

ТОЛЬЯТТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**КАФЕДРА «МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И МЕХАНИКА
МАТЕРИАЛОВ»**

**Модуль 3: Термодинамические основы фазовых
превращений**

**ДЕ 1. Основы строения и свойства материалов.
Фазовые превращения**

**Раздел. 1.3. Процесс кристаллизации и фазовые
превращения в сплавах. Основные типы диаграмм
состояния**

Составитель Богданова Н.В.

Использован интернет-ресурс (лекции Сивенкова А.В., каф. МТМиП СЗТУ)

Механизм кристаллизации

Рис. 9. Изменение энергии Гиббса G металла в жидком $G_{ж}$ и $G_{т}$ состояниях в зависимости от температуры (T_k - температура, при которой происходит кристаллизация)

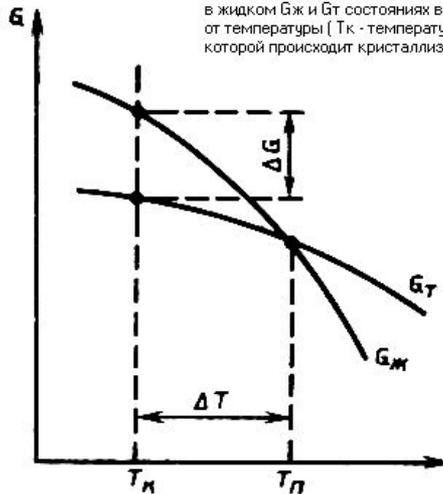
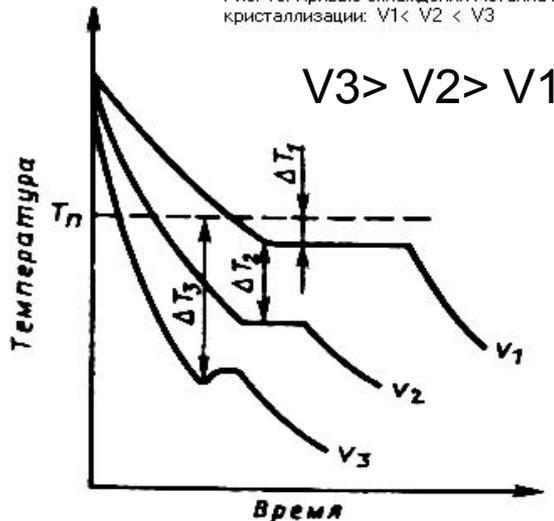


Рис. 10. Кривые охлаждения металла при кристаллизации: $v_1 < v_2 < v_3$



Кристаллизация – это процесс перехода металла из жидкого состояния в твердое (кристаллическое)

Чем больше скорость охлаждения, тем больше степень переохлаждения и меньше время кристаллизации.

Образование зародышей кристаллизации. С понижением температуры степень ближнего порядка и размер микрообъектов с ближним порядком возрастает. Образуются фазовые флуктуации, в которых атомы упакованы так же, как в кристаллах. Они превращаются в центры кристаллизации.

Процесс кристаллизации. Происходит рост как ранее образовавшихся зародышей, так и появление и рост новых зародышей. Когда растущие зерна сталкиваются друг с другом, образуется граница зерна

Форма зерен. При свободном росте кристаллы имеют более или менее правильную геометрическую форму. В конечном итоге жидкость полностью исчезает, и металл состоит из отдельных зерен неправильной формы или кристаллитов.

Кристаллическая решетка зерен. Границы. Каждое зерно имеет одну и ту же кристаллическую решетку. Так как кристаллизация отдельных зерен происходит независимо друг от друга, их кристаллические решетки оказываются произвольно ориентированными в пространстве, а на границе двух соседних зерен имеется переходная зона от кристаллической решетки одного зерна к кристаллической решетке соседнего.

Границы зерен обладают большим количеством дефектов. Эти границы называются большеугловыми.

Самопроизвольная кристаллизация

Изменение свободной энергии металла



Кривые охлаждения при кристаллизации

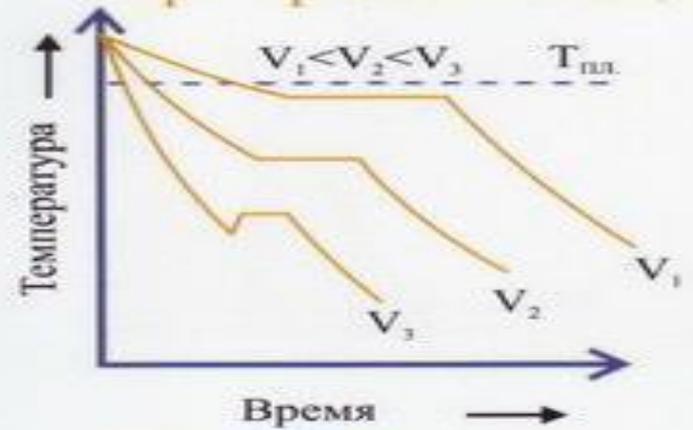
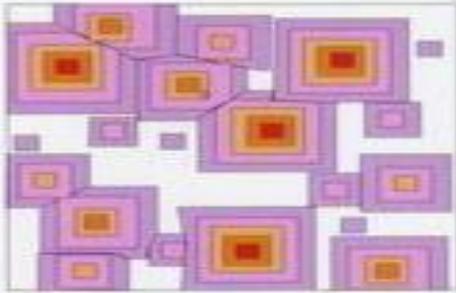
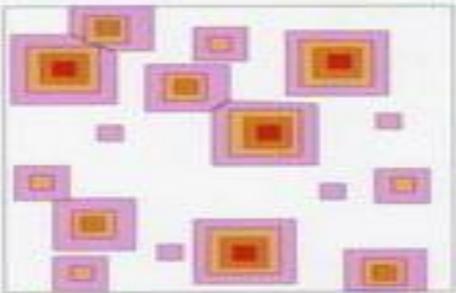
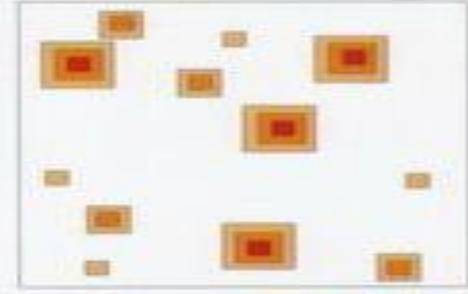


Схема процесса кристаллизации



Критический зародыш. Размер критического зародыша

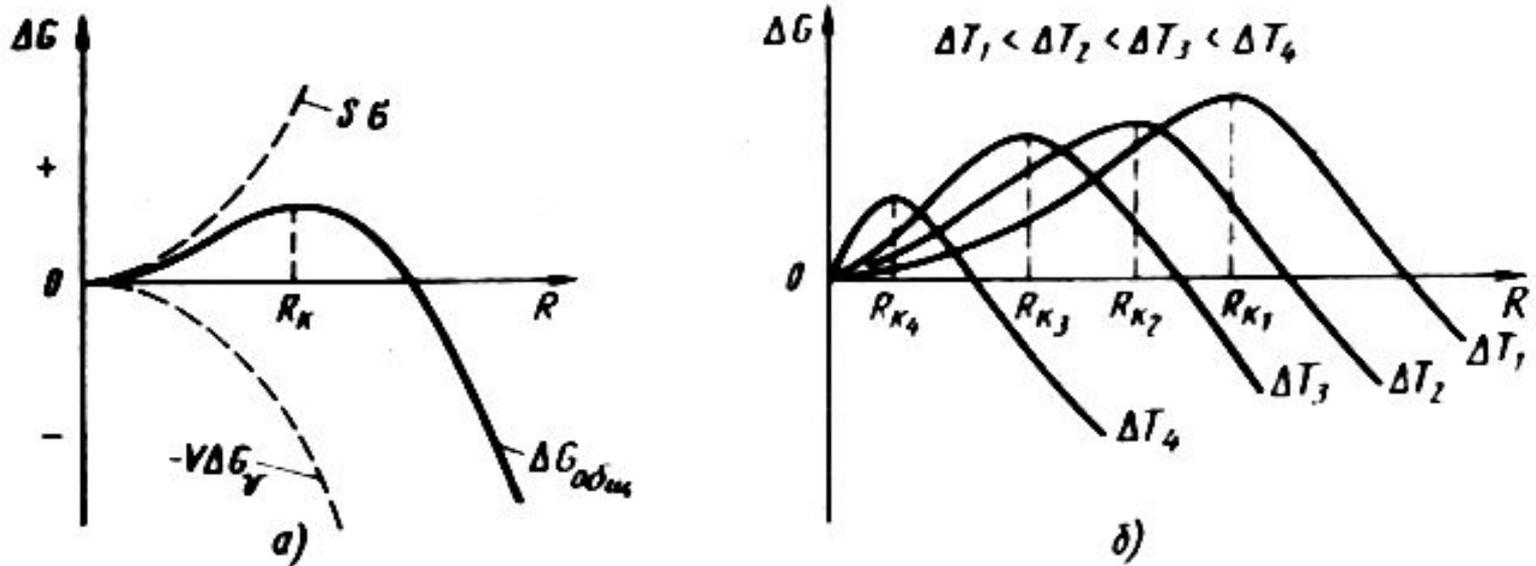


Рис. 12. Изменение энергии Гиббса при образовании зародышей кристалла в зависимости от их размера R (а) и степени переохлаждения dT (б)

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

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

ΔF_1 - уменьшение свободной энергии тела за счет того, что свободная энергия жидкого состояния при кристаллизации больше свободной энергии твердого состояния при кристаллизации.

ΔF_2 – увеличение энергии системы за счет появления в металле поверхности раздела между жидким и твердым состоянием и энергия системы возрастает на величину поверхностной энергии

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

- полное изменение свободной энергии

С увеличением степени переохлаждения ΔT радиус критического зародыша уменьшается.

Свободная энергия Гельмгольца и Гиббса

Свободная энергия Гельмгольца для системы с постоянным числом частиц определяется по формуле:

$$F = U - TS$$

где U — внутренняя энергия,

T — абсолютная температура,

S — энтропия.

Свободная энергия Гиббса (или просто **энергия Гиббса**, или **потенциал Гиббса**, или **термодинамический потенциал** в узком смысле) — это величина, показывающая изменение энергии в ходе химической реакции и дающая таким образом ответ на принципиальную возможность протекания химической реакции; это термодинамический потенциал следующего вида:

$$F = U + PV - TS$$

где P и V - давление и объем

- Энергию Гиббса можно понимать как полную химическую Энергию Гиббса можно понимать как полную химическую энергию системы (кристалла, жидкости и т. д.)
- Понятие энергии Гиббса широко используется в термодинамике Понятие энергии Гиббса широко используется в термодинамике и химии.
- Самопроизвольное протекание изобарно-изотермического процесса определяется двумя факторами: энтальпийным, связанным с уменьшением энтальпии системы (ΔH), и энтропийным $T \Delta S$, обусловленным увеличением беспорядка в системе вследствие роста ее энтропии. Разность этих термодинамических факторов является функцией состояния системы, называемой изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией Гиббса (G , кДж)

Самопроизвольная кристаллизация

Изменение свободной энергии (ΔF)
при кристаллизации

$$\Delta F = -V\Delta f + S\sigma$$

где

Δf - разность удельных свободных энергий
жидкой и твердой фаз

V - объём зародыша твердой фазы

S - площадь поверхности зародыша

σ - удельная поверхностная
энергия межфазной границы

Для зародыша шаровидной формы

$$\Delta F = -4/3\pi r^3 \Delta f + 4\pi r^2 \sigma$$

где r - радиус зародыша

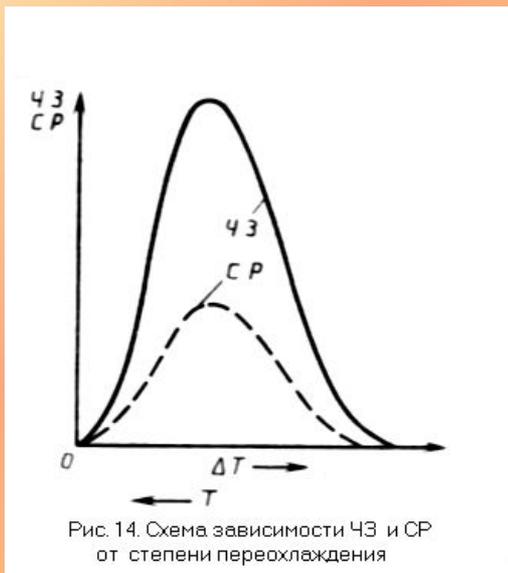
Критический радиус зародыша рассчитывается
из следующего уравнения:

$$\frac{d\Delta F}{dr} = 0$$

Отсюда
$$r^{кр} = \frac{2\sigma}{\Delta f}$$



Скорость кристаллизации. Кривые Таммана



Чернов Д.К. установил основные законы кристаллизации.

Скорость кристаллизации зависит от двух параметров:

- От числа зародышей кристаллизации, которые появляются в единицу времени в объеме металла, то есть от скорости образования новых зародышей
- От скорости роста размера зародыша

С увеличением ΔT растет число зерен металла, получается более мелкозернистая структура.

С другой стороны при увеличении ΔT снижается температура кристаллизации, уменьшается коэффициент диффузии, а следовательно и скорость диффузионных процессов кристаллизации.

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

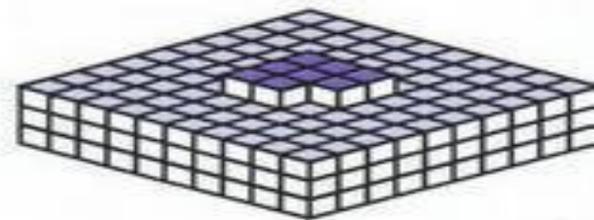
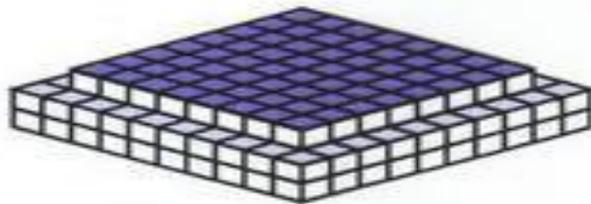
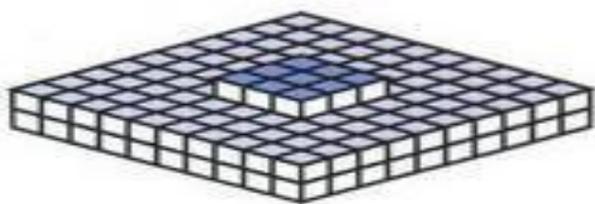
Чаще источником образования зародышей являются всевозможные твердые частицы, которые всегда присутствуют в расплаве.

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

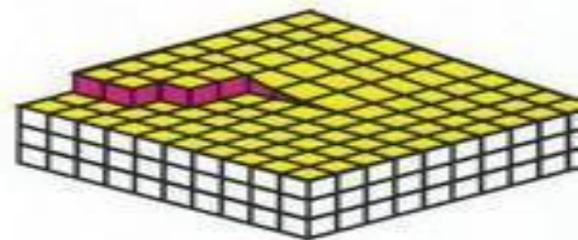
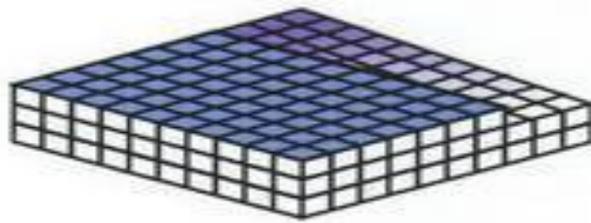
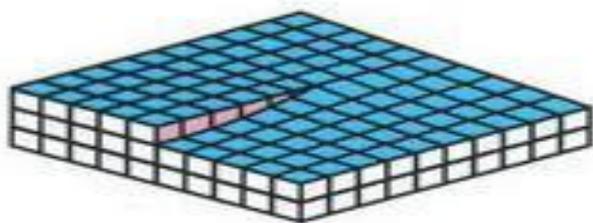
Модифицирование - использование специально вводимых в жидкий металл примесей (модификаторов) для получения мелкого зерна по описанному выше механизму (карбиды, нитриды, оксиды).

Рост зародышевых центров

с образованием двумерного зародыша



при наличии винтовой дислокации



Параметры кристаллизации

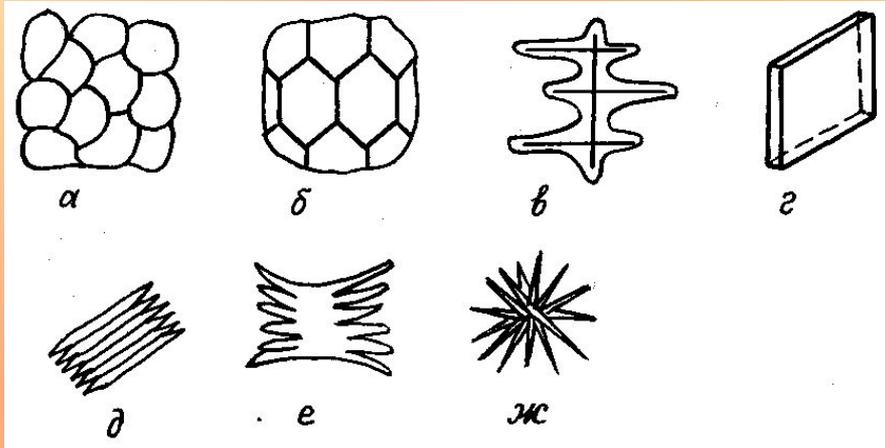
Ч.Ц. - число зародышевых центров, возникающих в единице объема за единицу времени

С.Р. - скорость увеличения линейных размеров растущего кристалла

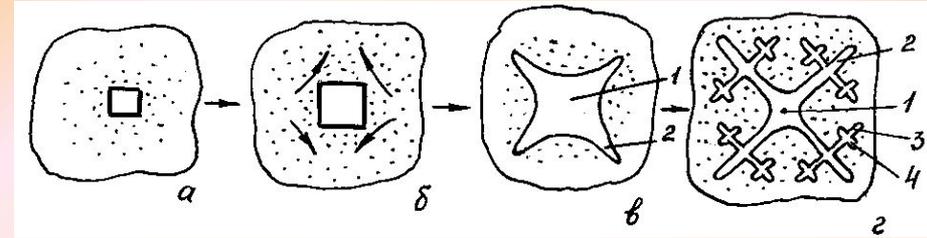
Кинетика кристаллизации



Виды кристаллов. Дендриты. Механизм роста.



Виды кристаллов: а - равноосные; б) полиэдры; в) дендриты; г - пластинчатые; д - игольчатые; е - расщепленные; ж – сферолиты



Процесс роста дендритов

Механизм их роста связан с наличием мелких частиц нерастворимых примесей и их броуновским движением.

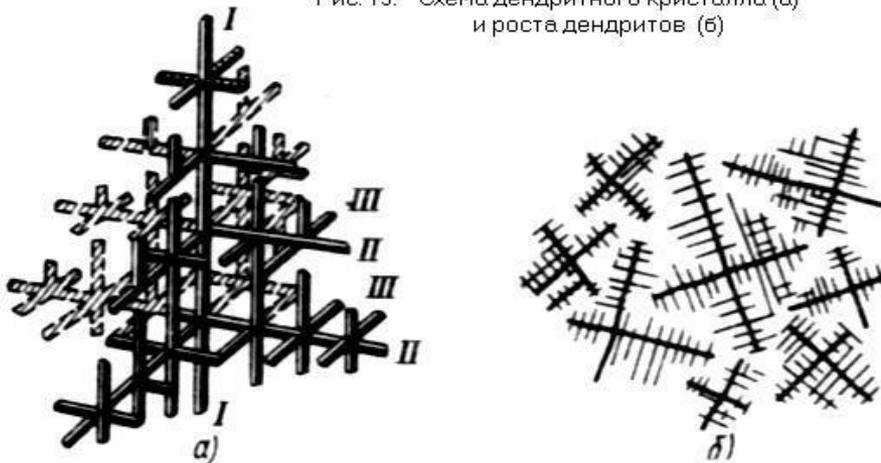
По мере роста кристалла примеси скапливаются перед его гранями, а конвективные потоки очищают углы кристалла, которые разрастаются, опережая в своем росте грани (рост граней замедляется частицами примесей).

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

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

Дендритная ликвация

Рис. 15. Схема дендритного кристалла (а) и роста дендритов (б)



Строение слитка

Схема дендритных кристаллов

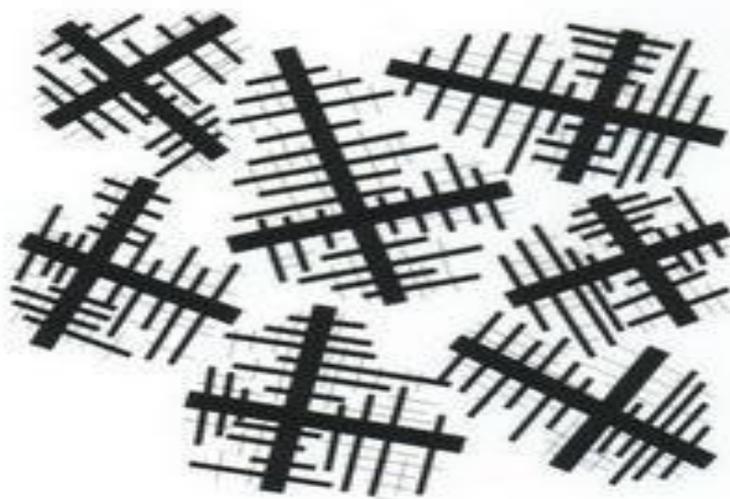
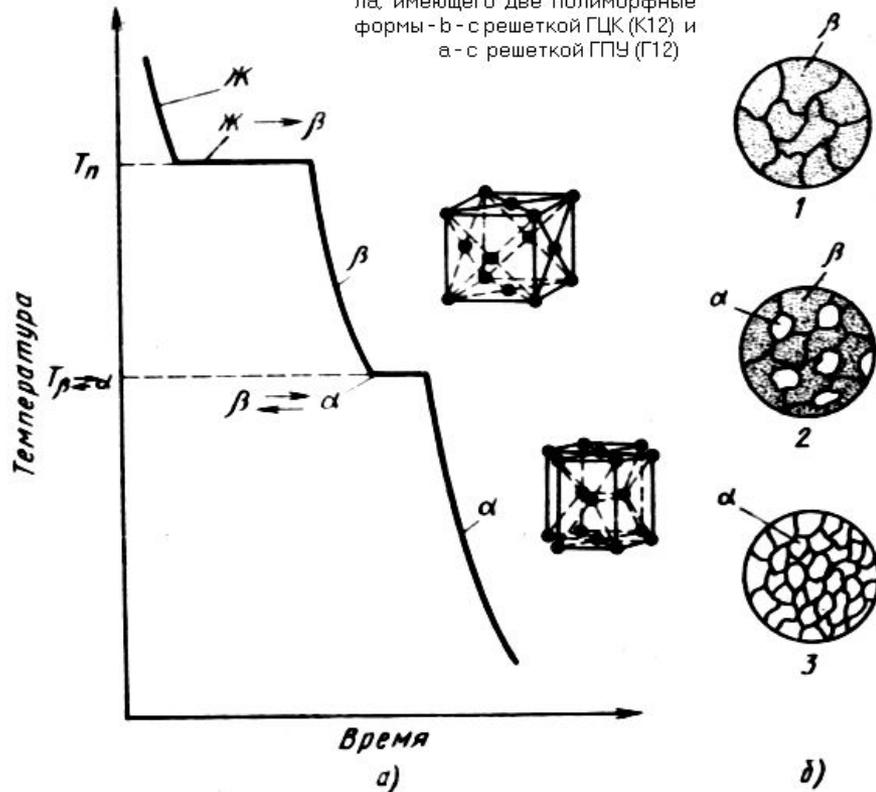


Схема макроструктуры слитка



Полиморфные превращения

Рис. 17. Кривая охлаждения металла, имеющего две полиморфные формы - β - с решеткой ГЦК (К12) и α - с решеткой ГПУ (Г12)



Многие металлы в зависимости от температуры могут существовать в разных кристаллических формах или, как их называют, в разных *полиморфных модификациях*

Полиморфную модификацию, устойчивую при более низкой температуре, для большинства металлов принято обозначать буквой α , а при более высокой - β , затем γ и т.д.

Полиморфное превращение протекает вследствие того, что образование новой модификации сопровождается уменьшением энергии Гиббса.

Полиморфное превращение по своему механизму - кристаллизационный процесс, осуществляемый путем образования зародышей и последующего их роста

Известны полиморфные превращения для металлов $Fe_a - Fe_b$, $Ti_a - Ti_b$, $Mn_a - Mn_b$ - $Mn_g - Mn_s$, $Sn_a - Sn_b$,

Теория сплавов. Сплав. Компонент. Фаза. Химическое соединение.

Сплав - материал, имеющий металлические свойства и состоящий из двух или большего числа химических элементов, из которых хотя бы один является металлом.

Компоненты – вещества, которые образуют сплав

Фаза - однородная часть неоднородной системы, которая имеет границу раздела и взаимодействует с другими частями. В качестве фаз в сплавах могут быть: 1-жидкие растворы, 2-твердые растворы, 3-компоненты, 4- химические соединения, 5 – интерметаллиды.

Химическое соединение характеризуется строго определенным химическим составом и определенными температурами кристаллизации и плавления.

Кристаллическая решетка химического соединения отличается от кристаллической решетки тех элементов, из которых состоит это химическое соединение.

Характерные особенности химических соединений

- Кристаллическая решетка отличается от решеток компонентов, образующих соединение.
- В соединении всегда сохраняется простое кратное соотношение компонентов. Это позволяет выразить их состав простой формулой $A_n B_m$, где А и В-существующие элементы; n и m - простые числа.
- Свойства соединения резко отличаются от свойств образующих их компонентов.
- Температура плавления (диссоциации) постоянная.
- Образование химического соединения сопровождается значительным тепловым эффектом.

В отличие от твердых растворов химические соединения обычно образуются между компонентами, имеющими большое различие в электронном строении атомов и кристаллических решеток. Например: Mg_2Sn , M_2Pb , Mg_2P , Mg_3Sb , Mg_3Bi_2 , $Mg S$ и др.)

Основные определения

Фазой называют совокупность однородных частей сплава (системы), одинаковых по химическому составу, атомному строению и отделенных от других частей системы поверхностью раздела

Система - совокупность взаимодействующих фаз, образующих сплав.

Компонентами сплава (системы) называются химические элементы и соединения, из которых может быть образована любая фаза сплава.

Число степеней свободы - количество независимых термодинамических переменных, полностью описывающих состояние системы.

Число степеней свободы (f) подчиняется

правилу фаз Гиббса: $f = K - \Phi + 1$,

где K - число компонентов, образующих систему;

Φ - количество фаз, находящихся

в равновесии

Твердые растворы

Твердыми растворами называют фазы, в которых один из компонентов сплава (растворитель) сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы других (или другого) компонентов располагаются в решетке первого компонента, изменяя ее размеры (периоды).

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

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

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

В твердых растворах **замещения** атомы основного элемента находятся в узлах кристаллической решетки. Атомы – примеси – замещают часть атомов основного элемента в узлах кристаллической решетки.

Примеры ГЦК - решетка: Ag-Au, Ni - Cu, Ni - Rd. ОЦК - решетка: Mo-W, V - Ti

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

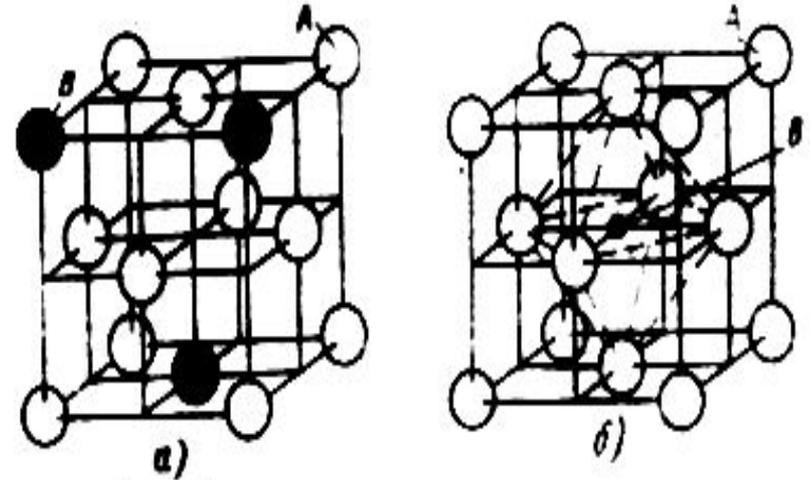
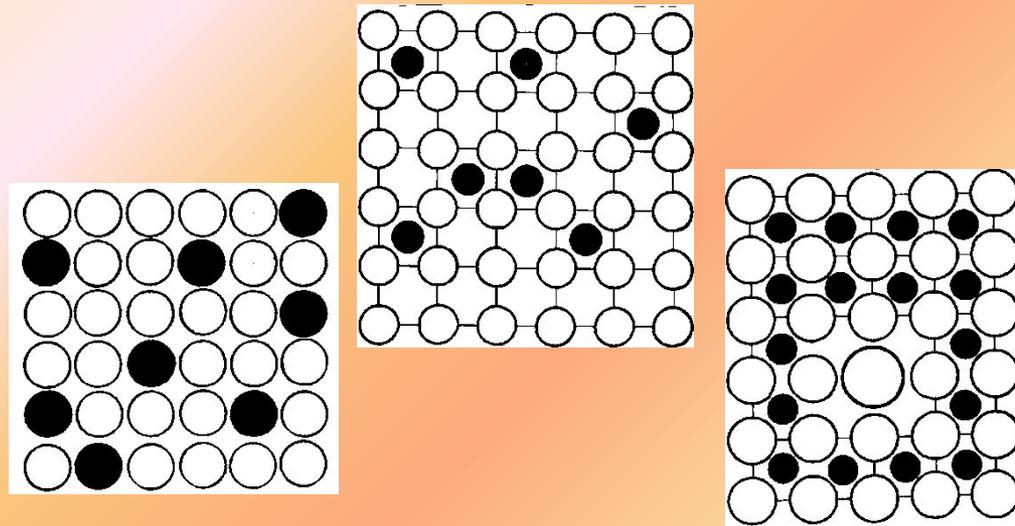
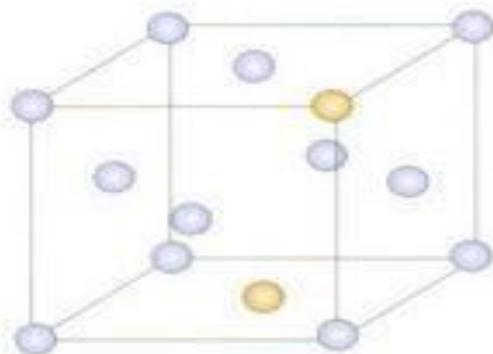


Рис. 18 Кристаллическая решетка твердого раствора замещения (а) и внедрения (б)



Твердые растворы замещения

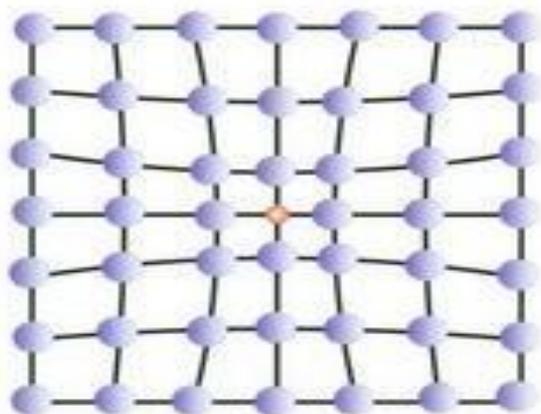
Растворы такого типа образуются путем замены атомов металла - растворителя в его кристаллической решетке атомами растворенного элемента



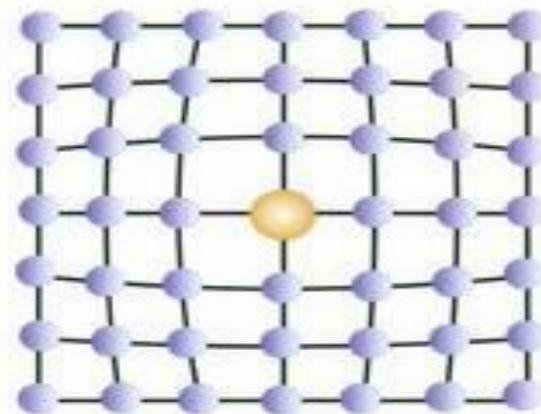
● – Атом растворителя

● – Атом растворенного элемента

Искажения кристаллической решетки
в твердых растворах замещения



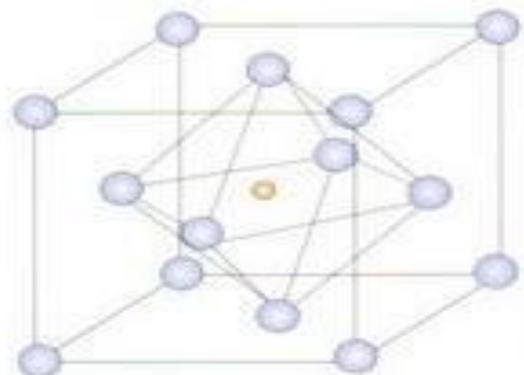
Атом растворяемого элемента
меньше атома растворителя



Атом растворяемого элемента
больше атома растворителя

Твердые растворы внедрения

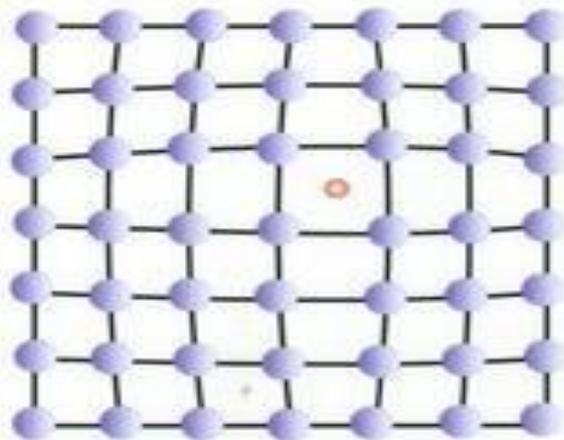
Растворы такого типа образуются путем размещения атомов растворяемого элемента в порах решетки растворителя



- Атом растворителя
- Атом растворенного элемента

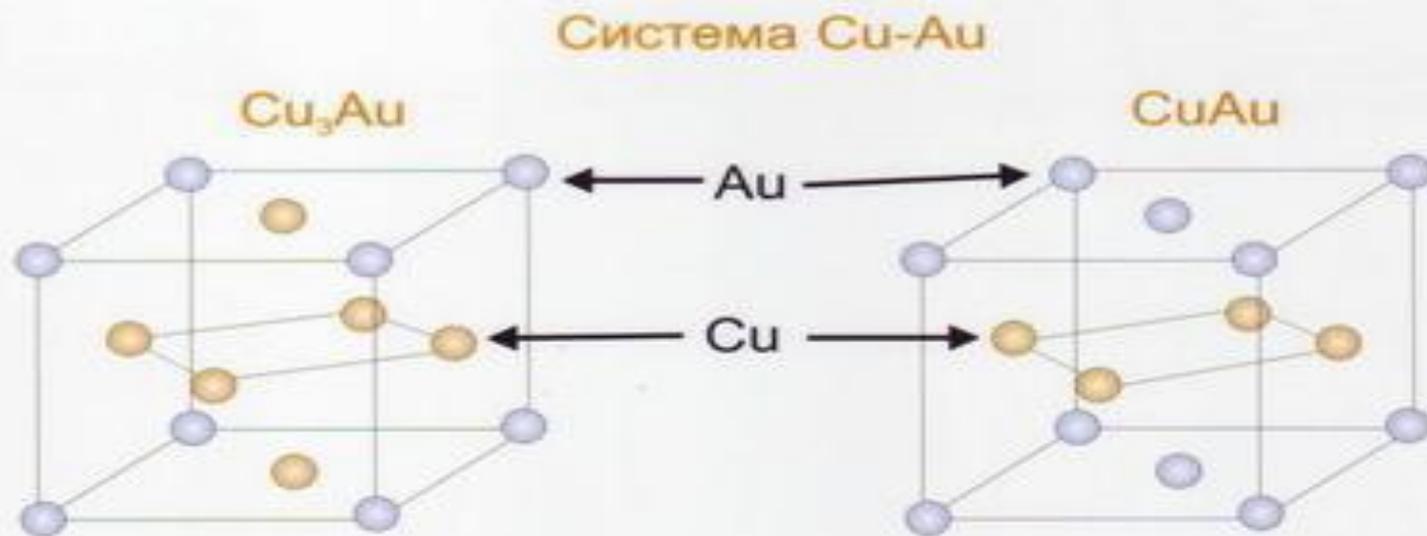
Твердые растворы внедрения образуются в случае, когда радиус атома растворенного элемента невелик. Например, при растворении в железе атомов углерода, азота или водорода.

Искажения кристаллической решетки в твердых растворах внедрения



Упорядоченные твердые растворы (сверхструктуры)

Они представляют твердые растворы замещения, в которых атомы растворителя и растворенного элемента занимают определенные положения в кристаллической решетке.



Упорядочение наблюдается при относительно невысоких температурах. В случае нагрева до определенной температуры (точка Курнакова - T_K) упорядочение исчезает

Химические соединения

Они имеют следующие особенности:

- **состав**, который может быть выражен простой формулой A_nB_m , где A и B - соответствующие элементы, а n и m - целые числа;
- **кристаллическую решетку**, отличную от кристаллических решеток элементов, образующих соединение;
- **свойства**, резко отличающиеся от свойств образующих элементов;
- **постоянную температуру кристаллизации**, как и у чистых металлов.

Химические соединения делятся на две группы:

1. **Соединения с нормальной валентностью** (валентные соединения). В них атомы разного сорта связаны ионными или ковалентными связями. К этой группе относят соединения металлов с металлоидами, например, сульфиды, оксиды (Al_2O_3 , MnS).
2. **Металлические соединения**. В этих соединениях преобладает металлический тип межатомной связи:
 - **электронные соединения** (фазы Юм-Розери). Химический состав этих фаз определяется электронной концентрацией, под которой понимают число валентных электронов, приходящееся на один атом ($CuZn$, Cu_3Zn_8 , $CuZn_3$).
 - **фазы внедрения**. Их образуют переходные металлы с неметаллами, имеющими малый атомный радиус (C, N). К этой группе относятся многие карбиды и нитриды (VC , TiC , NbC , TiN).
 - **фазы Лавеса**. Они имеют формулу AB_2 и образуются при отношении атомных диаметров металлов A и B приблизительно 1,2 (Fe_2W , Fe_2Mo).

Интерметаллиды, фазы внедрения, электронные соединения, фазы Лавеса

Интерметаллиды - образуются в сплавах металлов друг с другом. Внешне они напоминают химическое соединение, но в действительности таковыми не являются. Они обладают высокой твердостью, хрупкостью.

Фазы внедрения. Переходные металлы (железо, марганец, хром, молибден и др.) образуют с углеродом, азотом, бором и водородом, т.е. с элементами, имеющими малый атомный радиус, соединения: карбиды, нитриды, бориды и гидриды. Они имеют общность строения и свойств и часто называются *фазами внедрения*. Фазы внедрения имеют формулу M_4X , M_2X и MX .

Фазы внедрения являются фазами переменного состава, карбиды и нитриды, относящиеся к фазам внедрения, обладают высокой твердостью. *Рассмотренные выше твердые растворы внедрения образуются при значительно меньшей концентрации второго компонента (C, N, H) и имеют решетку металла растворителя, тогда как фазы внедрения получают кристаллическую решетку, отличную от решетки металла.*

На базе фазы внедрения легко образуются *твердые растворы вычитания*, называемые иногда твердыми растворами с дефектной решеткой. В твердых растворах вычитания часть узлов решетки, которые должны быть заняты атомами одного из компонент, оказывается свободным. В избытке имеется другой компонент)

Электронные соединения. Эти соединения чаще всего образуются между одновалентными металлами или металлами переходных групп, с одной стороны и простыми металлами с валентностью от 2 до 5, с другой стороны. *Соединения этого типа имеют определенное отношение числа валентных электронов к числу атомов, т.е. определенную электронную концентрацию* Так, существуют соединения, у которых это соотношение в одних случаях равно $3/2$ (1,5), в других - $21/13$ (1,62), в третьих - $7/4$ (1,75).

Соединения $3/2$, обозначаются как \square - соединения, $21/13$ - \square - соединения, $7/4$ - \square - соединения).

Фазы Лавеса. Эти фазы имеют формулу AB_2 и образуются между компонентами типа А и В при соотношении атомных диаметров $D_A/D_B \square 1,1 \square 1,6$. *Фазы Лавеса имеют решетку ГПУ или ГЦК.)*

Правило фаз

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Структура сплавов. Диаграммы состояния.

Структура сплавов

Под структурой сплавов понимают форму, размеры и характер взаимного расположения фаз в сплаве. Структура сплава выявляется микроанализом.

При **полной взаимной растворимости** компонентов в твердом состоянии микроструктура всех сплавов представляет собой зерна твердого раствора.

При **ограниченной растворимости**, которая характерна для многих сплавов, структура состоит из двух фаз.

Эвтектика состоит из двух и более фаз, имеющих форму пластинок, равномерно чередующихся между собой, которые образуют колонии.

Диаграммы состояния.

Диаграммы состояния описывают связь между концентрацией, температурой, фазовым составом или структурой сплава.

Сплавы бывают двухкомпонентные, трехкомпонентные, четырехкомпонентные и т.д.

Построение диаграммы состояний двойных сплавов

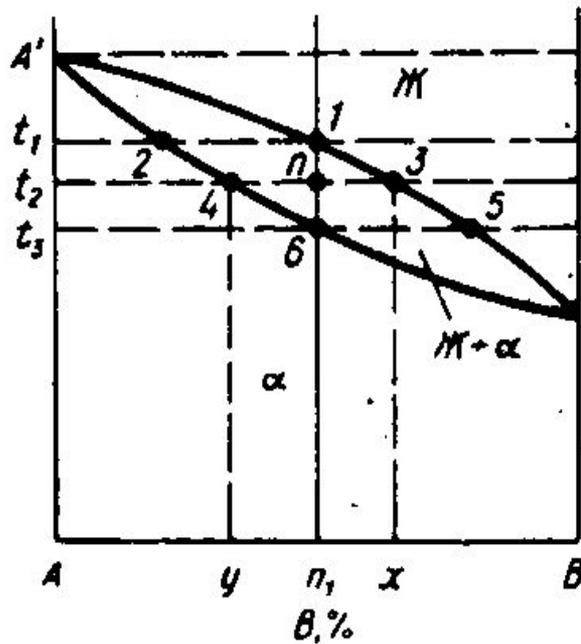


t_A , t_B - температуры кристаллизации (плавления) компонентов А и В, соответственно.

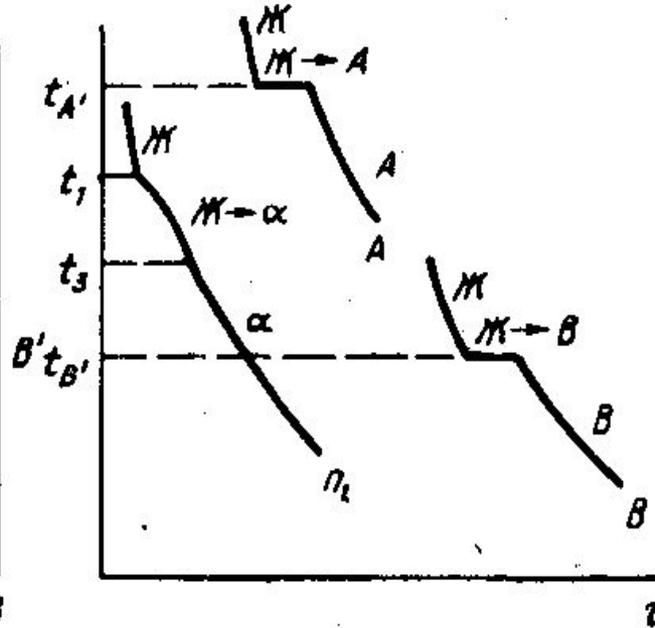
Кривая охлаждения чистого металла



Диаграммы состояния сплавов, образующие в твердом состоянии неограниченные твердые растворы



a



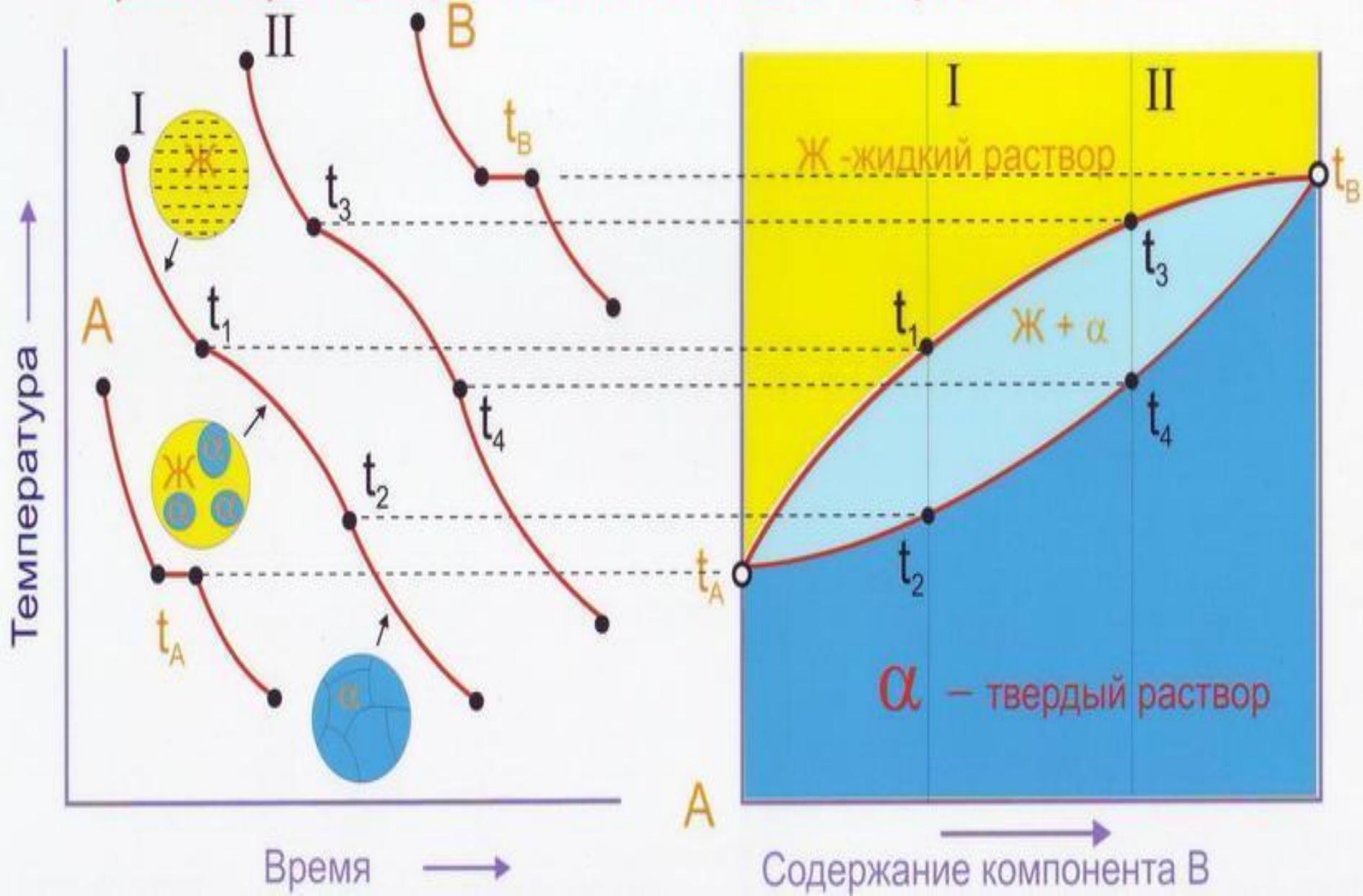
б

Линия ликвидус (A'135B') - начало кристаллизации
Линия солидус (A'246B') - конец кристаллизации
Интервал кристаллизации - температурный интервал между кривыми ликвидус и солидус. В этом интервале сплавы состоят из двух фаз: Ж + α. $C = 2 - 2 + 1 = 1$
Точки A' и B' - температурам плавления (или кристаллизации) компонентов A и Б. $C = 1 - 2 + 1 = 0$. Следовательно, интервал кристаллизации компонентов A и B равен нулю

Конода – горизонтальный отрезок прямой (изотерма), расположенный в двухфазной области и опирающийся своими концами на линии диаграммы (21, 43, 65). Свойства коноды:

- Двухфазная область состоит из тех фаз, на которые опирается конода.
- Химический состав каждой фазы определяется проекцией точки касания коноды с этой фазой на ось концентраций.
- Правило рычага: $Q_{ж} = 4n/43 \cdot Q$ (100%), $Q_{т} = n3/43 \cdot Q$ (100%) - количество каждой фазы равно отношению противоположного отрезка коноды ко всей коноде, умноженного на вес сплава (100%)

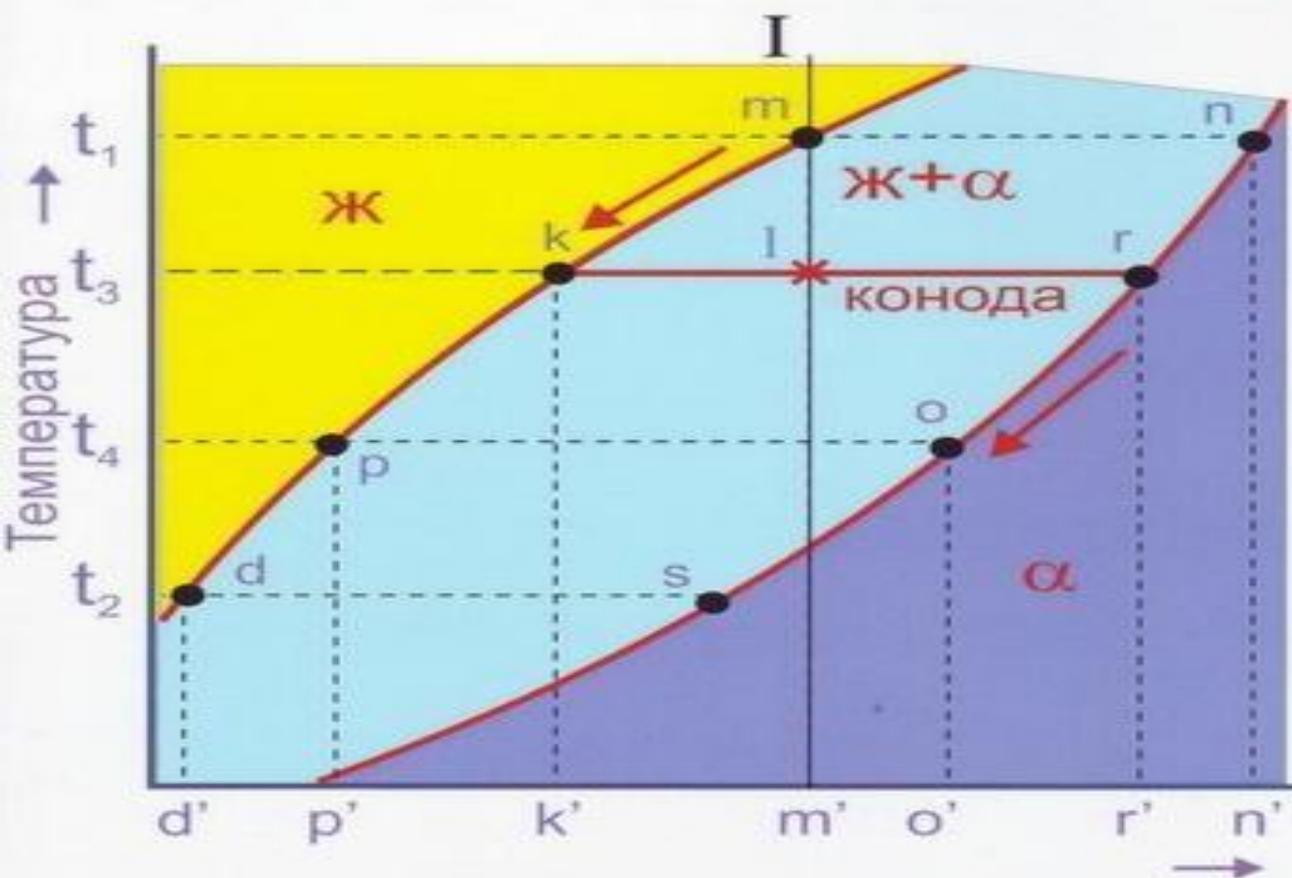
Диаграмма состояний сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии



Правила концентраций и отрезков

Правило концентраций устанавливает концентрации фаз при заданной температуре. Через фигуративную точку проводят **коноду**. Проекция точки пересечения **коноды** с линией ликвидус на ось концентраций определяет состав жидкой фазы. Проекция точки пересечения **коноды** с линией солидус на ось концентраций определяет состав твердой фазы. Для t_3 - состав жидкой фазы соответствует точке k' , а твердой $г'$.

Правило отрезков - устанавливает количественное соотношение фаз при заданной температуре. Фигуративная точка делит коноду на отрезки, пропорциональные количеству фаз.



на отрезки, пропорциональные количеству фаз.

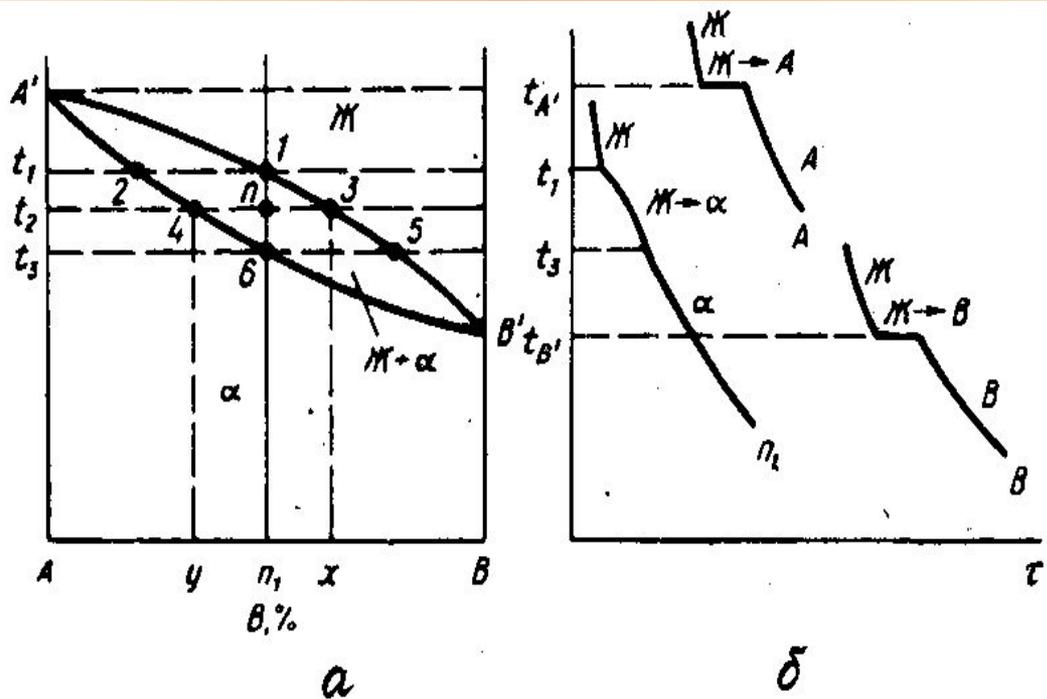
При температуре t_3 :
количество жидкой фазы

$$Q_{ж} = \frac{lr}{kr} \cdot 100\%$$

При температуре t_3 :
количество твердой фазы

$$Q_{т} = \frac{kl}{kr} \cdot 100\%$$

Кристаллизация сплава n_1 и компонентов А, В



Начало кристаллизации - чуть ниже температуры t_1 . Из Ж начинают выделяться кристаллы альфа концентрации точки 2.

При T_2 концентрация Ж определяется точкой 3, а кристаллов альфа – точкой 4.

При T_3 α -кристаллы имеют концентрацию точки 6, последние следы жидкости Ж имеют состав точки 5.

При охлаждении от T_3 до комнатной в сплаве n_1 , не происходит никаких фазовых превращений (простое физическое охлаждение α -кристаллов).

Количество твердой фазы (α_4 – кристаллов) в сплаве n_1 при температуре t_2 равно отношению части коноды, прилежащей к кривой ликвидус, ко всей коноде ($n_3/34$), умноженной на массу сплава (100%)

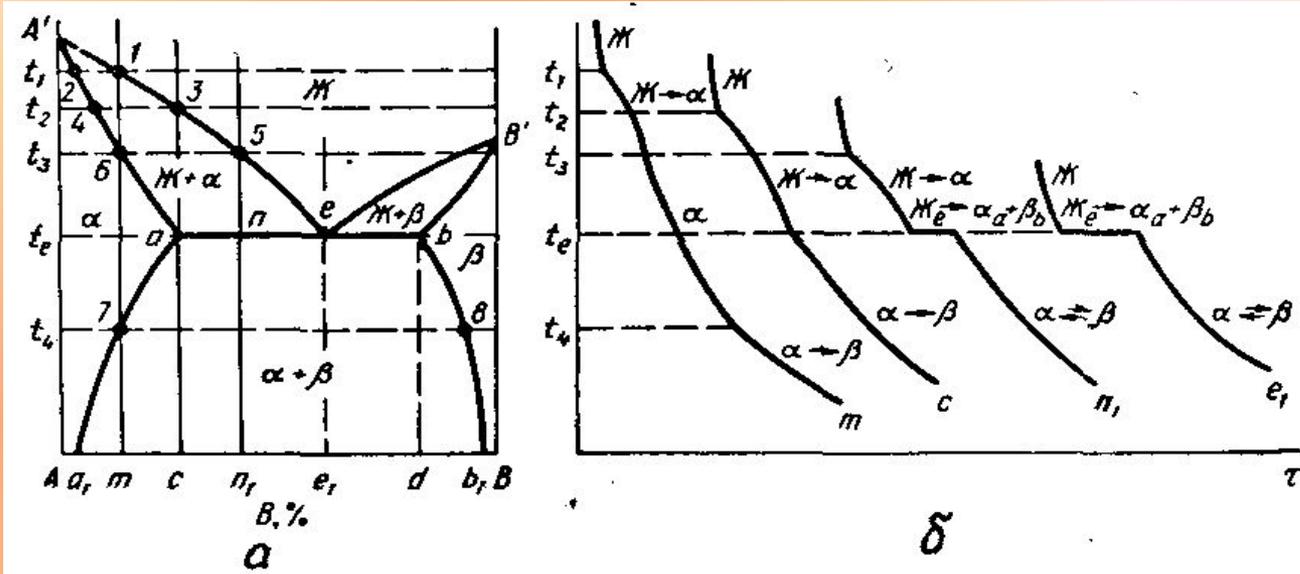
Количество жидкой фазы ($Ж_3$) равно соответственно $n_4/34 \cdot 100\%$

Кристаллизация сплава n_1 является моновариантным превращением $C_1 = 2(A,B) - 2(Ж, \alpha) + 1 = 1$ и происходит в интервале температур. Поэтому на кривой охлаждения сплава n_1 горизонтальная площадка отсутствует, а имеются два перегиба

Кристаллизация чистых компонентов А (или В) является невариантным превращением $C_a = 1(A) - 2(Ж, A) + 1 = 0$, $C_b = 1(B) - 2(Ж, B) + 1 = 0$. Поэтому на кривых охлаждения компонентов А и В - соответственно по одной критической точке в виде горизонтальной площадки (остановки) при температурах, отвечающих их температурам плавления.

Дендритная ликвация

Диаграммы состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии, ограниченной в твердом и **нонвариантным эвтектическим равновесием**



Альфа –ограниченный твердый раствор компонента В в компоненте А (с решеткой компонента А)

Бета - ограниченный твердый раствор компонента А в компоненте В (с решеткой компонента В).

$A'e$ - линия начала кристаллизации α -твердого раствора (**ликвидус**)

Be' - линия начала кристаллизации бета твердого раствора (**ликвидус**)

$A'a$ – линия конца кристаллизации альфа-твердого раствора (**солидус**)

$B'b$ = линия конца кристаллизации бета-твердого раствора (**солидус**)

Сплавы участка а - в заканчивают кристаллизацию при температуре t_e по эвтектической реакции. Эвтектика по гречески «легко плавящийся». Эвтектический сплав - это легкоплавкий сплав, т.е. сплав с минимальной температурой плавления.

Кривые aa_1 и bb_1 - это кривые сольвус (кривые ограниченной растворимости), которые показывают, как изменяется растворимость компонента В в компоненте А (aa_1) и, наоборот, компонента А в компоненте В (bb_1).

Максимальная взаимная растворимость компонентов А и В в твердом состоянии наблюдается при эвтектической температуре t_e и изображается точками a и b . С понижением температуры растворимость уменьшается и при комнатной температуре изображается соответственно точками a_1 и b_1 .

Поэтому при понижении температуры из этих растворов **выделяются** соответственно вторичные (или избыточные) α или β -кристаллы.

Диаграмма состояний сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии



Эвтектическое превращение



Оно протекает при постоянной температуре и постоянном составе реагирующих фаз,
 $C = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$.

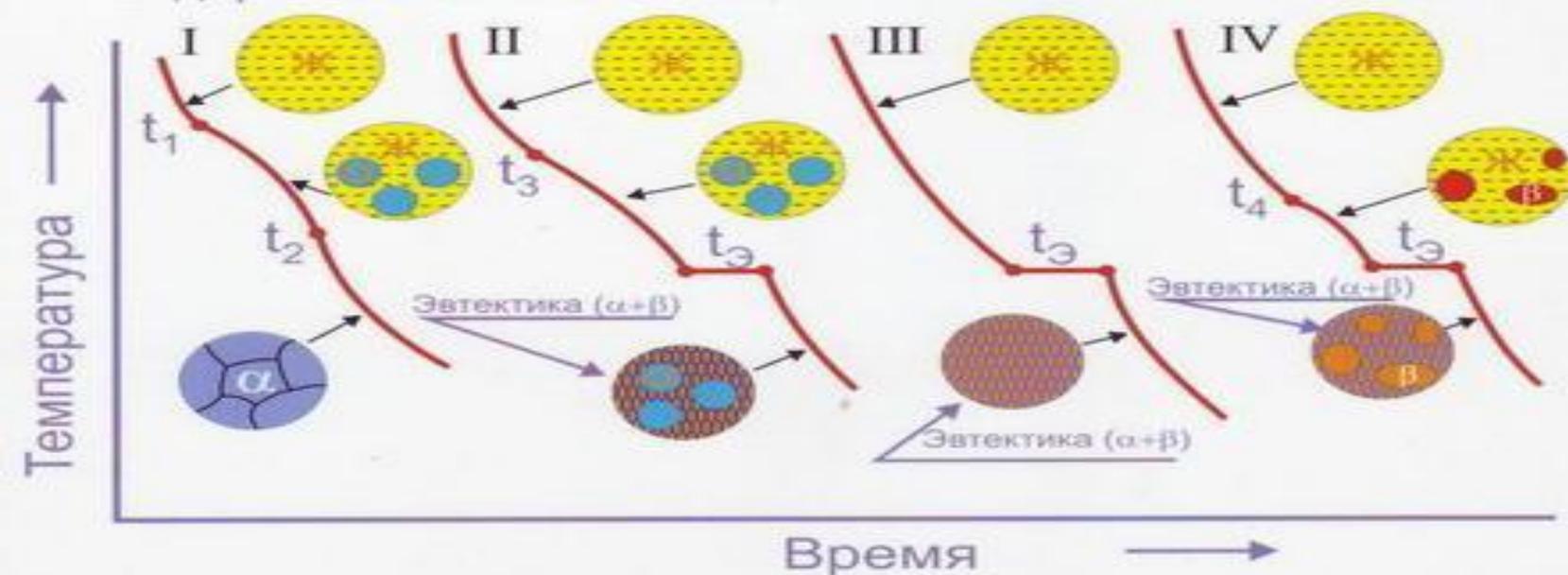
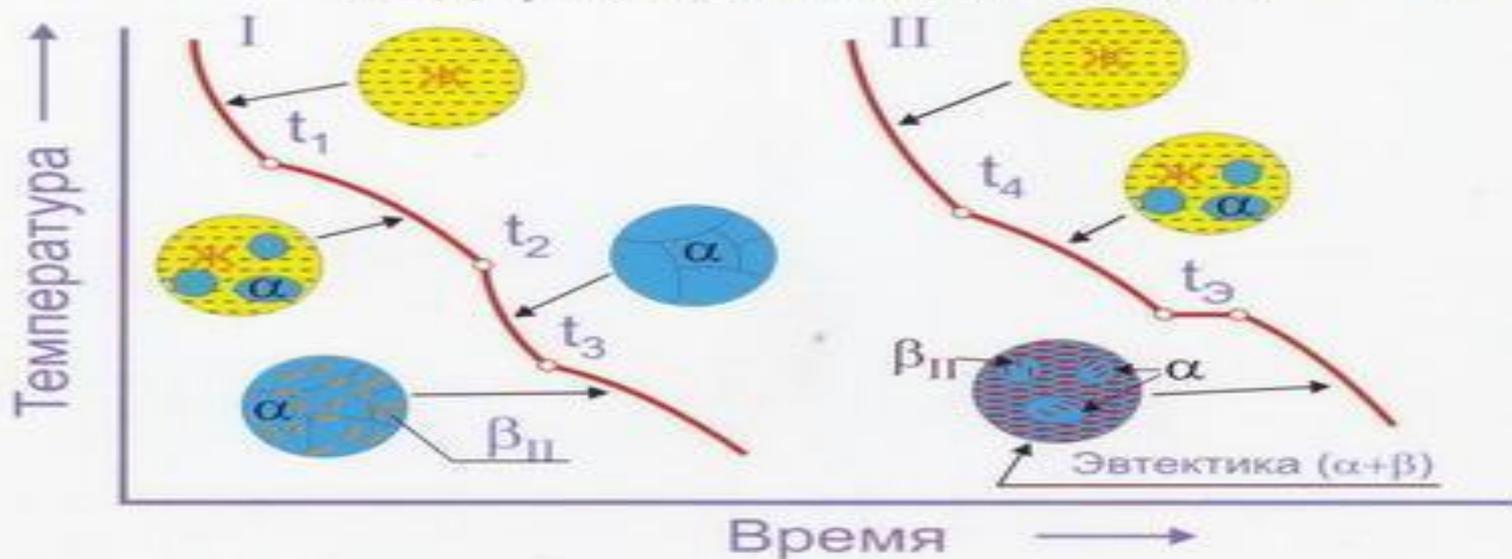
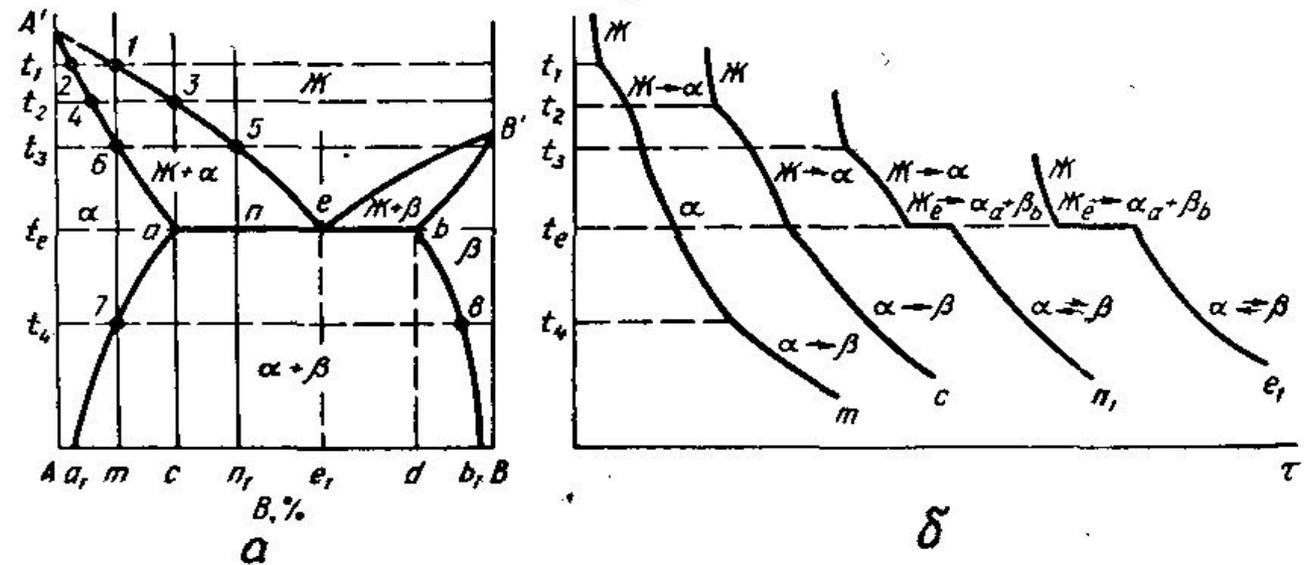


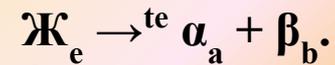
Диаграмма состояний сплавов с ограниченной переменной растворимостью компонентов в твердом состоянии



Эвтектика. Кривая охлаждения сплава m



При эвтектической температуре t_e из жидкости $Ж_e$ кристаллизуется смесь кристаллов α - и β -твердых растворов максимальной концентрации, то есть



Сплавы, расположенные между точками а и е, называются **доэвтектическими**,

Сплавы между точками е и в - **заэвтектическими**,

Сплав с составом е - называется **эвтектическим**

Кристаллизация ограниченных α и β -растворов в сплавах участков А – а₁ и В – в₁ протекает так же, как кристаллизация ранее рассмотренных сплавов (с неограниченной растворимостью в твердом состоянии)

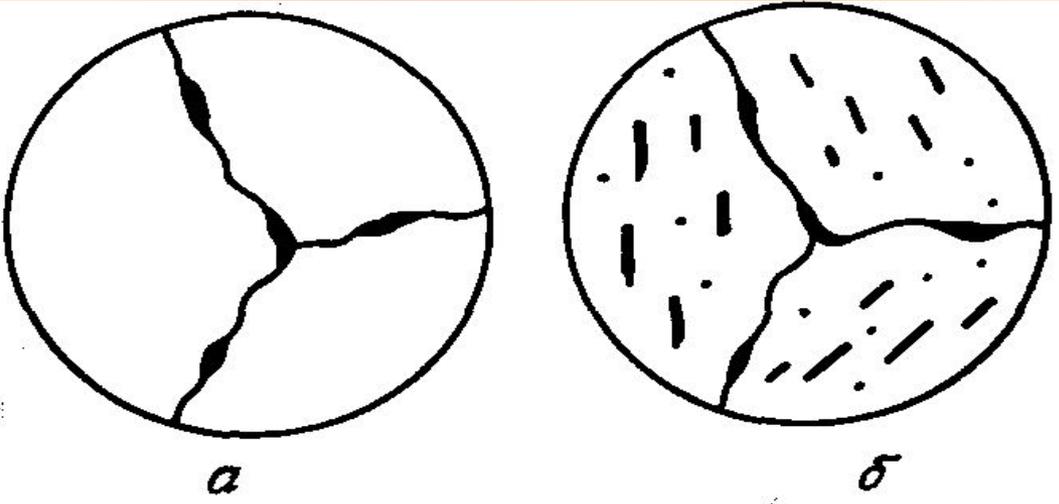
Сплав m. В интервале температур t_1 - t_3 сплав m_1 кристаллизуется как граничный α -раствор, что можно записать как $Ж_{1-5} \alpha_{2-6}$ и при охлаждении до температуры t_4 в нем не протекают никакие фазовые превращения.

Как только температура достигнет кривой сольвус аа₁ α -раствор состава точки 7 достигнет предельной растворимости в нем компонента В. Поэтому при дальнейшем понижении температуры от t_4 до комнатной из α -кристаллов выделяются вторичные β -кристаллы по схеме $\alpha_{7-a1} \beta_{8-b1}$.

На кривой охлаждения сплава m видны три критические точки (рис.9.3б): две верхние точки отвечают температурам начала и конца кристаллизации α -твердого раствора, а третья (нижняя) критическая точка - температуре начала выделения вторичных β из первичных α -кристаллов. Все три превращения – моновариантны.

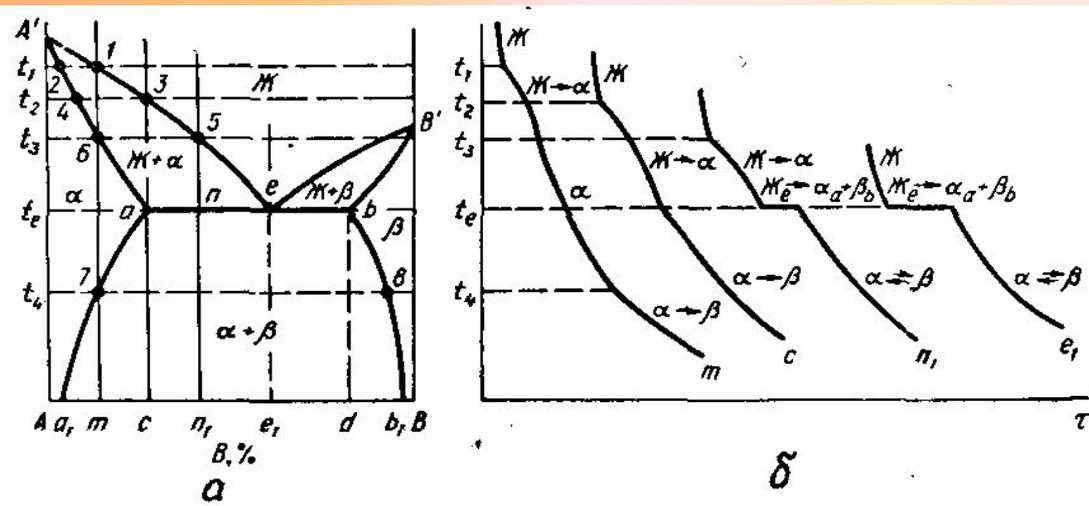
Аналогичные фазовые превращения протекают в сплавах, расположенных на участке $b_1 - d$. Из жидкости кристаллизуется β -раствор, из которого при охлаждении в твердом состоянии (ниже кривой сольвус bb_1) выделяются вторичные α -кристаллы.

Микроструктура сплава m



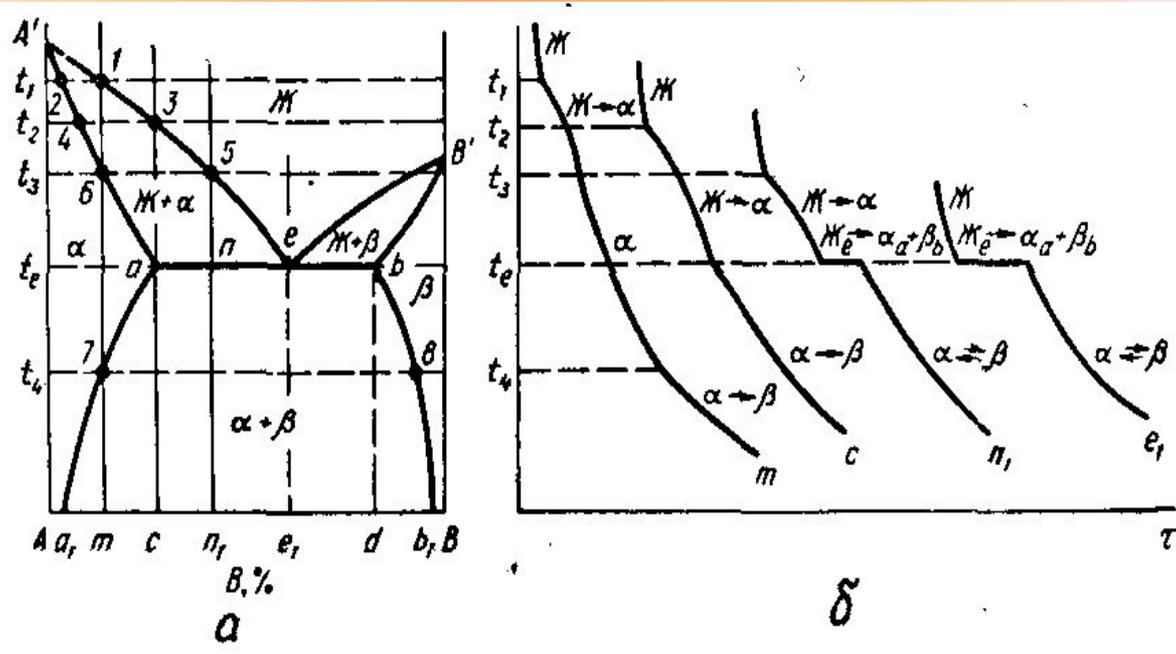
Под микроскопом в структуре этого сплава при средних увеличениях можно различить кристаллы двух видов или две структурные составляющие - первичные α -кристаллы (основа сплава) и вторичные β -кристаллы.

Аналогичные фазовые превращения протекают в сплавах, расположенных на участке $b_1 - d$.



Отличие этих сплавов от рассмотренного сплава m заключается в том, что в них из жидкости кристаллизуется не α -раствор, а β -раствор, из которого при охлаждении в твердом состоянии (ниже кривой сольвус bb_1) выделяются вторичные α -кристаллы.

Кристаллизация сплава С



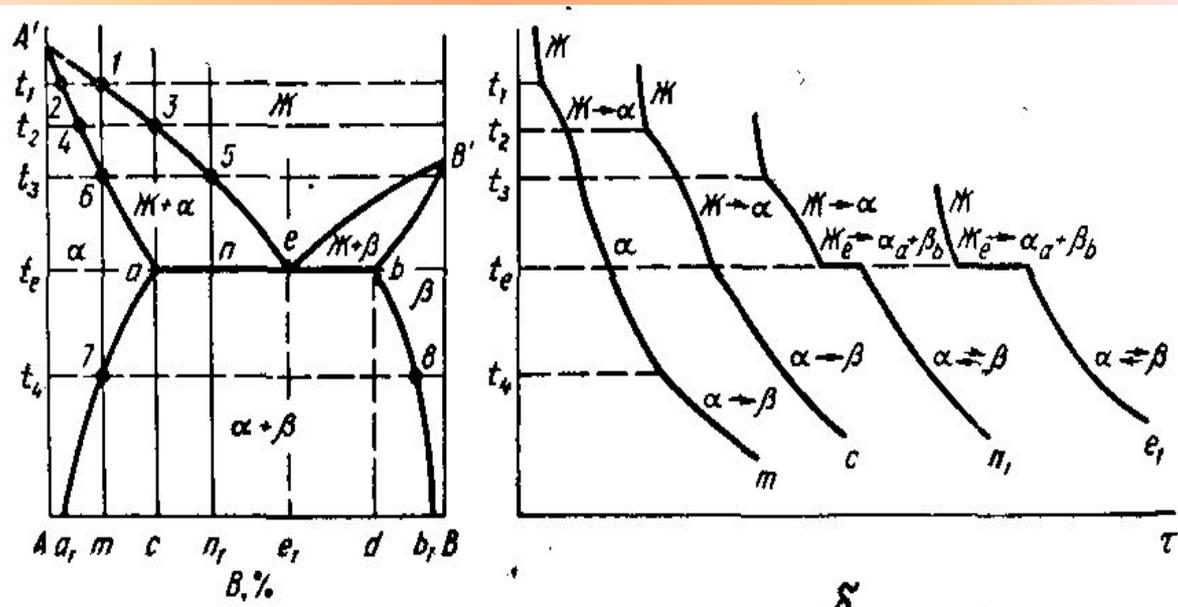
Сплав кристаллизуется, как сплав m по схеме $Ж_{3-e} \alpha_{4-a}$.
 Окончание кристаллизации – при эвтектической температуре t_e , когда $Ж_e$, согласно правилу рычага, исчезает, поэтому эвтектическое превращение в нем не происходит.

При дальнейшем понижении температуры в сплаве c сразу из α -кристаллов выделяются вторичные β -кристаллы по схеме: $\alpha_{a-a_1} \beta_{b-b_1}$.

На кривой охлаждения сплав c имеет две критические точки: верхняя точка отвечает температуре начала, а нижняя - температуре t_e конца кристаллизации α -твердого раствора и одновременно начала вторичной кристаллизации, т.е. выделения вторичных β из первичных α -кристаллов.

По своей структуре этот сплав от предыдущего сплава m будет отличаться только тем, что в нем будет несколько больше вторичных β -кристаллов ($ca_1/a_1b_1 > ma_1/a_1b_1$).

Эвтектический сплав (e_1)



Жидкость состава e_1 кристаллизуется при постоянной температуре t_e в эвтектику по схеме



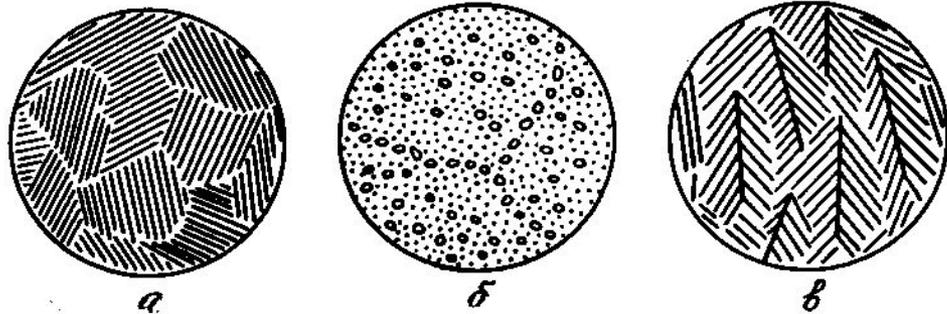
При охлаждении до T комн в сплаве происходит выделение вторичных альфа-и бета кристаллов по схеме:



На кривой охлаждения сплав e_1 имеет одну критическую точку (горизонтальную площадку) при температуре e .

Структура - эвтектику $\alpha + \beta$.

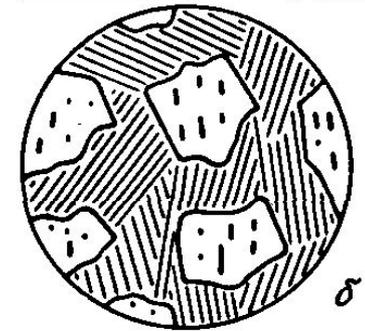
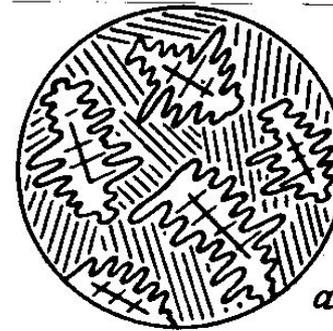
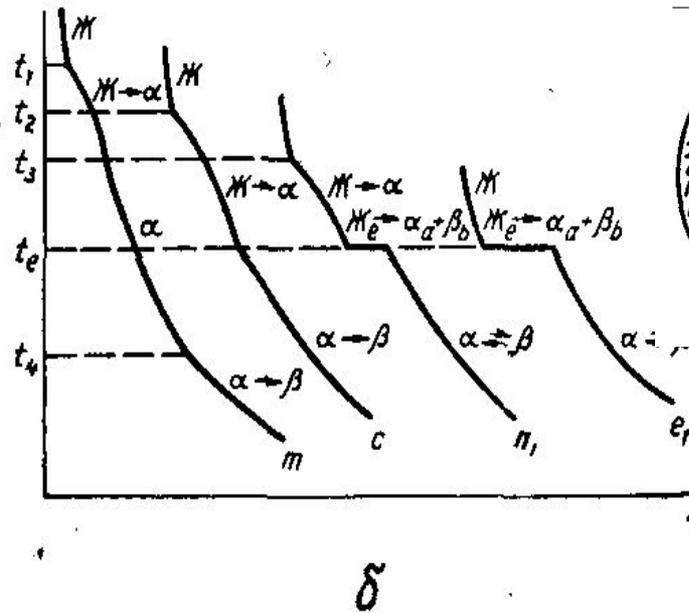
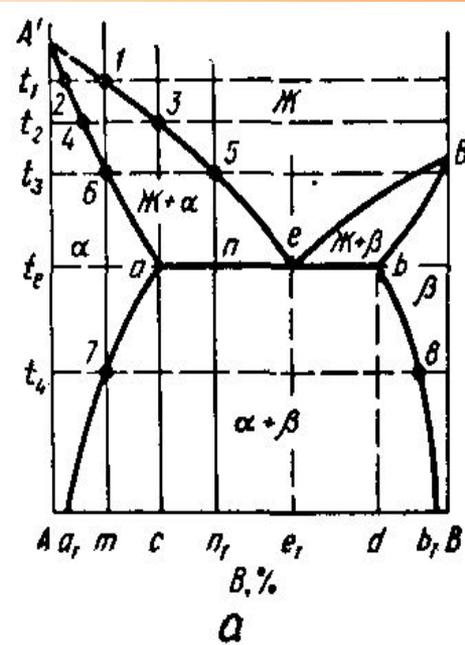
$$C = 2 (A, B) - 3 (Ж, \alpha, \beta) + 1 = 0$$



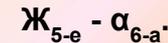
Выделения вторичных α - и β -кристаллов будут не видны, так как, во-первых, их сравнительно немного, во-вторых, они «солятся» с эвтектическими α - и β -кристаллами.

Под микроскопом эвтектика чаще всего имеет характерную микроструктуру, которую называют пластинчатой, зернистой или (реже) дендритной (скелетной).

Доэвтектический сплав n_1



Ниже линии ликвидус в сплаве происходит кристаллизация альфа-твердого раствора по схеме



Химический состав жидкости изменяется по линии ликвидус (5-е), а твердой фазы – по линии солидус (6-а)

При температуре t_e количество первичных α -кристаллов определится отношением отрезков $ne/ae \cdot Q$ количество оставшейся жидкости $Ж_e$ - соответственно отношением $an/ae \cdot Q$.

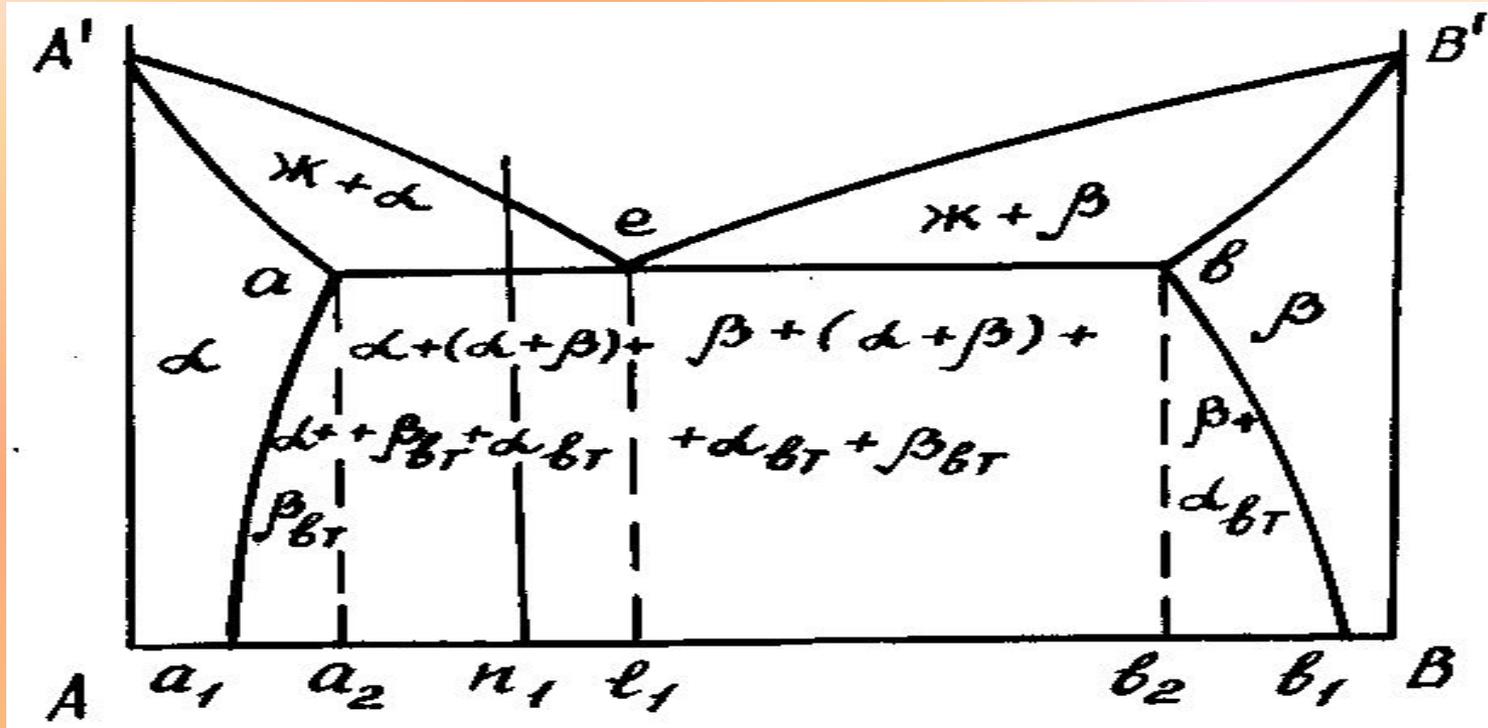
Из оставшейся жидкости $Ж_e$ при постоянной температуре t_e ($C = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$) выделится эвтектическая смесь кристаллов $\alpha + \beta$ по схеме: $Ж_e - \alpha_a + \beta_b$. По окончании кристаллизации эвтектики сплав n_1 оказывается состоящим из первичных α_a -кристаллов и эвтектики $\alpha_a + \beta_b$.

При охлаждении до T комн из α_a -кристаллов будут выделяться вторичные β -кристаллы.

На кривой охлаждения сплава n_1 - две критические точки: перегиб отвечает температуре начала кристаллизации α -твердого раствора, а горизонтальная площадка - соответственно температуре t_e кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$ и начала выделения вторичных β -кристаллов из первичных α -кристаллов.

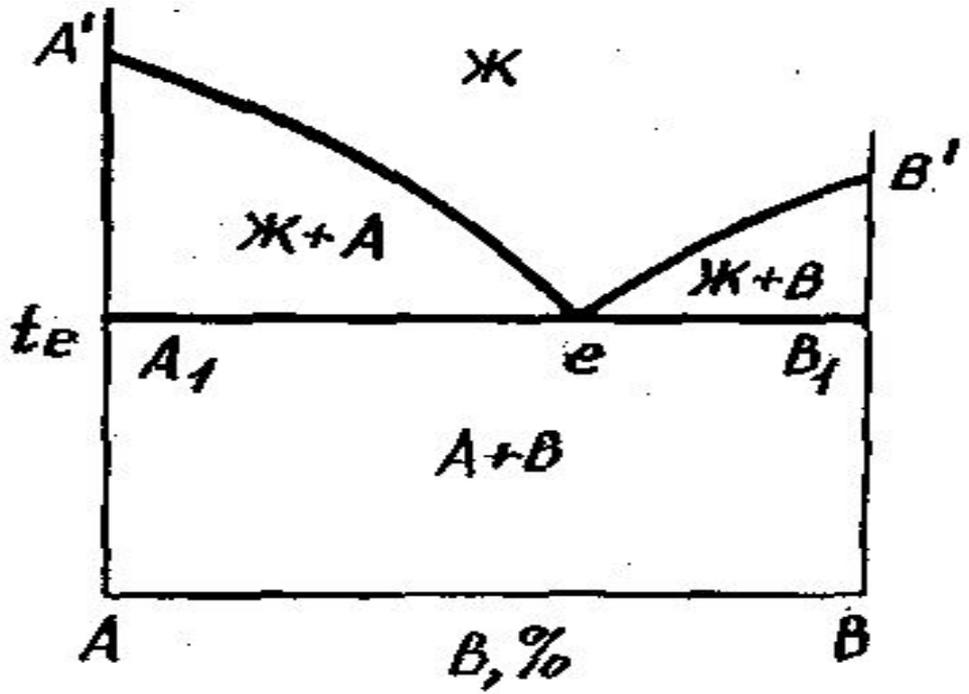
Под микроскопом в структуре этого сплава можно увидеть первичные α -кристаллы, эвтектическую смесь кристаллов $\alpha + \beta$ и выделения вторичных β внутри первичных α -кристаллов.

Структурная диаграмма (при комнатной T)



- Сплавы участков $A - a_1$ и $b_1 - B$ - одна структурная составляющая - первичные α - или β -кристаллы - содержат только.
- Сплавы участков $a_1 - a_2$ и $b_1 - b_2$ содержат по две структурные составляющие - первичные α - или β -кристаллы и вторичные β - или α -кристаллы, т.е. $\alpha + \beta_{\text{BT}}$ или $\beta + \alpha_{\text{BT}}$.
- В сплавах участков $a_2 - e$ и $e - b_2$ - по три структурных составляющих - первичные α или β -кристаллы, эвтектика $\alpha + \beta$ и вторичные β и α -кристаллы.
- В сплаве e_1 эвтектического состава - одна структурная составляющая - эвтектика $\alpha + \beta$. Вторичные α - и β -кристаллы обычно не видны, так как сливаются с эвтектикой.

Диаграммы состояния сплавов, компоненты которого не растворимы в твердом состоянии и при кристаллизации образуют эвтектику



Доэвтектический сплав.

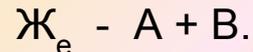
Кривая охлаждения будет иметь две критических точки – первая (перегиб), соответствует началу кристаллизации кристаллов компонента А и вторая (горизонтальная площадка) – соответствует эвтектической реакции.

$$C1 = 2(A, B) - 2(Ж, A) + 1 = 1$$

$$C2 = 2(A, B) - 3(Ж, A, B) + 1 = 0$$

Кривые ликвидус A'e и B'e отвечают соответственно температурам начала кристаллизации практически чистых компонентов А и В, а солидус изображается эвтектической горизонталью A₁B₁ при температуре t_e .

Эвтектический сплав. В точке E жидкость кристаллизуется при постоянной температуре по схеме

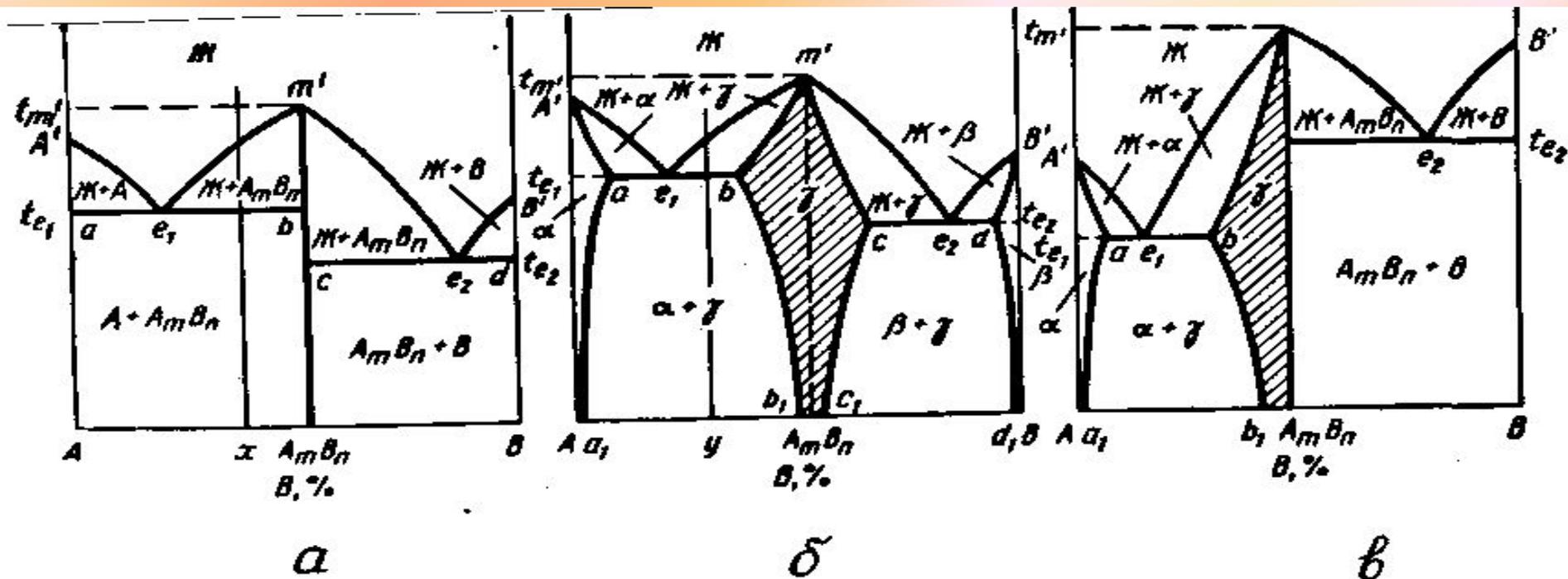


В равновесии находятся три фазы (Ж, А и В). Равновесие – нонвариантное.

На кривой охлаждения эвтектического сплава одна критическая точка – горизонтальная площадка, соответствующая эвтектическому превращению. Структура – эвтектика.

$$C1 = 2(A, B) - 3(Ж, A, B) + 1 = 0$$

Диаграммы состояния сплавов, образующих в твердом состоянии промежуточную фазу - химическое соединение.



Промежуточными называют все твердые фазы, образующиеся в интервале концентраций между граничными твердыми растворами на основе компонентов А и В, частности химическое соединение.

Для химического соединения характерна своя кристаллическая решетка, отличная от кристаллических решеток компонентов. Поэтому химическое соединение ведет себя как самостоятельный компонент. Следовательно диаграмму с промежуточным химическим соединением следует рассматривать как диаграмму, состоящую из двух отдельных диаграмм.

Диаграммы состояний сплавов, компоненты которых образуют устойчивые химические соединения



t_{AmBn} - температура плавления химического соединения $A_m B_n$

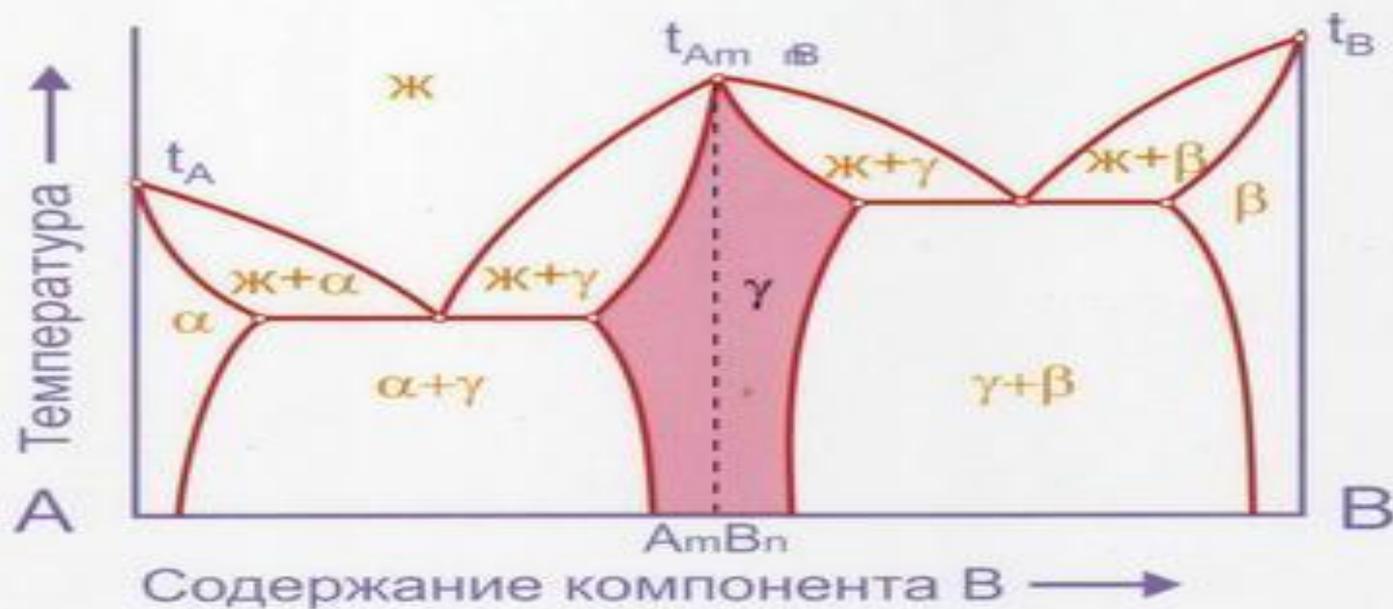
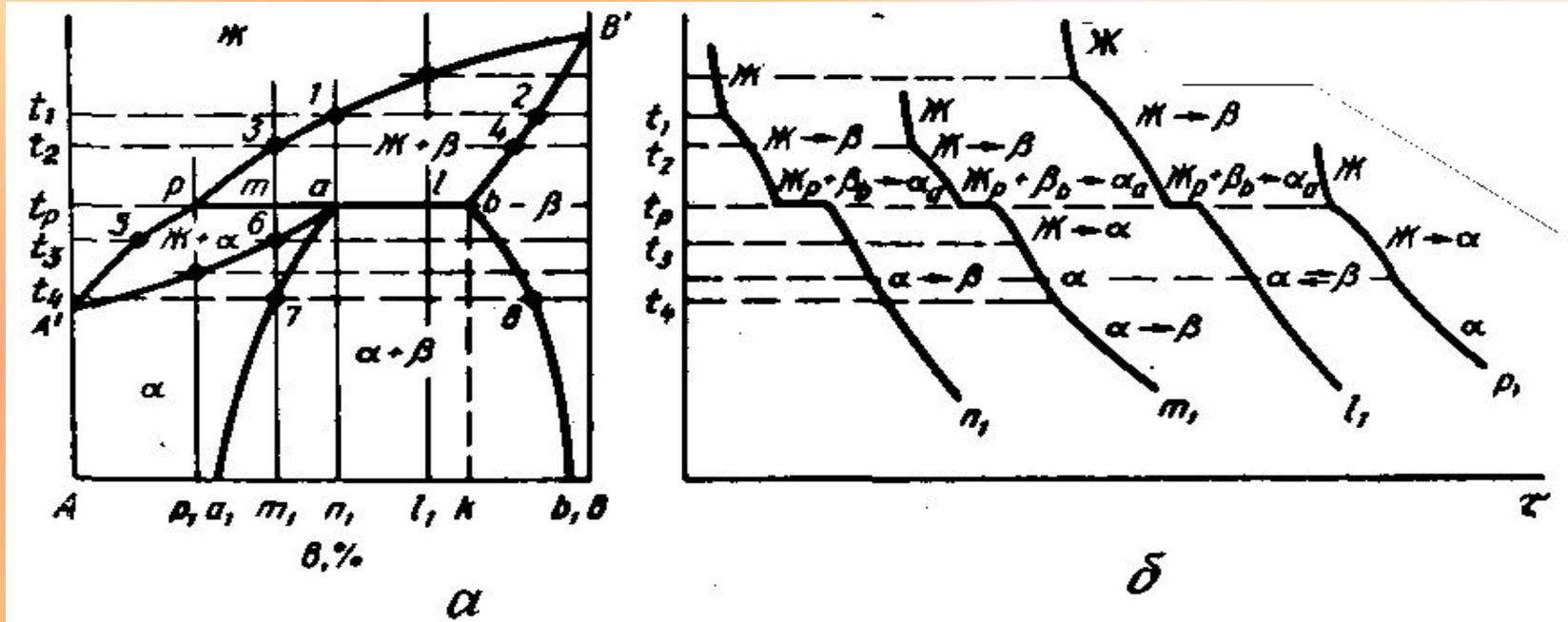


Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии и перитектическим превращением



Перитектическая реакция $Жр + \beta_b \rightarrow \alpha_a$, заключается во взаимодействии жидкости $Жр$ с ранее выпавшими первичными β_b -кристаллами, в результате которого образуются новые α_a -кристаллы.

В сплавах, расположенных между точками a и b , перитектическая реакция протекает с исчезновением жидкости $Жр$ (т.е. с остатком β_b -кристаллов) по схеме $Жр + \beta_b \rightarrow \alpha_a + \beta_b^{oct}$. Поэтому по окончании кристаллизации эти сплавы содержат две структурные составляющие, кристаллы α и β -растворов.

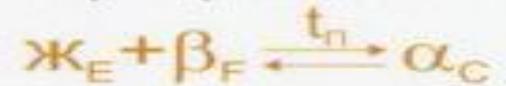
В сплавах, расположенных между точками p и a , перитектическая реакция заканчивается исчезновением β_b -кристаллов (т.е. с остатком жидкости $Жр$), протекая по схеме $Жр + \beta_b \rightarrow \alpha_a + Жр^{oct}$. Далее из оставшейся жидкости до температур кривой солидус $A'a$ продолжают выпадать α -кристаллы.

Единственным сплавом, в котором перитектическая реакция $Жр + \beta_b \rightarrow \alpha_a$ протекает с одновременным и полным исчезновением обеих исходных фаз - жидкости $Жр$ и кристаллов β_b -раствора, является сплав n_1 , отвечающий по составу точке a и называемый перитектическим.

Диаграмма состояний сплавов с перитектическим превращением

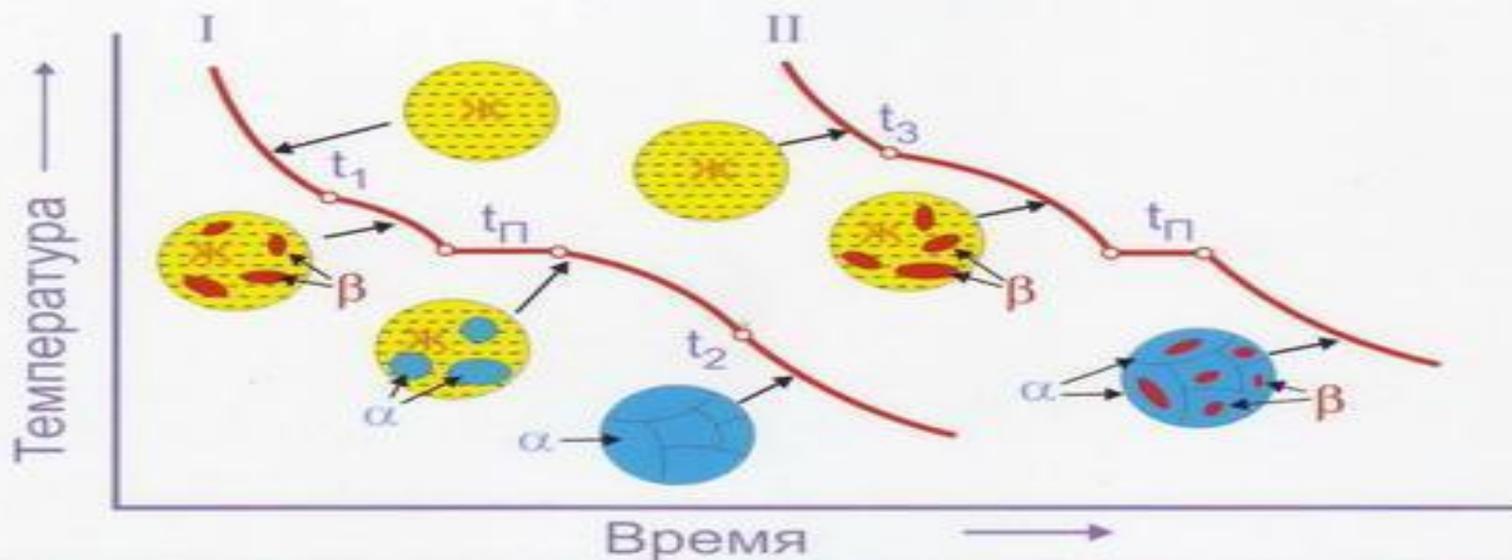


Перитектическое превращение



Для температуры превращения $t_π$

$$c = k - f + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$



Сплав n_1 .

При первичной кристаллизации в интервале температур t_1 - t_p состав β -кристаллов изменяется по кривой солидус $V'b$ в направлении от точки 2 к точке b состав кристаллизующейся жидкости - по кривой ликвидус $V'p$ в направлении от точки 1 к перитектической точке p или $J_{1-p} \beta_{2-b}$.

По достижении температуры t_p (до начала перитектической реакции; в равновесии оказываются жидкость Jp и β_b -кристаллы, относительные количества которых определяются отношениями отрезков ab/pb и ap/pb ,

В момент окончания перитектической реакции сплав n_1 окажется состоящим из α_a -кристаллов. При дальнейшем понижении температуры из них должны выделяться вторичные β -кристаллы.

Состав α_a кристаллов изменится по кривой сольвус aa_1 в направлении от точки a к точке a_1 , а вторичных β -кристаллов - по кривой bb_1 , в направлении от точки b к точке b_1 , т.е. $\alpha_{a-a_1} \beta_{b-b_1}$. При комнатной температуре α_{a_1} -кристаллы оказываются в равновесии с β_{b_1} -кристаллами. Относительные количества этих фаз определяются отношениями отрезков n_1b_1/a_1b_1 и n_1a_1/a_1b_1 .

На кривой охлаждения сплав n_1 имеет две критические точки (рис.9.9б), а в структуре - две структурные составляющие: α -кристаллы, образовавшиеся по перитектической реакции (основа сплава), и вторичные β -кристаллы. Структура этого сплава напоминает структуру сплава из системы эвтектического типа (рис.9.3, 9.4).

Сплав m_1 .

До температуры t_p в нем протекает фазовое превращение: $J_{3-p} \leftrightarrow \beta_{4-e}$.

При температуре t_p в этом сплаве в равновесии оказываются жидкость J_p и первичные β -кристаллы, соотношение между количествами которых измеряется отношением отрезков mb/mp . Перитектическая реакция закончится с остатком некоторого количества жидкости J_p .

Двухфазная структура жидкости J_p и β_e -кристаллов до начала перитектической реакции при температуре t_p , заменится после ее окончания двухфазной структурой жидкости J_p и образовавшихся α_a -кристаллов.

При дальнейшем понижении температуры из оставшейся жидкости выделяются α -кристаллы. Их состав изменится по кривой солидус aA' в направлении от точки a к точке b , а жидкости - по кривой ликвидус pA' в направлении от точки p к точке 5 или $J_p \alpha_{a-6}$.

Кристаллизация сплава m_1 закончится при температуре t_3 , когда исчезнут последние следы жидкости J_5 , а все α -кристаллы примут состав точки b , т.е. исходного сплава.

В интервале t_3-t_4 сплав m_1 охлаждается без каких бы то ни было изменений в структуре (простое физическое охлаждение).

Начиная с температуры t_4 , из α -кристаллов выделяются вторичные β -кристаллы, что можно записать как $\alpha_{7-a1} \leftrightarrow \beta_{8-b1}$.

В итоге на кривой охлаждения сплава m_1 четыре критические точки (рис.9.96). Верхняя критическая точка отвечает T начала кристаллизации β -раствора, вторая точка (горизонтальная площадка) – T перитектической реакции, третья - T конца кристаллизации α -раствора и, наконец, четвертая критическая точка - T начала выделения из α -вторичных β -кристаллов.

Под микроскопом в сплаве m_1 будут видны две структурные составляющие α -кристаллы, образовавшиеся по перитектической реакции и из оставшейся после нее жидкости, и вторичные β -кристаллы, причем последних будет меньше, чем в сплаве n_1 .

Сплав I_1 .

Аналогично сплавам m_1 и n_1 до t_p кристаллизуется сплав I_1 . Соотношение количества жидкости Жр и β_B -кристаллов при температуре t_p (до начала перитектической реакции) в этом сплаве определится отношением отрезков bl/pl . Нетрудно видеть, что перитектическая реакция закончится с остатком первичных β_b -кристаллов.

В результате уменьшения взаимной растворимости компонентов А и В в твердом состоянии при понижении температуры от t_p до комнатной в сплаве I_1 из оставшихся β_b -кристаллов выделяются вторичные α -кристаллы, а из образовавшихся по перитектической реакции α_a -кристаллов - соответственно вторичные β -кристаллы, т.е. $\alpha_{a-a1} \beta_{b-b1}$.

На кривой охлаждения сплав I_1 имеет две критические точки (рис.9.96), а в структуре - четыре структурные составляющие: первичные β -кристаллы, оставшиеся после перитектической реакции, и внутри них вторичные α -кристаллы, а также образовавшиеся по перитектической реакции α -кристаллы и внутри них вторичные β -кристаллы.

Сплавы l_1 , p_1 и v_1

Сплавы l_1 Аналогично сплавам m_1 и n_1 до t_p кристаллизуется сплав l_1 . Соотношение количества жидкости Жр и β_B -кристаллов при температуре t_p (до начала перитектической реакции) в этом сплаве определится отношением отрезков bl/pl . Нетрудно видеть, что перитектическая реакция закончится с остатком первичных β_b -кристаллов.

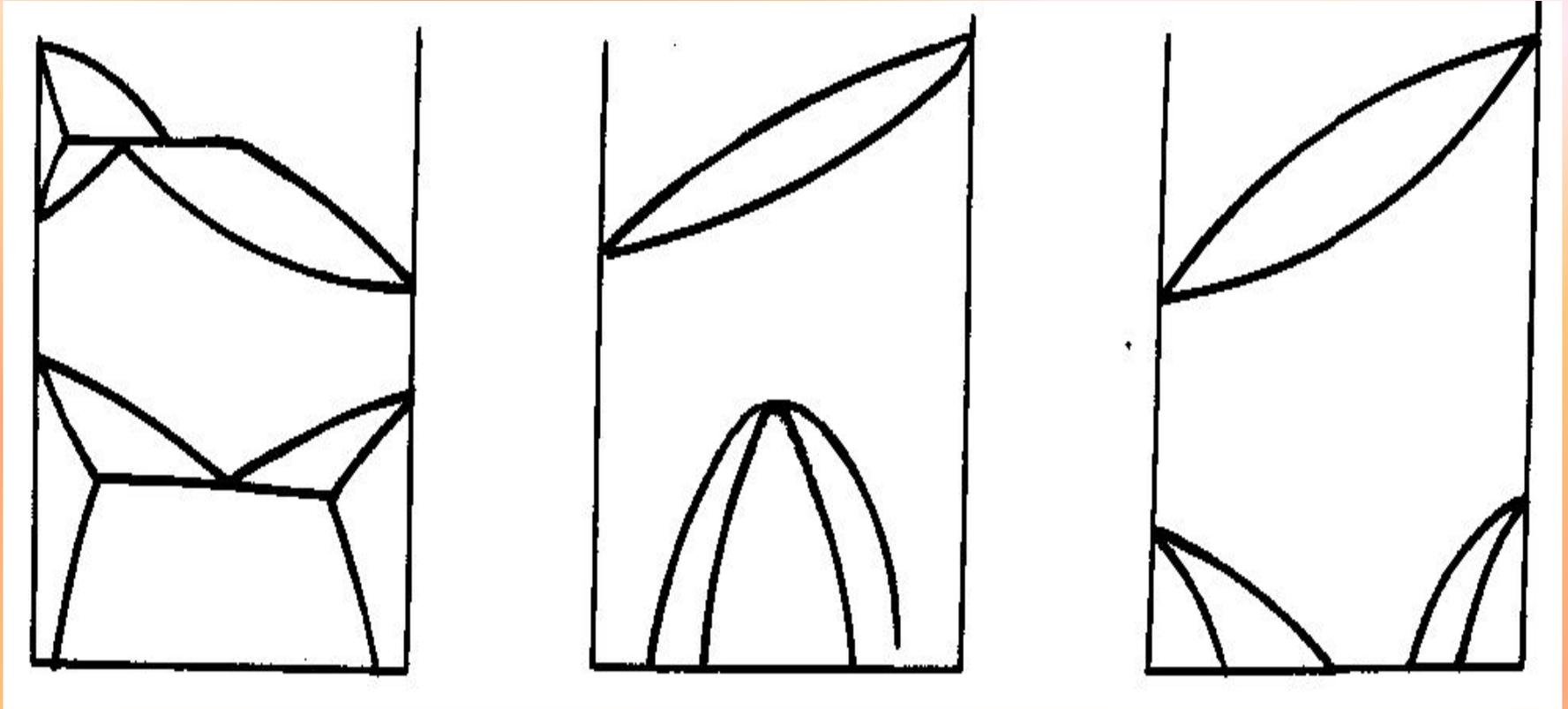
В результате уменьшения взаимной растворимости компонентов А и В в твердом состоянии при понижении температуры от t_p до комнатной в сплаве l_1 из оставшихся β_b -кристаллов выделяются вторичные α -кристаллы, а из образовавшихся по перитектической реакции α_a -кристаллов - соответственно вторичные β -кристаллы, т.е. α_{a-a1} β_{b-b1} .

На кривой охлаждения сплав l_1 имеет две критические точки (рис.9.96), а в структуре - четыре структурные составляющие: первичные β -кристаллы, оставшиеся после перитектической реакции, и внутри них вторичные α -кристаллы, а также образовавшиеся по перитектической реакции α -кристаллы и внутри них вторичные β -кристаллы.

Сплав p_1 и v_1 . Сплав, отвечающий по составу точке p , кристаллизуется как α -твердый раствор. Аналогично кристаллизуется сплав, отвечающий по составу точке b однако в нем, начиная с температуры t_p , в твердом состоянии из первичных β -выделяются вторичные α -кристаллы.

Особенность этих двух сплавов заключается в том, что в них не протекает перитектическая реакция, так как при температуре t_p в первом сплаве есть только жидкость Жр, а во втором - только первичные β_b -кристаллы, а этого недостаточно для перитектической реакции.

Диаграммы состояния сплавов с полиморфным превращением



Полиморфизм (аллотропия) – свойство некоторых металлов иметь различные кристаллические решетки при разных температурах.

Если один или оба компонента в твердом состоянии испытывают полиморфные превращения, то на диаграммах существуют два типа превращений в жидком и твердом состояниях, каждое из которых можно рассматривать независимо от другого.

Диаграммы состояний сплавов, компоненты которых имеют полиморфные превращения

а) Полиморфное превращение в одном компоненте



б) Полиморфное превращение в двух компонентах

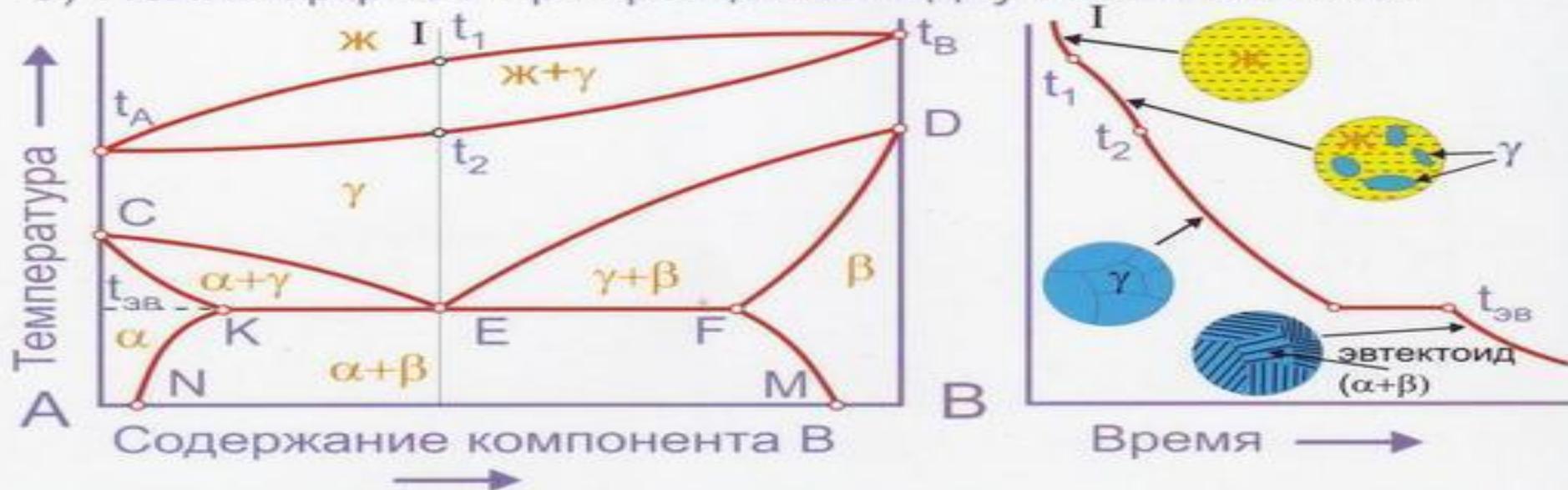
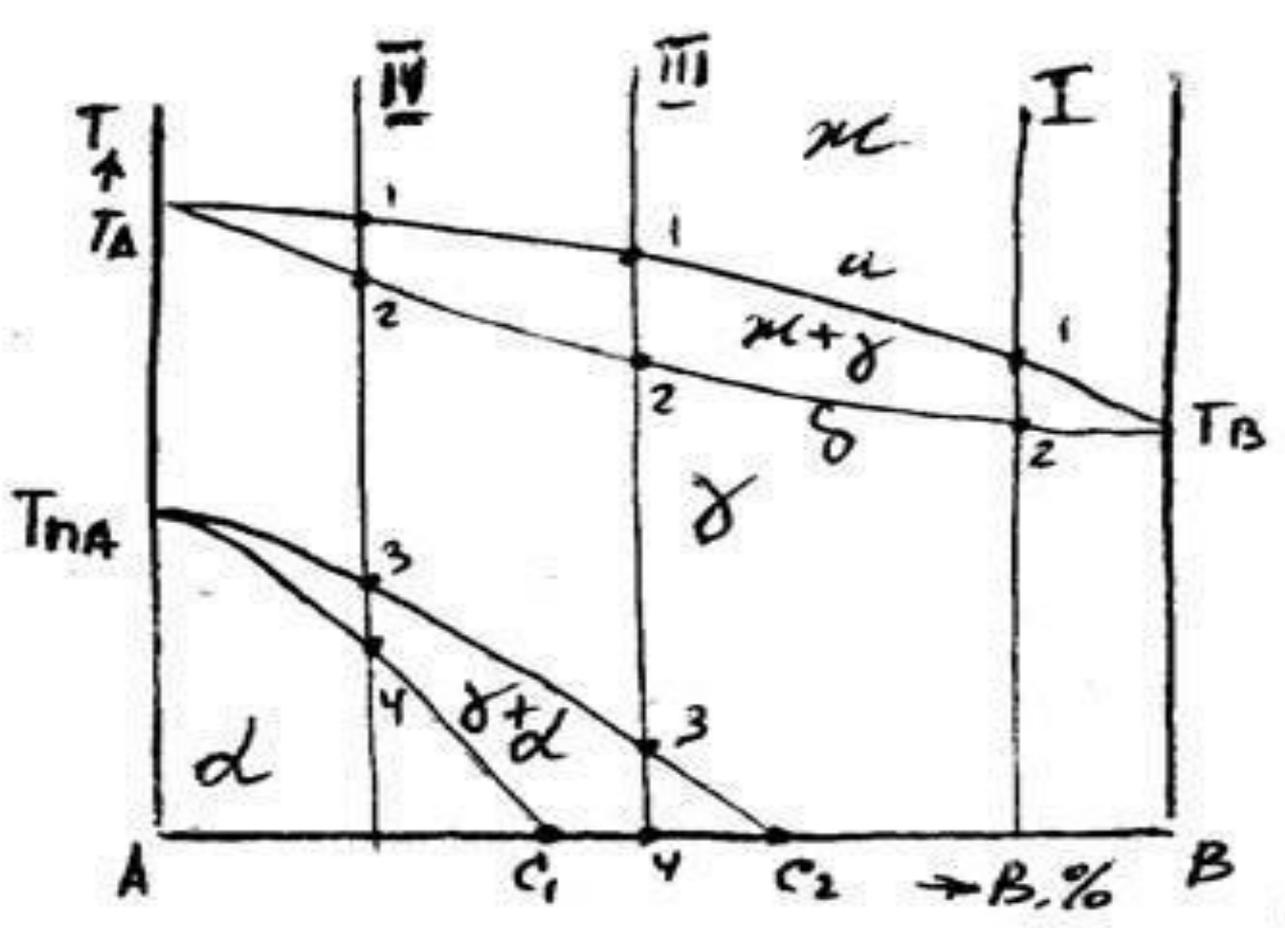


Диаграмма состояния с полиморфным превращением у одного из компонентов



$T_{пА}$ – температура полиморфного превращения компонента А
 $T_{АaTB}$ – линия ликвидус,
 T_{ABTB} – линия солидус,
 $T_{пА-C2}$ – линия начала полиморфного превращения,
 $T_{пА-C1}$ – линия окончания полиморфного превращения.

После затвердевания все сплавы состоят из γ -твердого раствора (твердый раствор В в $A\gamma$). С понижением температуры ниже $T_{пА-C2}$: $A\gamma$ превращается в $A\alpha$ (модификации). В области $C1-C2$ в равновесии находится две фазы $\alpha+\gamma$, где α – твердый раствор В в $A\alpha$.

Сплав 2.

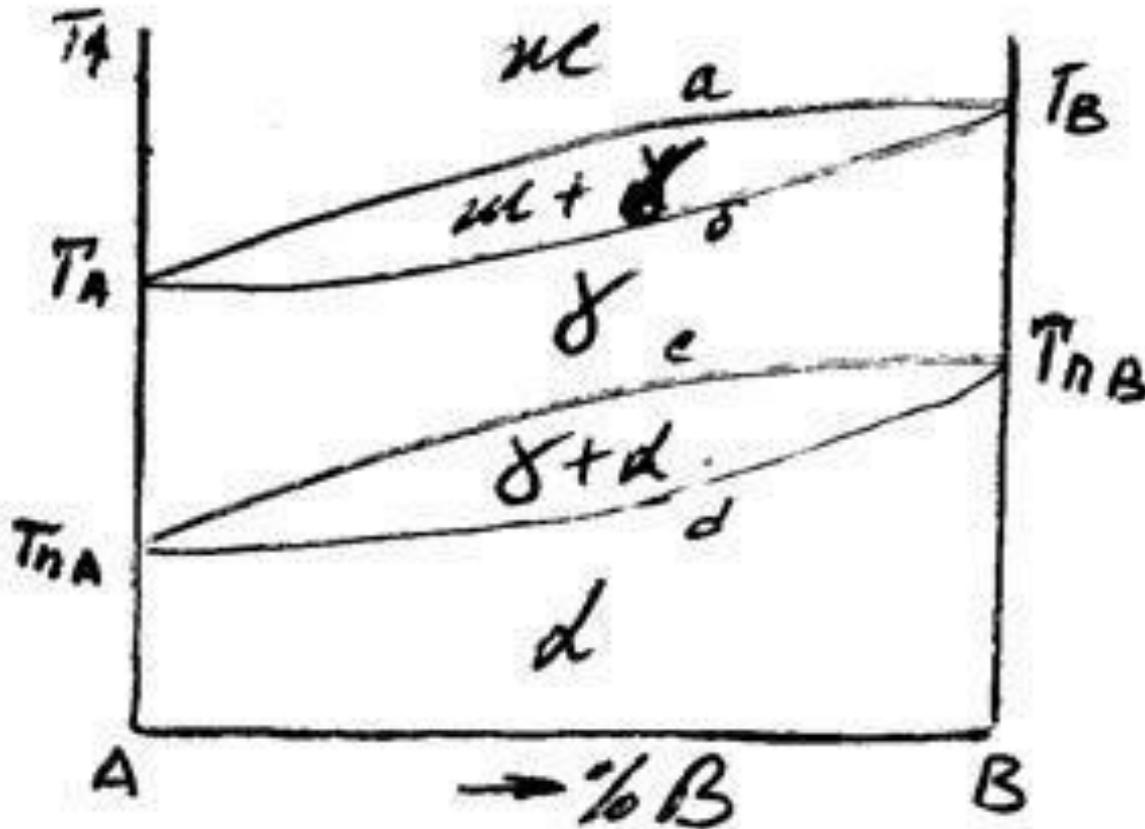
Полная кристаллизация ниже t_2 .

В точке t_3 начинается полиморфное превращение $\gamma \leftrightarrow \alpha$, а в точке t_4 заканчивается.

Состав α -твердого раствора изменяется по линии $T_{пА-1}$.

После охлаждения структура – α .

Диаграмма состояния с полиморфным превращением у двух компонентов



:

T_AaT_B – линия ликвидус,

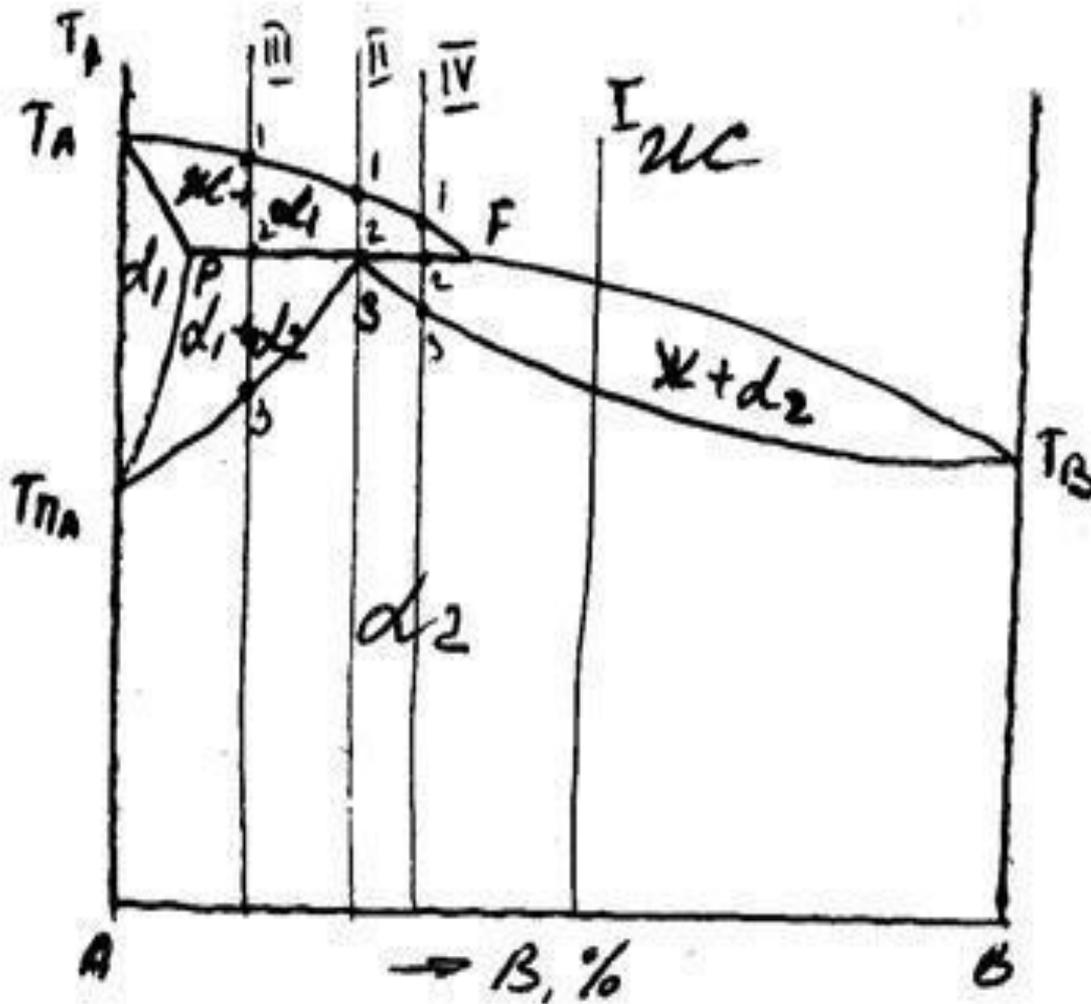
T_AbT_B – линия солидус,

T_pAcT_pB – линия начала
полиморфного
превращения $\gamma \leftrightarrow \alpha$,

T_pAdT_pB – линия
окончания полиморфного
превращения $\gamma \leftrightarrow \alpha$

Все превращения образуют
неограниченные твердые
растворы (сначала γ , а
затем при полиморфном
превращении $\gamma \leftrightarrow \alpha$).

Диаграмма состояния с полиморфным превращением у одного из компонентов и с перитектическим превращением



TAFTB – линия ликвидус,
 TAPSTB – линия солидус,
 PSF – линия перитектического
 равновесия:

TnA – температура полиморфного
 превращения: $A1 \leftrightarrow A2$,

TnAPSF – начало полиморфного
 превращения,

TnA-S линия окончания
 полиморфного превращения : $\alpha1 \leftrightarrow \alpha2$.

Сплав 2.

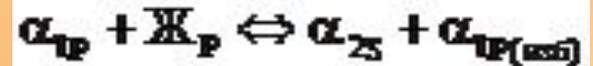
Ниже t1 происходит выделение
 кристаллов $\alpha1$.

При t2 перитектическое
 превращение: (полиморфное
 превращение).



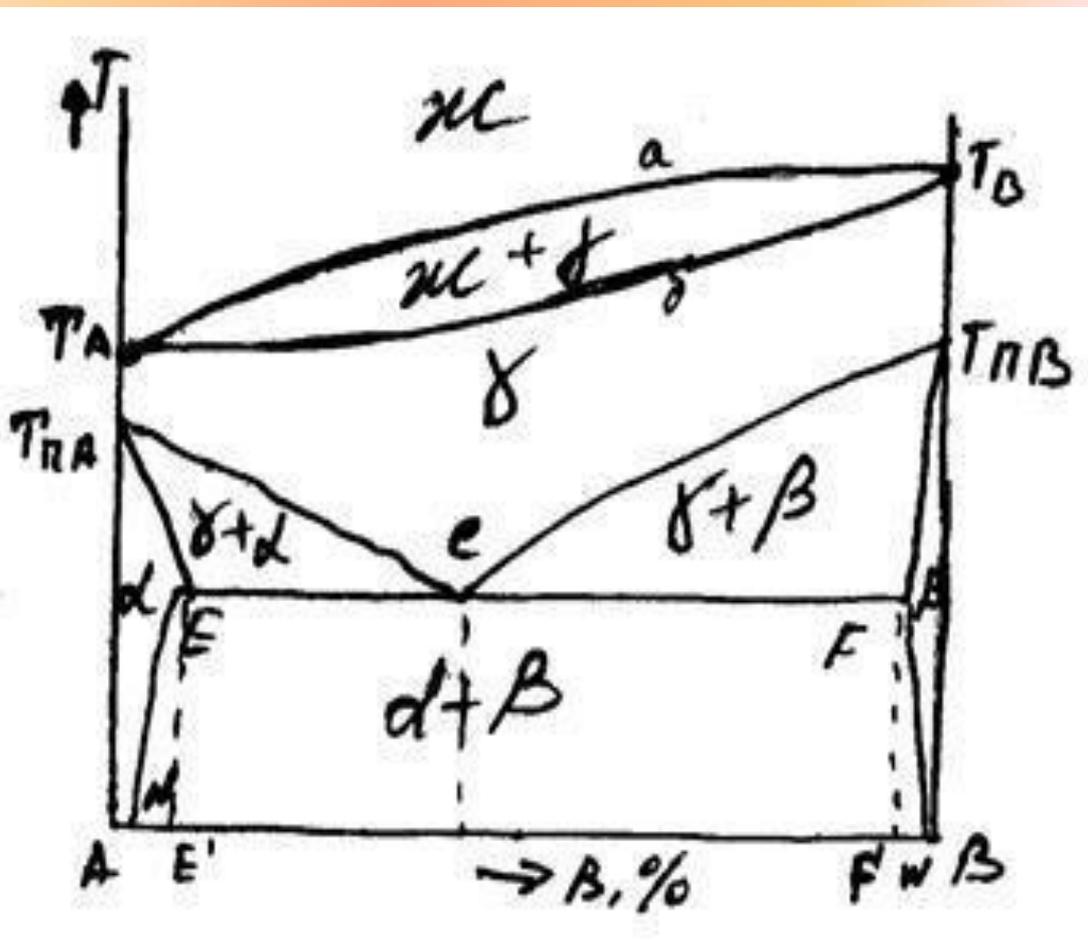
Сплав 3

При t2 – перитектическое
 превращение: .



Ниже t3 структура $\alpha2$
 заканчивается полиморфное
 превращение.

Диаграмма состояния с полиморфным превращением двух компонентов и с эвтектоидным превращением



$T_{пA}$ и $T_{пB}$ – начало полиморфных превращений A и B,

ECF – линия эвтектоидного равновесия, эвтектоидное превращение заключается в том, что из одной твердой фазы образуется смесь двух твердых фаз: ,

$T_{пAE}$ – конец полиморфного превращения компонента A,

$T_{пBF}$ – конец полиморфного превращения компонента B,

EN – линия ограниченной растворимости компонента B в A.

Сплавы:

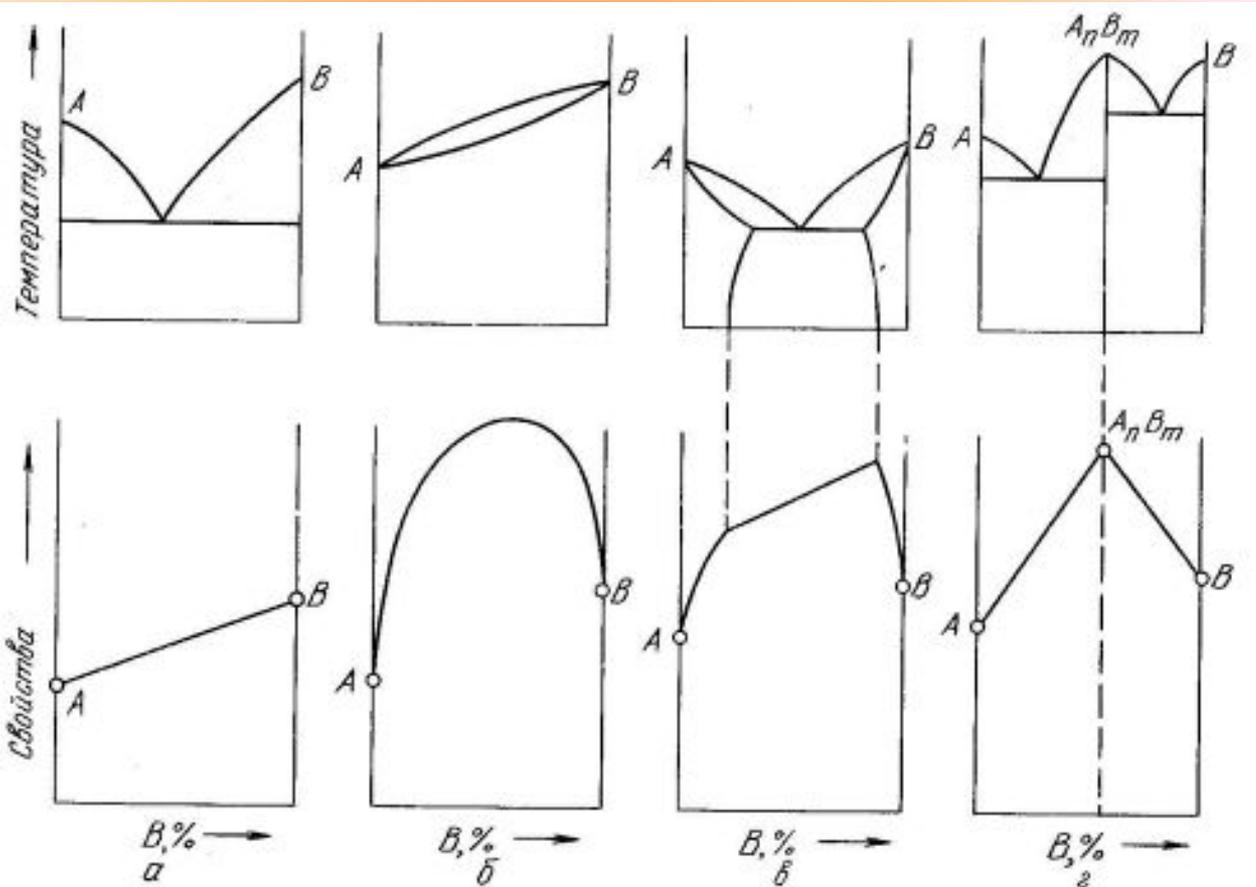
E'C – доэвтектоидные: $\alpha + \text{эвт-д}$ ($\alpha + \beta$).

C – эвтектоидный: э ($\alpha + \beta$).

CF' – заэвтектоидные: $\beta + \text{э}$ ($\alpha + \beta$).

Фазы: $\alpha + \beta$.

Правила Н.С. Курнакова



Курнаков показал определенную зависимость между типом диаграммы состояния и свойствами сплава (твердостью, электропроводностью и т. д.).

При образовании непрерывного ряда твердых растворов свойства (твердость, электропроводность и др.) изменяются по криволинейной зависимости.

Твердость компонентов А и В ниже, чем твердость сплавов.

При образовании смесей свойства сплава изменяются по линейному закону (аддитивно).

Значение свойств сплавов находятся в интервале между свойствами чистых компонентов

В сплавах с ограниченной растворимостью (диаграммы с эвтектическим или перитектическим превращениями) свойства при концентрациях, отвечающих однофазовому твердому раствору изменяются по криволинейной зависимости, а в двухфазовой области – по прямой.

Крайние точки на прямой являются свойствами предельно насыщенных твердых растворов.

При образовании химического соединения на кривой концентрация – свойства, будет иметься максимум (или минимум) – а на прямой перелом.

Связь между свойствами сплавов и типом диаграммы состояний

