

3.3. АНАЛИЗ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ

Термины и определения

Диаграмма фазового равновесия (диаграмма состояния) — графическое изображение соотношения между параметрами состояния (температурой, давлением, составом) термодинамически равновесной системы, т.е. фазового состояния любого сплава изучаемой системы компонент в зависимости от его концентрации.

Компонент — составная часть, в данном случае химический элемент, образующий сплав.

Конода — горизонтальный отрезок, концы которого ограничены равновесными существующими фазами и содержанием в них компонентов; характеризует состав фаз, находящихся в равновесии.

Ликвидус — геометрическое место точек начала затвердевания бинарных сплавов с различным содержанием компонентов на диаграмме состояния.

Линии фигуративных точек — вертикальные линии на диаграмме состояния, соответствующие определенному химическому составу сплава.

Линия предельной растворимости — линия на диаграмме состояния бинарных сплавов, характеризующая изменение растворимости компонента с изменением температуры.

Перитектика — структурная составляющая сплава, представляющая собой механическую смесь фаз, образующуюся за счет ранее выделившейся твердой фазы и закристаллизовавшейся жидкой части сплава определенного состава.

Раствор твердый — однофазный в твердом состоянии сплав, в котором соотношение компонент может быть переменным и один из компонентов (растворитель) сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы другого (или других) компонента располагаются в решетке этого компонента, изменяя ее размеры (периоды решетки).

Система (гетерогенная) — макроскопически неоднородная термодинамическая система, состоящая из различных по физическим свойствам или химическому составу частей (фаз).

Соединение химическое — фаза, кристаллическая решетка которой отличается от решеток компонентов, ее образующих. В химическом соединении всегда сохраняется простое кратное соотношение компонентов $A_m B_n$, где m и n — простые числа.

Солидус — на диаграмме состояния геометрическое место точек конца затвердевания бинарных сплавов с различным содержанием компонентов.

Составляющая структурная — часть сплава (однофазная или многофазная), имеющая характерную (однообразную) структуру и отделенная от остальных частей сплава поверхностями раздела.

Состав фазовый — количественная характеристика содержания в материале различных фаз.

Состав химический — количественная характеристика содержания в материале химических элементов.

Строение — совокупность устойчивых связей вещества, обеспечивающих его целостность и тождественность самому себе, т.е. сохранение основных свойств.

Микроструктура — форма, размеры, количество и характер взаимного распределения фаз гетерогенной системы, наблюдаемые с помощью оптического или электронного микроскопа.

Точки фигуративные — точки на диаграмме состояния, определяющие фазовый и химический состав системы при заданной температуре.

Фаза — термодинамически равновесное состояние вещества, характеризующееся агрегатным состоянием, атомным (молекулярным) составом и строением, а также отделенное пространственными границами от других возможных равновесных состояний (фаз) того же вещества.

Эвтектика — структурная составляющая сплава, представляющая собой механическую смесь фаз, образующуюся при одновременной кристаллизации двух (или более) фаз из расплава.

Эвтектоид — структурная составляющая сплава, представляющая собой механическую смесь фаз, образующуюся при одновременной вторичной кристаллизации двух (или более) фаз из твердого раствора.

Введение

При выборе материалов для изготовления различного рода изделий, использующихся в широком диапазоне условий эксплуатации, необходима оценка их физико-химических, механических и технологических свойств и возможностей изменения последних. Рациональный подход к такой оценке дают знание диаграмм фазового равновесия и умение их анализировать.

К настоящему времени изучено около 10 тыс. диаграмм состояния двойных систем, и число их продолжает расти.

Цель практической работы — изучение основных типов диаграмм фазового равновесия реальных двойных систем, приобретение практических навыков их использования для изучения превращений, происходящих в сплавах, анализа и расчета фазового состава и состава твердых растворов системы при заданной температуре.

1. Основы теории

1.1. Способ и условия построения диаграмм фазового равновесия

Для построения диаграмм фазового равновесия используют термический анализ. Для этой цели экспериментально получают кривые охлаждения отдельных сплавов и по их перегибам или остановкам, связанным с тепловыми эффектами превращений, определяют температуры соответствующих превращений. Эти температуры называют *критическими точками*. Для количественного и качественного изучения этих превращений в твердом состоянии используют различные методы физико-химического анализа: микроанализ, рентгеноструктурный, магнитный и др.

Как правило, диаграммы фазового равновесия строят в координатах температура — концентрация в процентах по массе или атомных процентах компонента. Диаграммы фазового рав-

новесия в удобной графической форме показывают фазовый состав сплава в зависимости от температуры и концентрации компонентов и дают наглядное представление о процессах, происходящих в сплавах системы при нагреве и охлаждении.

Пример построения диаграммы фазового равновесия приводится в подразделе «Эвтектическая диаграмма состояния непрерывных твердых растворов», а для системы «олово — цинк» — в приложении.

1.2. Основные типы диаграмм фазового равновесия

Рассмотрим наиболее распространенные типы диаграмм фазового равновесия (в дальнейшем — диаграмм состояния) бинарных систем, построенных на основе термографического и микроскопического анализов (рис. 3.3.1).

Диаграммы состояния непрерывных твердых растворов

Если компоненты А и В по строению электронных оболочек атомов, их радиусам и энергиям химических связей достаточно близки между собой и их замена друг другом не связана с затруднениями структурного и энергетического характера, то обычно возникают непрерывные твердые растворы (рис. 3.3.2). Над линией ликвидуса l лежит область расплава L , под линией солидуса s — область твердого раствора S , между ними — область кристаллизации. Рассмотрим особенности кристаллизации систем этого типа (рис. 3.3.2, а).

При составе, соответствующем фигуративной точке Φ_1 , охлаждаем расплав до точки l' . Начинают выпадать кристаллы состава s' . При охлаждении до точки K'' выпадут кристаллы s'' , состав расплава отвечает точке l'' . По мере охлаждения состав кристаллов изменяется по кривой $s'-s'-s''$, состав расплава — по кривой $l'-l''-l'''$. Соотношение количества выпавших кристаллов и доли расплава равно отношению отрезков $Kl: Ks$ коноды ls . В точке s''' расплав окончательно кристаллизуется.

В качестве примера диаграмм состояния непрерывных твердых растворов на рис. 3.3.2, б приведена реальная диаграмма состояния системы Ag—Au. Диаграммы состояния непрерывных твердых растворов могут иметь максимум или минимум (рис. 3.3.3).

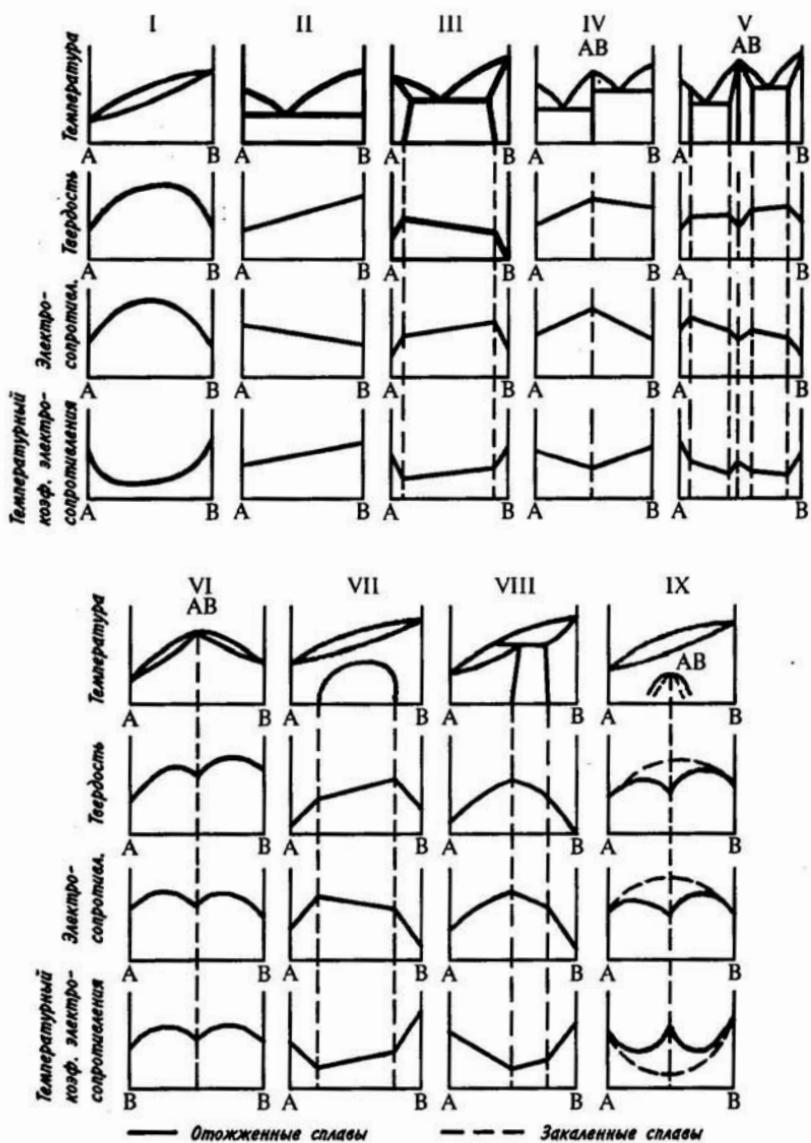


Рис. 3.3.1. Важнейшие типы диаграмм состояния в бинарных системах
(по В.А. Немилову)

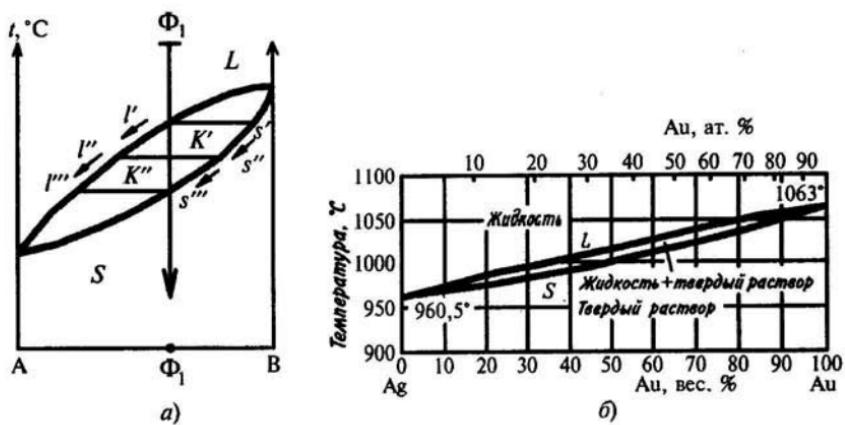


Рис. 3.3.2. Диаграммы состояния непрерывных твердых растворов: *а* — ход кристаллизации в таких системах; *б* — диаграмма состояния системы Ag—Au

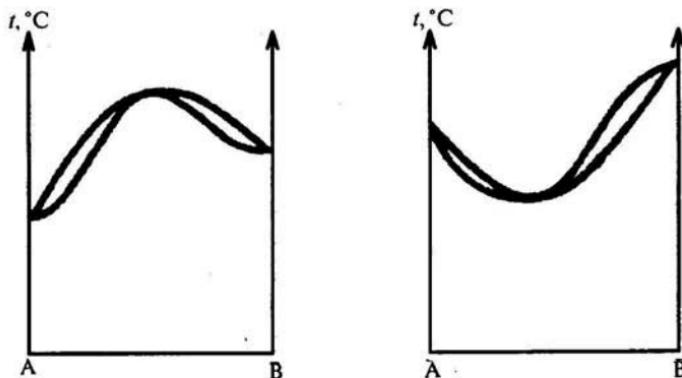


Рис. 3.3.3. Диаграммы состояния непрерывных твердых растворов с максимумом или минимумом. Примером первого случая является система Pb—Ti, примером второго — система Cu—Mn

Эвтектическая диаграмма состояния

а) Без областей твердых растворов

Эвтектическая диаграмма состояния имеет два максимума, соответствующих чистым компонентам А и В, и четкий минимум, соответствующий эвтектической точке E (рис. 3.3.4). Способ построения диаграммы показан на рис. 3.3.4, а и б. Кривые охлаждения составов A , B и E имеют горизонтальные площадки, соответствующие температурам кристаллизации расплавов этих составов.

Как видно на рис. 3.3.4, б, диаграмма состояния разделена на три части:

- верхнее поле расплава L , ограниченное снизу линией ликвидуса l ;
- нижнее поле твердых фаз S , ограниченное сверху линией солидуса s ;
- область кристаллизации (ОК) — между линиями l и s .

Линии ликвидуса и солидуса соприкасаются в эвтектической точке E .

Форма эвтектической диаграммы зависит от разности температур плавления компонентов А и В. Если температуры плавления близки, точка E лежит примерно посередине диаграммы. Если температуры плавления сильно отличаются, точка E смещается к точке плавления низкоплавкого компонента и в пределе сливаются или почти сливаются с ней (рис. 3.3.4, в).

На рис. 3.3.4, д представлена диаграмма состояния с ретроградной растворимостью. В этом случае растворимость компонента В с повышением температуры от точки t_E сперва падает до точки l_a , затем снова растет. При нагревании от t_E до l кристаллы компонента В выпадают, а при дальнейшем нагревании снова растворяются.

Микроструктура шлифов для составов, отвечающих фигуративным точкам на рис. 3.3.4, а и б, представлена на рис. 3.3.4, е.

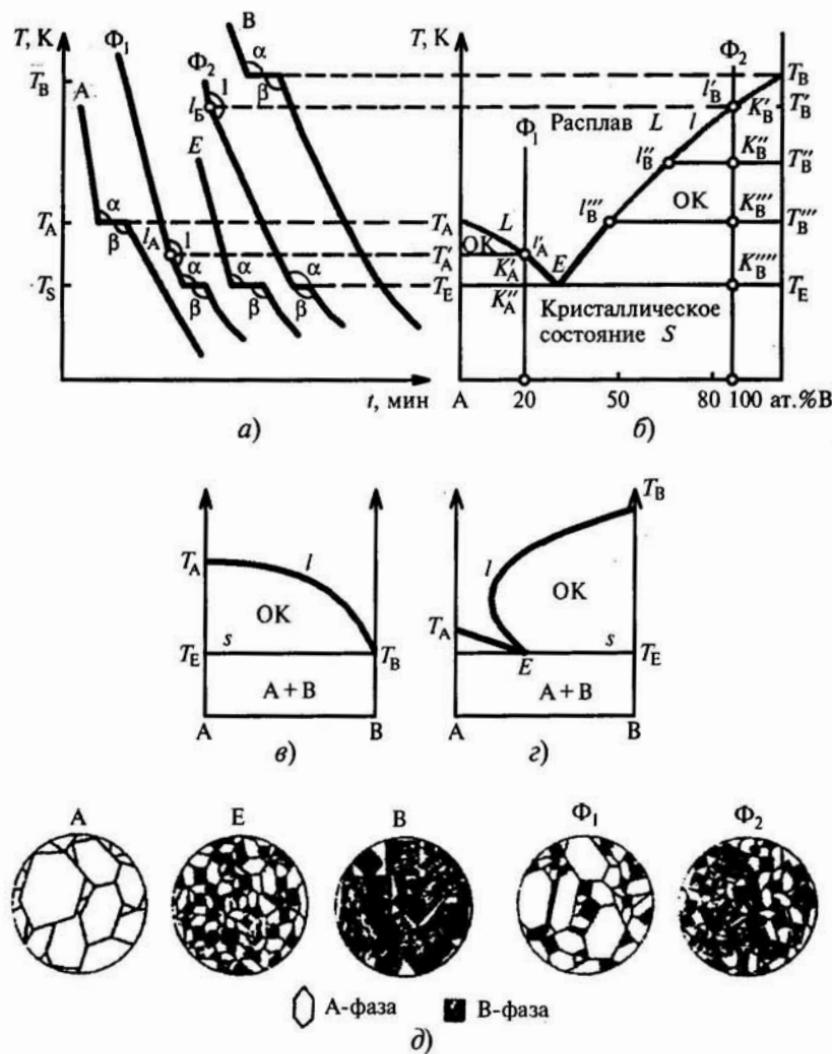


Рис. 3.3.4. Эвтектическая диаграмма состояния: а — кривые охлаждения, отвечающие разным сингулярным точкам; б, в, г — вид диаграмм состояния; д — микроструктуры сплавов, составы которых указаны соответствующими буквами на рис. 3.3.4, б

б) С областями твердых растворов

На практике, как правило, обнаруживается хотя бы ничтожная растворимость компонентов друг в друге, и тогда имеем диаграмму состояния с областями твердых растворов. На рис. 3.3.5, а приведен общий вид такой диаграммы.

При охлаждении расплава, отвечающего фигуративной точке Φ_1 , до температур на бесконечно малую величину ниже температур кривой ликвидуса выпадают кристаллы не чистой фазы A , а α -фазы, т.е. твердого раствора B в A . Так, расплаву состава l' отвечает состав кристаллов s' , расплаву состава l'' — состав кристаллов s'' . При температуре t_E из расплава, отвечающего эвтектической точке E , кристаллизуется эвтектика, т.е. механическая смесь кристаллов α -фазы (твердый раствор B в A) и кристаллов β -фазы (твердый раствор A в B).

На рис. 3.3.5, б приведена диаграмма состояния системы Ag—Cu. При кристаллизации составов, лежащих влево от эвтектической точки, выпадает твердый раствор меди в серебре (фаза α); при кристаллизации составов, лежащих вправо от эвтектической точки, — твердый раствор серебра в меди (фаза β). При температуре $t_E = 779^\circ\text{C}$ состав этих твердых растворов равен, соответственно, 8,8 и 8,0 вес.% растворенного компонента.

Диаграмма состояния с химическим соединением

Диаграммы состояния такого типа состоят как бы из двух более простых диаграмм, причем максимум на линии ликвидуса является точкой, разделяющей диаграмму.

а) Без областей твердых растворов

Если в системе $A - B$ образуется химическое соединение, например AB (или A_mB_n), то на диаграмме состояния возникает сингулярная точка D (от лат. *singularis* — отдельный, особый), разделяющая диаграмму на две эвтектические диаграммы с эвтектическими точками E_1 и E_2 (рис. 3.3.6, а). Заслуживает внимания острота пика максимума. Если пик острый, плавление является конгруэнтным, т.е. без разложения. Если пик пологий — плавление инконгруэнтное, т.е. с разложением. На рис. 3.3.6, б приведен пример диаграммы состояния с химическим соединением

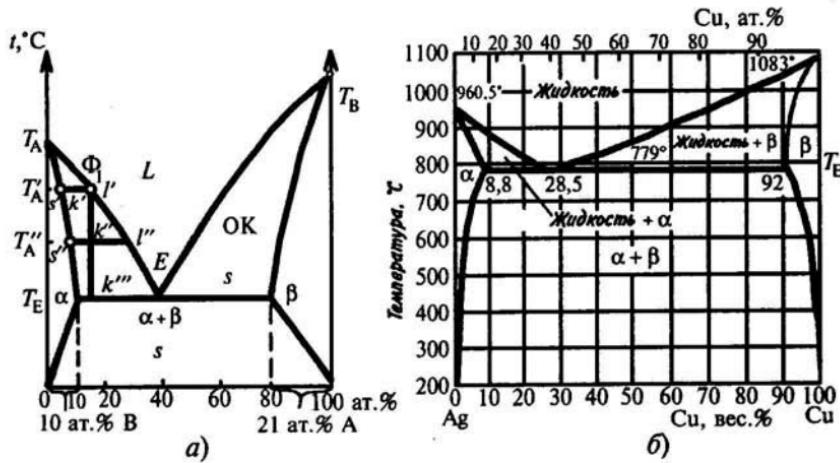


Рис. 3.3.5. Эвтектическая диаграмма состояния с областями твердых растворов: *a* — общий вид диаграммы; *б* — диаграмма состояния системы Ag—Cu

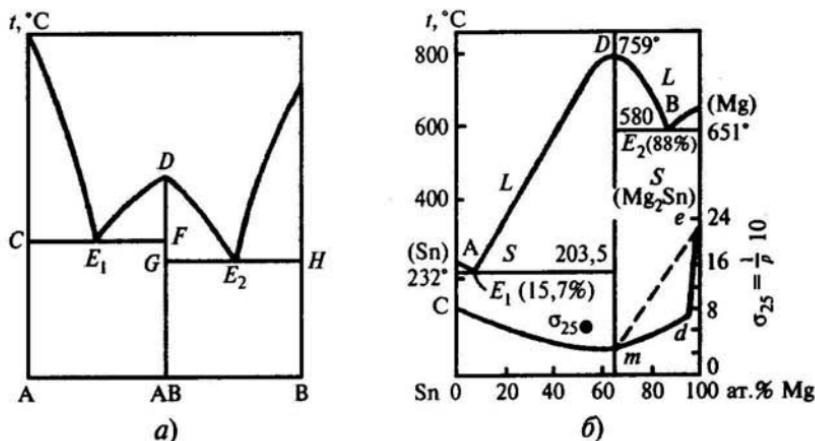


Рис. 3.3.6. Диаграмма состояния с химическим соединением без областей твердых растворов: *a* — общий вид диаграммы с сингулярной точкой; *б* — диаграмма состояния системы Mg—Sn

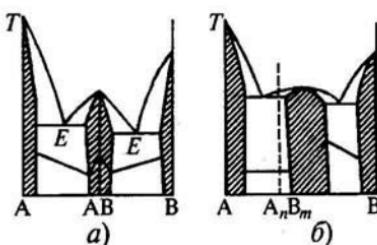


Рис. 3.3.7. Диаграммы состояния с химическими соединениями и областями твердых растворов: а — с дальтонидной фазой; б — с бертоллидной фазой. Пологий пик имеется на кривой не только ликвидуса, но и солидуса, т.е. фаза диссоциирует и в жидком, и в твердом состоянии

Mg_2Sn . Наличие сингулярной точки подтверждается не только максимумом на кривой плавления, но и минимумом на кривой электропроводности.

б) С областями твердых растворов

Если химическое соединение, на котором основана фаза переменного состава, лежит в пределах ее области гомогенности, то эта фаза называется *дальтонидом* (рис. 3.3.7, а), а если за пределами области гомогенности, то *бертоллидом* (рис. 3.3.7, б).

1.3. Анализ диаграмм фазового равновесия

Анализ диаграмм фазового равновесия начинается с установления принадлежности диаграммы состояния к одному из пяти описанных выше типов (см. рис. 3.3.1). При этом следует иметь в виду, что наличие одной или нескольких эвтектических точек на диаграмме свидетельствует о принадлежности к эвтектическим диаграммам только при отсутствии сингулярных точек. В противном случае мы имеем диаграммы состояния с химическими соединениями.

Для выполнения фазового анализа по заданной диаграмме состояния необходимо разделить ее на части, каждая из которых должна быть похожа на типовые диаграммы. Затем нужно определить все фазы системы и многофазные области на диаграмме состояния. После этого рассматриваются превращения при кристаллизации жидкой фазы и превращения в твердом

состоянии. Например, диаграмму состояния системы Ag — Cu (см. рис. 3.3.5, б) можно разделить на шесть областей. Две из них являются областями твердых растворов α и β . Остальные относятся к однофазным (например, расплав на диаграмме находится выше линии ликвидуса) или двухфазным областям.

Состав твердых растворов определяется, как правило, в точке максимальной растворимости. Для этого из найденной точки опускается перпендикуляр на ось абсцисс, и в соответствии с заданным масштабом определяется соотношение между компонентами.

Приложение

**Пример построения диаграммы состояния
(система «олово — цинк»)**

Для построения диаграммы методом термического анализа необходимо получить кривые охлаждения чистых металлов и ряда их сплавов. В данном случае проведено исследование чистых металлов олова и цинка, а также их сплавов: доэвтектического (4% Zn + 96% Sn), эвтектического (9% Zn + 91% Sn) и двух сплавов заэвтектических (20% Zn + 80% Sn и 50% Zn + 50% Sn) составов (рис. П1).

После проведения термического анализа указанных металлов и сплавов для получения критических точек необходимо построить кривые их кристаллизации. По полученным данным строится диаграмма состояния системы Sn — Zn (см. рис. П1).

Для теоретической проверки правильности построения диаграммы состояния и анализа кривых охлаждения пользуются правилом фаз:

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

где C — число степеней свободы, т.е. число изменяющихся внешних и внутренних факторов (температура, концентрация, давление); K — число компонентов; Φ — число фаз.

Под числом степеней свободы системы понимается число независимых переменных факторов, которое можно изменить при сохранении числа фаз в системе. В качестве примера рассмотрим кристаллизацию сплавов системы Sn — Zn (см. рис. П1).

Кристаллизация сплава эвтектического состава этой системы (9% Zn + 91% Sn) происходит при постоянной температуре, и в системе существуют три фазы (жидкость + кристаллы цинка + кристаллы олова). В соответствии с правилом фаз число степеней свободы равно нулю:

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0,$$

т.е. система безвариантна, и любое изменение температуры или концентрации вызовет нарушение равновесия. Наличие гори-

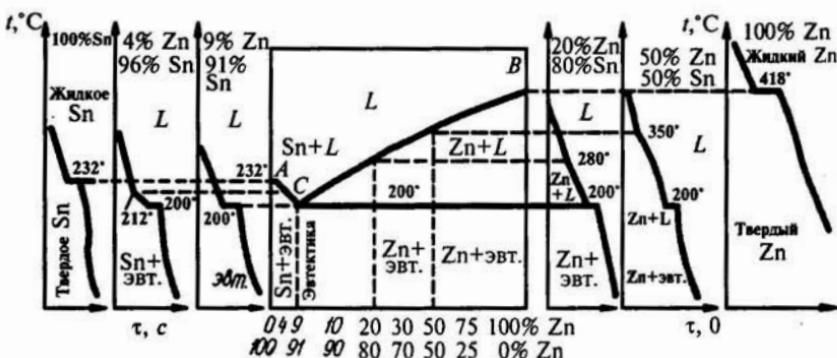


Рис. П1. Кривые охлаждения и диаграмма состояния сплавов олова и цинка

горизонтального участка на кривой охлаждения (см. рис.П1) сплава показывает постоянство температуры. Температура остается постоянной до полного исчезновения одной из фаз, т.е. жидкости. Кристаллизация до- и заэвтектических сплавов происходит в интервале температур между линиями ликвидуса и солидуса. При этом сплавы состоят из кристаллов олова и цинка в зависимости от состава жидкости, т.е. $\Phi = 2$. Число степеней свободы равно единице: $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Здесь система одновариантна, что позволяет, сохранив равновесие сплава, произвольно менять либо температуру (зависимой переменной будет концентрация), либо концентрацию (зависимой переменной будет температура).

В системе олово — цинк при комнатной температуре существуют две твердые фазы: кристаллы олова и цинка. Взаимная растворимость этих металлов в твердом состоянии незначительна, поэтому олово и цинк практически считают не растворяющимися друг в друге. По составу и структуре сплавы данной системы делятся на доэвтектические, эвтектические и заэвтектические.

Структура доэвтектических сплавов (менее 9% Zn) состоит из избыточных кристаллов олова и эвтектики. Микроструктура эвтектического сплава, содержащего 9% Zn и 91% Sn, состоит из механической смеси мелких зерен двух фаз — олова и цинка. Структура заэвтектических сплавов (более 9% Zn) состоит из избыточных кристаллов цинка и эвтектики.