

Диаграммы состояния двойных сплавов

Основные понятия в теории сплавов

Система – группа тел выделяемых для наблюдения и изучения.

В металловедении системами являются металлы и металлические сплавы. Чистый металл является простой однокомпонентной системой, сплав – сложной системой, состоящей из двух и более компонентов.

Компоненты – вещества, образующие систему. В качестве компонентов выступают чистые вещества и химические соединения, если они не диссоциируют на составные части в исследуемом интервале температур.

Фаза – однородная часть системы, отделенная от других частей системы поверхностного раздела, при переходе через которую структура и свойства резко меняются.

Вариантность (С) (число степеней свободы) – это число внутренних и внешних факторов (температура, давление, концентрация), которые можно изменять без изменения количества фаз в системе.

Если вариантность $C = 1$ (моновариантная система), то возможно изменение одного из факторов в некоторых пределах, без изменения числа фаз.

Если вариантность $C = 0$ (нонвариантная система), то внешние факторы изменять нельзя без изменения числа фаз в системе

Существует математическая связь между числом компонентов (K), числом фаз (Φ) и вариантностью системы (C). Это *правило фаз* или *закон Гиббса*:

$$C = K - \Phi + 2.$$

Если принять, что все превращения происходят при постоянном давлении, то число переменных уменьшится:

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

где: C – число степеней свободы, K – число компонентов, Φ – число фаз, 1 – учитывает возможность изменения температуры.

Процессы кристаллизации сплавов изучаются по диаграммам состояния.

Диаграмма состояния представляет собой графическое изображение состояния системы в зависимости от концентрации и температуры.

Диаграммы состояния показывают устойчивые состояния, т.е. состояния, которые при данных условиях обладают минимумом свободной энергии, и поэтому ее также называют диаграммой фазовых равновесий, так как она показывает, какие при данных условиях существуют равновесные фазы.

Построение диаграмм состояния наиболее часто осуществляется при помощи термического анализа.

В результате получают серию кривых охлаждения, на которых при температурах фазовых превращений наблюдаются точки перегиба и температурные остановки.

Температуры, соответствующие фазовым превращениям, называют критическими точками. Некоторые критические точки имеют названия, например, точки отвечающие началу кристаллизации называют точками *ликвидус*, а концу кристаллизации – точками *солидус*.

По кривым охлаждения строят диаграмму состава в координатах: по оси абсцисс – концентрация компонентов, по оси ординат – температура.

По диаграмме состояния можно определить температуры фазовых превращений, изменение фазового состава, приблизительно, свойства сплава, виды обработки, которые можно применять для сплава.

Если не считать систем с полиморфными превращениями компонентов, то основными видами диаграмм можно считать четыре, изображённые на рис. 1:

- диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси (рис. 1 а);
- диаграмма состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (рис. 1 б);

- диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (рис. 1 в);
- диаграмма состояния сплавов, образующих химическое соединение (рис. 1 г);

Кроме того, на рис. 1 д и рис. 1 е приведены диаграммы, предлагаемые в контрольной работе № 1, – с ограниченной растворимостью компонентов «слева» (рис. 1 д) или «справа» (рис. 1 е).

АНАЛИЗ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

К анализу диаграмм состояния относятся: определение фаз и структурных составляющих во всех областях диаграммы, определение состава и количества фаз, находящихся в равновесии при данной температуре, построение кривых охлаждения сплавов и др.

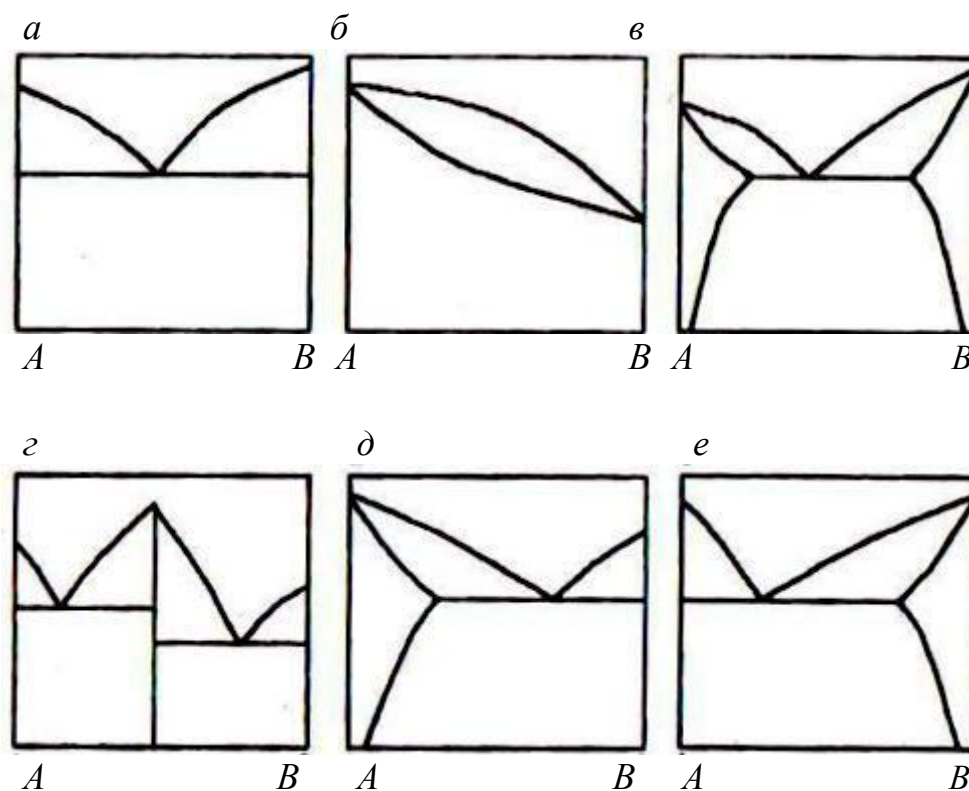


Рис. 1. Основные виды диаграмм состояния сплавов

Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов (рис. 1 а)

Оба компонента (**А** и **В**) в жидком состоянии неограниченно растворимы друг в друге, а в твердом состоянии нерастворимы и не образуют химических соединений (рис. 2 а), где

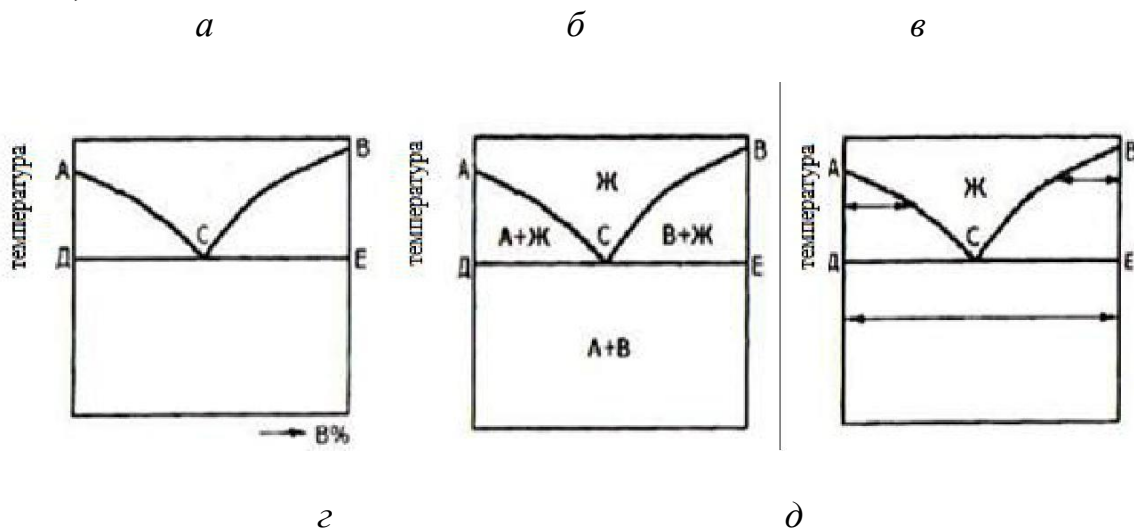
А – температура плавления компонента **А**;

В – температура плавления компонента **В**.

Верхняя линия диаграммы **АСВ** является линией ликвидус, выше которой любой сплав находится в жидком состоянии. Линия **ДСЕ** – линия солидус и одновременно линия эвтектического превращения. На линии **АС** при охлаждении начинают выделяться кристаллы компонента **А**, а на линии **ВС** – кристаллы **В**. На линии **ДСЕ** из жидкости концентрации **С** одновременно выделяются кристаллы **А** и **В**. У эвтектического сплава (соответствующего концентрации точки **С**) нет температурного интервала кристаллизации, как у доэвтектических и заэвтектических сплавов. Ниже линии солидус любой сплав находится в твердом состоянии.

Указать фазы на диаграмме состояния можно двумя способами.

Первый способ проиллюстрирован на рис. 2 б. Выше линии ликвидус **АСВ** любой сплав находится в жидком состоянии. Эта область диаграммы обозначается буквой **Ж** (жидкость). Ниже линии солидус **ДСЕ** любой сплав состоит из механической смеси компонентов **А** и **В**, так как компоненты **А** и **В** в твердом состоянии нерастворимы друг в друге. Область диаграммы ниже линии солидус обозначается (**А+В**). В области **АСД** идет процесс кристаллизации компонента **А** из жидкости. Область **АСД** – двухфазная и обозначается (**А+Ж**). В области **ВСЕ** идет процесс кристаллизации компонента **В** из жидкости. Область **ВСЕ** тоже двухфазная и обозначается (**В+Ж**).



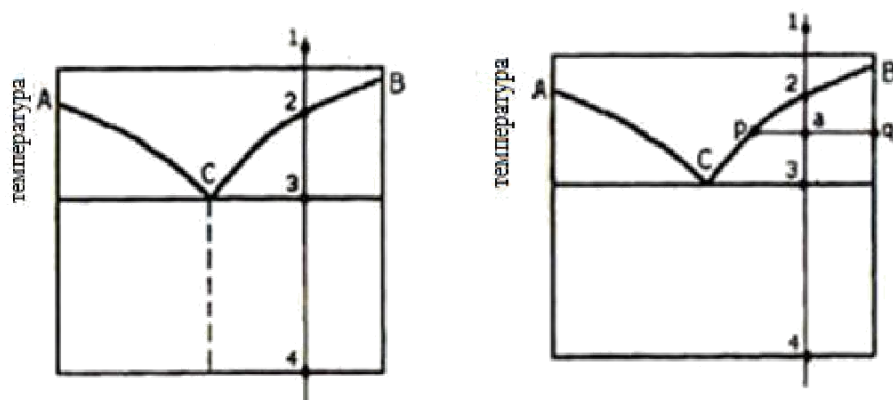


Рис. 2. Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси:
 а – общий вид диаграммы; б – фазовый состав; в – определение фаз;
 г – выбор сплава; д – определение состава фаз

Второй способ предусматривает определение фаз на диаграмме с помощью горизонтальных отрезков – изотерм (рис. 2 в). Горизонтальный отрезок проводится в области, где требуется определить фазовый состав, до пересечения с линиями диаграммы. Концы отрезка укажут фазы, находящиеся в равновесии в данной области и при данной температуре. Так в области АСД горизонтальный отрезок упирается в вертикальную линию чистого компонента **А** и в линию ликвидуса АС (однофазную область **Ж** на диаграмме). Отсюда делается заключение, что в области АСД присутствуют две фазы – **А** и **Ж**. Аналогично в области ВСЕ – фазы **В** и **Ж**. В области ниже линии ДСЕ горизонтальный отрезок упирается в линии, соответствующие чистым компонентам **А** и **В**. Следовательно, фазовый состав этой области (**А+В**).

Для того чтобы указать на этой диаграмме структурные составляющие, разделим все сплавы на доэвтектические (до концентрации точки С), заэвтектические (за точкой С), как это сделано на рис. 2 г. Выберем какой-либо сплав (например, заэвтектический) и проведем вертикальную линию, соответствующую концентрации выбранного сплава. Обозначим точки пересечения линии сплава с линиями диаграммы цифрами 1, 2, 3, 4 (характерные точки). Из них точки 2 и 3, находящиеся на линиях ликвидуса и солидуса, будут критическими для выбранного сплава.

Построим кривую охлаждения для выбранного сплава в координатах «температура – время» и проследим за процессами структурообразования (рис. 3).

При построении кривой охлаждения сплава используется правило фаз Гиббса, которое устанавливает зависимость между числом фаз **Ф**, количеством компонентов **К** и числом степеней свободы системы **С**. Использование правила фаз позволяет предсказать процессы, проходящие в сплавах при нагреве и охлаждении, и определить число фаз в системе при данных условиях.

Для металлических сплавов внешним фактором равновесия является только температура. Поэтому для металлических систем правило фаз записывается в виде:

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

Рассмотрим кристаллизацию выбранного нами сплава.

Выше точки 2 сплав находится в однофазном (жидком) состоянии. В интервале температур 1-2 сплав охлаждается без изменения числа фаз с какой-то скоростью, которую характеризует наклон участка кривой охлаждения 1-2 к оси времени (рис. 3). В точке 2 из жидкости начинают выделяться кристаллы компонента **В**.

Для того чтобы определить ход кривой охлаждения в интервале 2-3, применим правило фаз.

Число компонентов:

$$K = 2(\text{А и В}).$$

Число фаз, находящихся в равновесии в интервале температур 2-3:

$$\Phi = 2(\text{Ж и В}).$$

Следовательно, число степеней свободы системы:

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Исходя из полученного, можно сказать, что кристаллизация компонента **В** из жидкости будет происходить при изменяющейся температуре. Однако, кривая охлаждения изменит свой ход из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации. Таким образом, на кривой охлаждения в точке 2 будет наблюдаться перегиб.

В процессе охлаждения в интервале температур 1-2 из жидкости будет выделяться чистый компонент **В**. Оставшаяся жидкость обедняется компонентом **В**, и ее состав при температуре эвтектического превращения будет соответствовать эвтектическому, т.е. точке С диаграммы (рис. 2 д). Таким образом, при температуре точки 3 в нашей системе в равновесии будут находиться кристаллы компонента **В** и жидкость эвтектического состава, которая при температуре точки 3 будет претерпевать превращение в механическую смесь – эвтектику по реакции $\text{Ж}_\text{С} \rightarrow \text{Э}(\text{А+В})$.

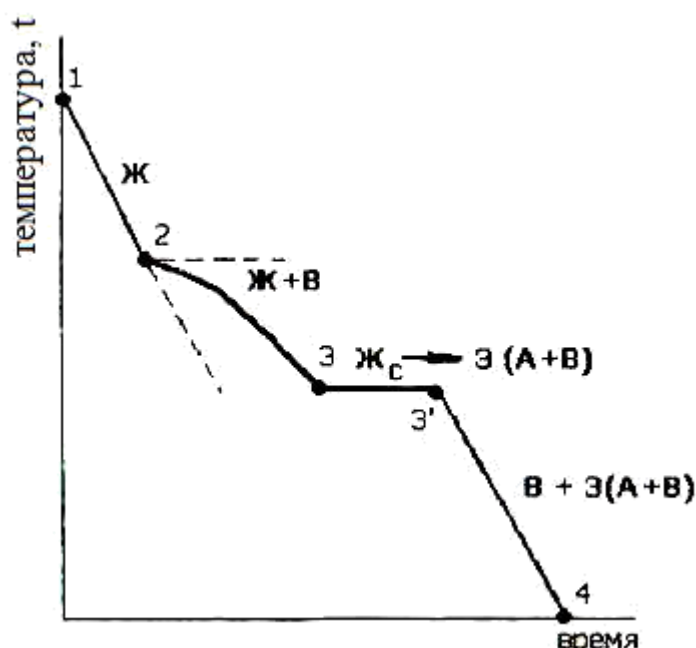


Рис. 3. Кривая охлаждения

Чтобы определить дальнейший ход кривой охлаждения, применим правило фаз.

Число компонентов:

$$K = 2(A \text{ и } B).$$

Число фаз, находящихся в равновесии при температуре точки 3:

$$\Phi = 3(Ж, A, B).$$

Следовательно, число степеней свободы системы:

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

Из полученного следует, что превращение жидкости эвтектического состава в механическую смесь будет происходить при постоянной температуре ($C = 0$, система невариантна).

На кривой охлаждения при этом будет наблюдаться горизонтальная площадка 3-3', соответствующая эвтектическому превращению.

После завершения эвтектического превращения в точке 3' сплав будет находиться в твердом состоянии.

Интервал температур 3'-4 соответствует охлаждению сплава в твердом состоянии.

Число компонентов:

$$K = 2(A \text{ и } B).$$

Число фаз:

$$\Phi = 2(A \text{ и } B).$$

Число степеней свободы системы в интервале температур 3'-4:

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

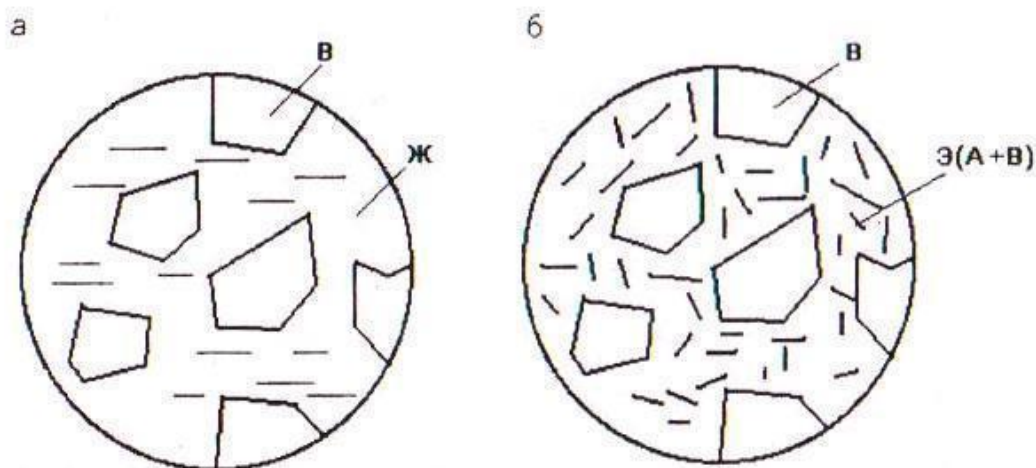
Ход кривой охлаждения в интервале температур 3'-4 определяется скоростью охлаждения.

Процесс структурообразования выбранного сплава показан на рис. 4.

После охлаждения и кристаллизации в сплаве будут следующие структурные составляющие:

1 – первичные кристаллы компонента **В**, выделившиеся из жидкости в интервале температур 2-3 (рис. 4 а);

2 – эвтектика **Э (А + В)**, образовавшаяся из жидкости эвтектического состава при температуре точки 3 (рис. 4 б).



*Рис. 4. Схема процесса структурообразования заэвтектического сплава:
а – в интервале температур 2-3; б – окончательная структура*

Структура доэвтектических сплавов будет состоять из первичных кристаллов компонента **А** и эвтектики **Э (А + В)**.

Количество эвтектики в обоих случаях будет увеличиваться с приближением сплавов к эвтектическому составу. Количество первичных кристаллов **А** и **В** при этом будет уменьшаться.

В процессе кристаллизации изменяются как количество каждой фазы, так и их состав. В любой точке диаграммы, когда в сплаве одновременно существуют две фазы, можно определить количество обеих фаз и их концентрацию. Для этого служит правило рычага, или правило отрезков.

Рассмотрим это на примере диаграммы состояния сплавов, образующих механические смеси (рис. 5). Для конкретности возьмем сплав, содержащий 50 % **В**, и определим для произвольно взятой точки **а** состав и количество фаз.

Чтобы определить концентрации компонентов в фазах, через данную точку, характеризующую состояние сплава, проводят горизонтальную линию до пересечения с линиями диаграммы, ограничивающими данную область; проекции точек пересечения на ось концентраций показывают состав фаз.

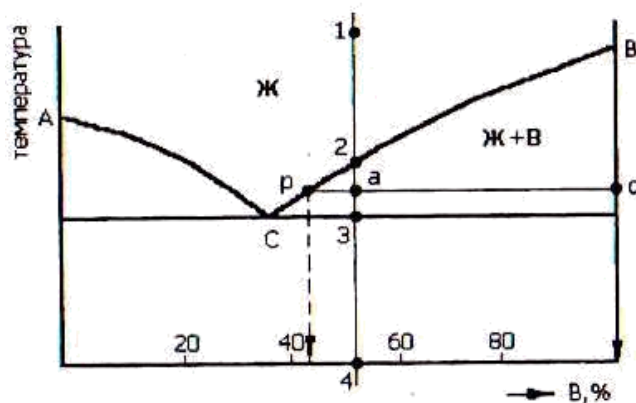


Рис. 5. Определение состава фаз и их количества по правилу отрезков

Следовательно, для нашего сплава при температуре точки **a** состав жидкой фазы будет соответствовать точке **p** диаграммы (а именно – 42 % **B**); состав твердой фазы – точке **q** (а именно – 100 % **B**).

Для того чтобы определить количественное соотношение фаз, через заданную точку проводят горизонтальную линию. Отрезки этой линии между заданной точкой и точками, определяющими составы фаз, обратно пропорциональны количествам этих фаз.

В нашем случае количество каждой из фаз определяется по формулам:

$$Q_{\text{ж}} = aq / pq \cdot 100 = \dots$$

$$Q_{\text{в}} = pa / pq \cdot 100 = \dots$$