

Лабораторная работа №2 ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. АНАЛИЗ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ

Цель работы: ознакомиться с основными типами диаграмм состояния двойных сплавов; на примере данной диаграммы состояния научиться: восстанавливать кривые охлаждения сплава данного состава, проверять правильность выводов с помощью правила фаз Гиббса, определять состояние сплава в двухфазных областях (типы фаз, химический состав и массовую долю каждой фазы).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Диаграмма состояния является графическим изображением фазового и структурного состояния сплав в зависимости от температуры и концентрации в условиях равновесия. По диаграмме состояния можно получить сведения о температуре фазовых превращений, и структурах, которые образуют сплавы с различной концентрацией компонентов при нагреве и охлаждении. Для построения диаграмм состояния двойных сплавов используют метод термического анализа, основанный на построении термических кривых кристаллизации сплава в координатах температура время. Термические кривые кристаллизации получают экспериментально, охлаждением навесок жидкого сплава различной концентрации. По перегибам и остановкам на кривых, связанных с выделением тепла при фазовых превращениях, определяют температуры, при которых они происходят. Эти температуры называют критическими, а точки на термических кривых - критическими точками.

Внутренние превращения, температуры которых (критические температуры) определяются по кривым охлаждения (нагревания), называются **фазовыми превращениями**. К их числу относятся плавление или кристаллизация, перестройка кристаллической решетки вещества, например, когда металл плавится, он претерпевает фазовое превращение – твердая кристаллическая фаза превращается в жидкую.

Фаза – однородная (гомогенная) часть системы, характеризующаяся определенным химическим составом, строением, свойствами и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

Система – любое вещество (металл, сплав) состоящее из определенной совокупности фаз. Она является **гомогенной**, если состоит из одной фазы. Системы двух- и многофазные – **гетерогенные**. **Компонентами** системы называются химически индивидуальные простые и сложные вещества, образующие сплавы. **Сплав** – это вещество, полученное путем сплавления двух или более химических элементов (компонентов). Большинство сплавов состоят из основного металла и небольшого количества добавок или легирующих элементов. Помимо основного метода получения сплавов – сплавления компонентов – существуют другие методы: спекание смесей порошков (порошковая металлургия), высокотемпературная диффузия легирующего элемента в основной металл, плазменное осаждение различных элементов на подложку, электролитическое осаждение покрытий и др.

Система характеризуется параметрами своего фазового состояния: температурой, давлением и объемом. В двух- и многокомпонентных системах вместо объема указывается относительное содержание (массовая доля) компонентов. Из трех параметров любые два являются независимыми, третий – зависимый. Независимые параметры, определяющие состояние системы, называются термодинамическими **степенями свободы** или вариантностью системы (обычно температура и давление).

Состояние сплава зависит от внешних (температура, давление) и внутренних (концентрация) параметров. Это состояние характеризуется числом образовавшихся фаз, их составом (концентрацией) и отношением масс (массовой долей фаз). Закономерности

изменения числа фаз в гетерогенных системах (с числом фаз ≥ 2) определяются правилом фаз Гиббса. Правило фаз устанавливает зависимость между числом степеней свободы, числом компонентов и числом фаз. Оно выражается уравнением

$$C = K - \Phi + 2, \quad (1)$$

где C – число степеней свободы (или вариантность); K – число компонентов, образующих систему; 2 – число внешних параметров (температура и давление); Φ – число фаз, находящихся в равновесии. Под числом степеней свободы (вариантностью системы) понимают число независимых внутренних (концентрация) и внешних (температура, давление) параметров, значение которых можно изменять без изменения числа фаз, находящихся в равновесии.

Если число степеней свободы $C = 0$, то это означает, что для сохранения фазового равновесия ($\Phi = \text{const}$) необходимо, чтобы все параметры оставались постоянными, т. е. концентрация $n = \text{const}$, температура $T = \text{const}$ и давление $P = \text{const}$.

Если же число степеней свободы $C = 1$, то это означает, что для сохранения фазового равновесия ($\Phi = \text{const}$) необходимо, чтобы только один из параметров изменялся в некоторых пределах, а два других оставались постоянными. Если принять, что все фазовые превращения в металлах и сплавах происходят при постоянном давлении ($P = \text{const}$), то число внешних факторов будет равно 1 (температура), и правило фаз примет вид

$$C = K - \Phi + 1. \quad (2)$$

Правило фаз позволяет проверять правильность построения кривых охлаждения и диаграмм состояния на тех отрезках и в тех областях, где число фаз $\Phi \geq 2$.

Чтобы определить концентрацию компонентов в фазах и количественное соотношения фаз, пользуются правилом отрезков, которое заключается в следующем. Через конфигуративную точку, т.е. точку, характеризующую состояние сплава, проводят **коноду** – горизонтальную линию до пересечения с линиями, ограничивающими данную область. Проекция точек пересечения на ось концентраций показывают составы фаз. Длины отрезков коноды между конфигуративной точкой и точками, определяющими составы фаз, обратно пропорциональны количествам этих фаз.

Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси чистых компонентов (1-го рода)

Исходные данные:

- компоненты: химические элементы А и В ($K=2$)
- оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, а в твердом состоянии нерастворимы и не образуют химических соединений
- фазы: жидкость L, кристаллы А и В; максимальное число фаз $\Phi_{\text{max}} = 3$.

Общий вид диаграммы состояния приведен на рис. 1. Точки А и В – температуры плавления (кристаллизации) чистых компонентов А и В. Линия АСВ – линия ликвидус (начало кристаллизации). Выше этой линии все сплавы находятся в жидком состоянии. Линия DCE – линия солидус (конец кристаллизации). Ниже этой линии все сплавы находятся в твердом состоянии. Между линиями ликвидус и солидус сплавы находятся в двухфазном состоянии: жидкость + кристаллы А или жидкость + кристаллы В.

На рис. 2 показаны кривые охлаждения сплавов I, II, III с различным содержанием компонента В, восстановленные по диаграмме состояния. Температуры начала кристаллизации у них различные (точки 1, 2 и 1, соответственно), но заканчивают кристаллизацию они при одной и той же температуре t_E (точка 2', линия DCE), а сплав II кристаллизуется только при t_E .

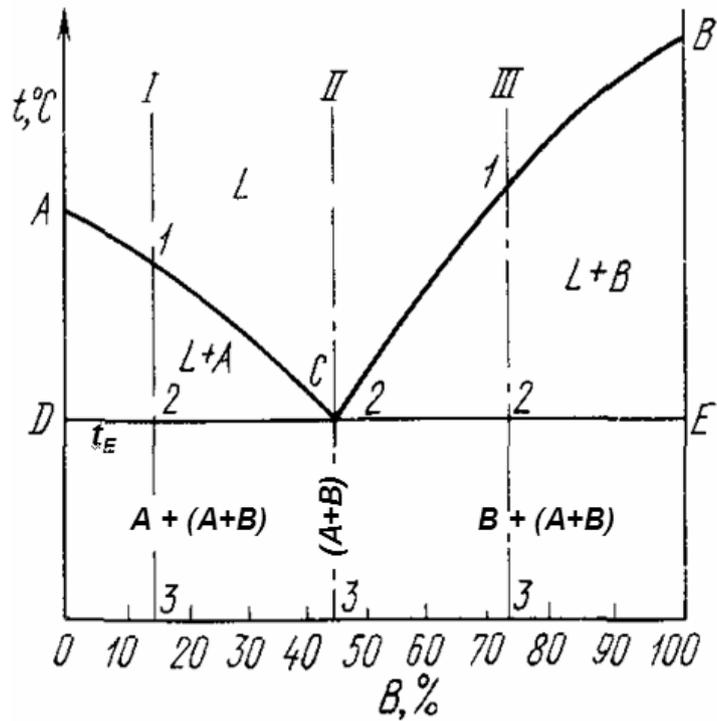


Рисунок 1 – Диаграмма состояния сплава, образующего механическую смесь чистых компонентов

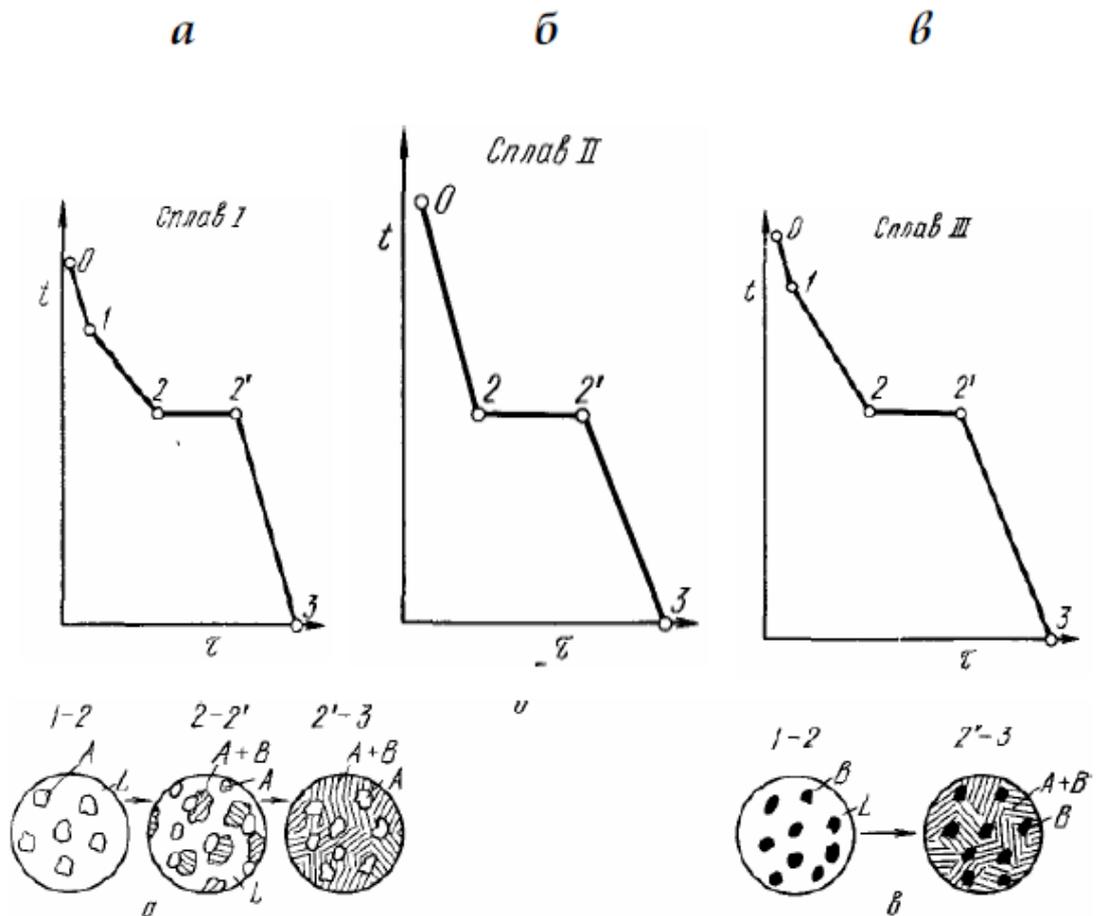


Рисунок 2 – Кривые охлаждения доэвтектического (I), эвтектического (II) и заэвтектического (III) сплавов. Внизу приведены схемы структур доэвтектического (слева) и заэвтектического (справа) сплавов

Сплав II является особым. Кривая охлаждения этого сплава аналогична кривым охлаждения чистых металлов. После отрезка 0–2 (охлаждение жидкого сплава) имеется только одна температурная остановка 2–2', т. е. кристаллизация происходит при постоянной температуре t_E , меньшей, чем у компонентов А и В. Это объясняется отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии: происходит длительное перераспределение хорошо перемешанных в расплаве атомов элементов до тех пор, пока в определенных участках (с энергетической флуктуацией) не будет достигнута их концентрация, необходимая для формирования зародыша размером выше критического ($r > r_{кр}$). Как только перераспределение элементов полностью закончится, произойдет их одновременная кристаллизация при постоянной температуре t_E ($C = 0$), причем в одном участке ведущей фазой является металл А, а в другом – металл В. Рост зародыша ведущей фазы способствует обогащению окружающей его жидкости атомами другого компонента, и в ней происходит образование его кристаллов. Так, попеременно жидкость то в одном месте, то в другом, пересыщаясь атомами А и В, кристаллизуется с образованием механической смеси их кристаллов. Поскольку температура затвердевания данного сплава заметно ниже, чем исходных элементов, то диффузионное движение атомов затруднено. Поэтому формируется мелкозернистая однородная механическая смесь чистых компонентов (зерен) А и В. Механическая смесь двух или более компонентов, кристаллизующаяся одновременно из жидкого сплава определенного химического состава при постоянной и минимальной для данной системы температуре, называется **эвтектикой**.

Химический состав эвтектической смеси определенных компонентов всегда одинаков и определяется точкой С. Эвтектику или эвтектическую структуру обозначают: $E = A + B$. Она образуется по эвтектической реакции $LC \leftrightarrow A + B$ при эвтектической концентрации (точка С) и эвтектической температуре t_E .

Сплав II называют **эвтектическим** («эвтектика» – от др. греч.: легкоплавкий). Сплавы I (левее точки С) и III (правее точки С) называются **доэвтектическими** и **заэвтектическими**, соответственно. Эти сплавы кристаллизуются в интервалах температур, соответствующих точкам перегиба 1 и 2 на кривых охлаждения (рис. 2). В точках 1 образуются кристаллы того элемента, которому легче сформировать устойчивый зародыш ($r > r_{кр}$). Это легче сделать тому металлу, концентрация которого выше эвтектической.

В доэвтектических сплавах избыточным является металл А, в заэвтектических – металл В. Постепенная кристаллизация избыточного металла уменьшает его концентрацию в остатках жидкой фазы. При этом происходит диффузионное разделение атомов, нерастворимых друг в друге в твердом состоянии. При температуре t_E перераспределение заканчивается, остатки жидкой фазы достигнут эвтектической концентрации (точка С), и на отрезках 2–2' произойдет совместная кристаллизация компонентов по реакции $LC \rightarrow A + B$.

Таким образом, в твердом состоянии сплавы данной системы делятся на три вида:

(I) доэвтектические: концентрация В – в интервале от 0 % до точки С; структура – зерна А + эвтектика (А+В)

(II) эвтектический: концентрация В – точка С; структура – эвтектика (А+В)

(III) заэвтектические: концентрация В – от точки С до 100%; структура – зерна В+ эвтектика (А+В).

Последовательность формирования микроструктуры сплавов I и II показана на рис. 2. Схема финишных микроструктур показана на рис. 3.

Проверим правильность построения кривых охлаждения и диаграммы состояния с помощью правила фаз ($C = K - \Phi + 1$) на примере сплава I:

- отрезок 1–2: $C = 2 - 2 + 1 = 1$, следовательно, температура Т изменяется

- отрезок 2–2' : $C = 2 - 3 + 1 = 0$, следовательно, температура $T = \text{const}$
 - отрезок 2' –3: $C = 2 - 2 + 1 = 1$, следовательно, температура T изменяется.
- Таким образом, кривая охлаждения построена правильно.

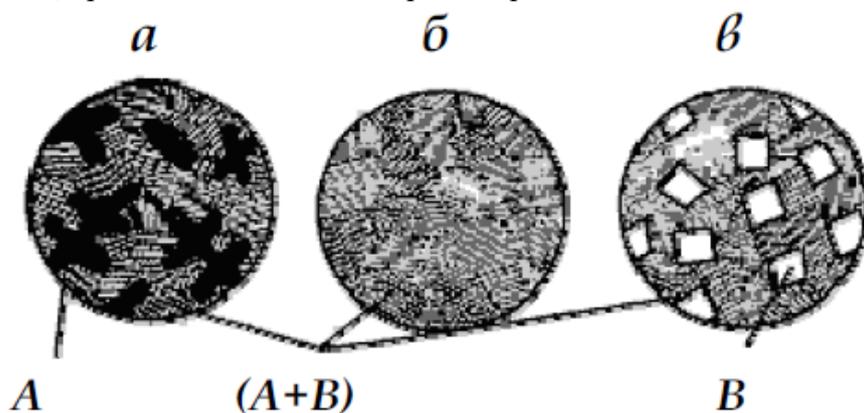


Рисунок 3 – Схема микроструктур сплавов, образующих механические смеси чистых компонентов: а – доэвтектического, б – эвтектического, в – заэвтектического

Следует различать фазовый и структурный состав сплавов. Структурными составляющими называют отдельные структурно обособленные части сплава, имеющие характерное строение. Для данной системы твердыми фазами являются зерна А и В, а структурными составляющими – зерна А, зерна В и эвтектика (А+В).

Диаграмма состояния сплавов, образующих неограниченные твердые растворы (2-го рода)

Напомним условия образования неограниченных твердых растворов:

- компоненты имеют одинаковый тип решетки (изоморфизм)
- размеры атомов компонентов отличаются не более, чем на 15 %
- компоненты имеют одинаковую валентность.

Исходные данные:

- компоненты: А, В ($K = 2$)
- оба компонента неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях и не образуют химических соединений
- фазы: жидкий сплав L, твердый раствор α .

Диаграмма состояния показана на рис. 4. Точки А и В – температуры плавления (кристаллизации) чистых компонентов А и В. Линия AmB – линия ликвидус, линия AnB – линия солидус. В системах данного типа все сплавы кристаллизуются однопипно. Кривая охлаждения, описывающая процесс кристаллизации, показана на рис. 5. На отрезке 0–1 монотонно охлаждается жидкий сплав L. В точке 1 (на линии ликвидус) зарождаются первые кристаллы α , на отрезке 1–2 сплав находится в двухфазном состоянии L+ α , а при достижении линии солидус (точка 2) кристаллизация заканчивается. Поскольку растворимость компонентов в твердом состоянии неограниченна и их решетки однопипны, то не имеет значения, на базе какого элемента образован твердый раствор. Поэтому между линиями ликвидус и солидус сплавы находятся в двухфазном (L+ α) состоянии. Проверим правильность построения кривой охлаждения (рис. 5) с помощью правила фаз. На отрезке 1–2: $C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$. Следовательно, на данном отрезке температура T изменяется, что и требовалось подтвердить.

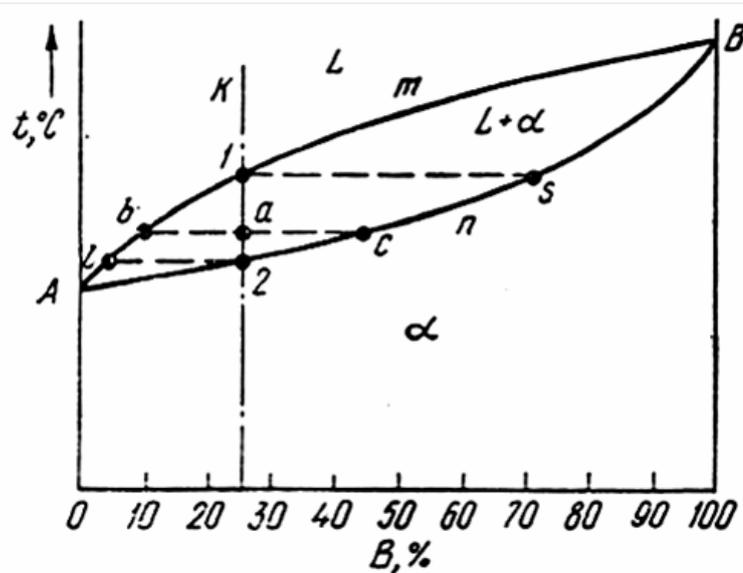


Рисунок 4 – Диаграмма состояния сплава, образующего неограниченные твердые растворы

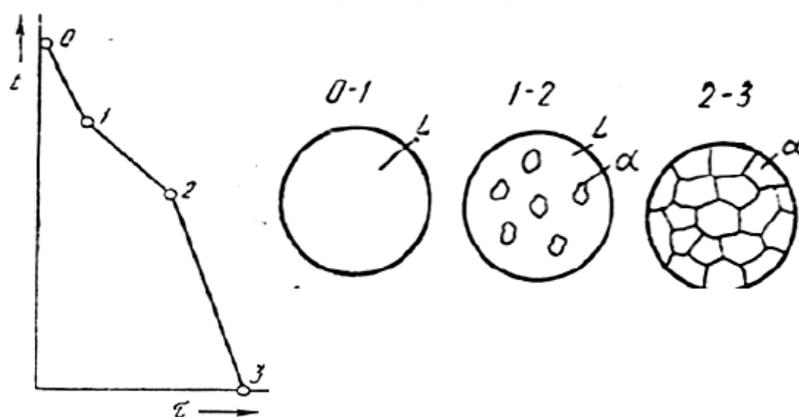


Рисунок 5 – Кривая охлаждения и схема формирования структур сплава, образующего неограниченные твердые растворы

Диаграмма состояния сплавов, образующих ограниченные твердые растворы и эвтектику (3-го рода)

Исходные данные:

- компоненты: А, В ($K = 2$)
- оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограничено – в твердом состоянии и не образуют химических соединений
- фазы: жидкий сплав L , ограниченные твердые растворы $\alpha = A(B)$ и $\beta = B(A)$.

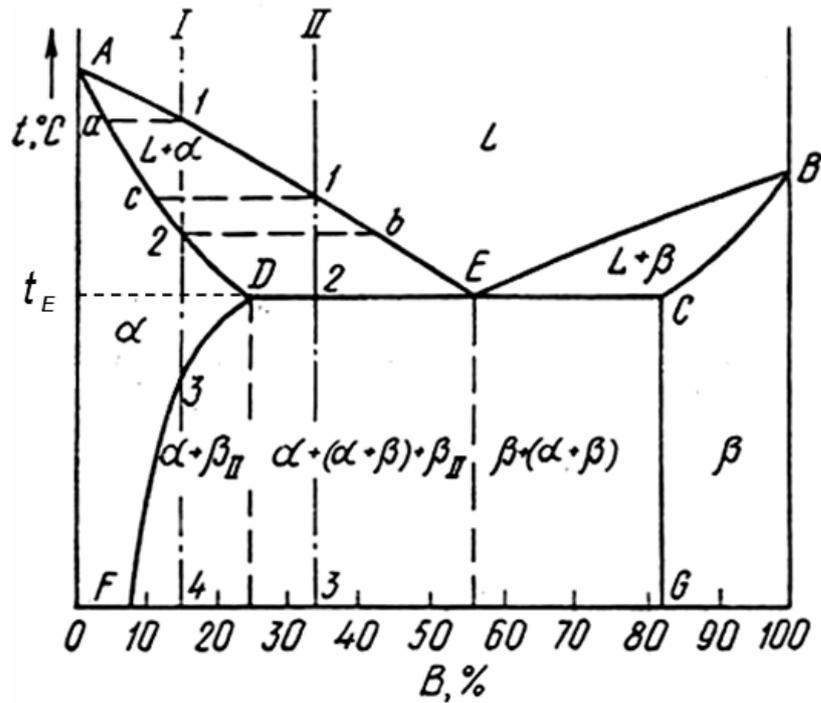


Рисунок 6 – Диаграмма состояния сплава с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

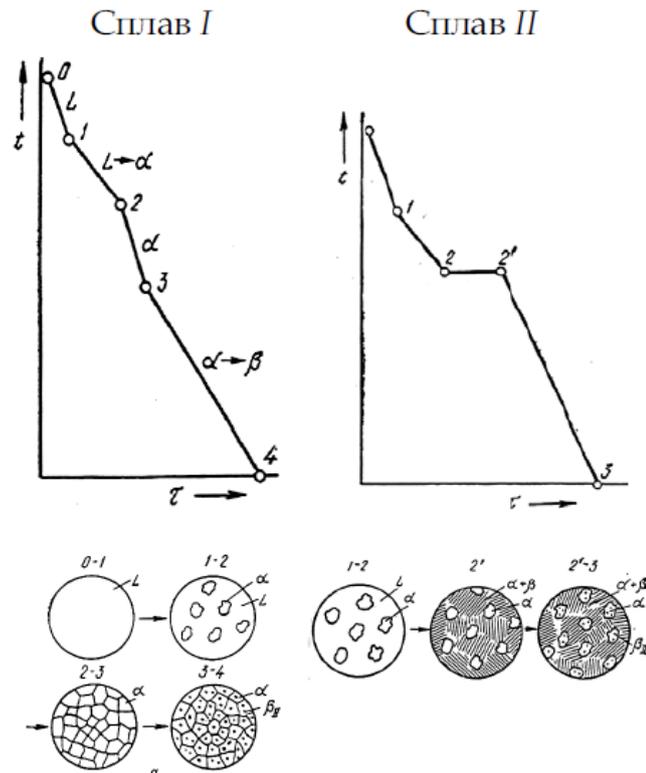


Рисунок 7 – Кривые охлаждения и схемы структур сплавов I и II

Диаграмма состояния (с эвтектикой) показана на рис. 6. Линии AEB и ADECB – линии ликвидус и солидус, соответственно; линия DEC – эвтектическая. В сплавах данного типа существует некоторая взаимная растворимость компонентов A и B в твердом состоянии. Поэтому при кристаллизации из жидкости вместо зерен чистых компонентов A и B образуются зерна ограниченных твердых растворов на основе A и B, т. е. $\alpha = A(B)$ и $\beta = B(A)$.

Области существования α - и β -твердых растворов расположены около вертикалей А и В, соответственно (рис. 6). Предельная растворимость В в А, т. е. максимальная концентрация В в α -твердом растворе, зависит от температуры и определяется линией DF, а предельная растворимость А в В, т. е. максимальная концентрация А в β -твердом растворе, определяется линией CG. Эти линии называются сольвус. Точка D определяет максимальную концентрацию компонента В в α -твердом растворе (25 вес. % В). В свою очередь, т. С определяет максимальную концентрацию компонента А в β -твердом растворе ($100 - 82 = 18$ вес. % А).

Сплавы, находящиеся между линиями DF и CG, лежат за пределами растворимости и являются двухфазными, состоящими из механической смеси $\alpha + \beta$.

Эти двухфазные сплавы принято делить на:

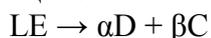
- внеэвтектические: слева от точки D (в том числе, сплав I) и справа от точки С
- доэвтектические: концентрация В – от точки D до точки E (сплав II)
- эвтектический: концентрация точки E
- заэвтектические: концентрация В – от точки E до точки С.

Рассмотрим процессы кристаллизации сплавов I и II. Кристаллизация сплава I начинается в точке 1 (линия ликвидус) и заканчивается в точке 2 (линия солидус). Кривая охлаждения и схема структур этого сплава показана на рис. 7. На отрезке 1–2 из жидкого сплава L выделяются и растут кристаллы α -твердого раствора. Концентрация В в растущих зернах α – фазы растет по линии солидус (а–2), а в жидкости L – по линии ликвидус (1–b). В точке 2 кристаллизация заканчивается, и полученные кристаллы должны иметь (для равновесной кристаллизации) концентрацию исходной жидкости. На отрезке 2–3 превращения отсутствуют. Ниже точки 3 α -твердый раствор является пересыщенным и выделяет избыточные атомы В. В результате внутри зерен α -твердого раствора образуются кристаллы β - твердого раствора по реакции $\alpha \rightarrow \beta$ II. Эти кристаллы называют вторичными, поскольку они выделяются из твердого раствора, в отличие от первичных, выделяющихся из жидкости. Их обозначают символом β II. Процесс выделения вторичных кристаллов называется вторичной кристаллизацией. Сплав с концентрацией В левее точки F не будет иметь вторичных выделений β II, т. е. будет иметь структуру α -твердого раствора.

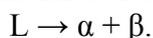
На рис. 6 линия CG, в отличие от линии DF, изображена вертикальной, т. е. растворимость А в В не зависит от температуры. Поэтому вторичные выделения α -твердого раствора ниже линии BC отсутствуют. Такие выделения возникли бы, если бы линия DF была наклонена вправо, т. е. растворимость А в В уменьшалась бы с понижением температуры.

Кристаллизация сплава II. Сплавы типа II называются доэвтектическими. Кривая охлаждения и схемы структур такого сплава показаны на рис. 7, справа. На отрезке 1–2 из жидкости выделяются и растут кристаллы α -твердого раствора. Концентрация В в α изменяется по линии солидус (растет от точки с до точки D). За счет образования α -зерен оставшаяся жидкость обогащается компонентом В по линии ликвидус (от точки 1 до точки E).

В точке 2 оставшаяся жидкость достигает горизонтальной линии DCE (эвтектическая температура t_E), и концентрация В в жидкости соответствует эвтектической (точка E). В этих условиях на участке 2–2' оставшаяся жидкость кристаллизуется по эвтектической реакции:



где αD – α -твердый раствор состава точки D, βC – β -твердый раствор состава точки C. В общем виде эвтектическую реакцию записывают так:



Диаграммы состояния двойных металлических сплавов В точке 2' (конец кристаллизации жидкости) формируется структура, состоящая из кристаллов αD и эвтектики $E = \alpha + \beta$.

При дальнейшем охлаждении сплава (отрезок 2'–3) растворимость В в α -твердом растворе уменьшается по кривой DF (как в сплаве I). Поэтому из кристаллов α выделяются вторичные кристаллы β II по реакции $\alpha \rightarrow \beta$ II (как в сплаве I). Таким образом, конечная (при нормальной температуре) структура доэвтектического сплава II: α F + (α F + β G) + β II.

Сплавы с концентрацией В в интервале от точки Е до точки С называются заэвтектическими. Они кристаллизуются аналогично доэвтектическим. Различие состоит в том, что на первом этапе (между линиями ликвидус и солидус) из жидкой фазы выделяются первичные кристаллы β . За счет этого концентрация В в оставшейся жидкости уменьшается по линии BE. На втором этапе при эвтектической температуре (линия DEC) остаток жидкости кристаллизуется по эвтектической реакции: $L \rightarrow \alpha + \beta$. Конечная структура заэвтектического сплава: $\beta + (\alpha + \beta)$. Несмотря на многообразие структурных составляющих [первичные кристаллы α и β – твердых растворов, вторичные кристаллы β – твердого раствора, эвтектика ($\alpha + \beta$)], окончательно охлажденный сплав содержит только две фазы (α и β), в которых концентрация компонента В определяется точками F и G, соответственно.

Проверим правильность построения кривых охлаждения и диаграммы состояния (рис. 6 и 7) с помощью правила фаз ($C = K - \Phi + 1$) на примере сплава II:

- отрезок 1–2: $C = 2 - 2 + 1 = 1$, следовательно, температура Т изменяется
- отрезок 2–2': $C = 2 - 3 + 1 = 0$, следовательно, температура $T = \text{const}$
- отрезок 2'–3: $C = 2 - 2 + 1 = 1$, следовательно, температура Т изменяется.

Таким образом, кривая охлаждения построена правильно.

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Диаграмму состояния системы А–В строят с помощью термического анализа в координатах температура–концентрация. Установка для построения диаграмм состояния термическим методом показана на рис. 8.

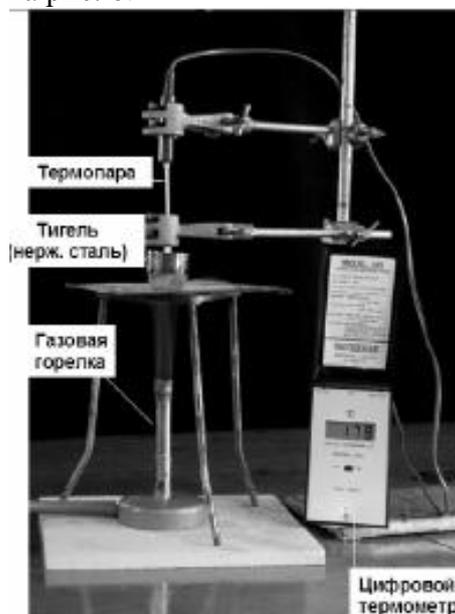


Рисунок 8 – Установка для изучения процесса кристаллизации с целью построения диаграмм состояния термическим методом.

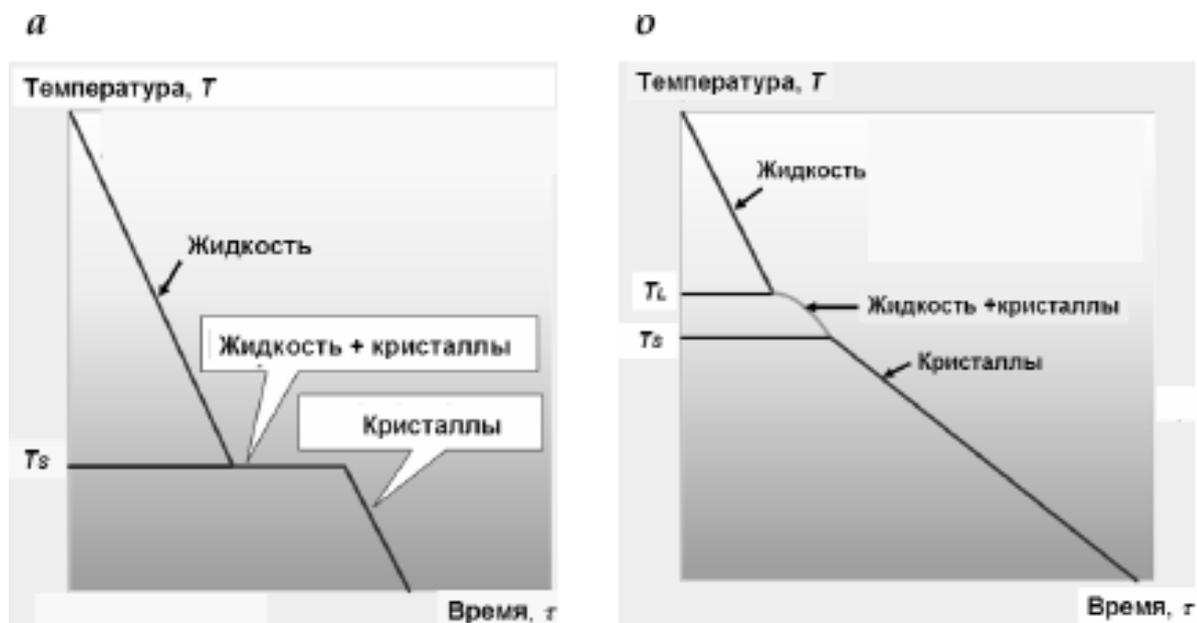


Рисунок 9 – Кривые охлаждения: а – для чистого металла; б – для сплава со структурой твердого раствора. T_L и T_S – температуры начала и конца кристаллизации соответственно.

Температуру измеряют с помощью термопары. Термопара состоит из двух проволок из разных металлов, сваренных на одном конце (горячий спай). Два других конца подключены к цифровому милливольтметру, отградуированному в $^{\circ}\text{C}$.

Рассмотрим метод построения диаграмм состояния на примере системы, образующей неограниченные твердые растворы. Суть метода сводится к следующему:

- готовят набор сплавов различного состава, включая чистые компоненты А и В
- каждый состав помещают в огнеупорный тигель и нагревают в печи или с помощью газовой горелки до полного расплавления
- после расплавления каждый состав медленно охлаждают, измеряя температуру в каждый момент времени. По этим данным строят кривые, описывающие процесс кристаллизации – кривые охлаждения (в координатах температура–время) (рис.9 и 10а)
- на каждой кривой находят точки остановки температуры или точки перегиба (рис. 9 и 10а). Это так называемые критические точки, т. е. температуры, при которых происходят фазовые превращения. Причиной остановки температуры на кривой охлаждения чистого металла (рис. 9а) является выделение скрытой теплоты кристаллизации, компенсирующее отвод тепла при охлаждении. Этим же эффектом объясняется замедление падения температуры (перегиб на кривой охлаждения) при затвердевании сплава (рис. 9б).
- поскольку диаграмма состояния, по определению, описывает равновесные состояния (фазы), не зависящие от времени, то шкалу времени на кривых охлаждения можно отбросить (рис. 10б)
- критические точки для каждого состава наносят на диаграмму в координатах температура – концентрация (рис. 10б)
- линия, проведенная по точкам начала кристаллизации, называется линией *ликвидус*. Выше этой линии сплав находится в жидком состоянии. Линия, проведенная по точкам конца кристаллизации, называется линией *солидус*. Ниже линии солидус сплав находится в твердом (кристаллическом) состоянии (рис. 10в). Между линиями ликвидус и солидус сплав находится в двухфазном состоянии: жидкость + кристалл. Полученная картина и является диаграммой состояния данной системы (рис. 10г).

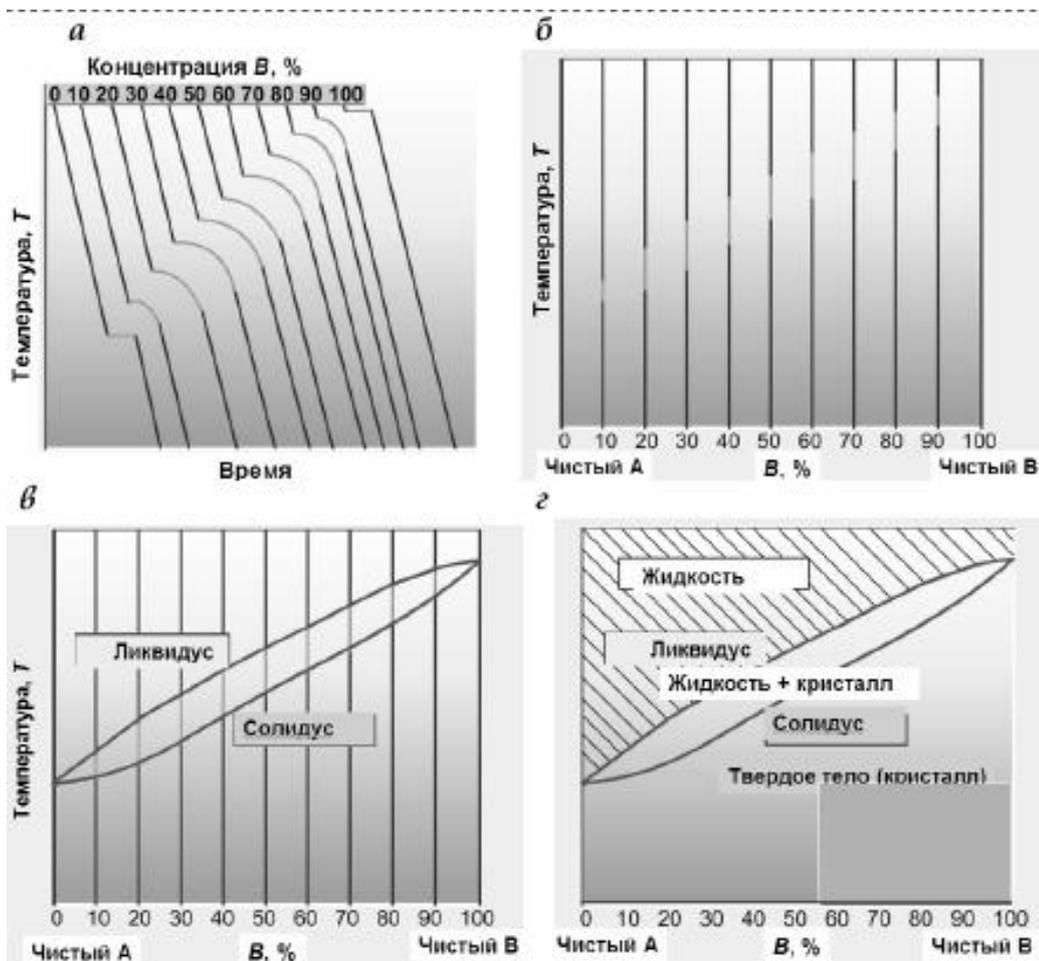


Рисунок 10 – Построение диаграммы состояния сплава (на примере сплава, образующего неограниченные твердые растворы).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Анализ диаграмм состояния включает выполнение следующих двух заданий.

Задание 1. Для полученной в предыдущей работе диаграммы состояния систем Pb – Sn дать характеристику состояния сплава заданного состава при определенных температурах. Состав сплава и значения температуры задаются преподавателем каждому студенту.

Нетрудно заметить, что построенная по экспериментальным точкам диаграмма состояния сплавов системы Pb – Sn представляет собой диаграмму для сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии и эвтектическим превращением. Такие сплавы имеют следующий фазовый состав (рис. 11.1, а):

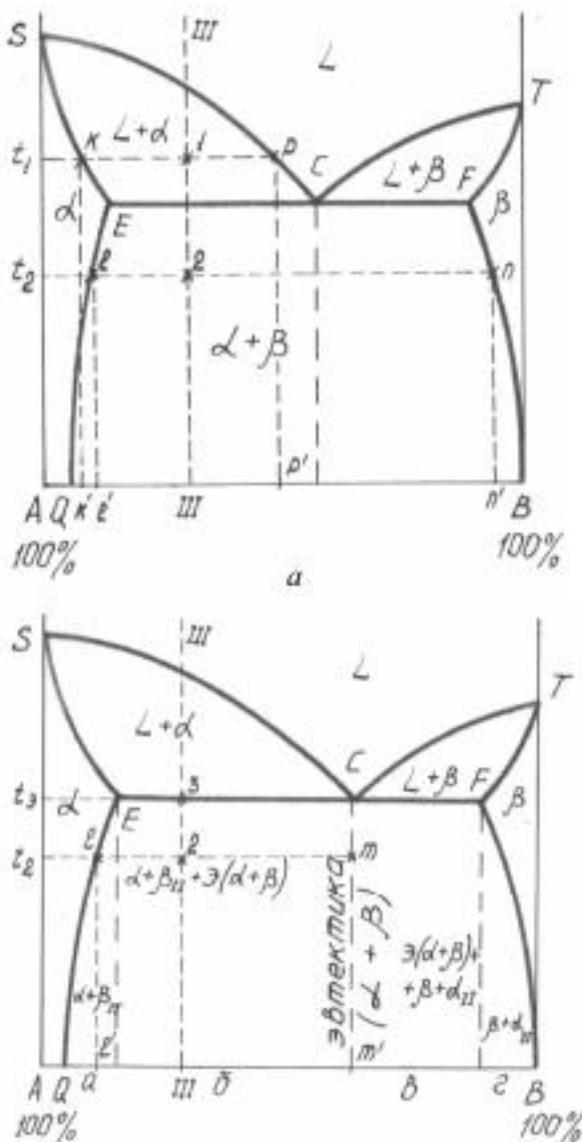
L – однородный жидкий раствор (расплав) компонентов;

α – твёрдый раствор на основе компонента А, т.е. твердый раствор, в котором компонент А является растворителем, компонент В – растворимым;

β – твёрдый раствор на основе компонента В.

В первую очередь по диаграмме состояния необходимо определить, в каком фазовом состоянии при заданной температуре находится данный сплав. Если сплав при этом окажется гетерогенным, т.е. неоднородным, то надо определить фазы и структуры, присутствующие в сплаве, указать состав каждой составляющей и количество отдельных составляющих в процентах. Для определения состава фаз через точку, определяющую данный состав при заданной температуре, необходимо провести горизонтальную линию до пересечения с линиями диаграммы, т.е. **коноду**. Затем из точек пересечения коноды с линиями диаграммы опустить перпендикуляры на ось

концентраций, которые и укажут состав каждой фазы. Для определения относительного количества фаз, присутствующих в сплаве в состоянии равновесия, надо использовать **правило отрезков**. Например, необходимо определить состав и относительное количество каждой из фаз сплава III при двух температурах t_1 и t_2 (см. рис. 11.1, а). Из рис. 11.1, а видно, что при температуре t_1 (точка 1) сплав III является двухфазным и состоит из жидкой фазы L и кристаллов α . Для определения состава фаз через точку 1 проводим коноду до пересечения с линиями диаграммы SE и SC. Проекция точки пересечения коноды с линией ликвидус (точка p) на ось концентраций покажет состав (концентрацию) жидкой фазы при рассматриваемой температуре t_1 , а проекция точки пересечения коноды с линией солидус (точка k) на ось концентраций – состав кристаллов α .



6

Рисунок 11.1 Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии:
 а – фазовая диаграмма; б – структурная диаграмма

При анализе диаграмм состояния следует учитывать, что при одинаковом фазовом составе структура сплавов может быть различной в зависимости от температуры и концентрации. Так, для рассматриваемого примера фазовый состав сплавов в области, ог-

раниченной линиями QEFB (см. рис. 11.1, а), одинаков и состоит из смеси двух твёрдых растворов α и β . Структурный же состав сплавов в этой области диаграммы будет различным.

Для выделения на диаграмме состояния областей с разным структурным составом проводят вертикальные пунктирные линии и в каждой области указывают соответствующие структурные составляющие (рис. 11.1, б). В области «а» сплавы состоят из кристаллов α и некоторого количества вторичных кристаллов β_{II} , выделившихся в виде мелких частиц из α -твёрдого раствора вследствие уменьшения растворимости в нём компонента В с понижением температуры. Структура в области «г», наоборот, состоит из β -твёрдого раствора и вторичных кристаллов α_{II} . Структура доэвтектических сплавов (область «б») состоит из кристаллов α -твёрдого раствора, эвтектики (смесь кристаллов α и β) и кристаллов β_{II} . В области «в» (заэвтектические сплавы) структура сплавов представляет собой смесь кристаллов β -твёрдого раствора, эвтектики и вторичных кристаллов α_{II} . Конфигуративная точка 2 сплава III попадает в область «б». В этом случае определение относительного количества структурных составляющих будет несколько иным. Количество присутствующей в сплаве эвтектики необходимо рассчитывать для температуры ее образования, т.е. при температуре $tЭ$, (точка 3) количество эвтектики составляет

$$Q_{э(\alpha + \beta)} = \frac{3E}{EC} \cdot 100\%$$

а количество α -твёрдого раствора

$$Q_{\alpha} = \frac{3C}{EC} \cdot 100\%$$

При температуре t_2 (точка 2) количество эвтектики согласно правилу фаз должна соответствовать отрезку 2l:

$$Q_{э(\alpha + \beta)} = \frac{2l}{lm} \cdot 100\%$$

а количество α – отрезку 2m, т.е.

$$Q_{\alpha} = \frac{2m}{lm} \cdot 100\%$$

Однако фактически при понижении температуры от $tЭ$ до t_2 количество эвтектики в сплаве не изменилось, а в структуре появились кристаллы β_{II} , выделившиеся из α -твёрдого раствора в связи с изменением растворимости в нём компонента В при понижении температуры по линии EQ. Следовательно, с определенным допущением можно считать, что количество структурных составляющих для данного сплава III при заданной температуре t_2 составит:

$$Q_{\alpha} = \frac{2m}{lm} \cdot 100\%$$

$$Q_{э(\alpha + \beta)} = \frac{3E}{EC} \cdot 100\%$$

$$Q_{\beta_{II}} = 100\% - \left(\frac{2m}{lm} + \frac{3E}{EC} \right) \cdot 100\%$$

Задание 2. В соответствии с диаграммой состояния Pb-Sn с применением правила фаз рассмотреть процесс фазовых превращений сплавов заданного состава при охлаждении их от 350 С до комнатной температуры, построить кривые охлаждения и дать схематичное изображение структуры сплавов в каждой области диаграммы.

Зная правило фаз, можно проследить за кристаллизацией и фазовыми превращениями при охлаждении любого сплава. В качестве примера рассмотрим процесс превращений, имеющих место при кристаллизации сплавов состава I, II, III (рис. 11.2, а).

Сплав I. Выше точки 1 (см. рис. 11.2, а) сплав находится в жидком состоянии, т.е. является однофазным ($C=2-1+1=2$).

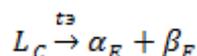
При уменьшении температуры несколько ниже значения t_1 в жидкости образуются кристаллы α -твердого раствора. Вследствие выделения скрытой теплоты кристаллизации на кривой охлаждения при температуре t_1 отмечается перегиб (рис. 4.2, б, кривая I-I, точка 1). Состав выделившихся кристаллов твердого раствора при температуре t_1 будет соответствовать точке а (см. рис. 11.2, а).

Процесс выделения кристаллов α продолжается до температуры t_2 . В течение всего процесса кристаллизации в равновесии находятся две фазы: жидкая L и кристаллы α . Следовательно, в интервале температур от t_1 до t_2 сплав является двухфазным ($C=2-2+1=1$). В точке 2 кристаллизация закончится, что характеризуется изменением наклона на кривой охлаждения (см. рис. 11.2, б, кривая I-I).

Полученные кристаллы α в условиях равновесия должны иметь концентрацию исходной жидкости. При понижении температуры от точки 2 до точки 3, лежащей на линии предельной растворимости, кристаллы α -твердого раствора не претерпевают изменений ($C=2-1+1=2$). Ниже точки 3 (до точки 4) твердый раствор α становится пересыщенным, и из него выделяются кристаллы β II. Состав твердого раствора α изменится по кривой EQ вследствие выделения кристаллов β II, состав которых при понижении температуры изменяется по кривой FB. Таким образом, ниже точки 3 сплав из однофазного состояния переходит в двухфазное ($C=2-2+1=1$). Выделение избыточных кристаллов также протекает с определенным тепловым эффектом, и на кривой охлаждения вновь отмечается перегиб.

Прежде чем рассматривать кристаллизацию сплава II, для удобства дальнейшего наблюдения за процессом превращений в сплавах рассмотрим сначала кристаллизацию сплава III.

Сплав III. Сплав, соответствующий точке C, затвердевает при постоянной температуре t_E (см. рис. 11.2, а). При этой температуре (точка 5) из жидкости одновременно выделяются кристаллы твердых растворов α и β , т.е. наступает эвтектическая реакция:



В эвтектических сплавах в момент окончания затвердевания в равновесии находятся три фазы: кристаллы α и β растворов, образующих эвтектику, и жидкость L. Согласно правилу фаз, это равновесие невариантное, т.е. $C=2-3+1=0$. Поэтому кристаллизация происходит при постоянной температуре и характеризуется горизонтальным участком на кривой охлаждения (см. рис. 11.2, б, кривая III-III). Сплавы, в которых происходит одновременная кристаллизация α - и β -фаз при постоянной и самой низкой для данной системы сплавов температуре, называются *эвтектическими*.

Согласно теории кристаллизации эвтектик, разработанной А.А. Бочваром, сначала в жидкости зарождаются и растут кристаллы одной из фаз, например, α -твердого раствора, богатого компонентом А. При этом жидкость, окружающая эти кристаллы, обогащается вторым компонентом В, в результате чего из жидкости происходит выделение кристаллов β -фазы. Жидкость, прилегающая к образовавшимся кристаллам β -фазы, в свою очередь, обогащается компонентом А, и поэтому вновь выделяются кристаллы α -фазы, богатые компонентом А.

В результате такого попеременного пересыщения жидкости по отношению к α - и β -фазам образуется эвтектическая структура. При дальнейшем охлаждении (до точки б) вследствие изменения растворимости из α -кристаллов выделяются вторичные кристаллы β II (соответственно, из β -кристаллов выделяются вторичные кристаллы α II). При нормальной температуре кристаллы α (как вторичные, так и входящие в состав

эвтектики) будут иметь состав, отвечающей точке Q, а кристаллы β – состав, отвечающий точке В.

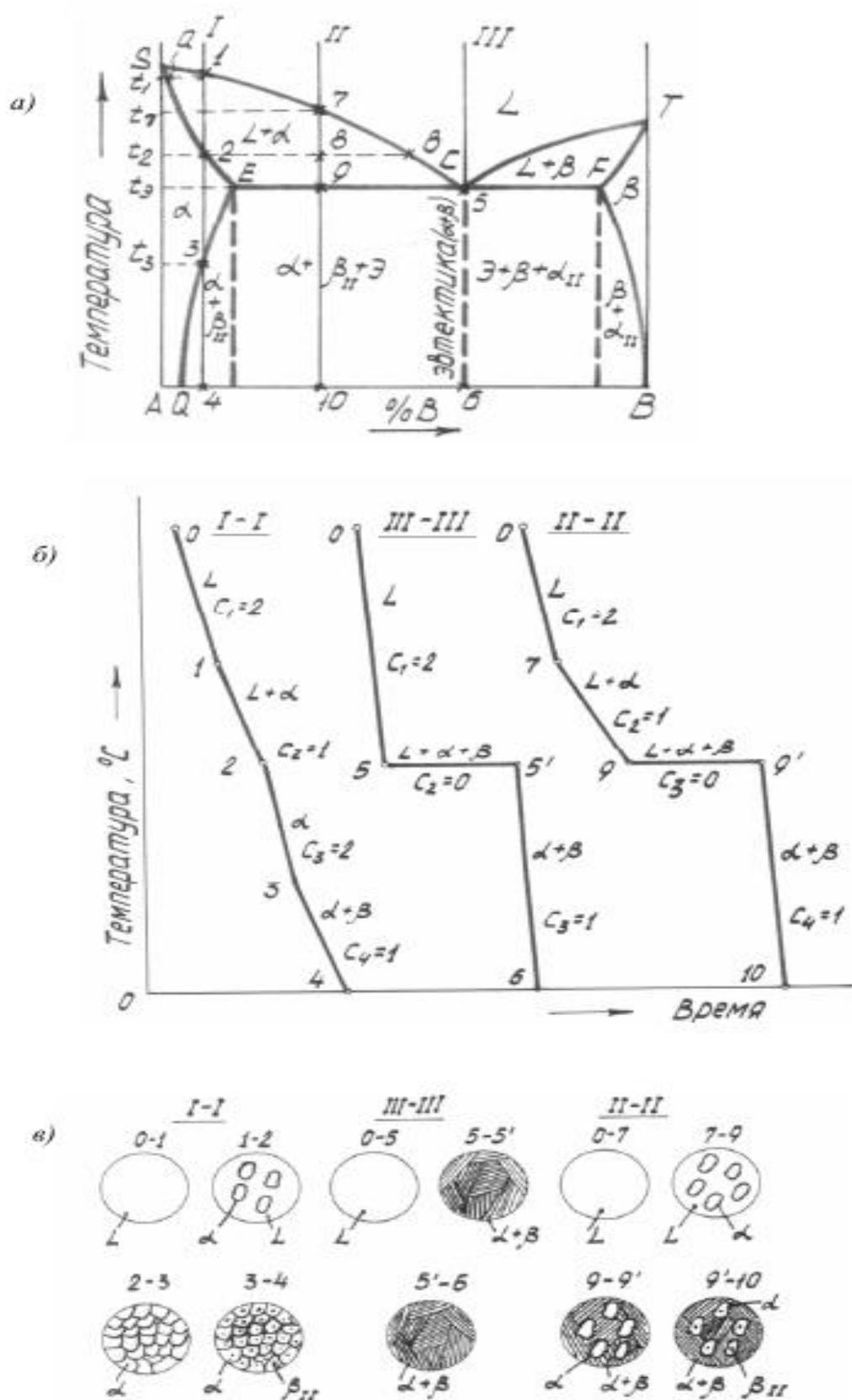
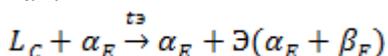


Рисунок 11.2 – Анализ фазовых превращений сплавов

Выделения вторичных кристаллов при микроскопическом исследовании обычно не обнаруживаются, так как они объединяются с одноименной фазой эвтектики. Таким образом, окончательно охлажденный сплав, несмотря на многообразие структурных составляющих, содержит только две фазы – α и β ($C=2-2+1=1$).

Сплав II. При кристаллизации сплава II (см. рис. 11.2, а) в интервале температур от t_7 (точка 7) до t_9 (точка 9) из жидкости (так же как и при кристаллизации сплава I) будут выделяться кристаллы α -твердого раствора, концентрация которого изменяется по кривой QE, а состав жидкости – по кривой SC. Например, при температуре t_2 в сплаве II (точка 8) состав кристаллов твердого раствора будет соответствовать составу точки 2, а состав жидкости – составу точки в. В точке 9 кристаллизация сплава заканчивается. Однако при кристаллизации этого сплава, в отличие от рассмотренного ранее сплава I, при достижении температуры t_9 (точка 9) наступает эвтектическая реакция $L_C \xrightarrow{t_9} \alpha_E + \beta_F$ т.е. в равновесии находятся три фазы: жидкость состава точки C, α -кристаллы состава точки E и β -кристаллы состава точки F, т.е. $C=2-3+1=0$, а на кривой охлаждения образуется горизонтальная площадка (см. рис. 11.2, б, кривая II-II).

В общем виде при температуре t_9 превращение в сплаве II можно записать так:



При дальнейшем охлаждении до точки 10, как и при охлаждении эвтектического сплава I, α -кристаллы вследствие изменения растворимости выделяют вторичные кристаллы β_{II} . Структура такого сплава будет состоять из кристаллов α , эвтектики ($\alpha+\beta$) и вторичных кристаллов β_{II} .

Пример схематичного изображения структуры сплавов в различных областях диаграммы состояния показан на рис. 11.2, в.

Содержание отчета

В теоретической части отчета должны быть кратко рассмотрены следующие вопросы:

- основные определения
- сущность правила фаз и правила отрезков.

По результатам выполнения работы в отчете должны быть представлены:

- графические построения и результаты расчетов фазового и структурного состава для заданного сплава.

Контрольные вопросы

1. Что такое фаза ?
2. Что такое компонент ?
3. В каких координатах строится диаграмма состояния ?
4. Какое состояние называют равновесным ?
5. Какую информацию дает диаграмма состояния ?
6. Сформулируйте правило фаз.
7. Как определяется концентрация фаз ?
8. Как определяется количественное соотношение фаз ?
9. Приведите уравнение эвтектической реакции.
10. Определите фазовый состав и концентрацию фаз в произвольно заданной точке диаграммы состояния.