновесия). Изотермы играют такую же роль, как линии постоянной высоты на геодезических картах.

На рис. 7.2 показаны изотермы на поверхностях ликвидус в системе $Pb-Sn-Bi$. Как видно, поверхность $Pb_{e_1}E_{e_2}Pb$ спускается круче, чем $Sn_{e_1}E_{e_2}Sn$, что легко понять, если принять во внимание температуру плавления компонентов Pb и Sn . Рассматриваемые поверхности простираются от температуры плавления компонента до температуры плавления тройной эвтектики (96°C – точка E). Поверхность $Pb_{e_1}E_{e_2}Pb$, соответствующая выпадению из жидкой фазы Pb , более крутая, так как температура плавления Pb выше, чем Sn . Соответственно этому изотермы на поверхности $Pb_{e_1}E_{e_2}Pb$ располагаются чаще, чем на поверхности $Sn_{e_1}E_{e_2}Sn$.

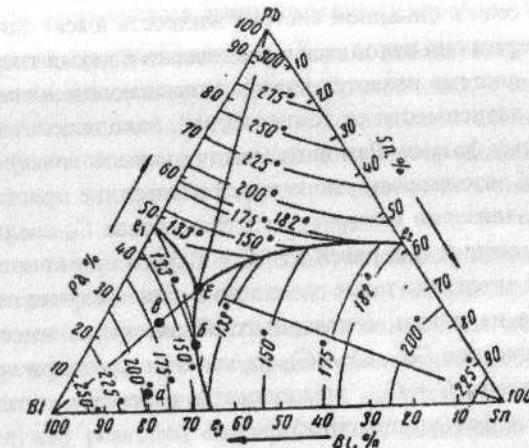


Рис. 7.2. Проекция диаграммы фазового равновесия $Pb-Sn-Bi$

§ 2. Моновариантные эвтектики

Под моновариантным эвтектическим сплавом подразумевают тройной сплав, состав которого соответствует некоторой точке на линии двойной эвтектики, образованной пересечением двух поверхностей ликвидуса (рис. 7.3). Аналогично кристаллизации двойной эвтектики (см. гл. IV, § 4), моновариантная эвтектическая реакция приводит к образованию двухфазной микроструктуры.

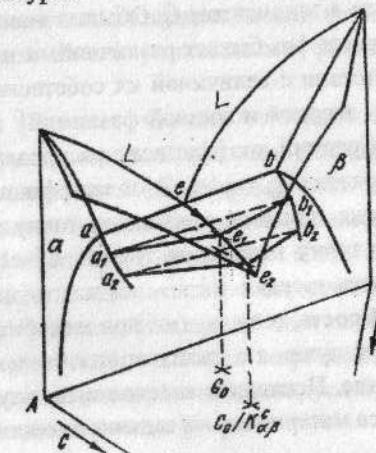


Рис. 7.3. Участок диаграммы состояния тройной системы с линией двойной эвтектики (эвтектический желобок $e - e_2$)

Однако если в бинарной системе жидкость имеет единственный состав, при котором она находится в равновесии с двумя твердыми фазами, то в тройной системе имеются линии, описывающие *интервал составов жидкости* (в зависимости от температуры), находящийся в равновесии с двумя твердыми фазами. Различие между двойной *моновариантной* и *многовариантной* эвтектиками заключается в кинетике кристаллизации. Если при кристаллизации бинарного сплава состава C_E средний состав образующихся твердых фаз равен $\bar{C}_s = C_E$, то при кристаллизации многовариантной эвтектики такое равенство в общем случае не соблюдается. Однако, когда на линии моновариантной эвтектики имеется максимум (например, в системе $Co - Cr - C$), то, как очевидно, при кристаллизации сплавов с составом $C = C_{\max}$, выполняется равенство составов жидкости и твердой смеси фаз (композиции).

Рассмотрим кристаллизацию сплава, состав которого (C_0) лежит на линии моновариантной эвтектики (точка e_1 на рис. 7.3). Как видно, в начальный момент кристаллизуются две фазы состава a_1 и b_1 , находящиеся в равновесии с жидкостью e_1 . По мере формирования твердых фаз расплав впереди фронта кристаллизации обогащается компонентом C до тех пор, пока не достигает состава e_2 . Общая концентрация компонента C в твердых фазах при этом такая же, как и в исходной жидкости, т.е. C_0 . Следовательно, с этого момента начинается стационарная кристаллизация, которая протекает при наличии на фронте кристаллизации граничного слоя, обогащенного компонентом C . Обычно концентрация примеси в каждой из двух твердых фаз бывает различной: α и β фазы будут выделять примеси в соответствии с величиной их собственного коэффициента распределения между твердой и жидкой фазами K_α^C и K_β^C (т.е. a_2/e_2 и b_2/a_2 , соответственно). Средний коэффициент распределения между твердой и жидкими фазами равен $K_{\alpha\beta}^C = e_1/e_2$. Этот коэффициент может приближаться к единице, когда примеси повышают точку плавления одной фазы $K_\alpha^C > 1$ и снижают точку плавления другой $K_\beta^C < 1$. Оказывается, плоская поверхность раздела твердая фаза – жидкость наблюдается в широком диапазоне условий роста, если m_t (наклон желобка ликвидуса – синклинали) приближается к нулю, т.е. почти горизонтальный наклон и $K_{\alpha\beta}^C$ приближается к единице. Последнее явление используется на практике получения нового класса материалов – ё заданного состава и структуры.

§ 3. Примеры применения многокомпонентных систем сплавов

Как правило, современные никелевые и кобальтовые жаропрочные сплавы – сложные по составу композиции, отвечающие высоким требованиям к физическим, механическим и химическим свойствам. Особое место среди них занимают композиты с ориентированной структурой. Так, направленные двухфазные структуры получают в сплавах, которые по составу термодинамически многовариантны, а не инвариантные или моновариантные, как в двойных и тройных системах, описанных ранее. В качестве примера применен этот подход к богатой никелем четырехкомпонентной системе, хотя подобный анализ может быть использован для более сложных систем. Для четырехкомпонентной системы реакция, обеспечивающая образование желаемой анизотропной двухфазной структуры, служит реакцией одновременного выделения двух твердых фаз из жидкости. На рис. 7.4 показана политермическая проекция четырехкомпонентной системы $Ni - Al - Nb - Cr$. Границы тетраэдра представляют политермические проекции тройных систем $Ni - Al - Nb$, $Ni - Cr - Nb$ и $Ni - Cr - Al$. Рост двойной эвтектики $Ni - Ni_3Nb$ и рост многовариантных эвтектических сплавов между ней и двумя тройными эвтектиками $\gamma + \beta + \delta$ и $\gamma + \gamma' + \beta$ могут рассматриваться независимо друг от друга. Поверхность ликвидуса, исключая инвариантные двойные и тройные эвтектики как конечные точки, определяет составы сплавов, которые плавятся в некотором температурном интервале и позволяют получать современные конструкционные материалы новой техники – направленную двухфазную композицию с уникальными физико-механическими свойствами.

Следует обратить внимание, что для четверных систем, исходя из правила фаз Гиббса, при постоянном давлении для определения состояния четверной системы, в которой две твердые фазы находятся в равновесии с жидкостью, должны быть выбраны две независимые переменные. Для построения поверхности ликвидуса могут быть использованы концентрации двух компонентов или концентрация одного из компонентов и температура. В пятicomпонентной системе состояние жидкой фазы в объеме описывается тремя независимыми переменными для реакции $L \rightarrow \alpha + \beta$, в то время как на поверхности ликвидуса будет протекать *неизотермическая* реакция типа $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$.

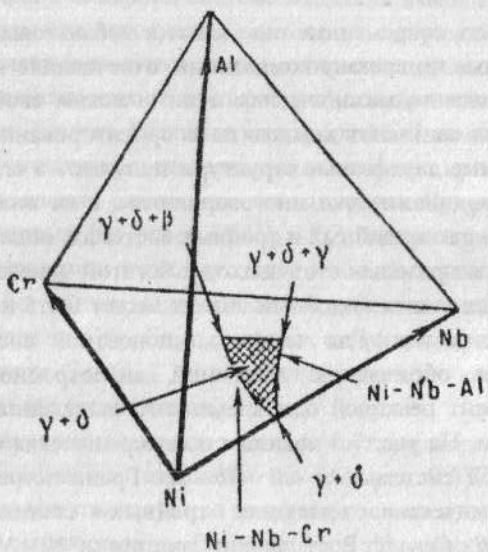


Рис. 7.4. Политегмическая проекция, показывающая бивариантные эвтектические поверхности, где протекает реакция $L = \gamma + \delta$:
 $\gamma + \delta + \beta$; $\gamma + \delta + \gamma'$ - тройные эвтектики; $Ni - Nb - Al$;
 $Ni - Nb - Cr$ - моновариантные эвтектические линии;
 $\gamma + \delta$ - двойная эвтектика; $(\gamma + \delta)$ - бивариантная эвтектическая поверхность.

Таким образом, знание диаграммы состояния позволила физикам-экспериментаторам определить способность многокомпонентных систем к образованию анизотропных двухфазных структур, например, на сплавах $(Co, Cr, Ni, Al) - (Cr, Co, Ni)_{23}C_6$ (рис. 7.5).

Заметим, что рост таких структур возникает на макроскопически плоском фронте кристаллизации, критерий стабильности которого удобнее выражать через интервал температур плавления, чем через обычно используемые параметры: коэффициенты распределения растворенных атомов и наклон ликвидуса, поскольку последние не являются определенными для многокомпонентных сплавов.

Исследование этого многовариантного подхода к созданию конструкционных материалов дает возможность значительно изменять состав сплавов и других требуемых служебных свойств. Последнее детально

изучается в читаемом на физико-техническом факультете курсе лекций «Композиционные материалы».

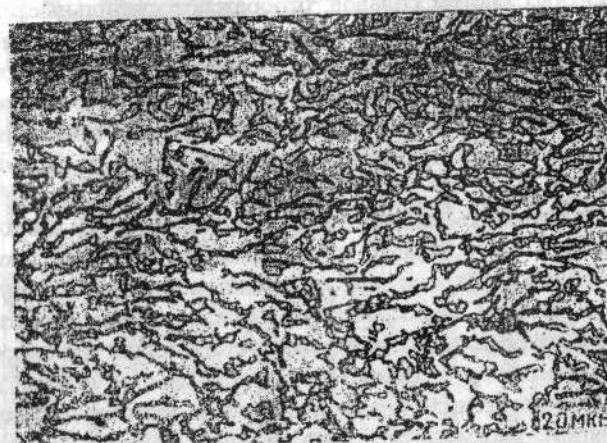


Рис. 7.5. Микроструктура продольного сечения сплава сплава $(Co, Cr, Ni, Al) - (Cr, Co, Ni)_{23}C_6$. $\times 500$

ВОПРОСЫ

1. На примере многокомпонентного сплава объяснить образование «эвтектического желобка».
2. В чем заключается различие между двойной бивариантной и моновариантной эвтектиками?
3. Приведите примеры возможного применения гетерофазных систем сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные выше диаграммы состояния двойных, а также многокомпонентных систем сплавов, отображают стабильные или метастабильные состояния существующих фаз. Они дают упрощенное изображение действительности, поскольку состояния рассматриваются при постоянном давлении (~ 1 атм) и исключительно как функции температуры и состава. Однако упрощение зачастую оказывается полезным, так как в наглядной форме дает существенную информацию о рассматриваемых материалах.

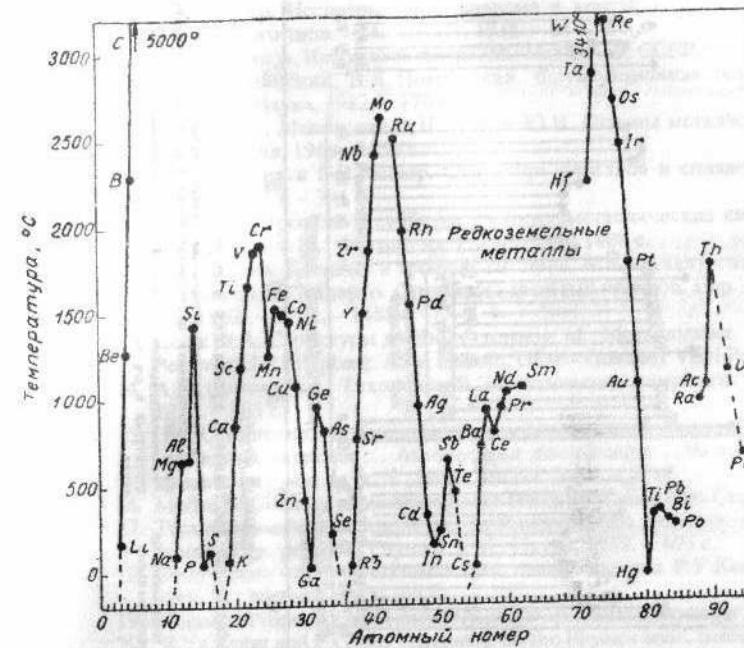
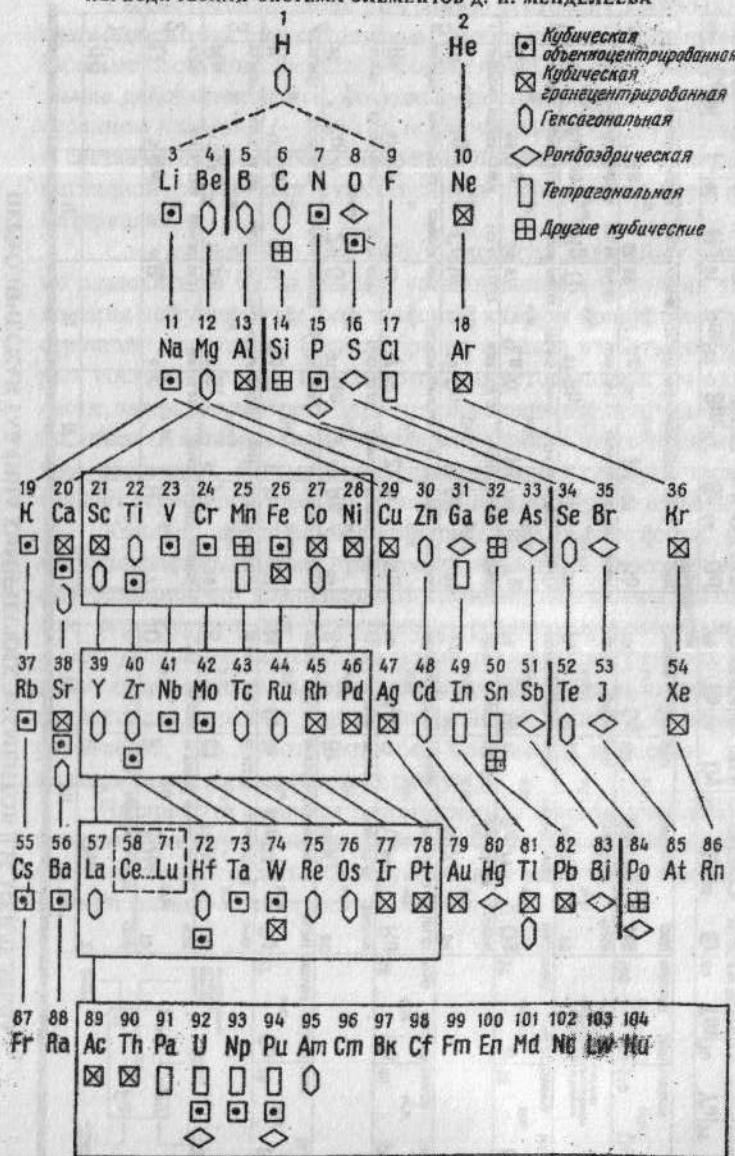
Следует помнить, что любую сложную диаграмму равновесия можно разделить на части, однако установившейся методики такого подразделения не существует, оно зависит в каждом конкретном случае от конструкции диаграммы. Целесообразно сначала назвать все фазы, из которых состоит система, и разметить соответствующие им однофазные области, затем рассмотреть характер превращений при участии жидкой фазы, области затвердевания и плавления, после этого превращения в твердом состоянии. Рассматривая превращения, каждую часть диаграммы следует ограничить температурными и концентрационными пределами.

Каждый изучающий металловедение, в частности, практическую металлографию, должен приобрести известный опыт, который позволит ему безошибочно анализировать сложные диаграммы фазового равновесия, характерные для большинства реально применяемых на практике конструкционных материалов новой техники, получаемых с использованием современных высоких технологий. В этом отношении физику-металловеду поможет знание простейших, типовых бинарных диаграмм равновесия, что невозможно без понимания процессов затвердевания сплавов моно- и гетерофазных систем.

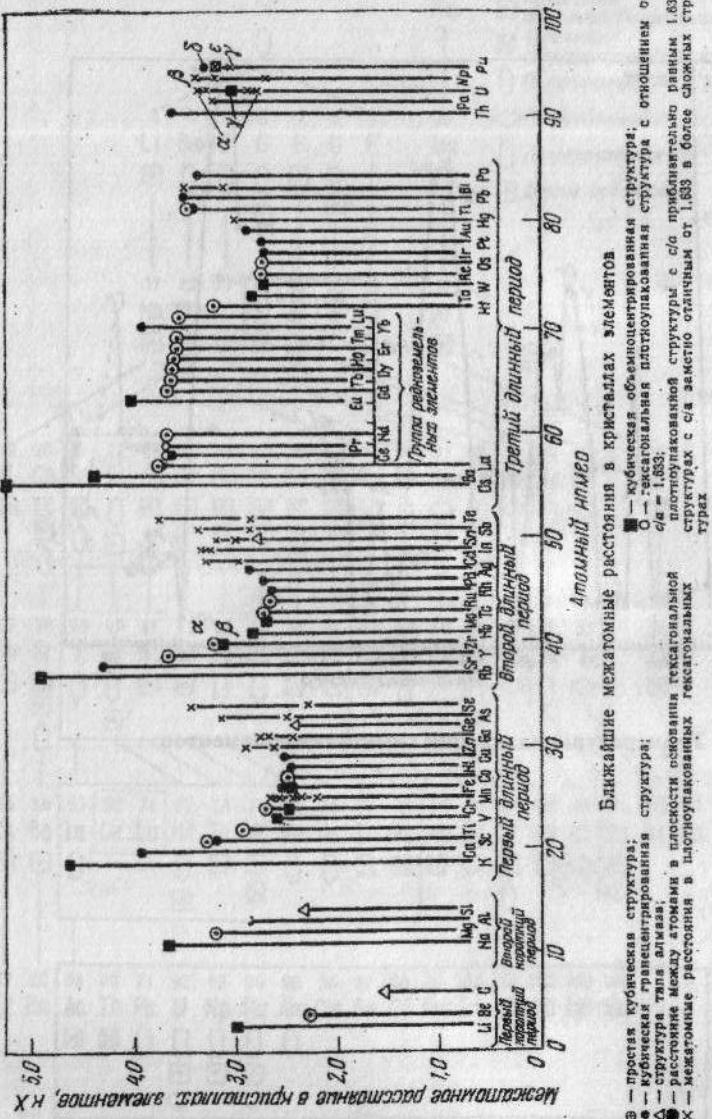
Именно эти вопросы рассмотрены в данном учебном пособии, что позволит физику-экспериментатору проанализировать многокомпонентные системы и создать конструкционные материалы с заданными структурой и физико-механическими свойствами.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА



Температуры плавления химических элементов



Близайшие межатомные расстояния в кристаллах элементов

■ — кубическая объемноцентрированная структура;
○ — кубическая гранецентрированная структура с отношением осей $c/a = 1.033$;
× — плотнопакованной структурой с c/a приблизительно равным 1.633;
□ — плотнопакованной структурой с c/a заметно отличным от 1.633 в более сложных структурах

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. — К.: Наукова думка. — 1998. — 320 с.
- Фізика твердого тела. Енциклопедичний справочник под ред В.Г. Баръяхтара. — Т.1. — К.: Наукова думка, 1996.
- Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика, 3-е издание, ч. I. М.: Наука, 1976.
- А.А. Бечвар. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа. — М.: ОНТИ, 1935. — 81 с.
- Н.С. Куриakov. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1961. — Т.2. — 611 с.
- А.З. Наталинский, В.Л. Покровский. Флуктуационная теория фазовых переходов. — М.: Наука, 1982. — 170 с.
- Бунин К.И., Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н. Основы металлографии чугуна. — М.: Металлургия, 1969. — 450 с.
- В.Ю. Розери и Г.В. Рейнор. Структура металлов и сплавов. Пер. с англ. М.: ГНПИЛ, 1959. — 391 с.
- Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем: Справ. Руководство. В 4-х т. М.: Физматгиз, 1959-1979. — 1488 с.
- Д.А. Петров. Двойные и тройные системы. М.: Металлургия, 1986. — 282 с.
- М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1962. — Т.1/2. — 1488 с.
- Шапк Ф.А. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973. — 760 с.
- Petzow and E.Effenberg: ASM Internet. USA – Germany VCH Publishers: 1993. — 361 р.
- А.И. Сомов, М.А. Тихоновский Эвтектические композиции. — М.: Металлургия, 1975. — 303 с.
- В.Е. Семененко. Формирование композиционной микроструктуры тугоплавких карбидных эвтектик ... Автореферат диссертации ... на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Х., ННЦ ХФТИ, 2001. — 21 с.
- Moffat W.G. Binary phase diagrams hand book. N.Y.: Gen.Elec. Co, 1976. — vol. 1, 2.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочн. Изд. в 4-х томах / Отв. ред. В.П.Глушко. — М.: Наука, 1978. — 495 с.
- Физическое металловедение в трех томах: под ред. Р.У.Кана и П.Хаазена. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1987.
- Magnetic Properties of Metals (d.H.P.J. Wejn)(Berlin: Springer-Verlag, 1996).
- B.Ya.Kotur and E.Grätz. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth (Eds. K.A.Gschneidner, Jr. and L.Eyring) (Amsterdam: Elsevier Science B.V.: 1999) 27. — 420 р.
- Фазовые превращения мартенситного типа: Сб. научн.тр. — К.: Наукова думка, 1993. — 239 с.
- Phase transformations during irradiation/Под. ред. В.В.Нолфи. Пер. с англ. под ред. Л.Н.Быстрова. — Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1989. — 312 с.
- Диаграммы фаз в сплавах. Alloy phase diagrams/ Ред. Л.Беннет, Т.Массалоски, Б. Писсен / Пер. с англ под ред. А.Я.Беленского. — М.: Мир, 1986. — 272 с.
- Kelly A. Cousins encyclopedia of composite materials. — N.Y.: Pergamon Press, 1994. — 349 р.
- Р.П.Эlliott. Структуры двойных сплавов. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1970. — Т.1 — 456 с., Т.2 — 472 с.
- Зиман, А.Ф. Сіренко Основи фізичного матеріалознавства. — Х.: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2005. — 288 с.
- М.О. Азаренков, В.Є. Семененко, М.М. Пилипенко Сучасні конструкційні матеріали-композити. — Х.: ХНУ, 2004. — 75 с.

Дополнительная литература

Статьи из журналов. — Доповіді НАН України. Металлофізика і новітні технології. Порошкова металургія. Trans. Met. Soc. AIME. Phys. State Solids. J. Appl. Physics. J. Less-Common Metals. Известия РАН Металл. РЖ "Metals Abstracts". ДС металлических систем под ред. Н.В.Агеева.