

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

Е. В. СИДОРОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА. ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ

Учебное пособие

*Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области
металлургии в качестве учебного пособия для студентов учебных заведений,
обучающихся по направлению 150100 – Metallургия, специальности
150104 – Литейное производство черных и цветных металлов*



Владимир 2011

УДК 621.746.62:542.65

ББК 34.61

С34

Рецензенты

Зав. кафедрой литейно-металлургических процессов и сплавов
Нижегородского государственного технического
университета им. Р. Е. Алексеева
доктор технических наук, профессор
И. О. Леушин

Доктор технических наук, профессор
Московского института стали и сплавов
Н. А. Белов

Печатается по решению редакционного совета
Владимирского государственного университета

Сидоров, Е. В.

С34 Физико-химические основы литейного производства. Процессы кристаллизации и структурообразования : учеб. пособие / Е. В. Сидоров ; Владим. гос. ун-т. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2011. – 230 с. – ISBN 978-5-9984-0166-4.

Рассмотрены основные закономерности процесса равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов твердых растворов, с эвтектическим, перитектическим и монотектическим превращениями в двух- и трехкомпонентных системах. Показана зависимость строения образующейся при затвердевании отливки переходной двухфазной (жидко-твердой) области при равновесном и неравновесном процессе от расположения сплава на равновесной диаграмме состояния.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 150100 – Metallургия, специальности 150104 – Литейное производство черных и цветных металлов, дневной и заочной форм обучения.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС 3-го поколения.

Ил. 89. Табл. 7. Библиогр.: 51 назв.

УДК 621.746.62:542.65

ББК 34.61

ISBN 978-5-9984-0166-4

© Владимирский государственный
университет, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
Глава 1. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	9
1.1. Химические элементы	9
1.2. Характеристики металлов	13
1.3. Температура плавления. Плотность	16
1.4. Теплофизические свойства	22
1.5. Давление пара.....	26
1.6. Удельное электрическое сопротивление	28
1.7. Диффузионный массоперенос. Вязкость	29
1.8. Поверхностная энергия	32
1.9. Общие сведения о строении металлических расплавов	34
1.10. Гетерогенное образование зародышей.....	35
Вопросы к главе	40
Глава 2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ	42
2.1. Термодинамические критерии равновесия.....	44
2.2. Правило фаз и его приложение к анализу вида диаграмм состояния.....	46
2.3. Диаграммы состояния системы с непрерывными жидкими и твёрдыми растворами	53
2.3.1. Изменение составов и масс сосуществующих фаз при изменении температуры.....	55
2.3.2. О законе постоянства компонентов в сплаве	59
2.4. Диаграммы состояния систем с моно- и нонвариантными равновесиями	61
2.4.1. Граничные растворы на основе компонентов	61
2.4.2. Диаграмма состояния системы с эвтектическим равновесием	63
2.4.3. Изменение составов и масс сосуществующих фаз при изменении температуры.....	65

2.5. Диаграмма состояния системы с перитектическим равновесием	68
2.6. Диаграммы состояния систем с монотектическим равновесием	73
Вопросы к главе	77

Глава 3. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ..... 79

3.1. Диаграмма состояния системы с непрерывными рядами жидких и твёрдых растворов	83
3.2. Изменение составов и масс сосуществующих фаз при изменении температуры.....	84
3.3. Изотермические сечения	86
3.4. Политермические сечения.....	90
3.5. Гипотетические равновесные диаграммы состояния многокомпонентных сплавов.....	92
3.6. Диаграмма состояния системы с моновариантным эвтектическим равновесием.....	96
3.7. Диаграмма состояния системы с моновариантным перитектическим равновесием	102
Вопросы к главе	106

Глава 4. ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ 108

4.1. Кристаллизация чистых металлов. Влияние и поведение нерастворимых примесей	110
4.2. Процессы кристаллизации сплавов твёрдых растворов	119
4.3. Неравновесная кристаллизация сплавов.....	127
4.4. Неравновесная кристаллизация при частичном массообмене между твердой и жидкой фазами.....	134
4.5. Неравновесная кристаллизация с плоским фронтом. Диффузионное переохлаждение.....	140
4.6. Дендритная кристаллизация	147
Вопросы к главе	151

Глава 5. ЗАТВЕРДЕВАНИЕ ОТЛИВОК И ИХ МАКРОСТРУКТУРА	154
5.1. Характерные особенности процесса затвердевания отливок. Возникновение переходной области	154
5.2. Величина и строение переходной области в отливках. Особенности образующейся макроструктуры отливок	156
5.3. Образование микроструктуры в переходной области из сплавов твёрдых растворов	163
5.4. Образование микроструктуры в переходной области из сплавов с эвтектическим равновесием	167
5.5. Образование микроструктуры в переходной области из сплавов с перитектическим равновесием	171
5.6. Образование микроструктуры в переходной области из сплавов с монотектическим равновесием	175
5.7. Образование микроструктуры в переходной области из трехкомпонентных сплавов твердых растворов	179
5.8. Образование микроструктуры в переходной области из трехкомпонентных сплавов с невариантным эвтектическим равновесием	181
5.9. Образование микроструктуры в переходной области из трехкомпонентных сплавов с перитектическим равновесием	183
Вопросы к главе	185

Глава 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СТРОЕНИЯ ПЕРЕХОДНОЙ (ЖИДКО-ТВЕРДОЙ) ОБЛАСТИ И МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА В ОТЛИВКАХ ОТ ВИДА ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И ХАРАКТЕРА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВА	186
6.1. Строение переходных областей в отливках из сплавов твердых растворов	186
6.2. Строение переходной области в отливках из сплавов с перитектическим равновесием	191
6.3. Строение переходной области в отливках из сплавов с эвтектическим равновесием	195

6.4. Строение переходной области в отливках из сплавов с монотектическим равновесием	199
Вопросы к главе	202
 Глава 7. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО – УГЛЕРОД И МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВОВ	203
Вопросы к главе	211
 ПРИЛОЖЕНИЕ. МЕЖДУНАРОДНАЯ СИСТЕМА ЕДИНИЦ (СИ)	213
 РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	225

ПРЕДИСЛОВИЕ

Получение любой металлической заготовки связано с переходом вещества из жидкого некристаллического в твердое кристаллическое состояние, т. е. с физико-химическим процессом. От полноты протекания физико-химических процессов при кристаллизации во многом зависят конечный фазовый состав, микроструктура сплава и макроструктура отливок, которые задают уровень эксплуатационных свойств изделий.

Основой предсказания конечных результатов кристаллизации являются законы равновесия этого процесса, предопределяемые физическими и физико-химическими свойствами компонентов сплава и отражаемые равновесными диаграммами состояния. В связи с тем что равновесная кристаллизация практически недостижима при любых скоростях охлаждения главной задачей анализа процесса кристаллизации является определение степени отклонения от равновесного развития, установление температур неравновесных ликвидуса и солидуса, определение путей изменения состава неравновесной жидкой фазы и ее массы, образования неравновесных составов твердой фазы.

В связи с этим в учебном пособии изложены физические и физико-химические свойства некоторых металлов и сплавов, рассмотрены процессы, проходящие в расплаве при кристаллизации и затвердевании. Приведены двух- и трехкомпонентные равновесные диаграммы состояния и рассмотрены процессы равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов в названных системах, а также получаемая микроструктура после реализации этих процессов. Показана зависимость строения переходной двухфазной области от вида диаграммы состояния для случаев равновесной и неравновесной кристаллизации, а также зависимость образования макроструктур и некоторых литейных дефектов в отливках от характера кристаллизации сплава и

строения переходной (жидко-твердой) двухфазной области при неравновесных условиях.

Рассмотренные в учебном пособии процессы кристаллизации и структурообразования, естественно, охватывают одну из составных частей физико-химических основ литейного производства.

При написании книги автор во многом использовал результаты работ специалистов кафедры технологии литейных процессов Московского института стали и сплавов и в первую очередь труды профессора М. В. Пикунова.

Глава 1. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Большая часть процессов в литейном производстве связана с нагревом и плавлением металлов, обработкой и кристаллизацией расплавов. Теоретическое описание и исследование происходящих при этом явлений возможны лишь на основе знаний о физических и физико-химических свойствах жидких металлов и сплавов. Важное значение имеют также свойства металлов и сплавов в твёрдом состоянии при высоких температурах и свойства металлических расплавов (t_{KP} , $t_{ПЛ}$, ρ , г/см³, теплофизические свойства, давление пара, электросопротивление, вязкость, поверхностная энергия), взаимодействие с газами и различными веществами, используемыми в качестве шлаков и флюсов при плавке, с твёрдыми материалами (футеровка, тигель, форма).

При описании свойств жидких металлов и сплавов в качестве отправной точки удобно использовать температуру плавления ($t_{ПЛ}$), так как эта характеристика является определяющей для выбора процессов плавки и последующего получения отливки.

Для оценки физико-химических явлений и проведения расчётов необходимо исходить из общих закономерностей изменения свойств и взаимодействия химических элементов в соответствии с периодической системой элементов Д. И. Менделеева.

1.1. Химические элементы

В табл. 1 приведены основные химические элементы, где Z – атомный номер; z – валентность; агр. сост. – агрегатное состояние при нормальных условиях: 0 °С; 101,3 кПа; T – твёрдое, $Ж$ – жидкое, $Г$ – газообразное состояние; $И$ – элемент получен искусственным путём; * – радиоактивный элемент; A_{OTH} – относительная атомная масса природной смеси изотопов или массовое число наиболее стабильного изотопа радиоактивных элементов.

Таблица 1

Основные химические элементы и их характеристики

Химический элемент	Символ	Z	$A_{отн}$	z	Агрегатное состояние
Азот	N	7	14,0067	1 2 3 4 5	G
Актиний *	Ac	89	227	3	T
Алюминий	Al	13	26,9815	3	T
Америций *	Am	95	243	2 3 4 5 6	$T И$
Аргон	Ar	18	39,948	0	G
Астатин *	At	85	210	1 3 5 7	T
Барий	Ba	56	137,34	2	T
Бериллий	Be	4	9,0122	2	T
Берклий *	Bk	97	247	3 4	$T И$
Бор	B	5	10,811	3	T
Бром	Br	35	79,909	1 3 5	$Ж$
Ванадий	V	23	50,942	2 3 4 5	T
Висмут	Bi	83	208,980	2 3 5	T
Водород	H	1	1,00797	1	G
Вольфрам	W	74	183,85	2 3 4 5 6	T
Гадолиний	Gd	64	157,25	3	T
Галлий	Ga	31	69,72	1 2 3	T
Гафний	Hf	72	178,49	4	T
Гелий	He	2	4,0026	0	G
Германий	Ge	32	72,59	2 4	T
Гольмий	Ho	67	164,930	3	T
Диспрозий	Dy	66	162,50	3	T
Европий	Eu	63	151,96	2 3	T
Железо	Fe	26	55,847	2 3 4	T
Золото	Au	79	196,967	1 3	T
Индий	In	49	114,82	1 2 3	T
Иод	I	53	126,9044	1 3 5 7	T
Иридий	Ir	77	192,2	1 2 3 4 6	T
Иттербий	Yb	70	173,04	2 3	T
Иттрий	Y	39	88,905	3	T
Кадмий	Cd	48	112,40	2	T
Калий	K	19	39,102	1	T
Калифорний *	Cf	98	251	3	$T И$

Продолжение табл. 1

Химический элемент	Символ	Z	$A_{отн}$	z	Агрегатное состояние
Кальций	Ca	20	40,08	2	T
Кислород	O	8	15,9994	2	G
Кобальт	Co	27	58,9332	2 3 4	T
Кремний	Si	14	28,086	2 4	T
Криптон	Kr	36	83,80	0	G
Ксенон	Xe	54	131,30	0	G
Кюрий *	Cm	96	247	3	$T И$
Лантан	La	57	138,91	3	T
Литий	Li	3	6,939	1	T
Лоуренсий *	Lr	103	260	-	$И$
Лютеций *	Lu	71	174,97	3	T
Магний	Mg	12	24,312	2	T
Марганец	Mn	25	54,9381	1 2 3 4 6 7	T
Медь	Cu	29	63,54	1 2 3	T
Менделевий *	Md	101	258	-	$T И$
Молибден	Mo	42	95,94	2 3 4 5 6	T
Мышьяк	As	33	74,9216	3 5	T
Натрий	Na	11	22,9898	1	T
Неодим	Nd	60	144,24	3	T
Неон	Ne	10	20,183	0	G
Нептуний *	Np	93	237	2 3 4 5 6	T
Никель	Ni	28	58,71	1 2 3 4	T
Ниобий	Nb	41	92,906	2 3 4 5	T
Нобелий *	No	102	259	-	$T И$
Олово	Sn	50	118,70	2 4	T
Осмий	Os	76	190,2	2 3 4 6 8	T
Палладий	Pd	46	106,4	2 3 4	T
Платина	Pt	78	195,09	1 2 3 4 6	T
Плутоний *	Pu	94	244	2 3 4 5 6	$T И$
Полоний *	Po	84	209	2 4 6	T
Празеодим	Pr	59	140,907	3 4 5	T
Прометий *	Pm	61	145	3	$T И$
Протактиний *	Pa	91	231	3 4 5	$T И$
Радий *	Ra	88	226	2	T
Радон *	Rn	86	222	0	G

Окончание табл. 1

Химический элемент	Символ	Z	$A_{отн}$	z	Агрегатное состояние
Рений	Re	75	186,2	1 2 3 4 5 6 7	T
Родий	Rh	45	102,905	1 2 3 4 5 6	T
Ртуть	Hg	80	200,59	1 2	Ж
Рубидий *	Rb	37	85,47	1	T
Рутений	Ru	44	101,07	2 3 4 5 6 7 8	T
Самарий *	Sm	62	150,35	2 3	T
Свинец	Pb	82	207,19	2 4	T
Селен	Se	34	78,96	2 4 6	T
Сера	S	16	32,064	2 4 6	T
Серебро	Ag	47	107,870	1 2	T
Скандий	Sc	21	44,956	3	T
Стронций	Sr	38	87,62	2	T
Сурьма	Sb	51	121,75	3 4 5	T
Таллий	Tl	81	204,37	1 3	T
Тантал	Ta	73	180,948	2 3 4 5	T
Теллур	Te	52	127,60	2 4 6	T
Тербий	Tb	65	158,924	3 4	T
Технеций *	Tc	43	97	4 6 7	$T \text{ И}$
Титан	Ti	22	47,90	2 3 6	T
Торий *	Th	90	232,038	3 4	T
Тулий	Tm	69	168,934	3	T
Углерод	C	6	12,01115	2 3 4	T
Уран *	U	92	238,03	2 3 4 5 6	T
Фермий *	Fm	100	257	-	$T \text{ И}$
Фосфор	P	15	30,9738	1 3 4 5	T
Франций *	Fr	87	223	-	T
Фтор	F	9	18,9984	1	$\tilde{A}$
Хлор	Cl	17	35,453	1 3 4 5 7	$\tilde{A}$
Хром	Cr	24	51,996	2 3 4 5 6	T
Цезий	Cs	55	132,905	1	T
Церий	Ce	58	140,12	3 4	T
Цинк	Zn	30	65,38	2	T
Цирконий	Zr	40	91,22	2 3 4	T
Эйнштейний *	Es	99	254	-	$T \text{ И}$
Эрбий	Er	68	167,26	3	T

1.2. Характеристики металлов

Среди 92 элементов, встречающихся в естественных условиях, подавляющее большинство (около 70) – металлов. К металлоидам (неметаллам) относят H, B, C, N, O, инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), галогены (F, Cl, Br, I), а также Si, P, S и др.

В табл. 2 справа от ломаной линии расположены металлоиды (неметаллы), а слева – металлы. Указанное деление, естественно, является приближённым. Например, олово в одной аллотропической модификации проявляет металлические свойства, а в другой – свойства неметаллов.

Среди металлов имеются переходные металлы. Они расположены в средней части таблицы (обведены замкнутым контуром). Переходный металл характеризуется тем, что в его атоме (в изолированном состоянии) электронные уровни заполнены непоследовательно.

В твёрдом веществе атомы взаимодействуют между собой и их нельзя рассматривать как изолированные. Однако свойства металлов в твёрдом состоянии (твёрдых металлов) периодически зависят от атомной массы, т.е. от положения элемента в периодической системе. Свойства твёрдого металла, представляющего собой коллектив атомов, непосредственно связаны со строением единичного атома. Свойства твёрдого вещества описываются в современной физике зонной теорией. Эта теория объясняет, в частности, высокую проводимость металлов, отличие их от изоляторов и полупроводников и т.д.

Резкую границу между металлами и неметаллами провести не удаётся. Среди элементов групп IVB, VB и VIB (валентность соответственно равна 4, 5 и 6) имеются элементы, занимающие промежуточное положение между металлами и неметаллами (см. табл. 2). К ним относятся Si, Ge, As, Se, Te, α -Sn (серое олово), которые являются полупроводниками (полуметаллами).

Способность того или иного элемента вести себя как металл количественно можно охарактеризовать работой, необходимой для удаления из изолированного атома электрона внешней оболочки: чем меньше эта работа, тем сильнее металлические свойства.

Таблица 2

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Периоды	Группы															
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIA	VIIIA
	Металлы															
	Переходные металлы								Металлоиды							
1															H ¹	He ²
2	Li ³									Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
3	Na ¹¹									Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
4	K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Br ³⁵	Kr ³⁶
5	Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	I ⁵³	Xe ⁵⁴
6	Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	La ^{57-71*}	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	Rn ⁸⁶
7	Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac ^{89-103**}	Ku ¹⁰⁴	Ns ¹⁰⁵											

* Лантаноиды (редкоземельные элементы); ** Актиноиды (см. табл. 1).

Атомы металлов легко расстаются со своими валентными, наиболее удалёнными от ядра электронами, в то время как неметаллы их удерживают. Способность элементов к потере валентного электрона возрастает при переходе в периоды таблицы Менделеева справа налево и в группе сверху вниз.

Ионизационный потенциал у металлоидов более высокий.

Кристалл типичного металла можно рассматривать как коллектив положительных ионов, находящихся в среде свободных электронов. Взаимодействие между положительными ионами и коллективизированными электронами является основным фактором, определяющим металлическую связь. Она не имеет направленного характера. Ионы сохраняют постоянное положение (если пренебречь самодиффузией и тепловыми колебаниями) и образуют пространственную решётку кристалла, в то время как электроны металла не фиксированы в определённых местах. Они заполняют все промежутки между ионами и отчасти проникают в их внутренние зоны.

Ненаправленностью связи определяется кристаллическое строение металлов. Металлы имеют главным образом компактные плотноупакованные пространственные решётки с большим координационным числом. Металлов с простой кубической и гексагональной решётками не существует. Координационным числом (обозначается буквой ν) называется число ближайших соседей, окружающих ион в решётке. Так, гранецентрированную кубическую решётку (ГЦК) с $\nu = 12$ имеют Cu, Au, Ag, Al, Pb, γ -Fe, Ni, Pd, Pt и др., гексагональную плотноупакованную (ГПУ) с $\nu = 12$ – Be, Mg, Zn, Cd, α -Ti, α -Zr, α -Co, Os и др., объёмноцентрированную кубическую (ОЦК) с $\nu = 8$ – Li, Na, K, V, Ta, Cr, Mo, α -Fe, W и др.

Элементы с металлической связью вследствие её ненаправленности (сравнительно равномерного распределения электронов по объёму кристалла) и их значительной компактности обладают хорошей пластичностью. При пластической деформации металла, не доведённой до разрушения, т.е. при перемещении отдельных его объёмов относительно других, связь между ионами не нарушается.

У переходных металлов наблюдаются обе связи (металлическая и ковалентная) с преобладанием металлической. Ясно выраженная металлическая связь имеется, например, у одновалентных металлов (таких как Cu, Ag, Au), а также у щелочных (Li, K, Na, Rb, Cs). Эти металлы очень пластичны и обладают хорошей электропроводностью

и теплопроводностью, так как состоят из ионов (в узлах решётки) и относительно свободных электронов. В переходных металлах наряду с преобладающей металлической связью имеется ковалентная связь. Первая из них реализуется свободными s -электронами, а вторая – некомпенсированными d - или f -электронами. Электропроводность этих металлов, как и теплопроводность, ниже, чем у одновалентных. Они твёрже и менее пластичны.

Металлический блеск наряду с пластичностью и электропроводностью является характерным свойством металлов. Оптические константы металла, коэффициенты преломления и поглощения света закономерно связаны с его электрической проводимостью, что является результатом взаимодействия свободных электронов металла с электромагнитными волнами (световыми, рентгеновскими лучами и т.п.), падающими на его поверхность.

Магнитные свойства всех веществ, в частности металлов, также обусловлены их электронным строением.

1.3. Температура плавления. Плотность

Температура плавления во многом предопределяет способ получения расплава (вид энергии, способ нагрева, материал плавильной ёмкости) и отливки (материал литейной формы). В табл. 3 приведены температуры плавления ($t_{пл}$), температуры кипения ($t_{кип}$) и плотность (ρ) некоторых металлов. Надо учитывать, что расплав перегревается при плавке и заливается в форму при температуре на 100...200 °С превышающей температуру ликвидуса ($t_{л}$).

Металлы, имеющие $t_{пл} < 400...500$ °С, принято называть легкоплавкими, а металлы с $t_{пл} > 1539$ °С – тугоплавкими.

Самой большой плотностью обладают четыре металла: рений (21,1 г/см³), платина (21,45 г/см³), иридий (22,4 г/см³), осмий (22,5 г/см³). Плотность всех металлов, не имеющих полиморфных превращений, монотонно уменьшается с повышением температуры.

Если обозначить температурный коэффициент линейного расширения вещества α , то его коэффициент объёмного расширения $\beta_{ТВ} = 3\alpha$. Пользуясь этим соотношением, можно было бы вычислить плотность металла в твёрдом состоянии вплоть до температуры плавления. Однако коэффициент заметно меняется в зависимости от температуры.

Таблица 3

Температура плавления ($t_{пл}$) (кристаллизации ($t_{кр}$), температура кипения ($t_{кип}$), плотность металлов (ρ) и изменение плотности при кристаллизации ($\Delta\rho_{кр}$)

Название металла	Химический символ	Масса одного моля, г	$t_{пл}$ ($t_{кр}$), °C	$t_{кип}$, °C	Плотность металла ρ , г/см ³ , при			$\Delta\rho_{кр}$, %
					20 °C	$t_{кр}$, °C	$t_{кр}^+$ 100 °C	
					твёрдого	жидкого		
Ртуть	Hg	201	-39	357	13,55	13,70	13,46	3,7
Галлий	Ga	70	30	2205	5,91	6,11	-	-3,2
Индий	In	115	156	2070	7,3	7,03	-	2,0
Литий	Li	7	181	1342	0,53	0,50	-	3,0
Олово	Sn	119	232	2625	7,30	6,98	6,88	2,6
Висмут	Bi	209	271	1567	9,80	10,04	9,92	-3,3
Кадмий	Cd	112	321	767	8,64	8,04	7,94	4,3
Свинец	Pb	208	327	1750	11,35	10,68	10,55	3,5
Цинк	Zn	65	419	911	7,14	6,57	6,46	4,0
Сурьма	Sb	122	630	1590	6,70	6,49	6,42	-1,0
Плутоний	Pu	244	641	3232	19,84	16,62	-	-2,5
Магний	Mg	24	650	1090	1,74	1,59	1,56	5,0
Алюминий	Al	27	660	2520	2,70	2,38	2,35	7,4

Окончание табл. 3

Название металла	Химический символ	Масса одного моля, г	$t_{пл} (t_{кр}),$ °C	$t_{кпл},$ °C	Плотность металла ρ , г/см ³ , при			$\Delta\rho_{кр},$ %
					20 °C	$t_{кр},$ °C	$t_{кр}^{+}$ 100 °C	
					твёрдого	жидкого		
Кальций	Ca	40	840	1484	1,54	-	-	-
Германий	Ge	73	937	2830	5,30	5,50	5,44	-5,0
Серебро	Ag	108	961	2163	10,50	9,35	9,26	4,0
Золото	Au	197	1063	2860	19,30	17,35	17,25	5,0
Медь	Cu	64	1083	2560	8,96	8,00	7,92	5,5
Уран	U	238	1132	3745	18,95	17,91	-	-
Марганец	Mn	55	1240	2060	7,40	-	-	-
Бериллий	Be	9	1285	2470	1,85	-	-	-
Кремний	Si	28	1420	3270	2,35	2,53	2,50	-10,0
Никель	Ni	59	1455	2915	8,90	7,90	7,78	5,3
Железо	Fe	56	1539	2860	7,87	7,00	6,91	5,0
Титан	Ti	48	1670	3285	4,50	4,10	4,03	4,0
Хром	Cr	52	1815	2680	7,15	6,30	-	6,0
Цирконий	Zr	92	1850	4400	6,50	5,90	-	5,0
Ванадий	V	51	1900	3410	6,10	5,50	-	5,0
Ниобий	Nb	93	2460	4740	8,60	7,85	-	5,0
Молибден	Mo	96	2620	4610	10,20	8,90	-	5,0
Вольфрам	W	184	3400	5550	19,30	16,74	-	5,0

При расчётах удобнее пользоваться удельным объёмом – величиной, обратной плотности $V=1/\rho$. В этом случае $V_t^{TB} = V_{20}^{TB} [1+\beta (t-20)]$, где V_t^{TB} и V_{20}^{TB} – удельные объёмы твёрдого металла при температурах t и $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Поскольку для металлов $\alpha = (5...35) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, тогда коэффициент $\beta_{TB} = (15...105) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

В справочниках обычно приводится линейная зависимость плотности от температуры $\rho_t^{TB} = \rho_{20}^{TB} - \epsilon_{TB} (t-20)$, где ϵ_{TB} – коэффициент.

Строго говоря, если справедлива линейная функция $V = f(t)$, то $\rho = f(t)$ не может быть таковой и наоборот. Однако для технических расчётов можно пользоваться обеими зависимостями как линейными, при этом практически $\beta_{TB} = \epsilon_{TB}$.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что удельный объём всех металлов при нагреве до $t_{пл}$ возрастает на 3...6 %, т.е.

$$\Delta V_{TB} = \frac{V_{пл}^{TB} - V_{20}^{TB}}{V_{20}^{TB}} 100 \% \approx 3...6 \%.$$

Из равенства $V=1/\rho$ следует, что $\Delta V_{TB} = 100\beta_{TB}(t_{пл} - 20) = 300\alpha(t_{пл} - 20)$. Столь небольшие различия в значениях ΔV_{TB} у металлов, обладающих очень большой разницей в температурах плавления, объясняются тем, что чем более тугоплавок металл, тем меньше у него величина α :

Металл	Hg	Zn	Al	Cu	Fe	Ti	W
$t_{пл}, ^{\circ}\text{C}$	- 39	419	660	1083	1539	1670	3400
$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$	181	33	23	18	13	8,5	6

Если металл в твёрдом состоянии претерпевает полиморфные превращения, на линии $V = f(t)$ или $\rho = f(t)$ имеются скачки при соответствующих температурах. У железа фазовый переход $\alpha \rightarrow \gamma$ при температуре $911\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ОЦК $\rightarrow$ ГЦК) связан с уменьшением объёма на

1 %, фазовый переход $\gamma \rightarrow \delta$ при температуре 1399 °С (ГЦК $\rightarrow$ ОЦК) связан с увеличением объёма на 25 %.

При плавлении плотность ρ большинства металлов уменьшается, удельный объём увеличивается. При кристаллизации происходят обратные изменения. Чтобы не иметь дело с отрицательными значениями, обычно определяют изменение плотности при кристаллизации, которое вычисляется как $\Delta\rho_{KP} = \left(\frac{\rho_{TB} - \rho_{Ж}}{\rho_{TB}} \right)_{t_{ПЛ}} 100 \%$.

Если изменение удельного объёма при кристаллизации определить как $\Delta V_{KP} = \left(\frac{V_{Ж} - V_{TB}}{V_{Ж}} \right)_{t_{ПЛ}} 100 \%$, то $\Delta V_{KP} = \Delta\rho_{KP}$.

Из табл. 3 видно, что у большинства металлов $\Delta V_{KP} = 3 \dots 7,4 \%$. Существует несколько металлов и элементов, которые при плавлении и кристаллизации ведут себя подобно воде, т.е. при плавлении они уменьшаются в объёме, а при кристаллизации увеличиваются. Поэтому у этих элементов ΔV_{KP} имеет отрицательные значения. К ним относятся висмут, сурьма, германий, кремний, галлий. Увеличение объёма при кристаллизации особенно велико у кремния, имеющего $\Delta V_{KP} = -10 \%$ (у воды $\Delta V_{KP} = -11 \%$). Нагрев всех жидких металлов сопровождается возрастанием объёма, которое можно аппроксимировать линейной зависимостью

$$V_t^Ж = V_{t_{ПЛ}}^Ж [1 + \beta_{Ж}(t - t_{KP})], \quad (1.1)$$

где $V_t^Ж$, $V_{t_{ПЛ}}^Ж$ – удельные объёмы жидкого металла соответственно при t и $t_{ПЛ}$, $\beta_{Ж}$ – температурный коэффициент объёмного расширения.

Для плотности справедлива зависимость

$$\rho_t^Ж = \rho_{t_{ПЛ}}^Ж [1 - \epsilon_{Ж}(t - t_{KP})]. \quad (1.2)$$

В формулах коэффициенты $\beta_{Ж}$ и $\epsilon_{Ж}$ практически равны между собой. По абсолютной величине $\beta_{Ж}$ и $\epsilon_{Ж}$ примерно в 1,5 ... 3 раза больше β_{TB} и ϵ_{TB} . Это предопределяет большой наклон линий $V^Ж = f(t)$ и $\rho^Ж = f(t)$ к оси температур, чем $V^{TB} = f(t)$ или $\rho^{TB} = f(t)$.

В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости $\rho = f(t)$ для железа и цинка и $V = f(t)$ для алюминия и кремния.

Плотность сплавов в общем случае зависит сложным образом от состава, поскольку сплавы как в твёрдом, так и в жидком состоянии не являются ни идеальными растворами, ни чисто механическими смесями. Однако для технических целей подобные допущения, как правило, возможны. На этом основании расчётное определение плотности сплавов становится очень простым.

Пусть имеется сплав, состоящий из компонентов $A, B, C, \dots$, каждый из которых обладает плотностью $\rho_A, \rho_B, \rho_C, \dots$. Сплав является идеальным раствором, т.е. его объём равен сумме объёмов компонентов. Если содержание каждого из компонентов составляет $X_A, X_B, X_C, \dots$ (% по массе), то в 100 г сплава объём каждого из компонентов будет равен $X_A/\rho_A, X_B/\rho_B, X_C/\rho_C, \dots$. Следовательно, объём 100 г сплава составит $X_A/\rho_A + X_B/\rho_B + X_C/\rho_C + \dots$.

Обозначив плотность сплава $\rho_{\text{спл}}$, получим

$$100/\rho_{\text{спл}} = X_A/\rho_A + X_B/\rho_B + X_C/\rho_C + \dots \quad (1.3)$$

При использовании удельных объёмов полученная зависимость имеет более простой вид

$$100V_{\text{спл}} = X_A V_A + X_B V_B + X_C V_C + \dots \quad (1.4)$$

Выведенные зависимости справедливы как для жидкого, так и для твёрдого состояний сплавов-растворов.

В случае, если сплав в твёрдом состоянии имеет многофазовую структуру, состоящую, например, из твёрдых растворов α, β и промежуточной фазы $A_m B_n$, то в формулах (1.3) и (1.4) надо подставлять $X_\alpha, X_\beta, X_{A_m B_n}$ – содержание каждой из фазовых составляющих (процент по массе, % (масс.)), $\rho_\alpha, \rho_\beta, \rho_{A_m B_n}$ или $V_\alpha, V_\beta, V_{A_m B_n}$, их плотности или удельные объёмы соответственно.

Во многих случаях сплавы плавятся и кристаллизуются в интервале температур, и для них будут соответствующие графики изменения плотности и объёма. На рис. 2 показано изменение удельного объёма чистых компонентов и сплавов 1, 2, 3 в системе $A-B$.

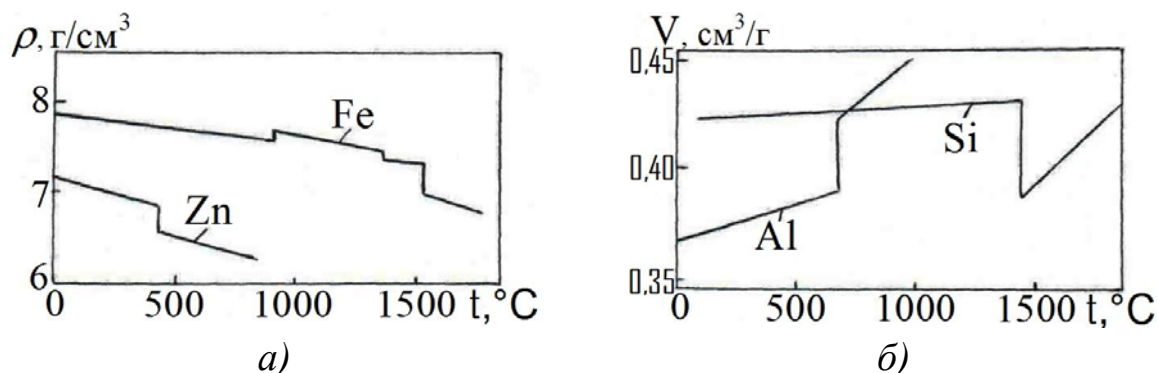


Рис. 1. Изменение плотности цинка и железа (а) и удельного объема алюминия и кремния (б)

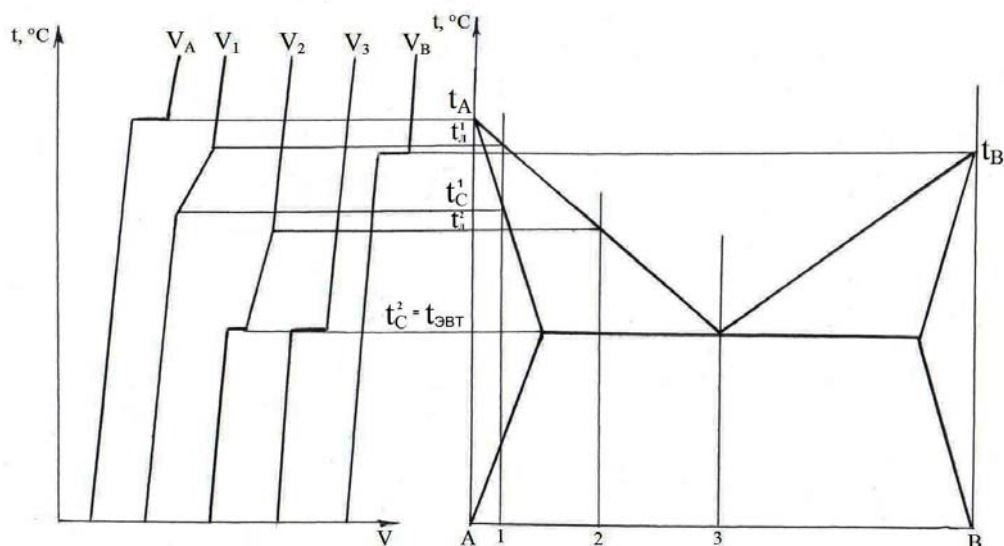


Рис. 2. Изменение удельного объема чистых компонентов и сплавов 1, 2, 3 в системе A–B

1.4. Теплофизические свойства

Для процессов приготовления металлических расплавов и получения отливок велико значение теплоты плавления, теплоёмкости и теплопроводности металлов. Теплоёмкость в твёрдом и жидком состояниях и теплота плавления определяют количество энергии, необходимое для приготовления расплава с заданной температурой, а также количество теплоты, которое необходимо отвести от расплава при получении литой заготовки. Теплопроводность определяет интенсивность теплопереноса при плавке и при получении литой заготовки. В отдельных случаях становится важной энтальпия образова-

ния сплавов, которая может вызвать самопроизвольное повышение температуры расплава при введении в него некоторых добавок.

Удельная теплота плавления L металлов имеет значения:

Металл	Li	Sn	Bi	Pb	Zn	Mg	Al	Cu
L , кДж/кг	430	60	55	24	110	370	400	205
L , кДж/моль	3,0	7,1	11,5	5,0	7,1	8,9	10,8	13

Металл	Be	Si	Ni	Fe	Ti	Nb	Mo
L , кДж/кг	1400	1750	290	270	350	300	360
L , кДж/моль	13	48	17	16	17	28	35

Как видно, L , выраженная в килоджоулях на килограмм (кДж/кг), очень сильно различается у разных металлов. У легкоплавких Sn, Bi, Pb она составляет десятки килоджоулей на килограмм, у Al, Cu, Fe – 200...400 кДж/кг, а у Be, Si – более 1000 кДж/кг. Физически правильнее сопоставлять молярную теплоту плавления – энергию, необходимую для плавления одного моля вещества, т.е. для разрушения объёма кристаллической решётки, имеющей $6,022 \cdot 10^{23}$ структурных единиц (число Авогадро).

Постоянная Авогадро. В одном моле любого вещества содержится одно и то же число молекул (или атомов).

$$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = \frac{N}{n},$$

где N – число молекул, n – количество вещества в молях.

Для отыскания молярной теплоты плавления необходимо умножить величину удельной теплоты плавления L (кДж/кг) на атомную (молярную) массу металла в килограммах.

Удельная теплота плавления сплавов может считаться аддитивной величиной, т.е. величиной, определяемой удельными теплотами плавления компонентов с учётом их содержания. (Величина удельной теплоты плавления может меняться под действием энтальпии образования.)

Удельная теплоёмкость C металлов в жидком состоянии при температуре, близкой к t_{KP} , выражается следующими величинами:

Металл	Li	Sn	Bi	Pb	Zn	Mg	Al
$C, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$	4,3	0,27	0,25	0,14	0,48	1,38	1,10
$C, \text{кДж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$	0,03	0,032	0,052	0,03	0,031	0,033	0,03

Металл	Cu	Si	Ni	Fe	Ti	Mo
$C, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$	0,50	1,78	0,64	0,7	0,7	0,44
$C, \text{кДж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$	0,032	0,025	0,033	0,04	0,033	0,042

Удельная теплоёмкость всех металлов в жидком состоянии вблизи t_{KP} несколько больше, чем в твёрдом (10 – 15 %). Приблизительное постоянство молярной теплоёмкости металлических расплавов является отражением закона Дюлонга и Пти, согласно которому у простых твёрдых веществ $C \approx 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$. Теплоёмкость жидких металлов слабо меняется в зависимости от температуры. Теплоёмкость сплавов в жидком состоянии изучена недостаточно.

Теплопроводность (λ) большинства жидких металлов вблизи t_{KP} составляет 0,4...0,6 от теплопроводности в твёрдом состоянии. Коэффициент теплопроводности имеет следующие значения:

Металл	Li	Sn	Bi	Pb	Zn	Al	Cu	Si	Fe
$\lambda_{ж}, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{K})$	44	30	13	16	60	70	170	52	25
$\lambda_{ТВ}, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{K})$	89	60	6	30	90	150	270	52	30

У Bi, Sb и Ge при плавлении отмечается не уменьшение, а увеличение теплопроводности примерно в два раза, у Si значение теплопроводности не меняется. Теплопроводность жидких металлов и элементов уменьшается с ростом температуры. Теплопроводность сплавов исследована незначительно.

Как известно, в жидкостях реализуется также конвективный теплоперенос, обусловленный потоками, возникающими из-за изменения плотности в зависимости от температуры, и действием гравитации. Конвективный перенос в десять (и более) раз превосходит кондуктивный.

Энтальпия образования сплавов есть энергия, поглощаемая или выделяемая при сплавлении чистых металлов между собой. Эту энергию относят к 1 молю образовавшегося сплава и называют интегральной энтальпией образования ΔH_{OBR} . Величина ΔH_{OBR} зависит от состава сплава и в двойной системе изменяется по плавной кривой от нулевых значе-

ний у чистых компонентов с экстремумом при содержании одного из компонентов, равном 0,4 ... 0,5 мольной доли. Эту величину обозначают $\Delta H_{OBR}^{ЭКC}$ и используют для характеристики всей системы.

В соответствии с правилами термодинамики поглощаемой системой энергии (эндотермический эффект) приписывается знак «+», выделяемой энергии (экзотермический эффект) – знак «-».

В табл. 4 приведены данные о $\Delta H_{OBR}^{ЭКC}$ для некоторых двойных систем. Из таблицы можно сделать следующие выводы. Если в системе $A-B$ имеются неограниченные твёрдые растворы, простая эвтектика или перитектика, то $\Delta H_{OBR}^{ЭКC}$ составляет небольшую величину. Если же в системе имеются в твёрдом состоянии промежуточные фазы, то образование таких сплавов в жидком состоянии сопряжено с выделением большого количества теплоты. Эта величина становится соизмеримой, а в некоторых случаях и превосходит скрытую теплоту кристаллизации. Необходимо учитывать эту теплоту при плавке сплавов. Энтальпия образования отражает характер взаимодействия атомов A и B в расплаве. При больших значениях энтальпии образования связь в расплаве между разнородными атомами значительно сильнее, чем между однородными.

Таблица 4

Интегральная энтальпия образования сплавов в жидком состоянии

Система $A-B$	Температура, °C	$\Delta H_{OBR}^{ЭКC}$, кДж/моль	Мольная доля B	Тип системы
Bi – Sb	800	+1,3	0,5	Неограниченные твёрдые и жидкие растворы
Ag – Cu	1200	+3,8	0,5	То же
Ni – Fe	1600	-4,0	0,5	» »
Bi – Sn	350	+0,1	0,5	Простая эвтектика
Zn – Al	800	+2,5	0,49	То же
Al – Si	1450	-3,8	0,4	» »
Sn – Sb	640	+2,4	0,4	Простая перитектика
Cu – Fe	1600	+10	0,5	То же
Al – Cu	1150	-18,5	0,5	Промежуточные фазы
Fe – Si	1600	-38	0,5	То же
Ni – Si	1600	-59	0,4	» »
Y – Si	1600	-80,5	0,58	» »

1.5. Давление пара

Зависимость давления пара p металлов от температуры в простом случае выражается уравнением $\lg p = -A/T + B$, где A и B – постоянные, величины которых различны для твёрдого и жидкого состояний. При $t_{пл}$ и фазовых переходах в твёрдом состоянии на линии зависимости $p = f(T)$ отсутствуют скачки, отмечаются лишь переломные точки. Величины коэффициентов A и B будут различными для одного и того же металла в зависимости от единиц измерения p (мы рассматриваем в паскалях). Значения A и B для некоторых металлов следующие:

Металл	Sn	Zn	Al	Cu	Si	Fe
A	15500	6670	16450	17650	20900	19710
B	10,35	10,84	14,48	15,5	12,96	15,4
Интервал температур, К	500 – 2500	700 – 1000	1200 – 2800	1400 – 2800	1700 – 3500	1800 – 3000

Давление пара непрерывно возрастает с увеличением температуры. Когда давление пара достигает величины 10^5 Па (точнее $1,01 \cdot 10^5$ Па), наступает кипение расплава. Ввиду того что металлы обладают сравнительно малыми давлениями паров, температура кипения у них весьма высока. Для плавки имеет большое значение величина давления пара жидкого металла около температуры кристаллизации. Именно эта величина предопределяет количество испарившегося металла.

Температуры кипения и давления паров жидких металлов при температуре кристаллизации приведены ниже:

Металл	Hg	Li	Sn	Cd	Pb	Zn	Mg	Cr
$t_{кип}$, °С	357	1350	2600	770	1800	910	1100	2600
p , Па, при $t_{кр}$	10^{-4}	10^{-5}	10^{-20}	$5 \cdot 10^4$	10^{-4}	13,3	500	1000

Металл	Al	Ca	Cu	Mn	Si	Ni	Fe	Ti
$t_{кип}$, °С	2500	1500	2500	2100	3200	2900	2900	3200
p , Па, при $t_{кр}$	10^{-6}	270	0,13	130	0,13	1,3	1,3	1,3

Сопоставляя температуры плавления и кипения металлов, можно заключить, что между ними нет соответствия. Необходимо выделить металлы с большой величиной давления пара при t_{KP} , составляющей не меньше 13 Па: Cd, Zn, Mg, Ca, Mn, Cr. Введение этих металлов в расплавы с температурой, большей их температуры плавления, неизбежно будет связано со значительными их потерями вследствие испарения. Плавка названных металлов и сплавов на их основе в вакууме также сопряжена с большими трудностями или даже невозможна из-за сильного испарения.

Другие элементы, часто входящие в состав сплава, обладают следующими показателями:

Элемент	As	P	S
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	817	44	112
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	616 *	280	444
$p, \text{Па, при } t_{пл}$	$20 \cdot 10^5$	20	3,3

* Возгоняется. Давление пара у As при 616°C равно 10^5 Па, т.е. он возгоняется раньше, чем плавится (817°C), когда давление пара его возрастает до 2 МПа.

Введение As, P, S в металлические расплавы связано с большими трудностями из-за потерь и сложности обеспечения заданного содержания их в расплаве.

К металлам с очень низким давлением пара относятся (в жидком состоянии при $t_{пл}$) цирконий (Zr), гафний (Hf), алюминий (Al).

Общее давление над раствором является суммой парциальных давлений компонентов и определяется как

$$p_{\text{общ}} = \sum p_i^o V_i N_i,$$

где p_i^o – давление пара каждого чистого компонента при заданной температуре, V_i – коэффициент активности данного компонента в растворе, N_i – содержание этого компонента в расплаве в мольных долях.

Обычно $V < 1$. Это значит, что кажущаяся концентрация компонента, равная $V_i N_i$, меньше номинального содержания, определяемого мольной долей N_i . Физически это выражается в том, что атомы

данного компонента в расплаве статистически чаще находятся в окружении чужих атомов. Такое состояние характерно для систем Cu – Al, Fe – Si, Ni – Si. Встречаются случаи, когда $V > 1$. Это наблюдается для меди в жидком железе, для свинца в жидкой меди. В подобных растворах атомы одного компонента чаще оказываются в окружении подобных себе частиц, нежели частиц другого компонента. Очень важным обстоятельством для проведения расчётов является то, что пары металлов одноатомны (как и инертные газы). В парах неметаллов (S, P, C, Si) имеется определённая доля двух-, трёх-, четырёх-атомных частиц.

1.6. Удельное электрическое сопротивление

Электрическое сопротивление жидких металлов непосредственно влияет на процесс плавки в индукционных и дуговых печах, поскольку от него зависит количество теплоты, выделяемое в расплаве при прохождении электрического тока. Общее сопротивление твёрдого или жидкого тела определяется удельным электрическим сопротивлением (электросопротивлением) $\rho_{эл}$.

Металлы и некоторые элементы обладают следующими значениями удельного электросопротивления в зависимости от температуры и состояния, мкОм · см:

Металл	$\rho_{эл}^{TB}$ при 20 °C	$\rho_{эл}^{TB}$ при $t_{пл}$	$\rho_{эл}^{ж}$ при $t_{кр}$
Ag	1,6	8	17
Al	2,6	11	24
Bi	110	500	150
C	100	80 (700 °C)	110 (2000 °C)
Cr	13	120	150
Cu	1,7	10	21
Fe	10	130	140
Hg	96 (жидкое)	-	90
Mg	4	15	27
Mo	5	85	-
Ni	8	65	85
Pb	19	50	100
Si	$10^3 \dots 10^6$	$10^2 \dots 10^3$	80

Удельное электросопротивление твёрдых металлов возрастает с повышением температуры и определяется зависимостью $\rho_t = \rho_{20} [1 + \alpha(t - 20^\circ \text{C})]$, где α – температурный коэффициент сопротивления (примерно $0,25 \dots 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$). Так что при температуре плавления оно в несколько раз превышает значение при 20°C . Переход в жидкое состояние сопровождается увеличением электросопротивления в $1,5 \dots 2$ раза. Перегрев расплава вызывает дальнейшее увеличение электросопротивления. Для практических расчётов можно принимать, что электросопротивление сплавов пропорционально объёмному содержанию компонентов.

Если R – сопротивление проводника, Ом, ρ – удельное сопротивление материала проводника, Ом $\cdot$ м, l – длина проводника, м, A – сечение проводника, м^2 , то $R = \frac{\rho l}{A}$.

1.7. Диффузионный массоперенос. Вязкость

Диффузионный массоперенос в металлических расплавах характеризуется коэффициентом диффузии D , который является коэффициентом пропорциональности в формуле первого закона Фика, связывающего поток вещества J ($\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$) и градиент концентрации dc/dx ($\text{г}/(\text{см}^3 \cdot \text{см})$): $J = -D dc/dx$. При указанных единицах измерения размерность D – выражается в квадратных сантиметрах на секунду ($\text{см}^2/\text{с}$). В применении к диффузионному массопереносу в чистых металлах D определяют как коэффициент самодиффузии. Его величина для всех жидких металлов около температуры кристаллизации находится в пределах $(1 \dots 10) 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. У твёрдых металлов вблизи температуры плавления коэффициент самодиффузии имеет величину $10^{-7} \dots 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. Коэффициент самодиффузии в общем случае меняется в зависимости от температуры по экспоненциальному закону $D = D_0 \exp(-Q/RT)$, где D_0 – постоянная, Q – энергия активации, R – газовая постоянная. В жидких металлах коэффициент самодиффузии возрастает в $1,5 \dots 2,5$ раза при нагреве на 100 K .

Диффузионный массоперенос в жидких сплавах характеризуется коэффициентом взаимной диффузии компонентов или коэффициентом гетеродиффузии. В первом приближении, считая расплав идеальным раствором, можно принять коэффициент взаимной диффузии равным коэффициенту самодиффузии основы сплава. Различие парциальных ко-

эффициентов диффузии предопределяет различную величину коэффициента взаимной диффузии. Наиболее заметно на диффузионный массоперенос в расплавах влияет размер атома элемента: чем этот размер меньше, тем больше парциальный коэффициент диффузии. Так, у кислорода, углерода, водорода, растворённых в металлических расплавах, парциальные коэффициенты диффузии составляют $D_{[O,C]} = (1...5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{[H]} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$. Кроме того, сказывается также температура плавления легирующего компонента. Чем более тугоплавок легирующий компонент по сравнению с основой, тем меньше его коэффициент диффузии D , и наоборот. В основном коэффициент взаимной диффузии (гетеродиффузии) в большинстве металлических расплавов вблизи температуры ликвидуса имеет величину $(1...10) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Несмотря на довольно большие значения коэффициента диффузии в расплавах по сравнению с твёрдым состоянием и рост их с перегревом, за счёт диффузии невозможно обеспечить достижение химической однородности металлических расплавов в макромасштабах за разумные промежутки времени. Это видно из расчёта. Если диффундируют друг в друга два жидких металла, способные образовывать идеальные растворы, и при этом коэффициент взаимной диффузии $D_{ж} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (не зависит от концентрации), то глубина проникновения x одного компонента в другой приближённо определяется соотношением $x = 2(D_{ж} \tau)^{\frac{1}{2}}$, τ – время. Тогда x при $\tau = 1 \text{ ч} = 3600 \text{ с}$ получается равным 6 мм. В связи с тем что глубина проникновения так мала, получение однородных по составу металлических расплавов при сплавлении чистых компонентов невозможно без принудительного перемешивания.

Вязкость металлических расплавов вносит вклад в интенсивность тепловой конвекции; от неё зависят потери напора при движении жидкого металла в литейной форме; она предопределяет энергию, необходимую для перемешивания расплавов.

Течение жидкостей при наличии внутреннего трения, но не сопровождающееся образованием вихрей, называется ламинарным. Внутреннее трение возникает в жидкости вследствие взаимодействия молекул. В отличие от внешнего трения, возникающего в месте соприкосновения двух тел, внутреннее трение имеет место внутри движущейся среды между слоями с различными скоростями движения.

Внутреннее трение становится заметным, например, при перемещении в жидкости пластинки параллельно плоской стенке. Для такого перемещения требуется приложить силу, равную по величине силе трения (F_{TP}) (рис. 3, а).

Сила внутреннего трения и вязкость связаны следующей зависимостью:

$$F_{TP} = \frac{\eta A v}{a}, \quad (1.5)$$

где F – сила внутреннего трения, Н; A – площадь соприкосновения, м²; v – относительная скорость граничных плоскостей среды, м/с; a – расстояние между граничными плоскостями, м; η – динамическая вязкость, коэффициент внутреннего трения, Па·с.

Исходя из данной зависимости, экспериментально определяя все значения (F_{TP} , A , v , a), можно определить вязкость для любой температуры.

Формула (1.5) справедлива также для промежуточных слоев, находящихся друг от друга на расстоянии $\Delta a < a$ (рис. 3, б), если в нее подставить соответствующие значения относительной скорости Δv :

$$F_{TP} = \eta A \frac{\Delta v}{\Delta a}. \quad (1.6)$$

Отношение v/a , или $\Delta v/\Delta a$, называют градиентом скорости. Величину $\varphi = \frac{1}{\eta}$, (Па·с)⁻¹, называют текучестью.

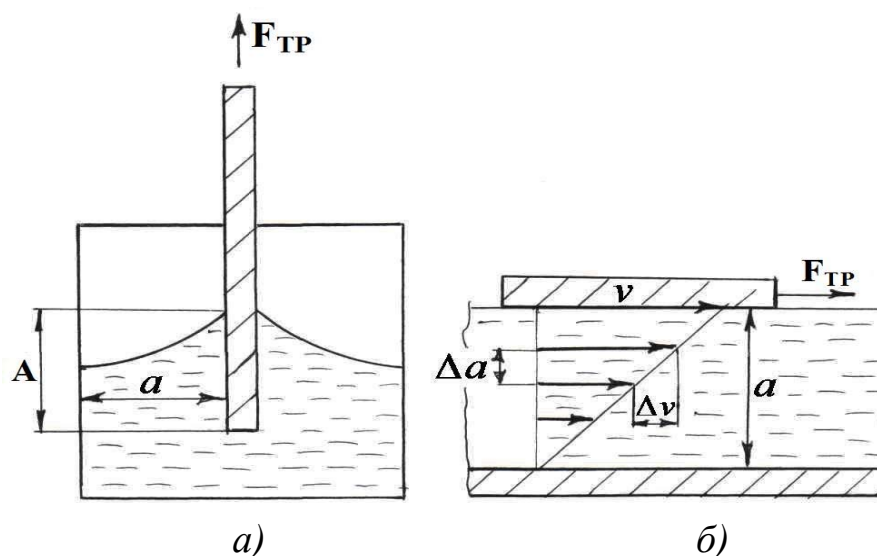


Рис. 3. Схема возникновения силы трения при перемещении пластинки в жидкости: а – при вертикальном; б – при горизонтальном

Величина $\lambda = \eta/\rho$ ($\text{м}^2/\text{с}$ или $\text{см}^2/\text{с}$), (ρ – плотность жидкости) носит название кинематической вязкости.

У жидких металлов вблизи температуры кристаллизации динамическая вязкость имеет следующие значения:

Металл	Sn	Zn	Al	Cu	Ni	Fe	H ₂ O (20 °C)
η , мПа · с	1,7	1,8	1,9	4	5	6	1,2...1,5

Повышение температуры вызывает снижение динамической вязкости по экспоненциальному закону $\eta = A \exp(Q/RT)$, где A – постоянная. Вязкость снижается примерно в 1,5...2 раза при нагреве на 100 К.

Вязкость сплава зависит от состава сложным образом. Введение в расплав тугоплавких металлов вызывает ее увеличение, а введение легкоплавких металлов почти всегда сопровождается снижением вязкости. Обычно изменение вязкости укладывается в 20...30 % от величины чистой основы.

1.8. Поверхностная энергия

Поверхностная энергия (или поверхностное натяжение) обусловлена силами притяжения между атомами или молекулами. Внутри жидкости силы притяжения между атомами взаимно компенсируются, а на атомы, находящиеся вблизи поверхности, действует некомпенсированная результирующая сила, направленная внутрь от поверхности жидкости. Поэтому, чтобы переместить атом из глубины на поверхность жидкости, необходимо совершить работу против этой результирующей силы. Следовательно, атомы на поверхности жидкости обладают определенной потенциальной энергией, называемой поверхностной энергией. Если на тело не действуют внешние силы, то величина поверхностной энергии оказывается минимальной; при этом получается минимальной и площадь самой поверхности. Поэтому капли жидкости в невесомости имеют форму шариков, что соответствует минимальной поверхности.

Плотностью поверхностной энергии (поверхностным натяжением) называют отношение работы, необходимой для увеличения площади поверхности, к величине этого приращения площади

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A} \text{ (Дж/м}^2\text{)}.$$

Поверхностную энергию можно определить, измеряя силу, которую необходимо приложить, чтобы увеличить площадь поверхности жидкости. Для этого используют проволочную рамку, которую поднимают из жидкости (рис. 4).

Так как $\Delta W = F \Delta S$, а изменение площади поверхности по обе стороны рамки равно $\Delta A = 2 \Delta S l$, то поверхностная энергия будет равна

$$\sigma = \frac{F \Delta S}{2 \Delta S l} = \frac{F}{2l}.$$

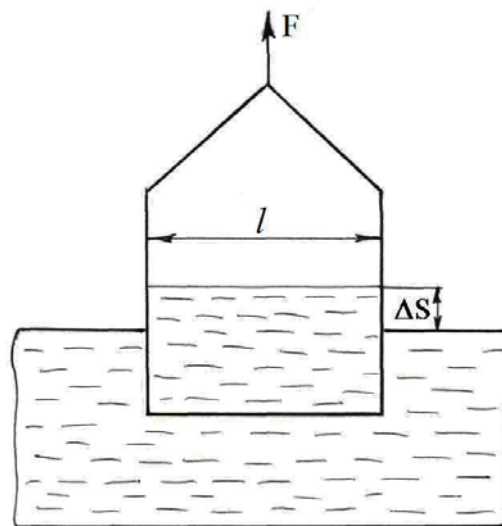


Рис. 4. Схема определения поверхностной энергии

Поверхностная энергия σ жидких металлов вблизи температуры кристаллизации имеет следующие значения:

Металл	Hg	Sn	Pb	Zn	Al	Cu	Ni	Fe	W	H ₂ O
σ , мДж/м ²	450	550	450	750	880	1300	1700	1750	2300	75

С повышением температуры поверхностная энергия σ слабо понижается (примерно 10 % на 100 К). Изменение поверхностной энергии под действием добавок, вводимых в расплав, проявляется различным образом. Если добавки близки по температуре плавления физико-химическим свойствам и образуют обширные области твёрдых растворов, то поверхностная энергия возникающих сплавов будет плавно меняться в пределах от значений σ для чистой основы до значений σ для чистой добавки (Al – Zn, Cu – Ni, Fe – Mn, Fe – Ni, Fe – Cr, Mo – W).

Встречаются случаи, когда вводимая добавка вызывает резкое падение σ при небольших содержаниях. Так, десятые доли процента

щелочных металлов, добавленных к цинку, алюминию, вызывают снижение σ на 30...40 %. Такое же действие оказывают сера, кислород на медь, никель, железо. Свинец (1...3 %) снижает поверхностную энергию меди с 1300 до 800 мДж/м². Падение σ наблюдается при введении металлов, резко отличающихся по свойствам от основы, либо при введении неметаллов (серы, кислорода). Во многих случаях существует область несмешивания в жидком состоянии.

Если малое содержание добавки вызывает падение σ , а при увеличении содержания добавки изменения σ не происходит, это говорит о том, что атомы добавки вначале не распределяются равномерно в объёме расплава, а скапливаются в поверхностном слое, тем самым резко меняя его свойства. Поэтому добавки называют поверхностно-активными.

Наряду с поверхностной энергией, определяемой на границе расплава с собственным паром, существует межфазная энергия на границе двух любых фаз. Её величина определяется природой каждой из фаз.

Соотношения межфазной энергии на стыке трёх фаз определяют явление смачивания, растекания жидкой фазы по поверхности другой жидкой или твёрдой фазы в среде газа или третьей жидкости.

1.9. Общие сведения о строении металлических расплавов

Сопоставление физических свойств металлов в жидком и твёрдом состояниях показывает, что они разнятся не столь сильно. Внешнее коренное отличие связано с огромной разницей в показателях внутреннего трения, которое в жидкостях характеризуется вязкостью, а в твёрдых веществах – напряжением сдвига. В жидкостях, где отсутствует кристаллическая решётка, атомы обладают весьма малым временем «осёдлой жизни». Время пребывания атома в одной точке составляет не больше 10^{-6} с, тогда как в твёрдом теле среднее время пребывания в узле решётки на много порядков больше. Именно поэтому под действием малых напряжений слои жидкости легко смещаются друг относительно друга. Если воздействовать на жидкость очень кратковременно (не больше 10^{-5} с), то она ведёт себя как типичное твёрдое и довольно хрупкое вещество. Точно так же под действием длительной нагрузки твёрдые вещества (в том числе и металлы) начинают медленно течь подобно жидкостям.

1.10. Гетерогенное образование зародышей

В крупных объёмах расплавленных металлов образование зародышей обычно происходит при гораздо меньшем переохлаждении, чем в опытах с малыми каплями. Кроме того, часть капель обычно переохладить до максимального уровня не удаётся. Эти результаты согласуются с гипотезой о том, что образованию зародыша критических размеров может способствовать подходящая поверхность, находящаяся в контакте с жидкостью. Такой процесс называется «гетерогенным зарождением». «Возбудителем зарождения», или «зародыше-образователем», может быть находящаяся в жидкости во взвешенном состоянии твёрдая частица, поверхность формы, тигля или твёрдая стенка, например окисла, на поверхности жидкости. Одного акта образования зародыша достаточно для затвердевания всей жидкости, соприкасающейся с возбудителем зарождения. Если же массу жидкости, содержащей несколько частиц – возбудителей, разделить на достаточно большое число малых капель, то большая их часть не будет содержать возбудителей, благодаря чему образование зародышей не начнётся до тех пор, пока не будет достигнута температура гомогенного зарождения. Следовательно, самый верный путь к достижению гомогенного зарождения – разделение объёма на малые доли. Тем не менее для некоторых металлов удаётся готовить сравнительно крупные объёмы расплава без возбудителей зарождения. Никель, железо и кобальт, например, можно обработать так, чтобы они переохлаждались до температуры гомогенного зарождения. В основе данного явления лежит, по-видимому, сильно выраженная способность этих металлов растворять при температурах, значительно превышающих температуру плавления, окисные или другие твёрдые включения, которые могли бы действовать как возбудители кристаллизации.

Физическую основу гетерогенного образования зародышей надо представлять себе в следующем виде. При этом условие превращения дозародыша в зародыш сводится к тому, чтобы его радиус достиг критической величины, соответствующей данной степени переохлаждения. Однако нет необходимости в том, чтобы дозародыш был полной сферой. Любая часть его поверхности достаточно большого радиуса кривизны обладает способностью к росту. Когда же у одной части поверхности твёрдой фазы радиус кривизны превышает среднюю величину, то должны существовать участки с меньшими радиу-

сами. Если первые участки растут, то вторые плавятся, так что дозародыш станет округляться. Таким образом, некруглому дозародышу должен соответствовать больший критический объём, нежели шаровому. Поскольку отклонение от сферической формы увеличивает удельную (на единицу объёма) поверхность и, следовательно, свободную поверхность энергии, то критический зародыш должен округляться, если величина σ не зависит от ориентации поверхности.

Если же дозародыш образуется на твёрдой поверхности, как это показано на рис. 5, то его устойчивость зависит от радиуса кривизны r , который считается одинаковым, и от устойчивости контактной линии, отмеченной на графике точками A и A' . Периферия дозародыша устойчива, если общая поверхностная свободная энергия не изменяется при возможных смещениях точек A и A' . Это условие удовлетворяется, если уравниваются горизонтальные составляющие поверхностных натяжений, т.е. если $\sigma_{SL} - \sigma_{SC} = \sigma_{LC} \cos \theta$, где σ_{SL} , σ_{SC} и σ_{LC} - свободные энергии поверхностей раздела твёрдой и жидкой фаз, твёрдой фазы и кристалла, жидкой фазы и кристалла соответственно.

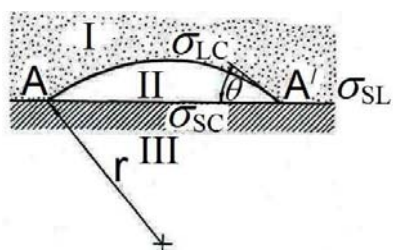


Рис. 5. Устойчивость дозародыша на подложке: I – жидкая фаза; II – кристалл; III – подложка

Величину отношения поверхностных энергий $(\sigma_{SL} - \sigma_{SC})/\sigma_{LC}$ удобно выражать через параметр m , который равен косинусу равновесного краевого угла. Параметр m служит мерой тенденции кристалла распространяться по поверхности подложки. Термин «смачивание», который часто используют для описания этой тенденции, аналогичен растеканию жидкости по поверхности

твёрдого тела. Смачивание зависит также от эквивалентного параметра. Если $m > 1$, то устойчивого краевого угла нет, благодаря чему по мере распространения дозародыша по подложке поверхностная свободная энергия непрерывно уменьшается. Если $m < -1$, то краевой угол опять неустойчив, а любое соприкосновение дозародыша с подложкой приводит к увеличению поверхностной свободной энергии. Всякое значение m между $+1$ и -1 даёт устойчивый краевой угол.

Если величина m близка к 1, то может образоваться критический зародыш, объём которого значительно меньше того, какой был бы необходим при отсутствии подложки. Надо подчеркнуть, что критический радиус r^* той части зародыша, которая соприкасается с жидкостью, не зависит от присутствия затравки, но «комплекс», содержащий определённое число атомов, может образовать сферический сегмент, радиус кривизны которого гораздо больше, чем у сферы равного объёма. Сферический сегмент может образоваться на подложке, для которой $0 < m < 1$. Таким образом, условие образования зародышей – радиус кривизны поверхности самого крупного из возможных дозародышей должен равняться критическому радиусу – в присутствии подходящей затравки может выполняться при гораздо меньшем переохлаждении, чем без затравки.

Объём сферического сегмента высотой h (рис. 6) равен $\frac{1}{3}\pi h^2(3r-h)$, где r – радиус шара. Найдём величину отношения объёма сегмента V_C к объёму V полной сферы того же радиуса

$$\frac{V_C}{V} = \frac{\frac{1}{3}\pi h^2(3r-h)}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{h^2}{4r^3}(3r-h).$$

Если обозначить h/r через q , то $V_C/V = q^2/4(3-q)$. Таким образом, для разных значений h/r можно рассчитать V_C/V . Ниже приведены результаты расчётов и соответствующие значения m :

h/r	V_C/V	m
1,0	0,5	0
0,8	0,35	0,21
0,5	0,16	0,50
0,3	0,06	0,72
0,1	0,007	0,9
0,01	0,00007	0,99
0,001	0,000007	0,999

Таким образом, объём, которым должен обладать дозародыш, чтобы достичь критического радиуса r^* , зависит от величины краевого угла θ . Взаимосвязь между V_C/V и θ иллюстрирует рис. 7.

Если предположить – и это не исключается при теоретическом анализе, – что вероятность возникновения дозародыша определённых размеров не зависит от его формы, то при данном переохлаждении, чем меньше θ , тем больше радиус сферического сегмента данного объёма. Радиус r' самого крупного дозародыша равен радиусу самого крупного сферического дозародыша, помноженному на корень кубический из величины отношения V_c/V . На рис. 8 приведены кривые изменения r' для некоторых значений θ . Пересечения этих кривых с кривой для r^* определяют условия гетерогенного зарождения в зависимости от величины θ .

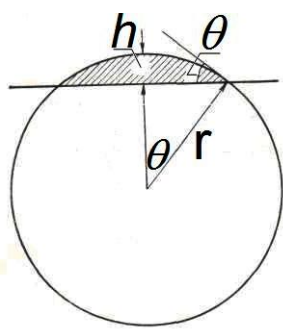


Рис. 6. Объём сферического сегмента

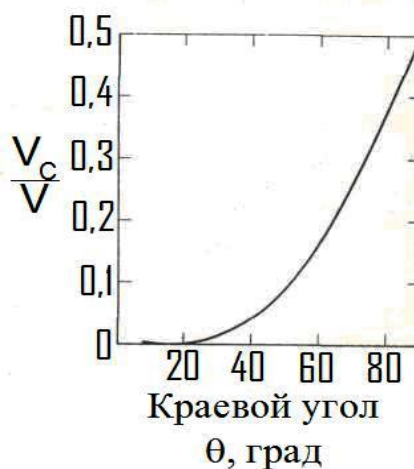


Рис. 7. Взаимосвязь между объёмом дозародыша и краевым углом

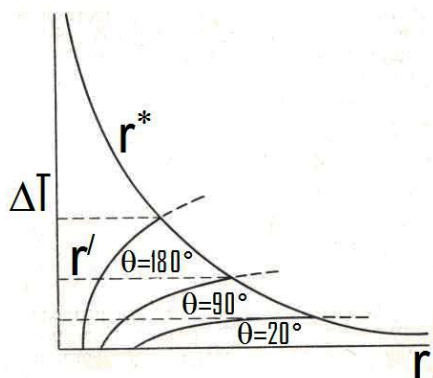


Рис. 8. Условие гетерогенного зарождения (схема)

Этот анализ исходит из нескольких предположений. Одно из них состоит в том, что краевой угол не зависит от температуры. Предполагается также, что площадь поверхности подложки больше той, которая требуется для контакта дозародыша с подложкой. Ещё одно скрытое предположение состоит в том, что подложку считают плоской. Если она искривлена в масштабе, сравнимом с размерами дозародыша, то это может изменить

его объём, ограниченный линией соприкосновения. Это видно на рис. 9, где показаны три зародыша с равными радиусами и равными краевыми углами. Если форма подложки вогнутая, то объём зародыша явно меньше, так что зарождение должно случиться при меньшем переохлаждении.

Предельная форма вогнутой поверхности показана на рис. 10. Если краевой угол θ меньше 90° , т.е. если энергия поверхности раздела твёрдой подложки и кристалла мала по сравнению с энергией поверхности раздела подложки и жидкости, то кривизна первой поверхности может быть отрицательна, а вторая – будет устойчивой даже при температурах выше обычной равновесной. Если форма и размеры ямки или трещины на поверхности подложки таковы, что может образоваться зародыш очень малого объёма, то зародышеобразование возможно при очень малом переохлаждении.

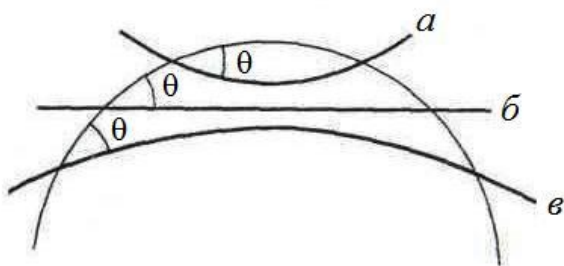


Рис. 9. Образование кристаллов на вогнутой (а), плоской (б) и выпуклой (в) поверхностях и одном и том же краевом угле θ

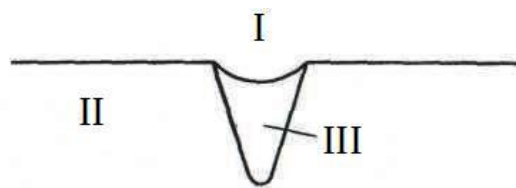


Рис. 10. Устойчивость зародыша в трещине: I – жидкая фаза; II – подложка; III – кристалл

Эффективность возбудителя зарождения зависит от того, насколько энергия поверхности его раздела с кристаллом меньше энергии поверхности его раздела с жидкостью. Теория межфазных поверхностей разработана недостаточно для того, чтобы на её основе проводить расчёты, но, как надо полагать, поверхность раздела между двумя твёрдыми фазами должна обладать малой энергией, если двумерные атомные решётки в сопрягающихся поверхностях близки по геометрии к межатомным расстояниям. Даже в том случае, когда сопряжение благоприятно лишь в одном направлении, следует ожидать, что энергия такой поверхности раздела должна быть меньше энергии поверхности раздела подложки и жидкости. Как показывает опыт,

этот критерий довольно груб, чтобы на его основе подбирать возбудителя зарождения, однако он даёт удовлетворительное объяснение эффективности многих возбудителей. Подбор возбудителей всё ещё проводится на эмпирической основе. Если переохлаждение, необходимое для гетерогенного зарождения, мало, то предположение о том, что критический зародыш имеет форму сферического сегмента, утрачивает смысл. Если, например, речь идёт об образовании зародышей в расплаве алюминия при переохлаждении на 1 К ($^{\circ}\text{C}$), то радиус критического зародыша составляет приблизительно 800 атомных диаметров.

Самый крупный дозародыш при температуре плавления алюминия должен быть меньше, чем при температуре гомогенного зарождения. Предположим, что он состоит из 200 атомов. Наилучшее из возможных приближений к содержащему 200 атомов сферическому сегменту радиусом 800 атомных диаметров даёт монослойный диск радиусом примерно 8 атомных диаметров. Монослой атомов на поверхности подложки нельзя рассматривать как совокупность атомов, собравшихся благодаря флуктуациям в жидкости. Правильнее считать его адсорбционным слоем, в котором атомы могут группироваться многими различными способами. Группировки атомов в адсорбционном слое играют ту же роль, что и дозародыши в жидкости. Некоторые из них обладают структурой кристалла и, если они достаточно крупны, то могут явиться исходной точкой для дальнейшего роста. Расчёт необходимых размеров двумерных дозародышей и вероятностей их существования проводится по тем же общим правилам, как и гомогенное зарождение, но здесь необходимо учесть, что число атомов, которое может участвовать в образовании дозародышей, невелико по сравнению с числом дозародышей, поскольку участвовать могут лишь адсорбированные атомы.

Вопросы к главе

1. Каково содержание углерода (% (мол.) и % (масс.)) в сплаве, состав которого отвечает формуле Fe_3C ? Молярные массы железа 56, углерода 12.

2. Перечислите основные свойства металлов. В чем отличие переходных металлов от металлов?

3. Приготовлен сплав из 100 г соединения Fe_3C и 100 г соединения Fe_2Ti . Молярные массы железа, углерода, титана равны соответст-

венно 56, 12, 48 г/моль. Найти состав сплава (% (масс.) и % (мол.)) и вычислить массу 1 моля приготовленного сплава.

4. В чем выражается существенное различие в поведении при кристаллизации Bi, Sb, Ga и Si от других металлов?

5. Существует ли зависимость между температурой плавления металлов и температурой кипения? Объясните на конкретных примерах.

6. Назовите металлы, которые имеют температуру плавления ниже 50 °С, а также в пределах 100 – 500, 500 – 1000, 1500 – 2500, более 2500 °С.

7. Какие металлы обладают плотностью менее 1 г/см³ при 20 °С.

8. Назовите металлы, обладающие давлением пара более 10 Па при температуре плавления.

9. Объясните возможность изменения состава сплава Fe – 50 % Cr при вакуумной плавке.

10. Назовите металлы, имеющие плотность более 15 г/см³ при 20 °С.

11. Какие из перечисленных металлов при введении в жидкий алюминий будут плавать на поверхности расплава: Cu, Mg, Ti, Zn, Si?

12. В каких системах можно получить сплавы Fe – C, Fe – Cu, Fe – Ni, Fe – Si, Fe – Cr, Fe – Mn с плотностью 7 г/см³?

13. Какие добавки будут закипать при введении в расплавленную сталь ($t_{пл} = 1539$ °С): Al, Sn, Cr, Cu, Mg, Zr, Pb, Zn?

14. Добавки каких из перечисленных металлов будут увеличивать плотность меди: Al, Ag, Cr, Ti, Pb, Sn, Zn, Zr, Au?

15. Как изменяются динамическая вязкость и поверхностная энергия металлических расплавов при повышении температуры?

16. По ходу плавки на воздухе обнаружено заметное повышение вязкости расплава. Каковы возможные причины?

17. Какие легирующие компоненты уменьшают плотность сплавов на основе железа: Al, Cu, Ti, Mo, W, Si, V?

18. Какие металлы кристаллизуются с увеличением объема: Fe, Co, Ga, Ni, Al, Ti, Cu, Sb, Bi?

19. Получена отливка из сплава Fe – C. Микроструктура показала, что весь углерод находится в виде кристаллов графита. Определите содержание железа и углерода в сплаве, если плотность образца составила 6,8 г/см³.

Глава 2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Равновесные диаграммы состояния систем показывают области существования и составы равновесных фаз в зависимости от содержания в них компонентов и внешних факторов – температуры и давления. Равновесное состояние системы характеризуется минимумом свободной энергии и обеспечивает выполнение правила фаз Гиббса, которое для систем из компонентов с пренебрежимо малым давлением пара выражается равенством: $v = k - f + 1$, где v – вариантность или число степеней свободы; k – число компонентов в системе; f – число фаз в системе; 1 – один внешний фактор – температура.

Для любой системы возможно только одно равновесное состояние при заданной температуре, тогда как неравновесных состояний и соответственно неравновесных фаз – множество. Поэтому вид равновесной диаграммы возможен только в единственном варианте.

Для специалистов, занимающихся разработкой новых сплавов, технологией изготовления изделий из сплавов равновесные диаграммы состояния являются основой для выбора необходимых технологических режимов и получения в изделиях требуемых эксплуатационных свойств. Так, для металлургов и литейщиков очень важен выбор режимов плавки и заливки. Значение этих температур непосредственно задается температурами ликвидуса и солидуса сплавов. Температура солидуса определяет температуру гомогенизации литых заготовок. Равновесная диаграмма состояния позволяет предсказать отклонение процессов кристаллизации от равновесного протекания, объяснить появление в микроструктуре сплавов неравновесных фазовых составляющих и соответственно иных эксплуатационных свойств (как более низких, так и более высоких).

Многие литейные свойства сплавов (жидкотекучесть, склонность к образованию трещин, усадочных пор, столбчатой или равноосной структуры, величины ликвации компонентов и т.д.) предопределены видом равновесной диаграммы состояния. Следовательно, умение пользоваться равновесными диаграммами состояния во мно-

гом облегчит решение различных задач в научной и практической деятельности специалистов.

Состав двухкомпонентного сплава $A+B$ и любой фазы, состоящей из этих компонентов, определяется точкой на горизонтальной оси (рис. 11). Общая длина отрезка $A-B$ равняется 100 %. В точке A содержание компонента A – 100 %, в точке B содержание компонента B – 100 %. Следовательно, содержание компонента B увеличивается от 0 до 100 % слева направо, а содержание компонента A – от 0 до 100 % – справа налево. Любая точка на отрезке $A-B$ покажет состав сплава или фазы, состоящей из компонентов A и B , а сумма этих компонентов будет всегда равна 100 %. Если на отрезке $A-B$ взять точку x (см. рис. 11), то содержание компонента A будет равно 90 % (чем ближе точка находится к точке A , тем больше содержание данного компонента и наоборот), а содержание компонента B будет 10 %. Обычно состав сплава обозначают как $A+10\% B$.

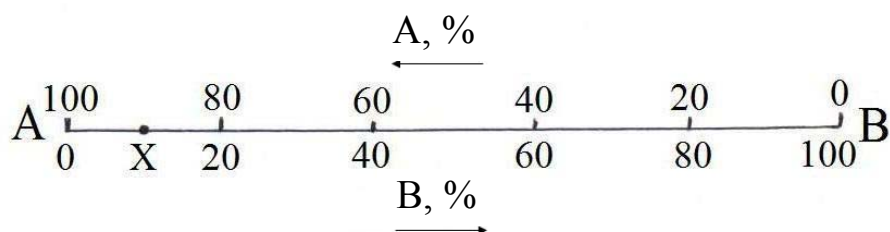


Рис. 11. Горизонтальная ось составов в двухкомпонентном сплаве

Составы сплавов на равновесных диаграммах состояния обычно выражают в массовых или мольных (атомных) процентах. Способ выражения состава не влияет принципиально на графическое изображение фазовых областей. Массовые проценты (масс. %) переводят в мольные (мол. %) и обратно с помощью следующих формул:

$$m_A = \frac{x_A / M_A}{x_A / M_A + x_B / M_B + x_C / M_C + \dots} 100 \%;$$

$$x_A = \frac{m_A M_A}{m_A M_A + m_B M_B + m_C M_C + \dots} 100 \%,$$

где A, B, C – соответствующие металлы, составляющие сплав;
 x_A, x_B, x_C – содержание компонентов в сплаве в массовых процентах;

M_A, M_B, M_C – мольные массы компонентов; m_A, m_B, m_C – содержание компонентов в сплаве в мольных процентах.

2.1. Термодинамические критерии равновесия

В некоторых случаях условия равновесия выражают формально через термодинамические характеристики. Это вытекает из определения одного свойства системы, которое самопроизвольно уменьшается, но не может возрасть, если над системой не совершается работа внешними силами. Таким свойством является свободная энергия, которая представляет собой сумму свободных энергий всех частей системы, на которые её можно подразделить. Свободную энергию G (по Гиббсу*) можно выразить в виде

$$G = H - TS,$$

где H^{**} – энтальпия; T – абсолютная температура; S^{***} – энтропия. Энтальпия равна внутренней энергии E плюс произведение давления на объём, т.е.

$$H = E + PV.$$

Если пренебречь влиянием величины давления, то часто удобнее пользоваться свободной энергией по Гельмгольцу, равной

$$F = E - TS.$$

Если чистое вещество может существовать в виде той или иной из двух фаз, то устойчивой из них будет та фаза, которая обладает меньшей свободной энергией, потому что свободная энергия системы должна возрасть, когда какая-то доля вещества превратится в другую фазу. Отсюда вытекает, что условие равновесия между двумя чистыми фазами сводится к соблюдению равенства

* Джозайя Уиллард Гиббс (J.W. Gibbs) (1839 – 1903), американский физик-теоретик, один из создателей термодинамики и статистической физики. Открыл общее условие фазового равновесия гетерогенных систем – правило фаз, предложил графическое изображение состояния трёхкомпонентной системы (треугольник Гиббса).

** Термин «энтальпия» составлен из древнегреческих слов *тепло* и приставки *в* и соответствует русскому слову *теплосодержание*.

*** Термин «энтропия» был введён Р. Клаузиусом. Составлен из древнегреческих слов *превращение*, *перемена* и приставки *в* и соответствует русским словосочетаниям *содержание изменения*, *количество превращения*.

$$E_L - T_E S_L = E_S - T_E S_S,$$

в котором индексы L и S указывают на принадлежность к жидкой и твёрдой фазам соответственно, а T_E – температура равновесия (т.е. температура плавления). Таким образом, при равновесной температуре

$$E_L - E_S = T(S_L - S_S) \text{ или } \Delta E = T_E \Delta S;$$

разность $E_L - E_S$ является изменением внутренней энергии при плавлении ΔE , т.е. скрытой теплотой плавления. Энтропия плавления ΔS равна $\Delta E/T_E$.

Свободные энергии двух фаз (твёрдой и жидкой) одинаковы только при одной температуре – температуре плавления (иначе быть не может, если только ΔE не равна нулю, тогда ΔS также равняется нулю; это предполагает, что термодинамической разницы между двумя фазами не существует). При иных температурах разность свободных энергий, приходящаяся на единичную массу, вычисляется следующим образом:

$$F = E - T S \text{ или } \Delta F = \Delta E - T \Delta S.$$

Эта разность равна нулю, когда $T = T_{пл}$, т.е. температуре плавления. Следовательно, $\Delta S = \frac{\Delta E}{T_{пл}}$, и если предположить, что ΔE (скрытая теплота плавления) и ΔS (энтропия плавления) в зависимости от температуры не изменяются, то

$$\Delta F = \Delta E - T \frac{\Delta E}{T_E} = \Delta E \frac{(T_E - T)}{T_E} = \frac{\Delta E \Delta T}{T_E},$$

где ΔT – отклонение от равновесной температуры $T_{пл}$.

В рассматривавшемся выше особом случае чистого вещества критерии равновесия предусматривают помимо минимальности свободной энергии системы в целом ещё и равенство свободных энергий двух фаз (на единичную массу). В более общем случае, когда две фазы не имеют одинакового состава, это требование не соблюдается. Критерием равновесия применительно к многокомпонентной системе является равенство химических потенциалов в обеих фазах для каждого компонента. Более обстоятельно равновесие в двойных и более сложных сплавах рассматривается в специальной литературе.

2.2. Правило фаз и его приложение к анализу вида диаграмм состояния*

Любая система может находиться в различных состояниях, каждое из которых определяется своими значениями температуры, давления, содержаний компонентов в отдельных частях системы (фазах) и других переменных факторов.

Для того чтобы охарактеризовать состояние всей системы и её частей, надо всем переменным величинам придать вполне определённые численные значения. Это можно сделать однозначно только в том случае, если все переменные величины связаны друг с другом таким числом независимых уравнений, которое равно числу самих переменных. Такая система уравнений в математике называется определённой. Физическая система, переменные факторы которой связаны столькими уравнениями, сколько в системе переменных, также является строго определённой, или, как говорят, нонвариантной.

Если число переменных больше, чем число связывающих их уравнений, то наша система уравнений и та физическая система, которая этими уравнениями характеризуется, становятся неопределёнными, и степень неопределённости тем больше, чем больше разность между числом переменных и числом уравнений. Эта разность, называемая в физике числом степеней свободы, или вариантностью, системы (ν), показывает, сколько у нас независимых переменных, которым можно придавать разные значения, не нарушая возможности существования имеющихся уравнений, и качественное состояние физической системы, изменяя лишь числовые значения всех переменных факторов.

Известно, что каждая система может находиться в различных состояниях, однако не каждое из этих состояний будет устойчивым, равновесным. Очевидно, что при отсутствии степеней свободы, т.е. при равенстве числа переменных и числа уравнений, возможно толь-

* Данный раздел излагается по работе А. А. Бочвара.

Бочвар Андрей Анатольевич (1902 – 1984), металлург, академик АН СССР (1946), дважды Герой Социалистического Труда (1949, 1954). Основные труды по кристаллизации, литейным свойствам, рекристаллизации и прочности, металлургическому радиоактивных металлов и сплавов.

ко одно вполне определённое состояние равновесия в системе при определённых значениях всех переменных величин.

В настоящее время мы не знаем вида тех уравнений, которые связывают значения температуры, давления, содержаний компонентов в отдельных частях системы и других переменных факторов равновесия. Поэтому без эксперимента нельзя охарактеризовать количественно состояние системы, находящейся в равновесии. Но зато можно различными методами, исходя из разных трактовок состояния равновесия, подсчитать число сосуществующих уравнений, оставляя открытым вопрос об их форме. Также всегда можно подсчитать число переменных и уравнений, т.е. число степеней свободы.

Число степеней свободы, не характеризуя полностью состояния системы, всё же даёт ряд ценных указаний относительно поведения системы при искусственном изменении какого-нибудь из факторов равновесия.

Определим число степеней свободы в общем виде для любой системы. Пусть система состоит из n независимых компонентов и находится в форме t различных, ограниченных друг от друга поверхностью раздела частей.

Все те части системы, внутреннее строение которых из атомов одинаково и в которых во всём объёме содержание всех компонентов статистически постоянно, объединяются под общим названием *фаза системы*. Одна фаза всегда отделена от другой поверхностью раздела, однако наличие поверхности раздела между частями системы не всегда является признаком наличия разных фаз. Так, например, совокупность всех кристаллов какого-нибудь определённого состава, обладающих одинаковой решёткой, мы считаем за одну фазу, несмотря на наличие поверхностей раздела между кристаллами.

Для составления необходимых нам сосуществующих в момент равновесия уравнений воспользуемся молекулярно-кинетическим выражением условия равновесия между отдельными фазами. В молекулярно-кинетической трактовке условием равновесия между любыми двумя фазами одного компонента является равенство чисел атомов, переходящих в единицу времени из первой фазы во вторую и из второй фазы в первую.

Если обозначим через $M_1^{p \rightarrow m}$ количество атомов первого компонента, переходящее в единицу времени из фазы p в фазу m , то полу-

чим для равновесия первой фазы со всеми остальными $(\Phi-1)$ фазами следующий ряд уравнений:

$$\left. \begin{array}{l} M_1^{1 \rightarrow 2} = M_1^{2 \rightarrow 1} \\ M_1^{1 \rightarrow 3} = M_1^{3 \rightarrow 1} \\ \dots\dots\dots \\ M_1^{1 \rightarrow m} = M_1^{m \rightarrow 1} \end{array} \right\} \text{всего } (\Phi-1) \text{ уравнений.}$$

Так как по закону Д.П. Коновалова* о всесторонности равновесия две фазы, порознь находящиеся в равновесии с третьей (в нашем случае с первой), будут в равновесии и друг с другом, то из вышеописанного ряда уравнений вытекает существование аналогичного ряда уравнений и для равновесия любой из фаз со всеми остальными.

Так, например, $M_1^{2 \rightarrow 3} = M_1^{3 \leftarrow 2}$, хотя $M_1^{2 \rightarrow 3}$ может быть вовсе не равно $M_1^{1 \rightleftharpoons 3}$ или $M_1^{2 \rightleftharpoons 1}$. Так как все эти добавочные уравнения вытекают из прежде написанных и, следовательно, не являются независимыми, то для дальнейшего вывода они нам не нужны.

Итак, для одного компонента, находящегося в равновесии в Φ фазах, мы имеем $(\Phi-1)$ независимых уравнений.

В системах, состоящих из многих компонентов, аналогичные условия равновесия будут существовать для каждого компонента, если принять, что все компоненты присутствуют во всех фазах. При K компонентах общее число независимых уравнений будет $K(\Phi-1)$.

Теперь подсчитаем число переменных.

Переменными факторами всякой системы могут быть:

а) ряд внешних факторов, которые способны влиять на состояние системы: температура, давление, яркость освещения, напряжение электрического или магнитного поля и т.п.; число внешних переменных обозначим в общем случае через n ;

б) ряд внутренних переменных величин – содержаний каждого компонента в каждой из фаз; число внутренних переменных содержа-

* Дмитрий Петрович Коновалов (1856 – 1929), химик, профессор Технологического и Горного университетов Санкт-Петербурга, академик РАН с 1923 г. Впервые сформулировал законы в 1881 – 1884 гг., позднее названные его именем.

ний, могущих независимо изменяться в каждой фазе, равно $(K-1)$, так как сумма содержаний всех компонентов в одной фазе есть величина постоянная, и потому $(K-1)$ содержаний можно изменять, а K -я всегда определится как дополнение до постоянной суммы и является зависимой переменной.

Во всех Φ фазах число содержаний, могущих быть независимыми переменными, будет $\Phi(K-1)$, а общее число всех переменных величин равно $\Phi(K-1)+n$.

Число степеней свободы или вариантность системы (ν) равна разности числа переменных и числа уравнений и выражается

$$\nu = \Phi(K-1) + n - \Phi(K-1) = K - \Phi + n. \quad (2.1)$$

Эта формула, известная под названием *правило фаз Гиббса*, даёт возможность определять вариантность системы по числу компонентов (K), числу фаз (Φ) и числу внешних факторов равновесия (n), а также число фаз – по определённой на опыте вариантности и известным числам компонентов и внешних факторов.

Поставленное выше условие, что все компоненты присутствуют во всех фазах, не исключает применения правила фаз и к тем случаям, когда какой-нибудь компонент присутствует и не во всех фазах. Отсутствие одного компонента в одной фазе уменьшает на единицу число уравнений, но при этом на единицу же уменьшается и число переменных содержаний, т.е. вариантность системы не меняется.

При наличии практически постоянного давления и при отсутствии заметного влияния других внешних факторов равновесия, кроме температуры, на состояние металлических систем правило фаз выражается так:

$$\nu = K - \Phi + 1, \quad (2.2)$$

где 1 – один внешний переменный фактор – температура.

Вариантность равна числу компонентов минус число фаз, плюс единица.

Двухкомпонентная система ($K=2$) при двухфазном состоянии ($\Phi=2$) согласно формуле (2.2) обладает одной степенью свободы: $\nu = 2 - 2 + 1 = 1$. Это означает, что можно задать, например температуру, и тогда составы обеих фаз оказываются однозначно определёнными. Можно задать состав одной из фаз (твёрдой или жидкой) по содержа-

нию одного из компонентов (например A), содержание второго компонента (B) будет равняться разности $(100 - A)$. В этом случае определяются и температура равновесия, и состав другой фазы. Это с очевидностью следует из рассмотрения диаграммы двухкомпонентной системы непрерывных растворов без температурных экстремумов (рис. 12).

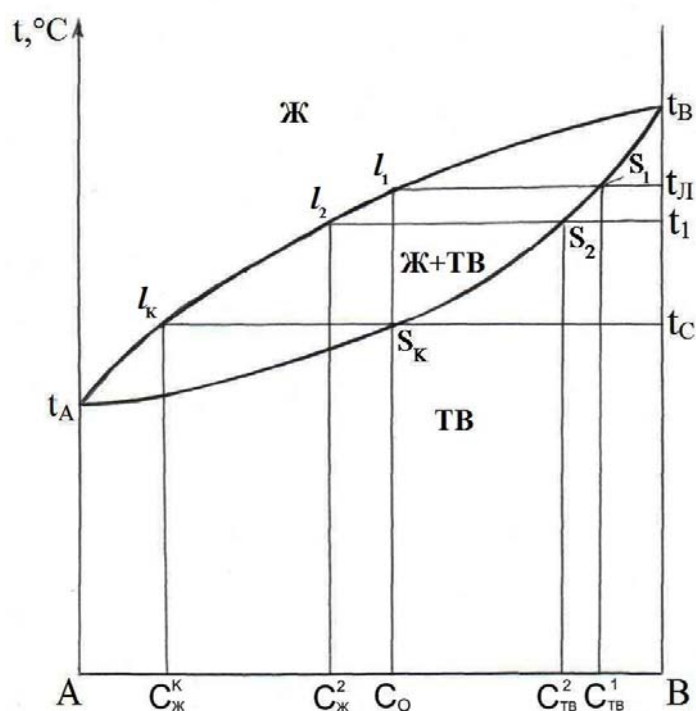


Рис. 12. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы $A-B$

Если в системе, состоящей из K компонентов и Φ фаз, составы двух фаз совпадают по содержанию всех компонентов, то число переменных остаётся неизменным, равным $[1 + \Phi(K - 1)]$, а число уравнений, связывающих все переменные, увеличивается против исходного $[K(\Phi - 1)]$ на $(K - 1)$ и становится равным $[K(\Phi - 1) + (K - 1)]$. Теперь вариантность системы равна $v = [1 + \Phi(K - 1)] - [K(\Phi - 1) + (K - 1)] = (2 - \Phi)$.

Таким образом, при тождестве составов двух фаз вариантность определяется формулой

$$v = (2 - \Phi). \quad (2.3)$$

Поскольку в формулу (2.3) не входит K , она должна быть справедлива при любом количестве компонентов. Применительно к одно-

компонентной системе при двухфазном равновесии по формуле (2.2) получаем $\nu = 1 - \Phi + 1 = (2 - \Phi)$, т.е. такое же выражение, как и формула (2.3). Это совпадение позволяет утверждать, что система с любым числом компонентов ведёт себя как однокомпонентная, если составы двух фаз тождественны, т.е. полностью совпадают. Такая система плавится и кристаллизуется (т.е. при $\Phi = 2$) подобно чистому веществу. Эта закономерность в своё время установлена Ван-дер-Ваальсом*.

Из правила фаз следует, что вариантность любой системы всегда положительна или равна нулю, т.е. $\nu \geq 0$. При $\nu = 0$ система называется *инвариантной*. Это значит, что все независимые переменные, определяющие её состояние, имеют строго фиксированные (единственные) значения. Отсюда следует, что для однокомпонентной системы существует одна единственная температура, при которой, например, жидкая и твёрдая фазы могут находиться в равновесии. Для двухкомпонентной системы существуют чётко заданные (единственные) значения температуры, а также составы трёх равновесных фаз. Для трёхкомпонентной системы – единственное значение температуры и составы четырёх равновесных фаз и т. д.

Необходимо иметь в виду, что исходный состав сплава и его масса для анализа равновесного состояния не играют роли и поэтому не учитываются.

При $\nu = 1$ систему называют *моновариантной*, при $\nu = 2$ – *бивариантной* и т.д. Наличие одной степени свободы, т.е. $\nu = 1$, означает, что, например, однокомпонентная система может находиться в однофазном состоянии при различных значениях температуры, и, чтобы точно установить состояние системы, необходимо выбрать одну степень свободы (внешний фактор), т.е. задать точное значение температуры. При наличии двух компонентов система может быть *моновариантной* только при двухфазном равновесии ($\nu = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$).

Следовательно, если выбрать одну (любую) степень свободы в виде температуры (внешнего фактора), то однозначно будут известны обе равновесные фазовые составляющие (например, жидкая и твёрдая). Если выбрать в виде степени свободы состав одной из равновес-

* Ван-дер-Ваальс (Van der Waals) Йоханнес Дидерик (1837 – 1923), нидерландский физик. Вывел уравнение состояния для реальных газов. Исследовал межмолекулярные силы, критические и капиллярные явления и др. Лауреат Нобелевской премии (1910 г.)

ных фаз, то температура и состав второй фазы будут точно определёнными.

Наличие двух степеней свободы, т.е. при $\nu=2$, означает, что двухкомпонентная система может находиться, например, в однофазном состоянии при различных значениях температуры, и, чтобы установить состояние системы, необходимо задать состав по одному компоненту (состав второго компонента определяют как разность $100 - X$), т.е. выбрать первую степень свободы и задать точное значение температуры, т.е. выбрать вторую степень свободы.

При наличии трёх компонентов система может быть *бивариантной* только при двухфазном равновесии ($\nu=3-2+1=2$). Это означает, что необходимо выбрать любые две степени свободы, чтобы однозначно стали известны все остальные характеристики рассматриваемой системы. Можно выбрать в виде двух степеней свободы состав двух компонентов или в твёрдой или в жидкой фазе, тогда однозначно будут определёнными значения температуры и состав во второй фазе. Если в виде первой степени свободы выбрать значение температуры, то в виде второй степени свободы необходимо выбрать состав любого одного компонента или в жидкой, или в твёрдой фазе, и тогда также станут определёнными все значения равновесных фазовых составляющих. Можно также выбрать в виде степеней свободы состав одного компонента в жидкой фазе и состав одного компонента в твёрдой фазе и получить все остальные значения.

Правило фаз играет большую роль при анализе *равновесных диаграмм состояния*, которые обычно строят в координатах состав – температура (для металлических систем давление принимается независимым внешним фактором).

Равновесная диаграмма состояния – это графическое изображение на плоскости или в пространстве составов равновесных фазовых составляющих при различных температурах. Правило фаз позволяет определить максимально возможное число равновесных фаз в сплавах в зависимости от числа компонентов (при $\nu=0$ $\Phi=K+1$). Если при исследовании фазового состава сплава с известным количеством компонентов окажется большее число фаз, то данное состояние не может считаться равновесным. Причиной этого явления может быть попадание в сплав дополнительного компонента – примеси. С помощью правила фаз необходимо контролировать пра-

тельность экспериментально или теоретически построенных равновесных диаграмм состояния. С помощью построенных равновесных диаграмм состояния можно не только установить равновесные фазовые составляющие – их количество и составы, но также выбрать исходный состав сплава (C_0), проследить процесс изменения фазовых составляющих по массе и содержанию при изменении температуры, определить температурные области существования фаз и температуры фазовых переходов. Таким образом, построенные равновесные диаграммы состояния по своей сути позволяют получить дополнительную информацию о сосуществующих равновесных фазах. Наличие равновесной диаграммы состояния позволяет строить вид кривых охлаждения конкретных сплавов и предсказывать образование неравновесных фазовых составляющих в микроструктурах сплавов.

В некоторых случаях построенные пространственные равновесные диаграммы состояния для трёх- и четырёхкомпонентных систем не позволяют точно установить составы равновесных фазовых составляющих даже после выбора необходимого числа степеней свободы. Это означает, что отсутствуют экспериментальные данные по составам равновесных фаз, а диаграмма построена в основном по данным термического анализа, что позволяет построить только пространственную модель и определять температуры фазовых превращений. В двухкомпонентной системе термический анализ различных составов сплавов дает возможность определить температуры фазовых переходов, а конода при любой температуре однозначно показывает составы равновесных фазовых составляющих. Таким образом, для построения равновесной двухкомпонентной диаграммы состояния часто нет необходимости экспериментально определять составы сосуществующих фаз.

2.3. Диаграммы состояния системы с непрерывными жидкими и твёрдыми растворами

Непрерывными (от компонента A до компонента B) могут быть только твёрдые растворы замещения. При переходе от компонента A к компоненту B (или наоборот) атомы одного компонента постепенно замещают в узлах кристаллической решётки атомы другого ком-

понента. При этом число атомов в элементарной ячейке остаётся постоянным.

Необходимой, но недостаточной предпосылкой образования непрерывных твёрдых растворов является полная (т.е. также непрерывная) растворимость компонентов в жидком состоянии. Условия образования непрерывных твёрдых растворов следующие: однотипность кристаллических решёток компонентов; небольшая разница в атомных радиусах (не более 10 – 12 %); аналогичное электронное строение атомов, т.е. близость химической природы компонентов.

Металлы, образующие непрерывные ряды твёрдых растворов, обычно располагаются в одной (реже соседних) подгруппе Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (например, Cu – Ni, Bi – Sb, Cu – Au, Mo – W, Pd – Pt и др.).

Диаграмма состояния системы $A-B$ с непрерывными рядами жидких и твёрдых растворов, построенная в координатах состав – температура, показана на рис. 12.

Верхнюю линию $t_A l_1 t_B$ называют линией ликвидуса (лат. *liquidus* – жидкий) или линией начала кристаллизации жидких растворов. При температурах выше этой линии все сплавы однофазны и находятся в однородном жидком состоянии. Нижнюю линию $t_A S_1 t_B$ называют линией солидуса (лат. *solidus* – твёрдый) или линией конца кристаллизации твёрдых растворов. При температурах ниже этой линии все сплавы также однофазны, но находятся в однородном твёрдом состоянии. Линии ликвидуса и солидуса показывают, как зависят температуры начала и конца кристаллизации (или плавления) сплавов от их состава, а также составы равновесных жидких и твёрдых фаз, а также изменение составов жидких и твёрдых фаз при кристаллизации исходных составов сплавов.

Под интервалом кристаллизации (или плавления) понимают интервал температур между линиями ликвидуса и солидуса (по вертикали). В этом интервале сплавы переходят из жидкого в твёрдое состояние (или наоборот) и в процессе этого перехода состоят из жидких и твёрдых фаз, т.е. $Ж + ТВ$. В интервале кристаллизации (или плавления) жидкая и твёрдая фазы находятся в равновесии друг с другом, поэтому линии ликвидуса и солидуса показывают составы равновесных фаз при заданных температурах. В однофазных областях $Ж$ или $ТВ$ (т.е. выше и ниже линий ликвидуса и солидуса) жидкие и твёрдые

растворы являются однородными. Таким образом, линии ликвидуса и солидуса позволяют выделить на диаграмме состояния области существования различных фаз: две области однородных жидких и твёрдых растворов и одну двухфазную область $Ж + ТВ$ совместного существования этих фаз.

Из диаграммы состояния (см. рис. 12) видно, что линии ликвидуса и солидуса сходятся на ординатах компонентов в точках t_A и t_B , отвечающих их температурам плавления (или кристаллизации). Следовательно, интервал кристаллизации компонентов A и B равен нулю (при $K=1$ и $\Phi=2$ $v=0$). Сплавы – растворы имеют различный интервал кристаллизации (при $K=2$ и $\Phi=2$ $v=1$). Обычно он максимален у сплавов, расположенных в средней части системы $A-B$.

2.3.1. Изменение составов и масс сосуществующих фаз при изменении температуры

При изучении процесса кристаллизации (или плавления), т.е. при изменении температуры существенное значение имеет равновесие между жидкими и твёрдыми фазами. Это равновесие проистекает из физико-химических свойств компонентов, определяется правилом фаз и описывается равновесными диаграммами состояния. Для теоретического и практического анализа процесса кристаллизации наличие одной диаграммы состояния не является достаточным, так как процесс кристаллизации реализуется во времени и связан с отводом теплоты. Поэтому необходимо чётко представлять начало процесса, его реализацию и окончание. Эти процессы наиболее наглядно можно изучать с помощью термического анализа, записывая кривые охлаждения (или нагрева) во времени и изучая микроструктуру сплавов. При наличии в сплавах фазовых превращений плавный ход этих кривых нарушается. На них наблюдаются горизонтальные площадки, изгибы с различным наклоном кривых до и после изгиба вследствие выделения теплоты кристаллизации или превращения.

При исследовании кристаллизации сплава, т.е. при охлаждении образца без температурного градиента, по виду кривых охлаждения и при наличии равновесной диаграммы состояния можно определить, при какой температуре и какие фазы сосуществуют и находятся в равновесии. Наличие диаграммы состояния позволяет построить со-

ответствующие кривые охлаждения. Наличие на кривой охлаждения горизонтальной площадки говорит о протекании невариантного процесса как для чистого металла, так и для любого многокомпонентного сплава. Наличие изгибов на кривых охлаждения не позволяет определить вариантность начавшегося процесса для трёх- и многокомпонентных сплавов.

Рассмотрим изменение масс и составов равновесных фаз при кристаллизации чистого компонента B и одного из сплавов, например C_O по рис. 12. Кривые охлаждения, их массовые доли и фазовый состав при различных температурах показаны на рис. 13.

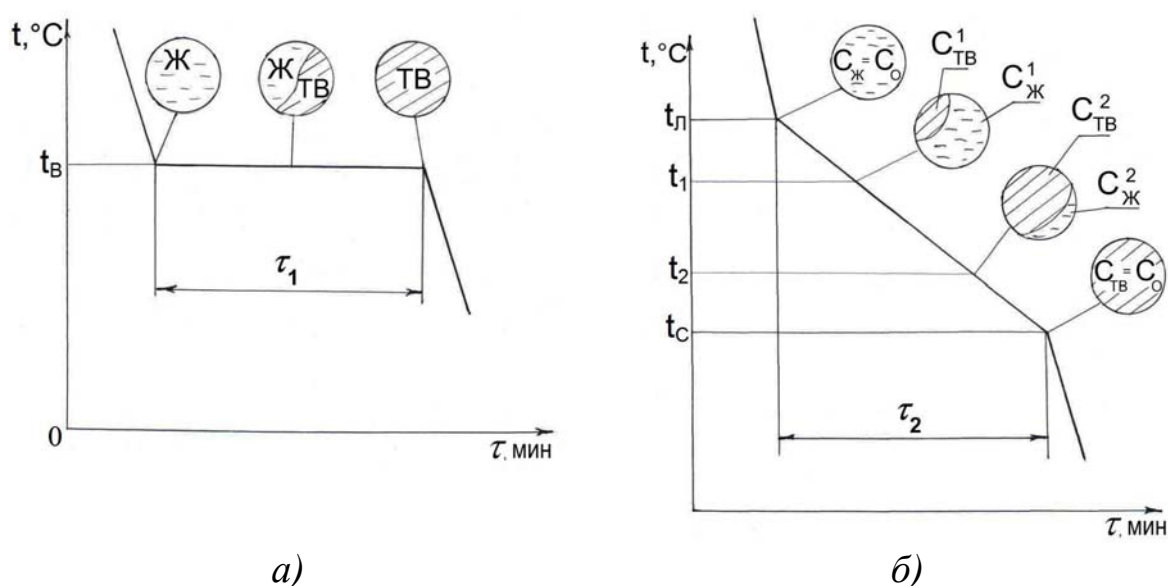


Рис. 13. Кривые охлаждения и фазовый состав в различные периоды кристаллизации:

a – для чистого компонента B ; b – для сплава C_O по рис. 12

На рис. 13, a показана кривая охлаждения чистого компонента B . При достижении температуры плавления (t_B), несмотря на продолжающееся понижение температуры в печи с прежней скоростью, в образце охлаждение остановится, так как начнёт выделяться скрытая теплота кристаллизации. При этом вся доля этой теплоты должна выделиться при одной температуре, равной температуре плавления чистого компонента B (t_B), следовательно, будет наблюдаться горизонтальная площадка в течение времени τ_1 . Если представить объём об-

разца в виде единичной массы, то можно на горизонтальной площадке показать доли жидкой и твёрдой фаз в различные промежутки времени фазового превращения. При этом необходимо иметь в виду, что ни процесс охлаждения, ни доли сосуществующих фаз не имеют отношения к правилу фаз Гиббса. Кривая охлаждения и соотношения масс сосуществующих фаз относятся к процессу кристаллизации образца, в данном случае к процессу кристаллизации чистого компонента B .

На рис. 13, б показана кривая охлаждения сплава C_O по рис. 12. При температурах выше t_L этот сплав представляет однородный жидкий раствор, для которого в первом приближении характерно беспорядочное распределение и движение атомов компонентов. По мере понижения температуры до t_L энергия этого движения постепенно уменьшается, и вблизи от температуры t_L в жидкости создаются условия, благоприятные для зарождения твердой фазы – первых центров кристаллизации.

Малейшее понижение температуры ниже t_L приводит к тому, что из жидкости состава точки C_O , расположенной на линии ликвидуса, начинают образовываться первые кристаллы состава C_{TB}^1 .

При этом необходимо иметь в виду, что кристаллизация в принципе не может начаться при температуре t_L , так как для этого необходимо переохлаждение расплава ниже линии ликвидуса. Правильнее было бы говорить о том, что при понижении температуры ниже t_L на Δt из жидкости состава C_O появятся первые кристаллы твердой фазы состава $C_{TB} = C_{TB}^1 - \Delta C_{TB}$, а жидкость примет состав $C_J = C_O - \Delta C_J$. Изложенное справедливо и для превращений в твёрдом состоянии.

По своему химическому составу кристаллы C_{TB}^1 отличаются от исходной жидкости C_O и обогащены компонентом B , повышающим температуру ликвидуса и солидуса сплава.

Поскольку из жидкой фазы образуются кристаллы, обогащённые тугоплавким компонентом B , то жидкая фаза при охлаждении должна обогащаться легкоплавким компонентом A . По мере понижения температуры в интервале кристаллизации состав жидкой фазы будет всё больше отличаться от состава исходного сплава, а состав

твёрдой фазы, существенно отличаясь от состава исходной жидкой фазы в первые моменты кристаллизации, в дальнейшем будет всё больше приближаться к исходному составу C_0 . Составы жидкой и твёрдой фаз при понижении температуры от t_L до t_C будут изменяться по линиям ликвидуса и солидуса соответственно: жидкой фазы – от точки l_1 к точке l_K , а твёрдой – от точки S_1 к точке S_K . Такое изменение составов двух фаз (одновременное обогащение легкоплавким компонентом A) в интервале кристаллизации возможно только за счёт изменения их масс, т.е. уменьшения доли жидкой фазы и увеличения доли твёрдой, что подчиняется закону постоянства компонентов в сплаве.

При любой промежуточной температуре в интервале кристаллизации жидкая фаза всегда оказывается в равновесии с твёрдой, составы которых определяются точкой пересечения коноды с линиями ликвидуса и солидуса. При температуре t_C , отвечающей температуре конца кристаллизации, вся твёрдая фаза примет состав точки S_K , равный исходному составу C_0 , а последние остатки жидкой фазы состава точки l_K исчезнут, и кристаллизация сплава закончится. При охлаждении от температуры t_C до комнатной в сплаве C_0 не происходит фазовых превращений (наблюдается простое физическое охлаждение кристаллов).

При кристаллизации любого сплава на его кривой охлаждения (в координатах температура – время) будут наблюдаться два перегиба, отвечающие температурам начала и конца кристаллизации (см. рис. 13, б). Наличие перегибов объясняется следующим образом. При охлаждении расплава до температуры ликвидуса (t_L) образец охлаждается со скоростью, установленной экспериментом. Чуть ниже температуры ликвидуса в образце начинают образовываться кристаллы, соответственно начинает выделяться скрытая теплота кристаллизации. В связи с тем что образование кристаллов происходит в температурном интервале кристаллизации, то и скрытая теплота кристаллизации будет выделяться постепенно в этом интервале. Такой процесс приведёт только к уменьшению скорости охлаждения от t_L до t_C . Как только вся доля жидкости закристаллизуется, подвод дополнительной теплоты от процесса кристаллизации прекратится, и образец

начнёт охлаждаться с большой скоростью. При равных условиях теплоотвода и теплофизических свойствах чистых металлов и сплавов, а также при равных массах образцов время кристаллизации чистого металла (τ_1) и любого сплава (τ_2) должно быть одинаковым, т.е. $\tau_1 = \tau_2$ (рис. 13).

Для сплава на кривой охлаждения также можно определить массовые доли и составы сосуществующих равновесных фаз для различных температур в интервале кристаллизации (см. рис. 13, б).

2.3.2. О законе постоянства компонентов в сплаве

Для определения долей жидких и твёрдых фаз в интервале кристаллизации необходимо воспользоваться законом постоянства компонентов в сплаве при любой температуре. Данный закон основан на постоянстве всех компонентов в системе (сплаве) при любых внешних условиях и при наличии любого количества фаз. То есть общее количество компонентов в системе всегда постоянно, что является обязательным условием для равновесных процессов. При многофазовом равновесии компоненты, составляющие систему, перераспределяются в сосуществующих фазах.

Если система (сплав) состоит из нескольких компонентов A , B , C , D и т.д., то сумма содержаний этих компонентов в системе всегда будет равна 100 %, т.е.

$$A + B + C + D + \dots = 100 \%. \quad (2.4)$$

Массовая доля всей системы принимается равной единице (1,0). Если система состоит из нескольких фаз, то каждая фаза будет иметь чётко определённую массу (m_1 , m_2 , m_3 , m_4 , ...), а общая масса всех фаз также равна единице, тогда можно записать:

$$m_1 + m_2 + m_3 + m_4 + \dots = 1,0. \quad (2.5)$$

Так как компоненты системы перераспределены в сосуществующих фазах, то можно составить уравнение материального баланса для всей системы:

$$\begin{aligned} C_1^A m_1 + C_2^A m_2 + C_3^A m_3 + C_4^A m_4 + \dots &= C_O^A \\ C_1^B m_1 + C_2^B m_2 + C_3^B m_3 + C_4^B m_4 + \dots &= C_O^B \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_1^C m_1 + C_2^C m_2 + C_3^C m_3 + C_4^C m_4 + \dots &= C_O^C \\ C_1^D m_1 + C_2^D m_2 + C_3^D m_3 + C_4^D m_4 + \dots &= C_O^D \end{aligned} \quad (2.6)$$

где $C_1, C_2, C_3, C_4, \dots$ – процентное содержание компонентов в фазах; $m_1, m_2, m_3, m_4, \dots$ – массовые доли сосуществующих фаз; $C_O^A, C_O^B, C_O^C, C_O^D, \dots$ – процентное содержание компонентов в системе (сплаве).

Сумма всех величин левой и правой частей уравнений (2.6) всегда будет равна 100 %.

Рассмотрим теперь двухфазное равновесие (конкретно между жидкой и твёрдой) в двухкомпонентной системе. При любой температуре в интервале кристаллизации исходного состава, состоящего из компонентов A и B ($C_O = C_O^A + C_O^B$) и единичной массы $m_{TB} + m_{Ж} = 1$, можно записать:

$$C_{TB}^A m_{TB} + C_{Ж}^A m_{Ж} = C_O^A, \quad (2.7)$$

$$C_{TB}^B m_{TB} + C_{Ж}^B m_{Ж} = C_O^B. \quad (2.8)$$

Так как $m_{TB} = 1 - m_{Ж}$, то, подставляя это значение в уравнение (2.7), получаем:

$$m_{Ж} = \frac{C_O^A - C_{TB}^A}{C_{Ж}^A - C_{TB}^A}; \quad (2.9)$$

$$m_{TB} = \frac{C_{Ж}^A - C_O^A}{C_{Ж}^A - C_{TB}^A} \quad (2.10)$$

В уравнениях (2.9) и (2.10) вместо содержания компонента A можно подставить содержание компонента B . Формулы (2.9) и (2.10) справедливы для любого многокомпонентного сплава для двухфазного равновесия.

В технической литературе метод определения массовых долей в двухкомпонентных системах называют «правилом отрезков» или «правилом рычага». Этот метод применим для случая, когда имеется равновесная диаграмма состояния. При этом коноду называют «рычагом», длина которого при любой температуре в интервале кристаллизации всегда принимается равной единице или ста процентам по массе. Центром опоры «рычага» является точка исходного состава сплава

(C_o), а полученные отрезки показывают соответствующие доли двух фаз (при кристаллизации жидкой и твёрдой), сумма которых всегда постоянная и также равна единице. Соответственно массы сосуществующих жидкой и твёрдой фаз в долях определяют по отношению измеренных длин отрезков к общей длине.

Показанные зависимости (2.9) и (2.10) удобно использовать для определения состава фаз и построения равновесных диаграмм состояния. При закалке из двухфазного состояния образца сплава по микроструктуре легко определить массовые доли твёрдой и жидкой фаз, а с помощью микрорентгеноспектрального анализа не трудно определить состав твёрдой фазы, однако состав жидкой фазы экспериментально установить практически невозможно из-за дендритной неоднородности (рис. 14). Так как исходный состав сплава (C_o) по всем ком-

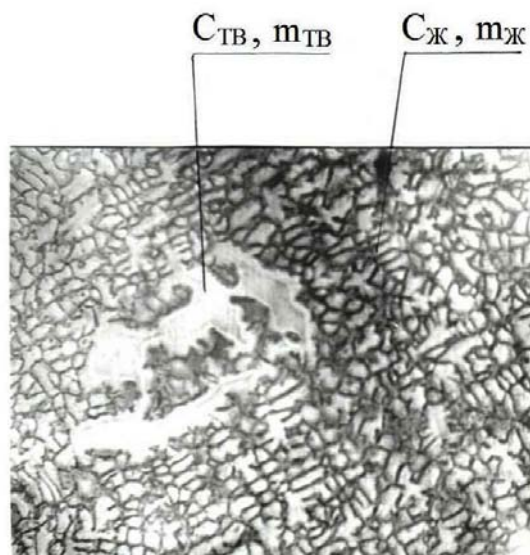


Рис. 14. Микроструктура сплава ЮНДКТ5, полученная закалкой в воду образца из двухфазного равновесия при температуре 1320 °С, ×75.

Мелкая дендритная структура – жидкая фаза

понентам задаётся экспериментом, то состав жидкой фазы при двухфазном равновесии будет равен

$$C_{Ж} = \frac{C_o - C_{ТВ} m_{ТВ}}{m_{Ж}}. \quad (2.11)$$

2.4. Диаграммы состояния систем с моно- и неинвариантными равновесиями

2.4.1. Граничные растворы на основе компонентов

Граничные растворы образуются всегда при несоблюдении условий образования непрерывных твёрдых растворов, т.е. когда компоненты заметно отличаются строением и размерами атомов, кристаллической структурой и физико-химическими свойствами.

Граничные растворы могут образовываться по типу замещения и внедрения. Растворы внедрения обычно в переходных металлах образуют неметаллические элементы (водород, азот, кислород и др.), атомные радиусы которых значительно меньше, чем у металла – растворителя. При образовании раствора внедрения атомы неметалла располагаются не в узлах, а в междоузлиях кристаллической решётки растворителя. Если для растворов замещения характерно постоянное число атомов разного сорта в элементарной ячейке, то для растворов внедрения оно переменное и зависит от состава. В силу своей природы растворы внедрения на основе металлов не могут быть непрерывными (от A до B), а всегда имеют ограниченную растворимость.

Граничные растворы разных типов образуются и при полной, и при ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии. При полной взаимной растворимости компонентов в жидком состоянии граничные растворы могут иметь различную растворимость в твёрдом состоянии (от десятых, сотых или меньших долей процента до нескольких целых или десятков процентов), а при ограниченной растворимости протяжённость областей граничных растворов обычно невелика (доли процента или целые проценты).

Отсутствие областей граничных растворов на многих равновесных диаграммах состояния связано не с тем, что их действительно нет, а с невозможностью изображения незначительной растворимости в твёрдом состоянии в избранном масштабе или с тем, что эта растворимость просто не изучена. Было бы более правильным все-таки указывать на равновесных диаграммах состояния данные области без указания содержаний по растворимости.

В зависимости от характера изменения растворимости одного компонента в другом при понижении температуры кривые ограниченной растворимости в твёрдом состоянии, называемые также кривыми *сольвуса*, или просто *сольвусом* (англ. *solve* – растворять и лат. суффикс *us*), имеют различный вид.

Обычно растворимость одного компонента в другом в твёрдом состоянии уменьшается (рис. 15, a), иногда очень значительно. Часто резкое уменьшение растворимости наблюдается при высоких температурах, а при низких температурах она изменяется

несущественно. В обоих случаях максимальная растворимость компонента B в компоненте A (точка a) или A в B (точка b) наблюдается при температуре соответствующей горизонтали, отвечающей нонвариантному равновесию (эвтектическому, перитектическому и др.).

2.4.2. Диаграмма состояния системы с эвтектическим равновесием

Особенностью рассматриваемой диаграммы состояния (рис. 15, a) является снижение температур начала и конца кристаллизации граничных α - и β -кристаллов при добавлении компонентов A и B одного к другому, в результате чего при температуре $t_{эвт}$ жидкая фаза $C_{эвт}$ оказывается в эвтектическом равновесии с α - и β -кристаллами, т.е. $C_{эвт}^{\text{ж}} \rightleftharpoons \alpha + \beta$. Эвтектическое равновесие наблюдается во всех сплавах, расположенных между точками максимальной растворимости a и b . В соответствии с этим горизонталь ab и точку e на этой горизонтали также называют эвтектическими, а жидкую фазу $C_{эвт}^{\text{ж}}$ и структурную составляющую $\alpha_a + \beta_b$, которая выделяется из этой жидкости по реакции $C_{эвт}^{\text{ж}} \rightarrow \alpha_a + \beta_b$, – эвтектикой.

Термин «эвтектический» (греч. – означает *хорошо, легко плавящийся*); эвтектический сплав или эвтектика – это легкоплавкий сплав с самой низкой температурой кристаллизации (плавления) в рассматриваемой системе. В современной технической литературе под термином «эвтектика» подразумевают равновесие одной жидкой фазы с двумя и более твердыми фазами.

Температуры начала кристаллизации граничных α - и β - кристаллов изображаются линиями ликвидуса $t_A e$ и $t_B e$, а температуры конца кристаллизации – соответственно линиями солидуса $t_A a$ и $t_B b$. Сплавы участка $a-b$ заканчивают кристаллизацию при температуре $t_{эвт}$ по эвтектической реакции $C_{эвт}^{\text{ж}} \rightarrow \alpha_a + \beta_b$. Эвтектическая горизонталь ab является линией солидуса этих сплавов.

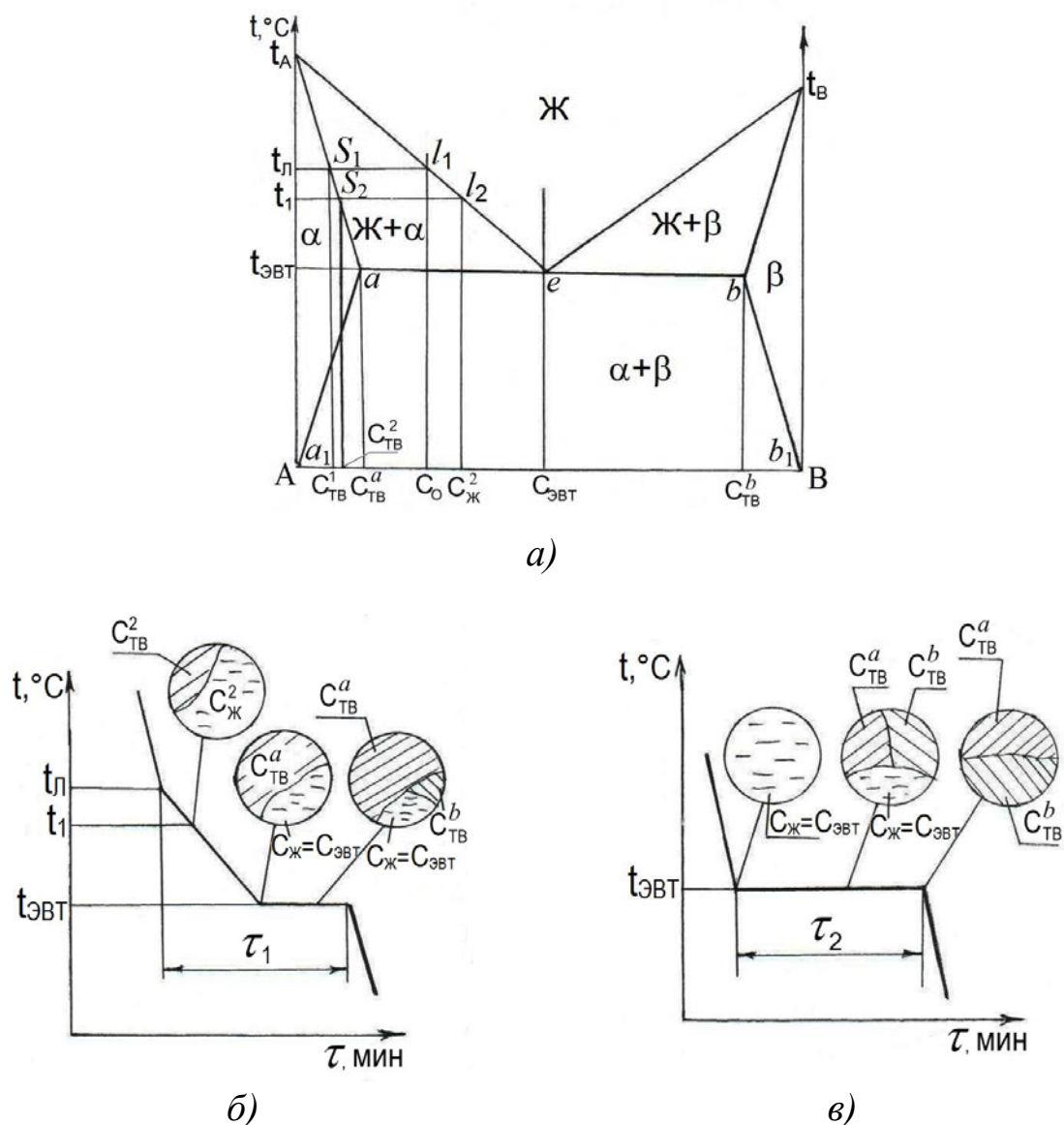


Рис. 15. Диаграмма состояния системы $A-B$ с эвтектическим равновесием (а); кривые охлаждения и фазовые составы сплавов C_1 (б) и C_0 (в) в различные периоды кристаллизации

Линии $a a_1$ и $b b_1$ – это линии сольвуса, изображающие равновесие двух граничных кристаллов $\alpha \rightleftharpoons \beta$ при разных температурах. Названные линии показывают, как изменяется растворимость компонента B в кристалле на основе компонента A и, наоборот, компонента A в кристалле на основе компонента B при понижении температуры от эвтектической до комнатной. Сплавы, расположенные в α -области (левее и выше линии $a a_1$), представляют собой твёрдые растворы компонента B в кристаллах на основе компонента A , а сплавы,

расположенные в β -области (правее и выше линии $b b_1$), – соответственно твёрдые растворы компонента A в кристаллах на основе компонента B . Если фигуративные точки сплавов попадают первоначально на линии $a a_1$ и $b b_1$, то при дальнейшем понижении температуры из них будут выделяться соответственно β - или α -кристаллы. Наконец, сплавы двухфазной области $\alpha + \beta$ (расположенные между линиями $a a_1$ и $b b_1$) всегда состоят из α - и β -кристаллов.

Максимальная взаимная растворимость компонентов A и B в твёрдом состоянии наблюдается при эвтектической температуре и изображается точками a и b . С понижением температуры растворимость уменьшается и при комнатной температуре изображается соответственно точками a_1 и b_1 .

Линии ликвидуса $t_A e$ и $t_B e$ помимо температур начала кристаллизации граничных α - и β -кристаллов характеризуют также составы жидкости, равновесные этим кристаллам. При эвтектической температуре жидкость состава $C_{эвт}$ находится в равновесии с α - и β -кристаллами составов точек a и b , так как эвтектическая точка e принадлежит обеим линиям ликвидуса $t_A e$ и $t_B e$.

Особенность эвтектического равновесия $C_{эвт} \rightleftharpoons \alpha_a + \beta_b$ при температуре $t_{эвт}$ заключается в том, что состав жидкой фазы изображается точкой e , расположенной на горизонтали ab между точками максимальной растворимости a и b . Точки a и b , в свою очередь, изображают составы выделяющихся из жидкости α - и β -кристаллов.

Сплавы участка $a-e$ принято называть *доэвтектическими*, сплавы участка $e-b$ – *заэвтектическими*, а сплав, отвечающий по составу точке e , – соответственно *эвтектическим* или просто *эвтектикой*. Такое деление сплавов условно, так как доэвтектические сплавы могут оказаться заэвтектическими и, наоборот, если компоненты A и B поменять местами.

2.4.3. Изменение составов и масс сосуществующих фаз при изменении температуры

Составы исходных сплавов, которые попадают на участки $A-C_{TB}^a$ и $B-C_{TB}^b$, кристаллизуются так же, как и сплавы непрерыв-

ных жидких и твёрдых растворов. На кривых охлаждения эти сплавы будут иметь два перегиба, отвечающих температурам начала (t_L) и конца (t_C) кристаллизации (см. рис. 13, б). Несколько иные процессы кристаллизации будут протекать в сплавах, состав которых попадает на участок от C_{TB}^a до C_{TB}^b (см. рис. 15, а).

Кристаллизация доэвтектического сплава C_O (см. рис. 15, б) начнётся при температуре чуть ниже ликвидуса сплава (t_L) с образованием твёрдой фазы состава C_{TB}^1 . Составы равновесных жидкой и твёрдой фаз определяются точками l_1 и S_1 соответственно. При дальнейшем понижении температуры состав жидкой фазы будет изменяться по линии ликвидуса от точки l_1 до точки e , а состав твёрдой фазы – по линии солидуса от точки S_1 до точки a . Интервал кристаллизации данного сплава равен $\delta t = t_L - t_{ЭВТ}$. При температуре t_1 в равновесии будут находиться жидкая фаза состава точки l_2 ($C_{Ж}^2$) и твёрдая фаза состава точки S_2 (C_{TB}^2). Так как исходный состав сплава задан (C_O), то, исходя из закона постоянства компонентов в сплаве, можно определить доли равновесных твёрдой и жидкой фаз при температуре t_1 :

$$m_{TB} = \frac{C_{Ж}^2 - C_O}{C_{Ж}^2 - C_{TB}^2}; \quad m_{Ж} = \frac{C_O - C_{TB}^2}{C_{Ж}^2 - C_{TB}^2}. \quad (2.12)$$

При дальнейшем понижении температуры до $t_{ЭВТ}$ масса твёрдой фазы будет увеличиваться, а жидкой – уменьшаться. Одновременно будет изменяться состав жидкой и твёрдой фаз, и при температуре, равной $t_{ЭВТ}$, в равновесии будут находиться жидкая фаза состава точки e , равная $C_{ЭВТ}$, и α -кристаллы состава точки a , равные C_{TB}^a . При этом массовые доли этих фаз будут равны:

$$m_{TB}^a = \frac{C_{ЭВТ} - C_O}{C_{ЭВТ} - C_{TB}^a}; \quad m_{Ж}^{ЭВТ} = \frac{C_O - C_{TB}^a}{C_{ЭВТ} - C_{TB}^a}. \quad (2.13)$$

Таким образом, при достижении эвтектической температуры доля твёрдой фазы будет равна примерно 0,6 (60 %), а жидкой – 0,4 (40 %). Чуть ниже эвтектической температуры в равновесии долж-

ны быть кристаллы α -твёрдого раствора состава точки a (C_{TB}^a) и кристаллы β -твёрдого раствора состава точки b (C_{TB}^b). Массовые доли этих кристаллов также определяются из закона постоянства компонентов в сплаве:

$$m_{TB}^a = \frac{C_{TB}^b - C_O}{C_{TB}^b - C_{TB}^a}; \quad m_{TB}^b = \frac{C_O - C_{TB}^a}{C_{TB}^b - C_{TB}^a}, \quad (2.14)$$

т.е. массовая доля α -кристаллов составит примерно 0,8 (80 %), а β -кристаллов – 0,2 (20 %). Такое изменение фазового состава произошло при одной температуре, равной $t_{ЭВТ}$, за счёт распада жидкой фазы состава $C_{ЭВТ}$ и массы, равной 0,4 (40 %), на кристаллы состава точки a (C_{TB}^a) и кристаллы состава точки b (C_{TB}^b). Массовые доли образованных кристаллов по эвтектической реакции можно определить по зависимостям:

$$m_{TB}^a = \frac{C_{TB}^b - C_{ЭВТ}}{C_{TB}^b - C_{TB}^a} 0,4; \quad m_{TB}^b = \frac{C_{ЭВТ} - C_{TB}^a}{C_{TB}^b - C_{TB}^a} 0,4, \quad (2.15)$$

где величина 0,4 показывает долю жидкой фазы перед началом эвтектической кристаллизации. Так как участки $a e$ и $b e$ примерно равны, то из 0,4 массы жидкой фазы состава $C_{ЭВТ}$ образовалось по 0,2 масс α - и β -кристаллов составов C_{TB}^a и C_{TB}^b . Так как до эвтектической кристаллизации уже были кристаллы α -твёрдого раствора состава C_{TB}^a в количестве 0,6, то общая их доля составит $0,6 + 0,2 = 0,8$ (80 %), что полностью соответствует массовой доле этих кристаллов, установленной по закону постоянства компонентов в сплаве при температуре чуть ниже $t_{ЭВТ}$.

На кривых охлаждения сплава C_O (см. рис. 15, б) будут наблюдаться один перегиб при температуре t_L и горизонтальная площадка при температуре $t_{ЭВТ}$. Горизонтальная площадка получается за счёт выделения скрытой теплоты кристаллизации от доли жидкой фазы, равной 0,4 (40 %), при одной температуре.

При кристаллизации чисто эвтектического состава ($C_{ЭВТ}$) интервал кристаллизации отсутствует. Следовательно, при температуре чуть ниже $t_{ЭВТ}$ вся доля жидкой фазы, равная 1,0 (100 %), распадётся

на две твёрдых фазы состава C_{TB}^a и C_{TB}^b примерно в равных долях по 0,5, т.е.

$$m_{TB}^a = \frac{C_{TB}^b - C_{ЭВТ}}{C_{TB}^b - C_{TB}^a}; \quad m_{TB}^b = \frac{C_{ЭВТ} - C_{TB}^a}{C_{TB}^b - C_{TB}^a}. \quad (2.16)$$

На кривой охлаждения (см. рис. 15, в) будет наблюдаться одна горизонтальная площадка, равная τ_2 (пропорциональная времени кристаллизации всей доли сплава). При равных теплофизических свойствах и условиях теплоотвода величины τ_1 (рис. 15, б) и τ_2 (см. рис. 15, в) должны быть равны. На кривых охлаждения можно определить массовые доли и составы сосуществующих фаз в различные моменты времени (см. рис. 15, б, в).

2.5. Диаграмма состояния системы с перитектическим равновесием

Если компонент B снижает температуры начала и конца кристаллизации граничного α -твёрдого раствора, а компонент A , наоборот, повышает температуры начала и конца кристаллизации граничного β -твёрдого раствора, то жидкая фаза оказывается в *перитектическом равновесии* с этими растворами или $\mathcal{J}_p + \alpha_b \rightleftharpoons \beta_a$ (рис. 16). Приставка «пери» (греч.) означает *вокруг*, следовательно, перитектическое равновесие – это равновесие жидкости с ранее выпавшими кристаллами одной фазы и кристаллами другой фазы, которые образуются вокруг кристаллов исходной фазы. Точку p пересечения кривых ликвидуса $t_A p$ и $t_B p$ и горизонталь $p b$ также называют перитектическими (рис. 16).

Особенность рассматриваемой диаграммы состояния заключается в том, что перитектическая точка p на горизонтали $p b$ располагается по одну сторону от точек a и b максимальной взаимной растворимости компонентов в твёрдом состоянии кристаллов β и α . Поэтому перитектическая реакция $\mathcal{J}_p + \alpha_b \rightarrow \beta_a$, протекающая при кристаллизации исходных составов сплавов, участка $p - b$ (от состава C_p до C_{TB}^b), не носит характера распада жидкости $\mathcal{J}_p$ на α_b - и β_a -кристаллы, как эвтектическая реакция $\mathcal{J}_e \rightarrow \alpha_b + \beta_a$, а заключается во

взаимодействии жидкости $\mathcal{J}_p$ с ранее выпавшими первичными α_b -кристаллами, в результате которого образуются новые β_a -кристаллы.

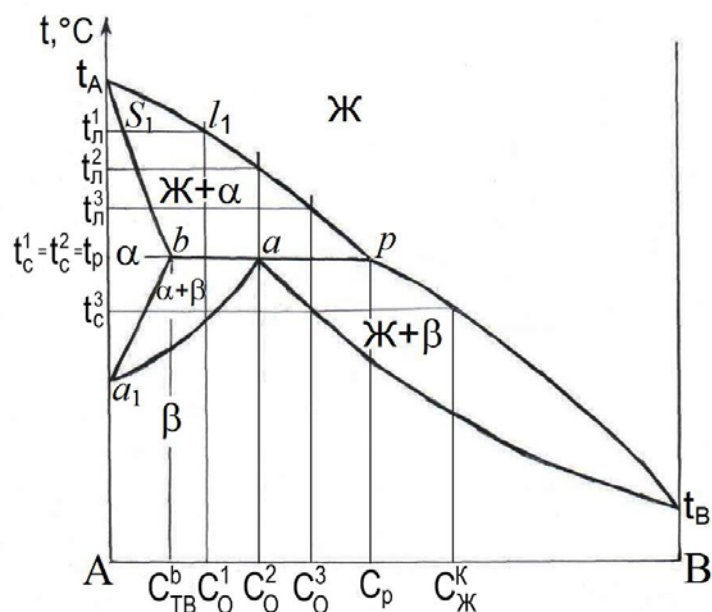


Рис. 16. Диаграмма состояния системы $A-B$ с перитектическим равновесием (превращением)

В зависимости от состава сплавов перитектическая реакция $\mathcal{J}_p + \alpha_b \rightarrow \beta_a$ заканчивается по-разному. В сплавах участка $a-b$ (например сплав C_O^1) эта реакция протекает с исчезновением жидкости $\mathcal{J}_p$ (т.е. с остатком α_b -кристаллов) или $\mathcal{J}_p + \alpha_b \rightarrow \beta_a + \alpha_b^{ост}$. Поэтому по окончании реакции сплавы состоят из α_b - и β_a -кристаллов. Наоборот, в сплавах участка $p-a$ (сплав C_O^3) перитектическая реакция протекает с исчезновением α_b -кристаллов (т.е. с остатком жидкости $\mathcal{J}_p$) или $\mathcal{J}_p + \alpha_b \rightarrow \beta_a + \mathcal{J}_p^{ост}$. С понижением температуры состав жидкости будет изменяться по линии ликвидуса от C_p до $C_{\mathcal{J}}^K$, а состав β -кристаллов – по линии солидуса от C_O^2 до C_O^3 . Единственным сплавом, в котором перитектическая реакция $\mathcal{J}_p + \alpha_b \rightarrow \beta_a$ завершается одновременным и полным исчезновением обеих исходных фаз $\mathcal{J}_p$ и α_b -кристаллов, является сплав C_O^2 , отвечающий по составу точке a .

Таким образом, линия солидуса состоит из двух кривых $t_A b$ и $a t_B$ конца кристаллизации граничных α - и β -твёрдых растворов и участка $a-b$ перитектической горизонтали $p b$, в сплавах которого перитектическая реакция заканчивается с исчезновением жидкости.

*Изменение составов и масс сосуществующих фаз
при изменении температуры*

Рассмотрим изменение составов равновесных фаз в интервале кристаллизации при понижении температуры в сплавах C_O^1 , C_O^2 , C_O^3 с перитектическим превращением по рис. 16. При кристаллизации сплава C_O^1 чуть ниже температуры ликвидуса сплава t_L^1 начнёт образовываться твёрдая фаза, состав которой будет изменяться по линии солидуса t_A-b от точки S_1 до точки b , а состав жидкой фазы – по линии ликвидуса t_A-p от точки l_1 до точки p . Таким образом, процесс кристаллизации сплава в интервале температур от t_L^1 до $t_C^1 = t_p$ будет происходить как типичного твёрдого раствора. На кривой охлаждения при t_L^1 будет наблюдаться перегиб, а составы и массы сосуществующих жидкой и твёрдой фаз будут изменяться с понижением температуры и легко определяются с помощью конод и закона постоянства количества компонентов в сплаве. Вариантность системы в интервале температур от t_L^1 до $t_C^1 = t_p$ равна единице ($\nu=1$). Микроструктуры сплава C_O^1 в середине интервала кристаллизации и при достижении $t_C^1 = t_p$ показаны на рис. 17, а.

При достижении температуры t_p и дальнейшем отводе скрытой теплоты кристаллизации начинается процесс перитектической реакции, заключающийся в диффузионном взаимодействии жидкости состава $C_{ж}^p$ с кристаллами твёрдой фазы состава $C_{ТВ}^b$, что приводит к образованию кристаллов новой твёрдой фазы (β) состава точки a , равной C_O^2 (см. рис. 16). В двухкомпонентном сплаве вариантность данного равновесия равна нулю ($\nu=2-3-1=0$) и, следовательно, перитектическая кристаллизация реализуется при постоянной темпера-

туре. Соответственно на кривой охлаждения сплава наблюдается горизонтальная площадка (рис. 17, а).

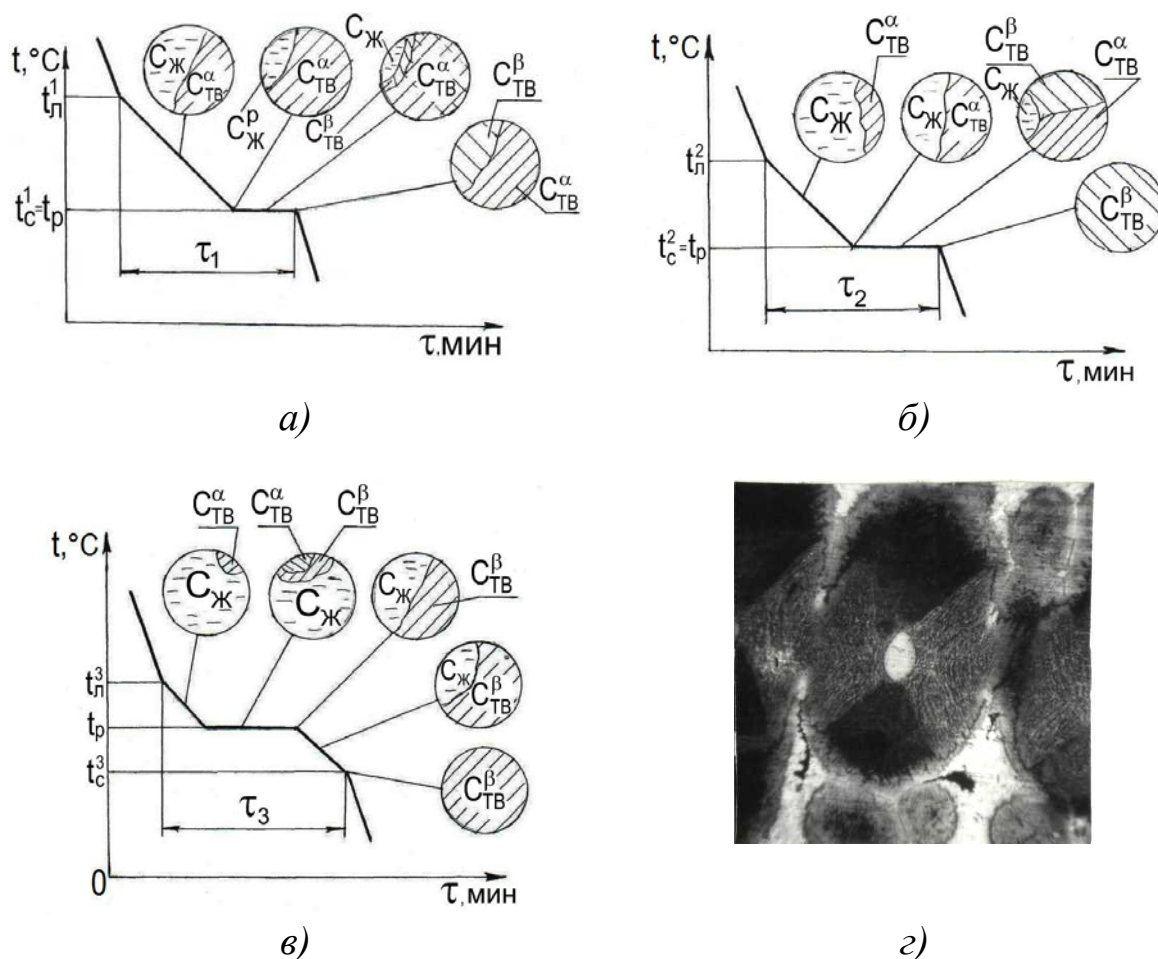


Рис. 17. Кривые охлаждения и фазовый состав сплавов C_O^1 (а), C_O^2 (б), C_O^3 (в) (по рис. 16) в различные периоды кристаллизации и микроструктура сплава $Cu - 24\% Sn$ (г) при охлаждении до $t = 790^\circ C$ со скоростью 2 град/мин и закалке в воде, $\times 50$

В процессе реализации перитектического превращения составы всех фаз всегда постоянные, массы жидкой фазы ($C_Ж^p$) и первичного твёрдого раствора ($C_{TB}^b = \alpha$) постепенно уменьшаются, масса нового твёрдого раствора ($\beta = C_O^2$) постепенно увеличивается. Процесс кристаллизации закончится при температуре $t_c^1 = t_p$, когда будет отведена от сплава вся скрытая теплота кристаллизации, а на кривой охлаждения появятся перегиб и наклонная линия. Микроструктуры сплава C_O^1 в середине и конце процесса перитектической реакции представ-

лены на рис. 17, а. После окончания процесса кристаллизации вся микроструктура будет состоять из двух твёрдых фаз C_{TB}^{α} и C_{TB}^{β} . Необходимо всегда иметь в виду, что перитектическая реакция реализуется очень медленно из-за ограниченной диффузии в твердой, а также между жидкой и твёрдой фазами. Поэтому даже при очень медленных скоростях охлаждения перитектическое превращение не реализуется при $t_{ПЕР}$ и продолжается при более низких температурах. На рис. 17, з показана микроструктура сплава Cu – 24 % Sn, охлажденного до температуры 790 °C (на 8 К (°C) ниже $t_{ПЕР}$) со скоростью 2 град/мин и закаленного в воде. На рисунке видны остатки α -фазы (светлые участки), образованная β -фаза (темные участки) и участки с наличием дисперсных α - и β -фаз (серые участки).

Процесс кристаллизации сплавов C_O^2 и C_O^3 от температур ликвидуса до температуры, равной t_p , будет проходить аналогично сплаву C_O^1 , т.е. он представляет собой кристаллизацию обыкновенных твёрдых растворов. При достижении температуры t_p и с дальнейшим отводом скрытой теплоты кристаллизации начнётся перитектическая реакция и у сплава C_O^2 , и у сплава C_O^3 . Отличительной особенностью кристаллизации сплава C_O^2 является то обстоятельство, что соотношение масс первичного α -твёрдого раствора состава C_{TB}^b и жидкой фазы $C_{Ж}^p$ таково, что обеспечивает полное превращение α -твёрдого раствора состава C_{TB}^b в однородный β -твёрдый раствор состава C_{TB}^{α} . Соответствующие микроструктуры сплава в различные периоды кристаллизации сплава C_O^2 представлены на рис. 17, б.

При протекании перитектической реакции в сплаве C_O^3 масса жидкой фазы $C_{Ж}^p$ оказывается больше, чем требуется для превращения первичного α -твёрдого раствора C_{TB}^b в β -твёрдую фазу состава C_{TB}^{α} . Поэтому остаток жидкой фазы состава C_p будет продолжать кристаллизоваться до температуры t_C^3 как обыкновенный β -твёрдый раствор с постепенным изменением состава жидкой и твёрдой фаз. Кривая охлаждения и микроструктура сплава C_O^3 в различные периоды кристаллизации представлены на рис. 17, в.

2.6. Диаграммы состояния систем с монотектическим равновесием

Существует большая группа сплавов, в которых жидкое состояние при определённых температурах не является однородным и в равновесии могут находиться две и более жидкие фазы. Составы и массы этих фаз изменяются с изменением температуры.

Возникновению подобного расслоения в жидком состоянии способствует преобладание связей между одноимёнными атомами в расплаве. Повышение температуры приводит к усилению связей между разноимёнными атомами и образованию непрерывного ряда жидких растворов.

Процесс перехода однородного жидкого состава в два и более однородных жидких составов называется *расслоением*. Процесс образования из жидкой фазы твёрдого раствора и нового состава жидкой фазы называется *монотектической реакцией*. Типичная диаграмма двухкомпонентного сплава $A-B$ с расслоением и монотектическим превращением показана на рис. 18. На этой диаграмме горизонталь $p-n$ и точку m называют монотектическими.

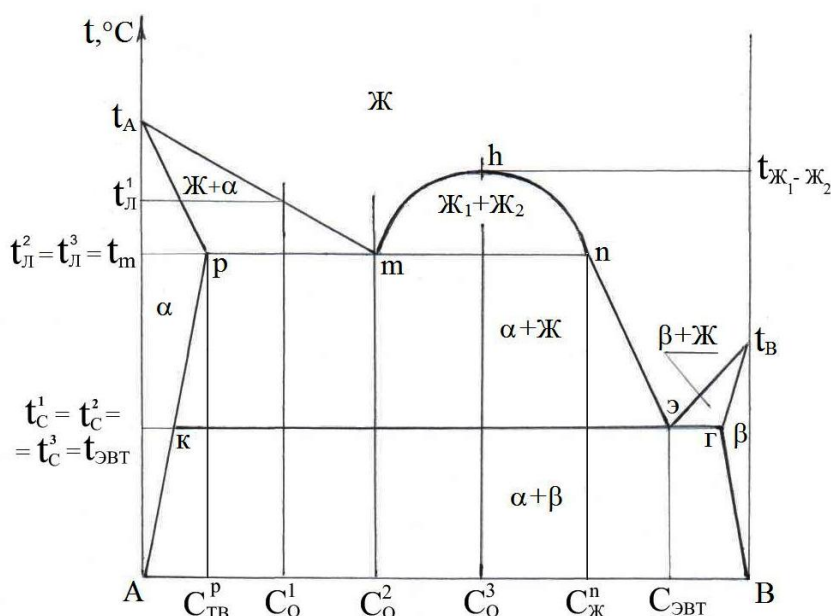


Рис. 18. Диаграмма состояния системы $A-B$ с монотектическим равновесием

Изменение составов и масс сосуществующих фаз при изменении температуры

Рассмотрим изменение составов равновесных фаз в интервале кристаллизации при понижении температуры в сплавах C_O^1 , C_O^2 , C_O^3 в соответствии с диаграммой состояния по рис. 18. Кристаллизация сплава состава C_O^1 начнётся чуть ниже температуры ликвидуса сплава t_L^1 и до температуры начала монотектической реакции t_m будет представлять собой кристаллизацию твёрдого раствора с изменением состава твёрдой фазы по линии солидуса $t_A p$, а жидкой – по линии ликвидуса $t_A m$. При достижении температуры t_m состав твёрдой фазы будет равен C_{TB}^p , а состав жидкой фазы $C_{Ж}^m$, доли жидкой и твёрдой фаз при этой температуре по рис. 18 составляют по 0,5.

С дальнейшим отводом скрытой теплоты кристаллизации начинается монотектическая реакция, заключающаяся в диффузионном распаде жидкой фазы состава $C_{Ж}^m$ на твёрдую фазу состава C_{TB}^p и новую жидкую фазу состава $C_{Ж}^n$. Вариантность данного равновесия равна нулю ($\nu = 2 - 3 + 1 = 0$). Соответственно на кривой охлаждения будет наблюдаться горизонтальная площадка, характеризующая процесс изменения соотношений масс сосуществующих трёх фаз, состоящих из одной твёрдой состава C_{TB}^p , и двух жидких состава $C_{Ж}^m$ и $C_{Ж}^n$. При этом однозначно будет выполняться закон постоянства компонентов в сплаве для данного трехфазного равновесия:

$$C_{TB}^p m_{TB} + C_{Ж}^m m_{Ж}^1 + C_{Ж}^n m_{Ж}^2 = C_O$$

После реализации монотектической реакции в равновесии окажутся только две фазы – твёрдая состава C_{TB}^p и жидкая состава $C_{Ж}^n$, доля твёрдой будет составлять примерно 0,8, а жидкой – 0,2. В пределах температур от t_m до $t_C^1 = t_{ЭВТ}$ будет наблюдаться диффузионное взаимодействие между жидкой и твёрдой фазами, связанное с изменением составов обеих фаз. При этом массовые доли сосуществующих фаз могут и не изменяться (это характерно для диаграммы по рис. 18). Однако в зависимости от вида диаграммы состояния (вернее от наклона линии ликвидуса $n Э$ и солидуса $p K$) массовая доля твёрдой фазы может как возрасти, так и уменьшиться.

При этом необходимо обратить внимание на возможную кривую охлаждения сплава в пределах температур от t_m до $t_{ЭВТ}$. Если соотношение масс жидкой и твёрдой фаз не изменяется, то наклон кривой охлаждения будет соответствовать наклону кривых без фазовых превращений, а если масса твёрдой фазы будет уменьшаться, то процесс должен проходить с поглощением теплоты, и соответственно кривая охлаждения должна иметь больший наклон по сравнению с кривой охлаждения сплава без фазовых превращений.

При достижении температуры солидуса сплава $t_C^1 = t_{ЭВТ}$ весь остаток жидкой фазы состава $C_{ЭВТ}$ кристаллизуется по эвтектической реакции с образованием кристаллов твёрдой фазы состава $C_{ТВ}^K$ (α -кристаллы) и кристаллов твёрдой фазы состава $C_{ТВ}^Г$ (β -кристаллы). Соответственно на кривой охлаждения будет наблюдаться горизонтальная площадка, а в конечной микроструктуре сплава – две твёрдые фазы α - и β -кристаллы. Кривая охлаждения и фазовый состав сплава C_O^1 в различные периоды охлаждения представлены на рис. 19, а.

Кристаллизация сплава C_O^2 , состав которого полностью соответствует монотектической жидкости точки m , начнётся при температуре $t_L^2 = t_m$ с диффузионного распада этой жидкости на кристаллы состава $C_{ТВ}^P$ и новый состав жидкой фазы состава $C_{Ж}^n$. Данный процесс некоторым образом схож с процессом эвтектической кристаллизации. Только при монотектическом превращении состав жидкой фазы распадается на твёрдую и новую жидкую фазы, а при эвтектическом превращении состав жидкости распадается на две твёрдые фазы. Протекание монотектического превращения в двухкомпонентном сплаве проходит при постоянной температуре, вариантность процесса равна нулю, и соответственно на кривой охлаждения наблюдается горизонтальная площадка. В конце превращения система будет состоять из кристаллов состава $C_{ТВ}^P$ и жидкости состава $C_{Ж}^n$ примерно равных долей. Далее процесс кристаллизации будет проходить аналогично процессу кристаллизации сплава C_O^1 . Кривые охлаждения и микроструктуры сплава состава C_O^2 в различные периоды кристаллизации представлены на рис. 19, б.

При рассмотрении процесса кристаллизации сплава состава C_O^3 необходимо иметь в виду, что при достижении температуры рассло-

ния ($t_{ж_1-ж_2}$) состав ранее однородной жидкой фазы распадается на две жидкие фазы разных составов. С дальнейшим понижением температуры разность составов обеих фаз увеличивается. При достижении температуры t_m первоначально в равновесии будут находиться две жидкие фазы состава $C_{ж}^m$ и $C_{ж}^n$ примерно равных долей. В процессе дальнейшего отвода теплоты начнётся диффузионный распад жидкой фазы состава $C_{ж}^m$ на кристаллы состава $C_{ТВ}^p$ и жидкую фазу состава $C_{ж}^n$, т.е. протекает монотектическое превращение (и, естественно, процесс кристаллизации). После реализации этого превращения система будет состоять из кристаллов состава $C_{ТВ}^p$ и жидкой фазы состава $C_{ж}^n$. Причем доля жидкой фазы $C_{ж}^n$ увеличится и достигнет примерно 0,75, а доля твёрдой фазы будет равна 0,25.

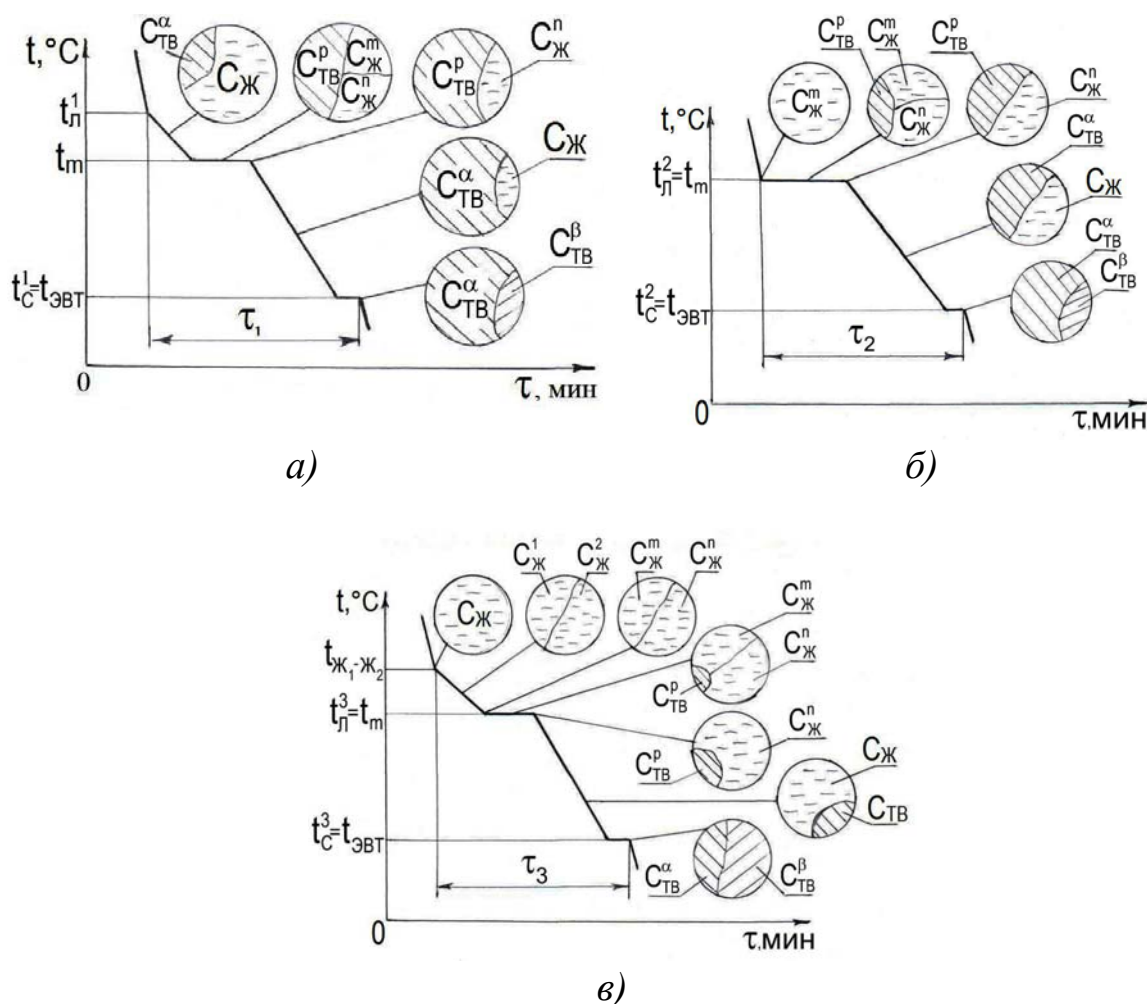


Рис. 19. Кривые охлаждения и фазовый состав сплавов C_1 , C_2 , C_3 (по рис. 18) в различные периоды кристаллизации: а – сплав C_1 ; б – сплав C_2 ; в – сплав C_3

При дальнейшем понижении температуры будут проходить изменения составов твердой и жидкой фаз как у сплавов C_O^1 и C_O^2 . При достижении температуры, равной $t_C^3 = t_{эвТ}$, большая доля жидкой фазы (примерно 0,75) закристаллизуется по эвтектической реакции. В конечном итоге твердая фаза также будет состоять из двух кристаллов состава $C_{ТВ}^K$ (α -кристаллы) и $C_{ТВ}^Г$ (β -кристаллы). Доля кристаллов β будет составлять примерно 0,65, а α – 0,35.

Вопросы к главе

1. Что представляет собой равновесная диаграмма состояния двухкомпонентной системы? Что показывает конода?
2. Как определить по равновесной двухкомпонентной диаграмме состояния при двухфазном равновесии значение температуры и состав второй фазы, если известен состав первой фазы? Объясните на примере.
3. Объясните принцип определения массовых долей фаз с помощью закона постоянства компонентов в сплаве.
4. Напишите формулу правила фаз Гиббса. Каким образом с помощью формулы можно определить максимальное количество фаз в сплаве, зная количество компонентов?
5. Что представляет собой равновесная диаграмма состояния двухкомпонентной системы с непрерывными жидкими и твердыми растворами? Для каких компонентов возможно образование непрерывных твердых растворов?
6. Объясните изменение масс и составов жидкой и твердой фаз при равновесной кристаллизации сплава в области непрерывных жидких и твердых растворов.
7. Что представляет собой равновесная диаграмма состояния двухкомпонентной системы с эвтектическим равновесием? Для каких компонентов характерно образование эвтектических сплавов?
8. Нарисуйте кривую охлаждения доэвтектического сплава и объясните изменение масс и составов фаз при равновесной кристаллизации.
9. Что представляет собой перитектическое равновесие в двухкомпонентной системе?

10. Постройте кривую охлаждения для сплава C_O^2 по рис. 17 и объясните изменение масс и составов фаз при равновесной кристаллизации.

11. Что представляет собой область расслоения в жидком состоянии? Для каких компонентов характерно это состояние?

12. Что представляет собой монотектическое равновесие? Постройте кривую охлаждения сплава C_O^1 по рис. 19 и объясните изменения масс и составов фаз при равновесной кристаллизации.

Глава 3. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Для изображения диаграммы состояния тройной системы $A-B-C$ в координатах состав – температура требуется трёхмерное пространство, поскольку составы всех возможных тройных сплавов между компонентами A , B и C можно наглядно изобразить только на плоскости. Обычно для изображения составов тройных сплавов используют плоскость, ограниченную сторонами правильного (т.е. равностороннего) треугольника (данный метод предложил Гиббс). В вершины такого *концентрационного* треугольника (рис. 20, а) помещают компоненты A , B и C , стороны AB , BC и AC служат для изображения составов двойных сплавов, а на плоскости изображают составы тройных сплавов. В обоих случаях содержание компонентов в сплавах обычно выражают в процентах (массовых или мольных) или долях от единицы.

Если принять точку M за фигуративную точку тройного сплава, и через эту точку провести три прямые $a_1 a_2$, $b_1 b_2$ и $c_1 c_2$ (рис. 20, а) параллельно сторонам треугольника, то сумма трёх отрезков Ca_1 , Ab_1 и Bc_1 (или Ba_2 , Cb_2 и Ac_2), отсекаемых этими прямыми на сторонах треугольника, будет величина постоянная, равная стороне треугольника, например AB , т.е.

$$Ca_1 + Ab_1 + Bc_1 = Ba_2 + Cb_2 + Ac_2 = \text{const} = AB = AC = BC.$$

Если сторону концентрационного треугольника принять равной единице или 100 %, то с помощью отрезков Ca_1 , Ab_1 и Bc_1 (или Ba_2 , Cb_2 и Ac_2) можно определить содержание каждого из компонентов в сплаве M . Так как фигуративная точка M этого сплава находится ближе к вершине C треугольника $A-B-C$, то содержание компонента C будет выше, чем содержание компонентов A и B . Значит, содержание компонента C можно определить с помощью

наибольших отрезков Ac_2 или Bc_1 , которые от вершин компонентов A и B как бы «откладываются» в сторону компонента C .

Также видно, что содержание компонента B в сплаве M превышает содержание компонента A (фигуративная точка сплава находится ближе к вершине компонента B). Следовательно, содержание компонента B в сплаве M можно определить отрезками Ab_1 или Cb_2 , которые от вершин компонентов A и C «откладываются» в сторону компонента B . Содержание компонента A можно определить отрезками Ca_1 или Ba_2 , которые от вершин компонентов C и B «откладываются» в сторону компонента A .

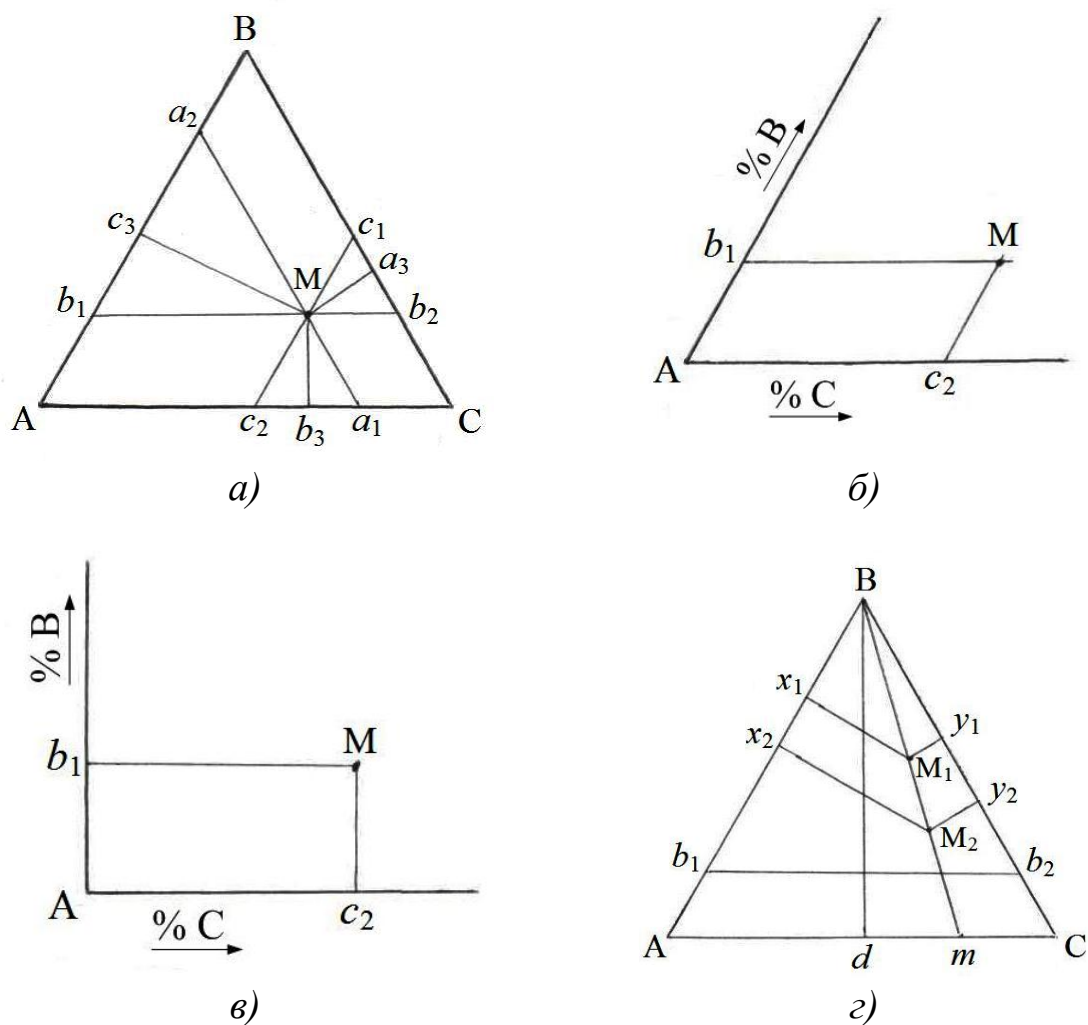


Рис. 20. Схемы определения составов сплавов в трёхкомпонентной системе: а, б, г – в концентрационном треугольнике; в – в прямоугольной системе координат

Массовую долю любого сплава можно также определять исходя из ещё одного свойства равностороннего треугольника – сумма трёх перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на его стороны, является величиной постоянной и равной высоте треугольника. Поэтому если высоту треугольника принять равной 100 % (или единице), то сумма трёх длин перпендикуляров, опущенных из точки M , будет показывать содержание отдельных компонентов. Таким образом, перпендикуляр Ms_3 , опущенный из точки M (см. рис. 20, а) на сторону BA , показывает содержание компонента C , перпендикуляр Ma_3 – содержание компонента A , а перпендикуляр Mb_3 – содержание компонента B .

При отыскании фигуративной точки тройного сплава на плоскости концентрационного треугольника по его заданному химическому составу поступают следующим образом. От одной из вершин треугольника, например вершины компонента A (рис. 20, б), принятого за основу сплава, по сторонам AB и AC откладывают отрезки Ab_1 и Ac_2 , измеряющие содержание компонентов B и C . Затем через точки b_1 и c_2 параллельно сторонам AB и AC проводят прямые b_1M и c_2M , которые пересекутся в фигуративной точке искомого сплава M .

Если за основу сплава принять другой компонент, то аналогичные построения делают около вершины этого компонента.

Для выделения сплавов, богатых одним из компонентов, часто используют *прямоугольную* систему координат (рис. 20, в). В вершину прямого угла помещают тот же компонент A (основу сплава), по сторонам (катетам) откладывают те же отрезки Ab_1 и Ac_2 , измеряющие содержание компонентов B и C , и аналогичным образом находят фигуративную точку искомого сплава M . Всю тройную систему $A-B-C$ на плоскости прямоугольного треугольника не изображают.

Из рассмотренного концентрационного треугольника (рис. 20, г) вытекает ряд особенностей свойств тройных сплавов:

1. *Все сплавы, находящиеся на прямой, параллельной одной из сторон концентрационного треугольника, содержат постоянное количество того компонента, который находится в вершине треугольника против этой прямой.* Так, сплавы на прямой b_1b_2 , параллельной

стороне $A-C$ (см. рис. 20, z), содержат постоянное количество компонента B , поскольку отрезки Ab_1 и Cb_2 для всех сплавов имеют одну и ту же длину. Прямые типа b_1b_2 называют *изоконцентра́тами*. Для всех сплавов, находящихся на прямой b_1b_2 , характерно также постоянное суммарное содержание двух других компонентов A и C , так как $100\% - \%B = \%(A+C)$. Соотношение между содержанием компонентов A и C может изменяться в зависимости от того, где на прямой b_1b_2 находится фигуративная точка заданного сплава.

2. Все сплавы, находящиеся на прямой, проходящей через одну из вершин концентрационного треугольника, содержат в постоянном отношении те компоненты, которые располагаются по обе стороны от этой прямой. Например, сплавы прямой Bt (см. рис. 20, z) характеризуются постоянным отношением содержания компонентов C/A . Если в сплаве M_1 содержание компонентов A и C невелико (фигуративная точка сплава близка к вершине компонента B), то в сплаве M_2 оно значительно, однако отношение содержания компонентов C/A в обоих сплавах остаётся одним и тем же ($M_1x_1/M_1y_1 = M_2x_2/M_2y_2$ или $Bu_1/Bx_1 = Bu_2/Bx_2$) и равным отношению C/A для двойного сплава $t(Am/Ct)$. Иными словами, добавление к сплаву t из системы $A-C$ третьего компонента B не изменяет отношения содержаний компонентов A и C , а только уменьшает их суммарное количество.

3. Все сплавы, лежащие на высоте концентрационного треугольника, характеризуются одинаковым содержанием тех компонентов, которые располагаются по обе стороны от этой высоты. В частности, сплавы высоты Bd (см. рис. 20, z) содержат в одинаковых количествах компоненты A и C , поскольку сторона AC точкой d делится на равные отрезки $Ad = Cd$ (см. п. 2).

Для изображения фазовых равновесий в тройной системе $A-B-C$ при разных температурах к плоскости концентрационного треугольника восстанавливают три перпендикулярные линии, выходящие из вершин треугольника A , B и C , вдоль которых откладывают значения температуры (рис. 21). Такая *пространственная диаграмма* состояния позволяет изображать фазовые равновесия в любом

тройном сплаве и во всей системе $A-B-C$ в целом при разных температурах. На плоскости концентрационного треугольника отсчитывают содержание компонентов не только в сплавах, но и в различных фазах, которые существуют в этих сплавах.

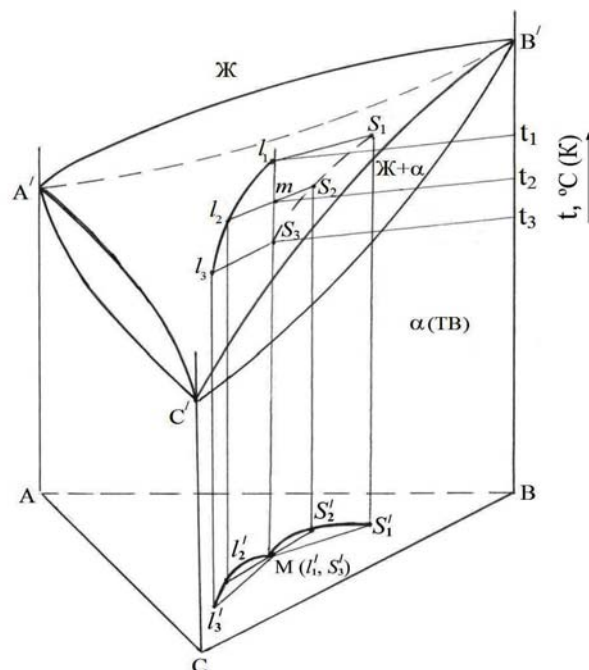


Рис. 21. Пространственная трехкомпонентная диаграмма состояния системы $A-B-C$ с непрерывными жидкими и твердыми растворами

Диаграммы состояния в координатах состав – температура для подавляющего большинства реальных тройных систем не построены, так как они обычно сложны, и ими трудно пользоваться при анализе фазовых превращений в тройных сплавах. Вместо пространственных диаграмм состояния широкое распространение получили сечения этих диаграмм горизонтальными и вертикальными плоскостями – *изотермические* и *политермические* разрезы, а также прямоугольные *проекции* диаграмм состояния на плоскость концентрационного треугольника.

3.1. Диаграмма состояния системы с непрерывными рядами жидких и твёрдых растворов

Тройная система $A-B-C$ с двухфазным равновесием $\mathcal{J} \rightleftharpoons \alpha$ – это система, в которой образуются непрерывные жидкие и твёрдые

растворы между всеми компонентами, как и в двухкомпонентной системе. Условия образования непрерывных твёрдых растворов трёхкомпонентных систем аналогичны условиям образования двухкомпонентных систем.

При отсутствии на кривых ликвидуса и солидуса в двойных системах $A-B$, $B-C$ и $A-C$ точек экстремума (минимумов или максимумов) пространственная диаграмма состояния системы $A-B-C$ с двухфазным равновесием $\mathcal{J} \rightleftharpoons \alpha$ будет иметь вид, представленный на рис. 21. Кривые ликвидуса и солидуса двойных систем в этой диаграмме являются границами поверхностей ликвидуса и солидуса трехкомпонентной системы. Выше поверхности ликвидуса располагается однородная жидкость $\mathcal{J}$, ниже поверхности солидуса – объём однородных твёрдых α -растворов, а между этими поверхностями – соответственно двухфазный объём $\mathcal{J} + \alpha$, в котором соответствующие жидкие и твёрдые α -растворы находятся в равновесии между собой. Эти поверхности обладают теми же свойствами, что кривые линии ликвидуса и солидуса в двойных системах.

Обычно поверхность ликвидуса выпуклостью обращена в сторону объёма жидких растворов, а поверхность солидуса – наоборот, в сторону объёма твёрдых α -растворов, хотя из этой закономерности возможны исключения.

3.2. Изменение составов и масс сосуществующих фаз при изменении температуры

Кристаллизация трёхкомпонентных α -твёрдых растворов напоминает кристаллизацию аналогичных двухкомпонентных сплавов, но отличается тем, что протекает в трёхмерном пространстве диаграммы состояния (см. рис. 21). Следовательно, составы жидкой и твердой фаз будут изменяться по пространственным кривым, расположенным на поверхностях ликвидуса и солидуса.

В рассматриваемой системе $A-B-C$ (см. рис. 21) самым тугоплавким является компонент B , самым легкоплавким – компонент C , а компонент A является среднеплавким, т.е. $t_{пл}^B > t_{пл}^A > t_{пл}^C$. Кристаллизация сплава состава точки M начнётся при температуре t_1 , когда его фигуративная точка (точка l_1) окажется чуть ниже поверхности

ликвидуса. Состав первых α -кристаллов, выделяющихся из жидкости l_1 , определится точкой S_1 , расположенной на поверхности солидуса. На плоскости концентрационного треугольника составы жидкости и кристаллов в начальный момент кристаллизации изобразятся соответственно точками M и S'_1 . Положение первой коноды $l_1 S_1$ (или $M S'_1$) таково, что она направлена в сторону самого тугоплавкого компонента B . Другими словами, первые α -кристаллы в сплаве M должны быть обогащены компонентом, повышающим его температуру ликвидуса и солидуса.

При понижении температуры ниже t_1 состав α -кристаллов будет изменяться по кривой $S_1 S_2 S_3$, расположенной на поверхности солидуса. Состав же кристаллизующейся жидкости изменится по кривой $l_1 l_2 l_3$, расположенной на поверхности ликвидуса. На плоскости концентрационного треугольника это будут кривые $S'_1 S'_2 S'_3$ и $l'_1 l'_2 l'_3$. При некоторой промежуточной температуре t_2 в интервале кристаллизации жидкость состава l_2 окажется в равновесии с кристаллами состава S_2 . Конода $l_2 S_2$ обязательно проходит через фигуративную точку m исходного сплава (на плоскости концентрационного треугольника – через точку M).

Кристаллизация сплава M закончится при температуре t_3 , когда все кристаллы, изменив состав по кривой $S_1 S_2 S_3$, примут состав исходного сплава. В этот момент в сплаве исчезнут последние остатки жидкости состава точки l_3 . При дальнейшем охлаждении до комнатной температуры в сплаве состава точки M не происходит фазовых превращений.

Подобно двухкомпонентным сплавам на кривой охлаждения этот трёхкомпонентный сплав будет иметь две критические точки (перегибы), отвечающие температурам начала и конца его кристаллизации.

Следует отметить, что кривые $l_1 l_2 l_3$ и $S_1 S_2 S_3$ на поверхностях ликвидуса и солидуса не лежат в какой-либо одной вертикальной плоскости, о чём свидетельствуют их проекции $l'_1 l'_2 l'_3$ и $S'_1 S'_2 S'_3$ на плоскости концентрационного треугольника. При кристаллизации

сплава состава точки M конода, соединяющая фигуративные точки жидкости и α -кристаллов, сохраняя горизонтальное положение, перемещается в сторону более низких температур и поворачивается вокруг фигуративной прямой сплава. При этом одним концом конода «скользит» по поверхности ликвидуса, описывая кривую $l_1 l_2 l_3$, а другим – по поверхности солидуса, описывая вторую кривую $S_1 S_2 S_3$. Направление, в котором конода поворачивается вокруг фигуративной прямой сплава состава точки M , совпадает с направлением понижения температуры на поверхностях ликвидуса и солидуса, а последнее определяется температурами плавления (кристаллизации) компонентов A , B и C .

Аналогично сплаву состава точки M кристаллизуются другие сплавы этой системы.

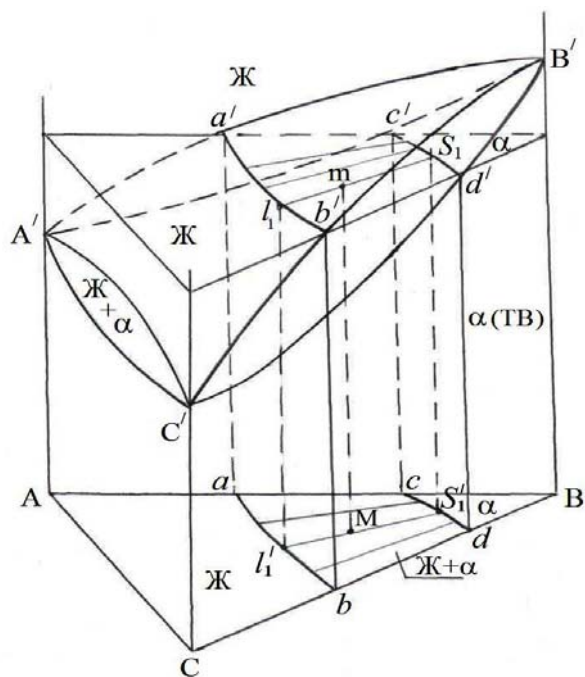
3.3. Изотермические сечения

Если пространственную диаграмму состояния рассечь несколькими горизонтальными плоскостями, параллельными плоскости концентрационного треугольника, то получатся *изотермические* (или горизонтальные) сечения.

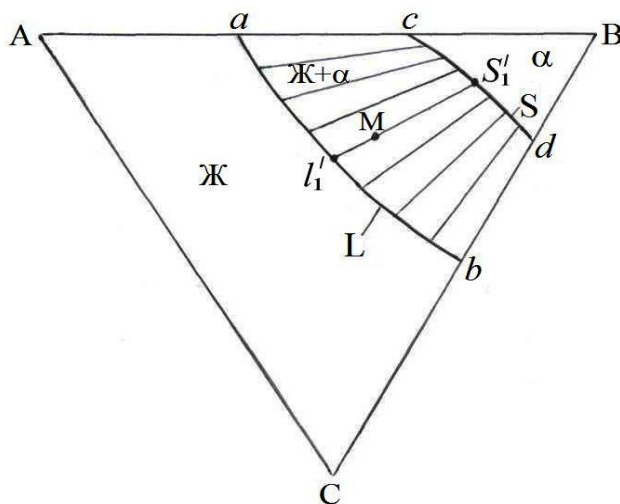
Зададим компонентам A , B и C температуры плавления соответственно 800, 1000 и 600 °С (рис. 22, *а*). Тогда изотермическое сечение при 900 °С можно построить, как показано на рис. 22, *б*. Следы от сечения поверхностей ликвидуса и солидуса (кривые $a' b'$ и $c' d'$ в пространственной диаграмме и ab и cd на плоскости концентрационного треугольника) называют *изотермами* поверхностей ликвидуса и солидуса (или просто изотермами ликвидуса и солидуса). Очевидно, кривизна этих изотерм определяется кривизной поверхностей ликвидуса и солидуса. Обычно изотермы ликвидуса выпуклостью обращены в сторону области жидких растворов (как изотерма ab), а изотермы солидуса, наоборот, в сторону области α -твердых растворов (как изотерма cd).

Все сплавы, расположенные на одной изотерме ликвидуса, начинают кристаллизоваться при одной и той же температуре. Например, кристаллизация сплавов, расположенных на изотерме ликвидуса ab (рис. 22, *б*), начинается при 900 °С, т.е. при температуре данной изотермы. Аналогично, *все сплавы, расположенные на одной*

изотерме солидуса, заканчивают кристаллизацию при одной и той же температуре. Так, кристаллизация сплавов, расположенных на изотерме солидуса cd (см. рис. 22, б), заканчивается при 900 °С и т.д. Из изложенного, однако, вовсе не следует, что сплавы с одной и той же температурой ликвидуса должны иметь одинаковые температуры солидуса и наоборот.



а)



б)

Рис. 22. Образование изотерм ликвидуса и солидуса в пересечении диаграммы состояния системы $A-B-C$ с горизонтальной плоскостью (а) и проекция изотермического сечения на концентрационный треугольник (б)

Обычно изотермы ликвидуса и солидуса проектируют на плоскость концентрационного треугольника, приписывая этим кривым соответствующие температуры. В зависимости от числа изотермических сечений (или их «шага» по температуре) число изотерм может быть различным. Чтобы избежать путаницы, часто изотермы ликвидуса и солидуса изображают отдельно – каждые на своём концентрационном треугольнике. Имея такие проекции поверхностей ликвидуса и солидуса, можно определить температуры начала и конца кристаллизации любого тройного сплава.

На изотермах ликвидуса и солидуса, построенных при одной и той же температуре, находятся также составы равновесных жидких и твердых фаз. Для любого тройного сплава из области $abcd$ (см. рис. 22, б) на изотерме ликвидуса ab можно показать точку, изображающую состав жидкой фазы, а на изотерме солидуса cd – вторую точку, изображающую состав твердой фазы, равновесной этой жидкой. Например, в сплаве состава точки M при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ состав жидкой фазы соответствует составу точки l_1 (см. рис. 22, а) или точки l'_1 (см. рис. 22, б), а состав твердой фазы соответствует составу точки S_1 (см. рис. 22, а) или точки S'_1 (см. рис. 22, б). Конода $l_1 S_1$ или $l'_1 S'_1$, соединяющая эти точки, обязательно проходит и через фигуративную точку M выбранного состава сплава. При этом необходимо иметь в виду, что на коноде $l_1 S_1$ находятся другие исходные составы сплавов (например, составы точек M_1 , M_2 и т.д.), для которых составы жидкой (состав точки l_1) и твердой (состав точки S_1) фаз также являются равновесными.

При построении конод в двухфазной области $\mathcal{J} + \alpha$ возникает вопрос об их относительном расположении. Во-первых, необходимо отметить, что коноды для тройных сплавов непрерывных твёрдых растворов должны занимать промежуточные направления между крайними конодами в двухкомпонентных системах (ac и bd , см. рис. 22). Направление внутренних конод «веерообразно». Никакие две коноды, соответствующие одной и той же температуре, не могут пересекаться. Продолжение коноды может проходить через вершины треугольника, однако только самого тугоплавкого и самого легкоплавкого компонентов, и не может проходить через вершину среднеплавкого компонента. В изотермическом сечении при температуре плавления средне-

плавкого компонента A все коноды параллельны противоположной стороне BC концентрационного треугольника (рис. 23). Это обстоятельство говорит о том, что при температуре плавления среднеплавкого компонента его содержание в жидкой и твёрдой фазах одинаковое и, следовательно, равновесный коэффициент распределения равен единице. Определять направление конод в трёхкомпонентных сплавах значительно сложнее по сравнению с двухкомпонентными сплавами, и требуется проводить большое количество экспериментов. Однако, если построены изотермы ликвидуса и солидуса, то для определения направления конод целесообразно делить длины этих кривых на пропорциональные участки и соединять полученные точки на этих изотермах прямыми линиями – конодами.

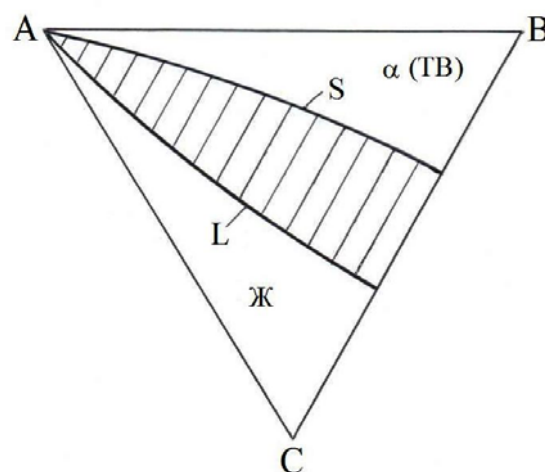


Рис. 23. Изотермическое сечение при температуре плавления среднеплавкого компонента A

Необходимо также обращать тщательное внимание и на построение изотерм ликвидуса и солидуса. Ни одна прямая, проведённая параллельно любой стороне концентрационного треугольника, не может пересечь изотерму ликвидуса или солидуса для двухфазного равновесия более чем в одной точке (рис. 24), так как это противоречит выполнению правила фаз Гиббса. Суть этого противоречия заключается в следующем. Количество степеней свободы (или вариантность) трёхкомпонентной системы при двухфазном равновесии равно двум:

$$v = K - \Phi + 1 = 3 - 2 + 1 = 2.$$

Это означает, что, выбрав две степени свободы по содержанию двух компонентов в одной фазе или по одному компоненту в двух фазах, или по содержанию одного компонента в любой из двух фаз и температуре, можно однозначно установить составы равновесных фаз и значение внешнего фактора (в данном случае температуру).

При выборе одной степени свободы в виде постоянной температуры получают изотермические сечения ликвидуса – ab и солидуса –

cd (рис. 24). Выбор второй степени свободы в виде постоянного содержания компонента B для жидкой или твёрдой фаз означает проведение линий 12 и 34 параллельно стороне AC концентрационного треугольника ABC (рис. 24). В результате оказывается наличие двух жидких составов фаз точек l_1 и l_2 и двух твёрдых составов точек S_1 и S_2 . Однако должен быть один состав твердой и жидкой фаз. Поэтому, чтобы однозначно определить один состав жидкой и твердой фаз, необходимо выбрать ещё одну степень свободы по содержанию дополнительного компонента, что противоречит правилу фаз Гиббса.

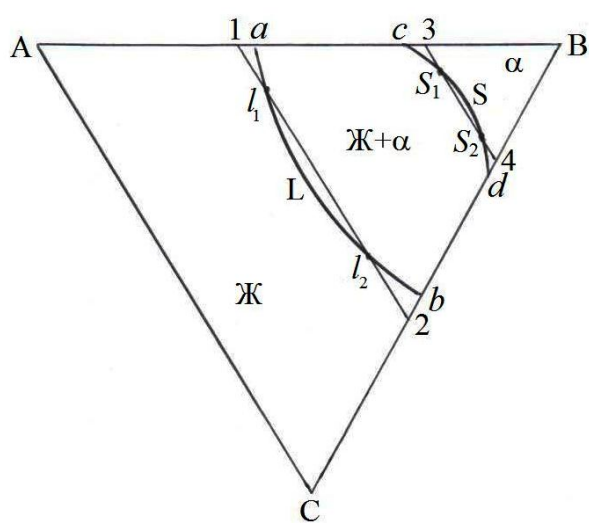


Рис. 24. Изотермы ликвидуса и солидуса для случая невыполнения правила фаз Гиббса

Полностью построенное изотермическое сечение (изотермы ликвидуса и солидуса плюс коноды в двухфазной области $Ж + \alpha$) позволяет определить не только составы равновесных фаз, но и их доли в любом тройном сплаве при заданной температуре. Сведения о тройных сплавах, получаемые с помощью изотермических сечений, аналогичны сведениям о двойных сплавах, получаемым из диаграмм состояния двойных систем. Разница между изотермическими сече-

ниями и диаграммами состояния двойных систем состоит лишь в том, что диаграмма состояния двойной системы позволяет судить о фазовых равновесиях в различных сплавах в широком интервале температур, а изотермическое сечение тройной системы – лишь при одной температуре. Если такие сведения нужны при разных температурах, то строят несколько изотермических сечений.

3.4. Политермические сечения

Рассмотренные свойства изотермических сечений особенно чётко выявляются при их сравнении со свойствами политермических (верти-

кальных) сечений. Эти сечения строят, рассекая пространственную диаграмму состояния вертикальными плоскостями (рис. 25, а).

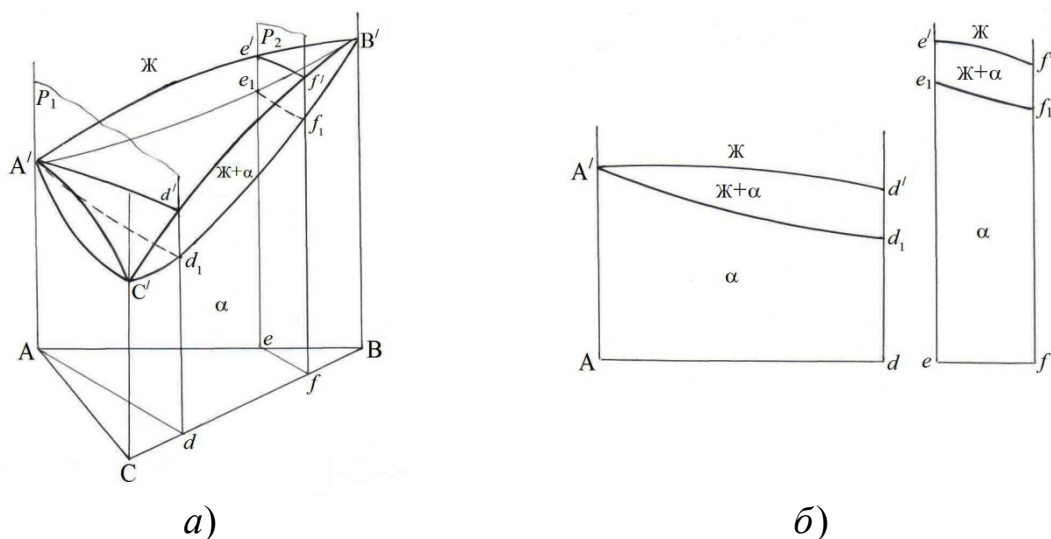


Рис. 25. Образование политермических сечений разрезом диаграммы состояния системы $A-B-C$ вертикальными плоскостями P_1 и P_2 (а) и политермические сечения (б)

Следы от сечения поверхностей ликвидуса и солидуса вертикальными поверхностями P_1 и P_2 , т.е. кривые $A'd'$, $e'f'$ и Ad_1 , ef_1 (см. рис. 25, б) называют соответственно кривыми ликвидуса и солидуса политермических сечений Ad и ef . Важно отметить, что эти кривые изображают только температуры начала и конца кристаллизации или фазовых превращений тройных сплавов, расположенных на этих сечениях. Как и на диаграммах состояния двойных систем, интервал температур между этими кривыми называют интервалом кристаллизации (или фазового превращения). Все сплавы сечений Ad и ef в интервале кристаллизации состоят из жидкой и твердой фаз.

Подобно поверхностям ликвидуса и солидуса в пространственной диаграмме состояния (см. рис. 25, а) кривые ликвидуса и солидуса на политермических сечениях выпуклостью обычно (но не всегда) обращены соответственно в стороны областей жидких и твердых α -растворов.

Политермические сечения Ad и ef внешне похожи на диаграммы состояния двойных систем $A-B$, $B-C$ или $A-C$, хотя двойные сплавы d , e и f в отличие от компонента A кристаллизуются (или плавятся) в интервале температур. Однако это сходство только

внешнее. Политермические сечения принципиально отличаются от диаграмм состояния двойных систем. Кривые ликвидуса и солидуса политермических сечений в общем случае не изображают составов равновесных фаз в интервале кристаллизации. С помощью политермического сечения нельзя проследить за изменениями составов жидких и твердых фаз в интервале кристаллизации заданного тройного сплава и определить доли этих фаз, поскольку точки, изображающие составы фаз, обычно не находятся в вертикальной плоскости политермического сечения. Политермические сечения позволяют судить только о критических точках тройных сплавов, т.е. о температурах начала и конца различных фазовых превращений, и о наличии соответствующих фаз.

Политермические сечения широко используют в металлургической практике. Эти сечения дополняют сведения о тройных сплавах, получаемые с помощью изотермических сечений. Особенно велика роль политермических сечений в обосновании технологии производства сплавов, поскольку выбор оптимальных режимов плавки, литья, горячей деформации и термической обработки сплавов определяется знанием их критических точек и наличием фаз.

3.5. Гипотетические равновесные диаграммы состояния многокомпонентных сплавов

Использование пространственных трёхкомпонентных диаграмм состояния, а также изотермических и политермических сечений этих диаграмм состояния не позволяет без экспериментов или специальных расчётов определять положения конод, связывающих составы сосуществующих фаз. В связи с этим проследить процесс равновесной и тем более неравновесной кристаллизации тройных сплавов достаточно сложно. Это не позволяет предсказать степень дендритной ликвации тройных сплавов после неравновесной кристаллизации.

Для решения подобных задач при исследовании тройных и более сложных сплавов можно предложить следующий приём: для изучаемого сплава целесообразно построить участки гипотетических двойных диаграмм состояния, в которых за основу сплава следует принять сумму всех компонентов, кроме одного, а легирующим считать именно этот компонент. Число таких гипотетических двойных диаграмм для каждого рассматриваемого сплава равно числу компонентов этого сплава. На ги-

потетических двойных диаграммах состояния по вертикальной оси обозначаются реальные температуры в пределах интервала кристаллизации от ликвидуса до равновесного солидуса сплава. На горизонтальной оси указывают содержание одного из компонентов («легирующего» в данном случае) в жидкой и твёрдой фазах в ходе равновесной кристаллизации рассматриваемого сплава. На рис. 26 показан способ построения такой гипотетической диаграммы состояния для сплава состава C_O , содержащего 34 % A , 33 % C и 33 % B . Легирующим выбран компонент C . Температуры плавления компонентов приняты равными $t_B = 750$, $t_A = 730$, $t_C = 700$ °C. Путём графических построений установлены температуры ликвидуса и солидуса сплава C_O – соответственно 735 и 725 °C. Составы жидкой и твёрдой фаз в интервале кристаллизации, определённые также по графическим построениям, приведены в табл. 5.

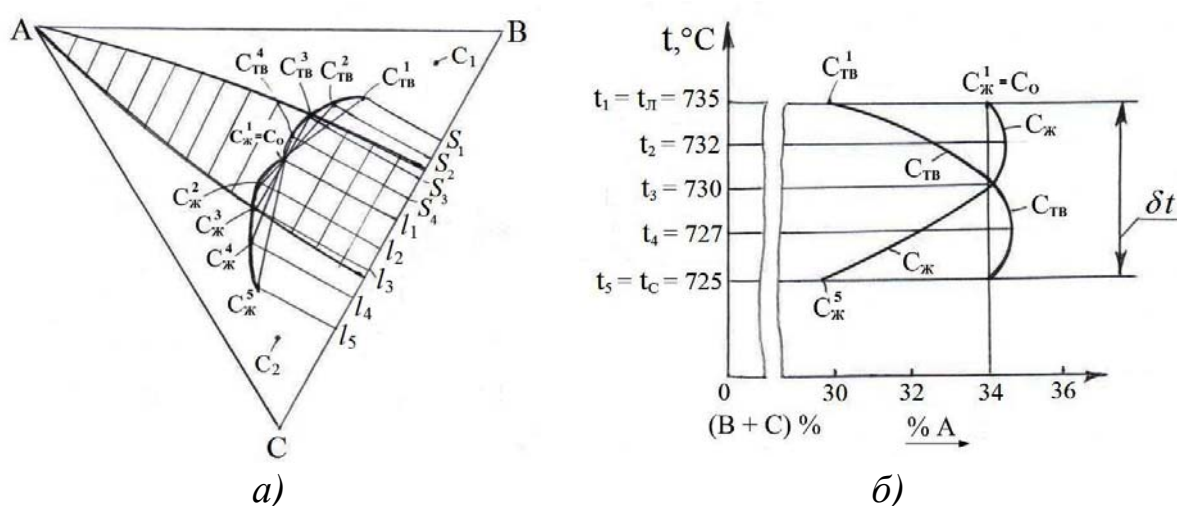


Рис. 26. Составы жидкой ($C_{ж}$) и твёрдой ($C_{тв}$) фаз при равновесной кристаллизации сплава $C_O = 34\% A - 33\% B - 33\% C$ (а) и гипотетическая равновесная диаграмма данного сплава, показывающая изменение составов фаз по компоненту A (б)

На рис. 26, а представлено изменение состава жидкой и твёрдой фаз при равновесной кристаллизации сплава C_O . На рис. 26, б изображена собственно гипотетическая диаграмма этого сплава в координатах «температура – содержание компонента A ». В начале кристаллизации – от температуры ликвидуса (735 °C) до 730 °C – содержание компонента A в твёрдой фазе меньше, чем в жидкой, т.е.

$K_A < 1$. При $t = 730^\circ\text{C}$ конода становится параллельной стороне CB концентрационного треугольника, соответственно содержание компонента A в жидкой и твёрдой фазах оказывается одинаковым (34 %), а линии C_{TB} и $C_{Ж}$ пересекаются. Это означает, что $K_A = 1$. При дальнейшем снижении температуры содержание компонента A в твёрдой фазе становится больше, чем в жидкой, и $K_A > 1$. Эти изменения коэффициента распределения компонента A очень наглядно прослеживаются на гипотетической двойной диаграмме на рис. 26, б.

Таблица 5

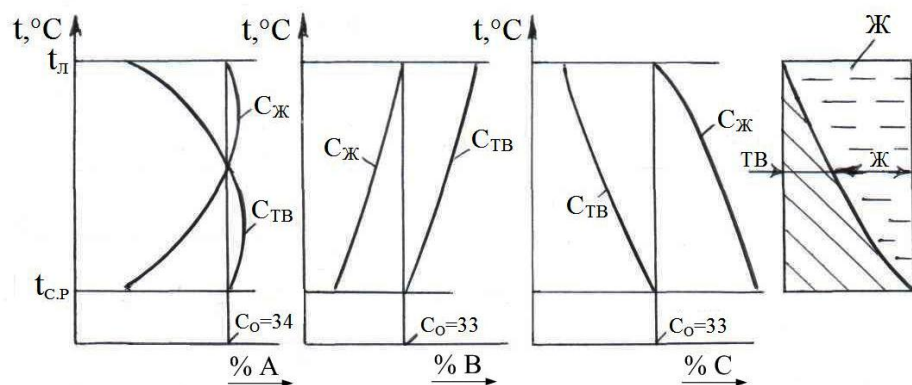
Составы равновесных твёрдой и жидкой фаз
в интервале кристаллизации

Температура, $^\circ\text{C}$		Фаза	Содержание компонентов, %		
Обозначение	Значение		C	B	A
$t_1 = t_L$	735	Твёрдая	21	50	29
		Жидкая	33	33	34
t_2	732	Твёрдая	22	46	32
		Жидкая	36,5	29	34,5
t_3	730	Твёрдая	23	43	34
		Жидкая	41	25	34
t_4	727	Твёрдая	29	36,5	34,5
		Жидкая	46	22	32,0
$t_5 = t_C$	725	Твёрдая	33	33	34
		Жидкая	49,8	21	29,2

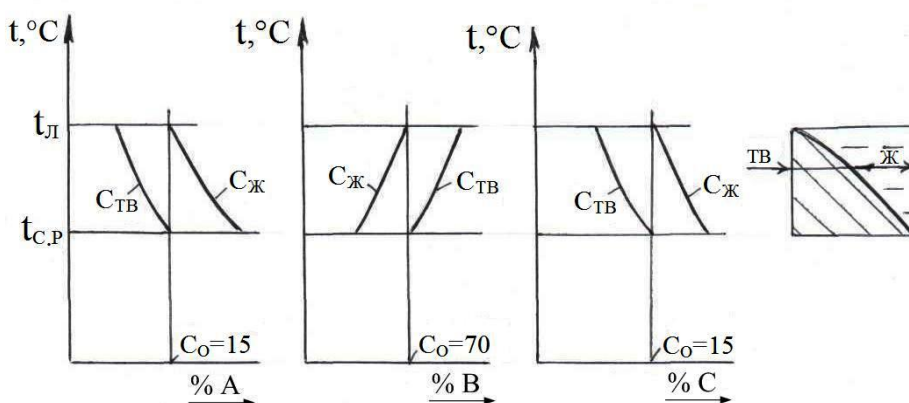
На рис. 27 представлены построенные подобным образом гипотетические двойные диаграммы для сплавов C_O , C_1 , C_2 (см. рис. 26) всех трёх компонентов. Как видно, качественные изменения коэффициента распределения, отражаемые пересечением линий C_{TB} и $C_{Ж}$, наблюдаются только у сплава C_O для компонента A .

Из построенных на рис. 27 диаграмм хорошо видно содержание каждого компонента в жидкой и твёрдой фазах в интервале кристаллизации. При этом не сложно определить массы жидкой и твёрдой фаз по любой гипотетической двойной диаграмме как по обычным двойным диаграммам. Это обусловлено следующими соотношениями. Для многокомпонентного сплава твёрдого раствора также справедливо равенство $m_{TB} C_{TB} + C_{Ж} m_{Ж} = C_O$, где C_{TB} , $C_{Ж}$, C_O – содержа-

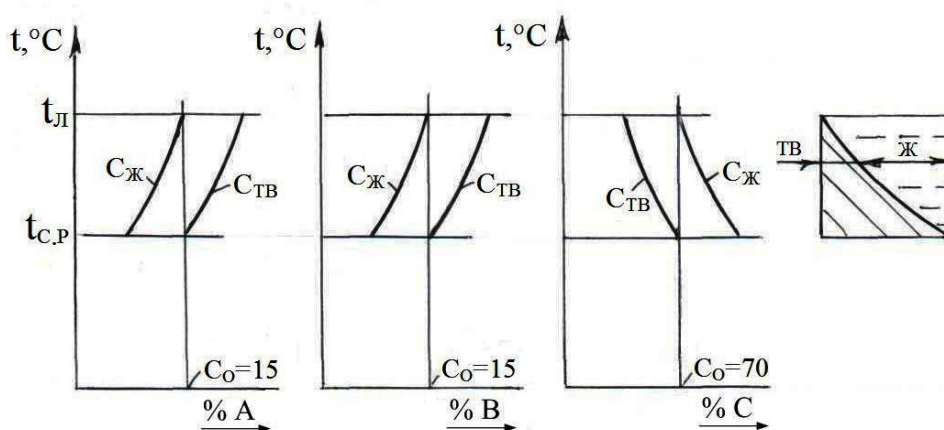
ние одного (любого) компонента сплава соответственно в твёрдой и жидкой фазах, и общее в сплаве. Так как $m_{TB} = 1 - m_{Ж}$, получаем $m_{Ж} = (C_{TB} - C_0) / (C_{TB} - C_{Ж})$, а $m_{TB} = (C_0 - C_{Ж}) / (C_{TB} - C_{Ж})$.



а)



б)



в)

Рис. 27. Гипотетические двойные диаграммы состояния для трёхкомпонентных сплавов C_0 (а), C_1 (б), C_2 (в) (по рис. 26) и соотношение масс жидкой и твёрдой фаз в интервале кристаллизации

3.6. Диаграмма состояния системы с моновариантным эвтектическим равновесием

Тройная система $A-B-C$ (рис. 28) с моновариантным эвтектическим равновесием (с одной степенью свободы) образуется двумя двухкомпонентными системами $A-B$ и $B-C$ эвтектического типа и двухкомпонентной системой $A-C$ с непрерывными жидкими и α -твердыми растворами. Граничные растворы на основе компонента B представляют собой β -твердые растворы, граничные растворы на основе компонентов A и C представляют собой α -твердые растворы. Поверхность ликвидуса состоит из двух частей $A'e'_1e'_2C'$ и $B'e'_1e'_2$. Эти поверхности соединяются по эвтектической линии $e'_1e'_2$. Все составы трехкомпонентных сплавов, нагретые до температуры выше поверхностей ликвидуса, находятся в однородном жидком состоянии.

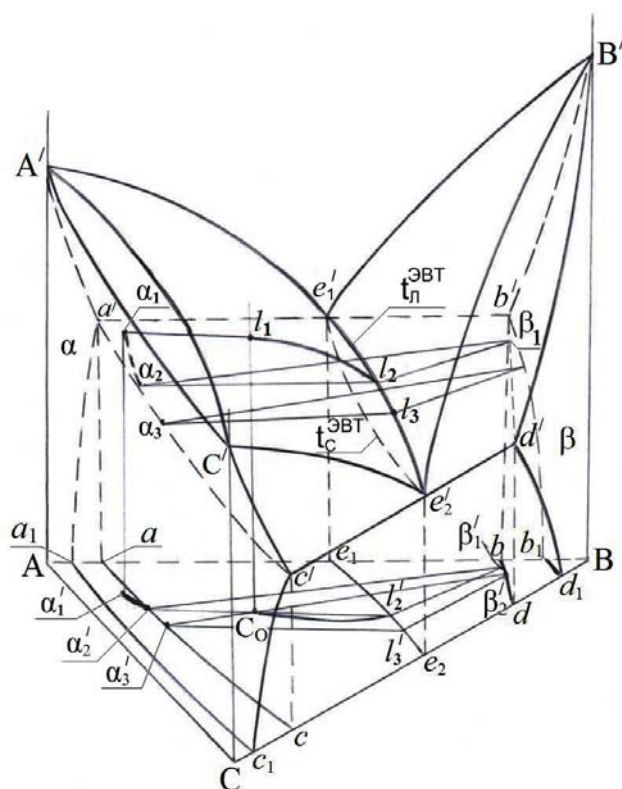


Рис. 28. Пространственная трехкомпонентная диаграмма состояния системы $A-B-C$, образованная двумя двухкомпонентными системами эвтектического типа $A-B$ и $B-C$, и системой с непрерывными жидкими и твердыми растворами $A-C$

Если исходный состав сплава находится в области $a e_1 e_2$ с концентрационного треугольника, то он первоначально кристаллизуется как непрерывный α -твердый раствор, а затем как эвтектический сплав с образованием α - и β -твердых растворов. При этом чем ближе исходный состав сплава будет находиться к линии ac на концентрационном треугольнике, тем больше в микроструктуре сплава будет α -твердого раствора. Если исходный состав сплава находится в об-

ласти $b e_1 e_2 d$, то он первоначально кристаллизуется как непрерывный β -твердый раствор, а затем как эвтектический сплав с образованием β - и α -твердых растворов. При этом чем ближе исходный состав сплава будет находиться к линии $b d$, тем больше в микроструктуре сплава будет β -твердого раствора.

Если исходный состав сплава непосредственно попадает на линию $e_1 e_2$, то он кристаллизуется с одновременным образованием двух твердых растворов α и β . Главное отличие от эвтектической кристаллизации в двухкомпонентной системе состоит в том, что в трехкомпонентной системе процесс кристаллизации реализуется в температурном интервале $\delta t^{\text{ЭВТ}} = t_{\text{Л}}^{\text{ЭВТ}} - t_{\text{С}}^{\text{ЭВТ}}$ (см. рис. 28). При этом всегда происходит изменение составов жидкой фазы по линии $e'_1 e'_2 (e_1 e_2)$, α -твердого раствора по линии $a' c' (a c)$ и β -твердого раствора по линии $b' d' (b d)$. Следовательно, эвтектическое моновариантное превращение в трехкомпонентной системе представляет собой кристаллизацию двух твердых растворов. При трехфазном равновесии ($\alpha + \beta + Ж$) это равновесие в трехкомпонентных системах существует в температурном интервале, а не при одной температуре, как в двухкомпонентных системах. Следовательно, оно моновариантно, т.е. характеризуется одной степенью свободы ($\nu = \kappa - \phi + 1 = 3 - 3 + 1 = 1$). Это значит, если для данного трехфазного равновесия выбрать одну степень свободы в виде постоянного значения внешнего фактора – температуры или постоянного содержания любого из трех компонентов в одной из трех фаз, все остальные составы и температура будут однозначно определены.

Если известен исходный состав сплава C_o , то долю каждой из трех равновесных фаз определяют следующим образом. Все фазы соединяют конодами, получая конодный треугольник (рис. 30). Исходный состав сплава (C_o) всегда находится внутри этого конодного треугольника. Далее из каждого угла – состава фазы – проводят прямые через точку исходного состава до пересечения с конодой. В результате получают отрезки, которые позволяют определить доли каждой фазы по зависимостям:

$$m_{\text{Ж}} = \frac{C_{\text{O}} - C'_{\text{Ж}}}{C_{\text{Ж}} - C'_{\text{Ж}}}; \quad m_{\text{ТВ}_1} = \frac{C_{\text{O}} - C'_{\text{ТВ}_1}}{C_{\text{ТВ}_1} - C'_{\text{ТВ}_1}}; \quad m_{\text{ТВ}_2} = \frac{C_{\text{O}} - C'_{\text{ТВ}_2}}{C_{\text{ТВ}_2} - C'_{\text{ТВ}_2}}.$$

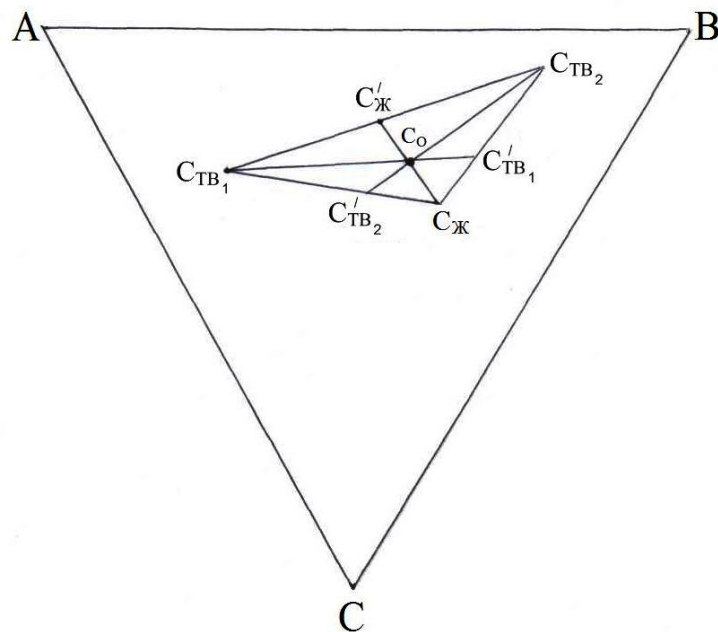


Рис. 30. Определение массовых долей равновесных фаз ($C_{\text{Ж}}$, $C_{\text{ТВ}_1}$, $C_{\text{ТВ}_2}$) при трехфазном равновесии в трехкомпонентной системе $A-B-C$

Данный метод определения масс обычно называют правилом центра тяжести треугольника. При определении масс всегда необходимо иметь в виду, что большая доля будет той фазы, которая ближе расположена к исходному составу C_{O} .

Изменение составов и масс сосуществующих фаз при понижении температуры

Рассмотрим фазовые равновесия двух исходных составов M и M_1 (см. рис. 29). Первый исходный состав (M) находится в области $a e_1 e_2 c$, в которой любой сплав кристаллизуется первоначально как непрерывный α -твердый раствор, а затем кристаллизация идет с образованием двух твердых растворов α - и β -фаз по эвтектической реакции. Второй исходный сплав состава точки M_1 кристаллизуется изначально с одновременным образованием двух твердых α - и β -фаз.

Из рис. 29 видно, что исходный состав сплава находится ближе к кривой $a c$, следовательно, большая доля сплава закристаллизуется в виде α -твердого раствора. Если бы исходный состав сплава находился ближе к кривой $e_1 e_2$, то большая доля исходного состава закристаллизуется с одновременным образованием α - и β -твердых растворов.

Процесс кристаллизации сплава состава точки M начнется при температуре t_1 , когда его фигуративная точка l_1 окажется чуть ниже поверхности ликвидуса (см. рис. 28). Состав первых α -кристаллов, образованных из жидкой фазы, определяется точкой S_1 , расположенной на поверхности солидуса. Положение первой коноды $l_1 S_1$ таково, что она будет направлена в сторону компонента A , т.е. первые α -кристаллы обогащены компонентом A .

При дальнейшем понижении температуры состав α -кристаллов изменяется по кривой $S_1 S_2 S_3$, расположенной на поверхности солидуса, а состав жидкой фазы – по кривой $l_1 l_2 l_3$, расположенной на поверхности ликвидуса. На плоскости концентрационного треугольника это будут кривые $S_1 S_2 S_3$ и $l_1 l_2 l_3$ (см. рис. 29). Все коноды, соединяющие составы твердых (S) и жидких (l) фаз, будут проходить через точку исходного состава M .

Массовые доли равновесных жидкой и твердой фаз в трехкомпонентной системе (при двухфазном равновесии) определяются как в двухкомпонентной по формулам:

$$m_{TB} = \frac{C_{Ж} - C_O}{C_{Ж} - C_{TB}}; \quad m_{Ж} = \frac{C_O - C_{TB}}{C_{Ж} - C_{TB}}.$$

Расчет можно проводить по любому из трех компонентов.

Когда жидкая фаза достигнет состава точки l_3 , т.е. попадет на линию $e'_1 e'_2$, то при дальнейшем понижении температуры в равновесии с жидкой фазой будут две твердые фазы – α и β .

Соединение конодами составов равновесных жидкой и двух твердых фаз приводит к образованию конодного треугольника. При заданном исходном составе сплава можно определить массовые доли каждой из фаз ранее описанным способом (разд. 3.6).

При понижении температуры состав жидкой фазы будет изменяться по линии $e'_1 e'_2 (e_1 e_2)$, состав α -твердой фазы – по линии $a' c' (a c)$, состав β -твердой фазы – по линии $b' d' (b d)$ (см. рис. 28, 29). Когда конода, соединяющая равновесные твердые фазы, коснется исходного состава точки M , жидкость исчезнет, и в равновесии будут только две твердые фазы α и β . Так как фигуративная точка M расположена ближе к α -твердому раствору, то доля этой фазы будет больше, чем β -твердого раствора.

При кристаллизации сплава состава точки M на кривой охлаждения (в координатах температура – время) (рис. 31, *а*) будут наблюдаться три перегиба, отвечающие температурам: начала кристаллизации α -твердого раствора; начала совместной кристаллизации α - и β -твердых растворов; конца кристаллизации α - и β -твердых растворов. На рис. 31, *а* показаны также сосуществующие равновесные фазы в различные периоды кристаллизации.

Если исходный состав сплава будет находиться в области $e_1 b d e_2$ (см. рис. 28, 29), то первоначально будет кристаллизоваться β -твердый раствор. Состав жидкой фазы будет изменяться по поверхности ликвидуса $B' e'_1 e'_2$, а твердой – по поверхности солидуса $B' b' d'$. Состав жидкой фазы также дойдет до линии $e'_1 e'_2$ и начнется кристаллизация двух твердых растворов α и β . После окончания кристаллизации в равновесии будут α - и β -твердые растворы. Доля β -твердого раствора составит большую величину.

Если исходный состав сплава (точка M_1) изначально попадает на линию $e'_1 e'_2$, то при температуре чуть ниже ликвидуса начинается одновременная кристаллизация двух твердых растворов α и β . Изменение состава α -твердого раствора будет проходить по линии $a c$ от состава точки α_1 до состава точки α_2 , β -твердого раствора – по линии $b d$ от состава точки β_1 до состава точки β_2 , жидкой фазы – по линии $e_1 e_2$ от состава точки $M_1 (Ж_1)$ до состава точки $Ж_2$ (см. рис. 29). На кривой охлаждения этого сплава (рис. 31, *б*) будут наблюдаться только два перегиба при температуре ликвидуса и солидуса сплава. В

конечной микроструктуре сплава будут две твердые фазы α и β . Долю каждой фазы в различные периоды кристаллизации можно определить с помощью правила центра тяжести треугольника (см. п. 3.6).

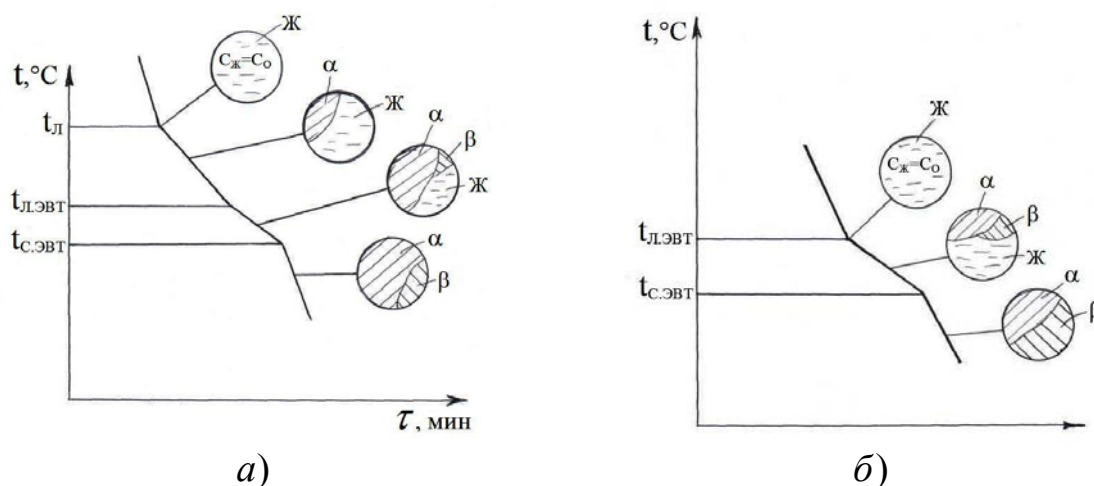


Рис. 31. Кривые охлаждения и фазовые составляющие в различные периоды кристаллизации сплава состава точки M (а) и M_1 (б) по рис. 29

3.7. Диаграмма состояния системы с моновариантным перитектическим равновесием

Тройная система $A-B-C$ (рис. 32) образована двумя двухкомпонентными системами $A-B$ и $B-C$ с перитектическим равновесием и системой $A-C$ с непрерывными жидкими и твердыми растворами. В системе существуют граничный β -твердый раствор на основе компонента B и α -твердый раствор на основе компонентов A и C . В данной системе поверхность ликвидуса состоит из двух частей $B'p'_1p'_2$ – начала кристаллизации β -твердого раствора и $A'p'_1p'_2C'$ – начала кристаллизации α -твердого раствора. Данные области пересекаются по перитектической кривой $p'_1p'_2$. На плоскости концентрационного треугольника (рис. 33) эти области будут Bp_1p_2 , Ap_1p_2C и кривая $p'_1p'_2$ соответственно. Поверхностью солидуса для β -твердого раствора является $B'b'd'$, а α -твердого раствора – $A'a'c'C'$ (рис. 32). На плоскости концентрационного треугольника эти плоско-

сти ограничены областями $B b d$ и $A a c C$ (рис. 33). Любой сплав, состав которого попадает в область $B b d$, всегда кристаллизуется как β -твердый раствор. Любой сплав, состав которого попадает в область $A p_1 p_2 C$ (рис. 33), всегда кристаллизуется как α -твердый раствор. В данной трехкомпонентной системе существует еще одна область $p_1' b' d' p_2'$ (рис. 32), в которой все составы сплавов кристаллизуются с протеканием перитектического превращения. Проекция этой области на концентрационном треугольнике (рис. 33) ограничена областью $p_1 b d p_2$. При этом если исходный состав сплава будет находиться в области $a b d c$, то в конечной структуре сохранится первоначально сосуществовавший до перитектической реакции β -твердый раствор. Однако состав его будет отличаться от первоначального. Если исходный состав сплава непосредственно попадает на линию $a c$, то β -твердый раствор исчезнет полностью, а весь α -твердый раствор будет образован непосредственно в процессе перитектического превращения. Если исходный состав сплава попадает в область $p_1 a_1 c_1 p_2$ (рис. 33), то в конечной структуре после кристаллизации будет только α -твердый раствор, при этом часть этих кристаллов образована по перитектической реакции, а часть – непосредственно за счет кристаллизации жидкой фазы. В связи с вышесказанным целесообразно рассмотреть процесс кристаллизации двух сплавов – состава точки C_O и точки C_O' (рис. 32, 33).

Кристаллизация сплава состава C_O начнется, когда фигуративная точка l_1 окажется чуть ниже поверхности ликвидуса $B' p_1' p_2'$. Из исходного состава сплава C_O образуется первая твердая фаза β_1 . Состав жидкой фазы будет изменяться по поверхности ликвидуса, а состав β -твердой фазы по поверхности солидуса $B' b' d'$ (рис. 32, 33). Когда жидкая фаза достигнет состава точки l_3 , а твердая – состава точки β_3 , то доля твердой фазы при этом будет равна около 0,7, а жидкой – 0,3. Дальнейшее понижение температуры приводит к образованию α -твердого раствора состава α_1 по перитектической реакции.

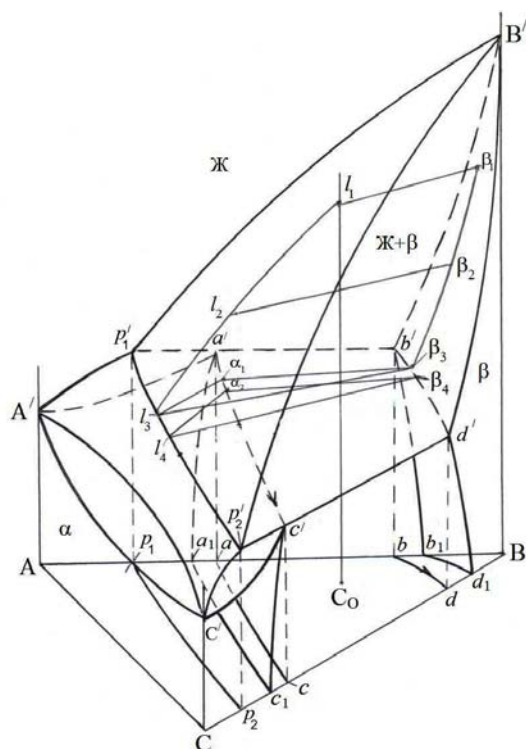


Рис. 32. Пространственная трехкомпонентная диаграмма состояния системы $A-B-C$, образованная двумя двухкомпонентными системами с перитектическим равновесием $A-B$ и $B-C$ и системой с непрерывными жидкими и твердыми растворами $A-C$

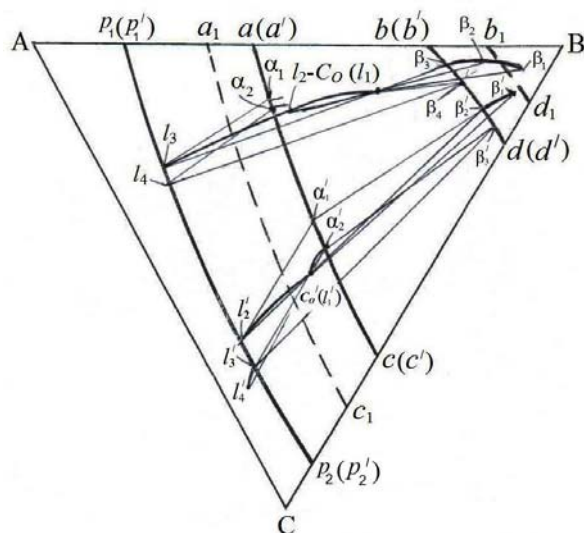


Рис. 33. Проекция пространственной трехкомпонентной диаграммы состояния по рис. 32 на концентрационный треугольник и изменение составов сплавов C_0 и C_0' в интервале кристаллизации

При дальнейшем понижении температуры состав жидкой фазы будет изменяться по линии $p_1' p_2'$ (см. рис. 32) или $p_1 p_2$ (см. рис. 33), β -твердого раствора – по линии $b' d'$ (см. рис. 32) или $b d$ (см. рис. 33), состав α -твердого раствора по линии $a' c'$ (см. рис. 32) или $a c$ (см. рис. 33). Когда конода, соединяющая α - и β -твердые растворы, пройдет через точку C_o (исходный состав сплава), жидкость полностью исчезнет, кристаллизация закончится, и в равновесии будут только кристаллы составов α_2 и β_4 . Доли кристаллов α и β при этой температуре будут равны:

$$m_\alpha = \frac{\beta_4 - C_o}{\beta_4 - \alpha_2}; \quad m_\beta = \frac{C_o - \alpha_2}{\beta_4 - \alpha_2}.$$

Расчет можно проводить по любому из трех компонентов сплава. Результат показывает, что доли α - и β -твердых растворов примерно равны (0,5 или 50 %).

Дальнейшее понижение температуры приводит к изменению составов обеих твердых фаз по поверхностям сольвусов $a' a_1 c_1 c'$ (для α -твердого раствора) и $b' b_1 d_1 d'$ (для β -твердого раствора) (см. рис. 32).

Кристаллизация сплава состава C_o' начнется, когда фигуративная точка этого сплава l_1' также окажется чуть ниже поверхности ликвидуса $B' p_1' p_2'$. Из исходного состава сплава C_o' образуется β -твердый раствор состава β_1' (см. рис. 33). Далее состав жидкой фазы будет изменяться по кривой от l_1' до l_2' , а состав твердой фазы – от β_1' до β_2' . Когда состав жидкой фазы попадает на линию $p_1 p_2$, а β -твердый раствор на линию $b d$, начинается перитектическая реакция с образованием α -твердого раствора. Первые α -кристаллы имеют состав α_1' . Перитектическое равновесие реализуется в интервале температур. При этом состав β -кристаллов изменяется от β_2' до β_3' , и, достигнув состава β_3' , β -кристаллы полностью исчезают; α -кристаллы при перитектическом превращении изменяют свой состав от α_1' до

α'_2 , состав жидкой фазы – от l'_2 до l'_3 , а исходный состав сплава (C'_0) оказывается на коноде $l'_3 \alpha'_2$, т.е. наступает двухфазное равновесие. Последующее понижение температуры сопровождается кристаллизацией α -твердого раствора с изменением состава твердой фазы от α'_2 до C'_0 , а жидкой – от l'_3 до l'_4 (см. рис. 33). Таким образом, после окончания процесса кристаллизации в наличии будет только α -твердый раствор исходного состава сплава. При дальнейшем понижении температуры фигуративная точка попадает ниже поверхности сольвуса $a'c's_1a_1$ в область двухфазного равновесия, и вновь начнет образовываться β -фаза в твердом состоянии.

Если исходный состав сплава попадает на линию $p'_1 p'_2$, то процесс кристаллизации всегда будет закончен перитектическим превращением с полным исчезновением β -кристаллов и жидкой фазы и образованием α -твердого раствора.

Вопросы к главе

1. Что представляет собой концентрационный треугольник для трехкомпонентного сплава? Объясните принципы определения составов трехкомпонентных сплавов, зная координату на плоскости концентрационного треугольника.

2. Как определить место координаты состава трехкомпонентного сплава на концентрационном треугольнике, зная содержание двух компонентов?

3. Что характерно для составов сплавов, расположенных на прямой, параллельной одной стороне концентрационного треугольника?

4. Что характерно для составов сплавов, расположенных на прямой, выходящей из вершины треугольника?

5. Что представляют собой поверхности ликвидуса и солидуса в трехкомпонентной системе?

6. Нарисуйте пространственную трехкомпонентную диаграмму состояния системы с непрерывными жидкими и твердыми растворами и объясните изменения составов жидкой и твердой фаз при равновесной кристаллизации?

7. Объясните принцип построения изотермических (горизонтальных) сечений. Какие характеристики сплава можно определить по изотермическим сечениям?

8. Объясните принцип построения политермических (вертикальных) сечений. Какие характеристики сплавов можно определить по данным сечениям?

9. Объясните принцип построения гипотетических двойных диаграмм состояния для многокомпонентных сплавов твердых растворов.

Глава 4. ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Кристаллизацией называют переход вещества из жидкого некристаллического в твёрдое кристаллическое состояние. Переход из твёрдого аморфного состояния в твёрдое кристаллическое также является кристаллизацией. Процесс кристаллизации во многом предопределяет уровень технологических и эксплуатационных свойств литейного металла.

Иногда не различают процесс кристаллизации жидкого металла (сплава) и процесс затвердевания отливки, и часто термины «затвердевание» и «кристаллизация» применяют в равной мере как к процессу образования твёрдой отливки из расплава, залитого в литейную форму, так и к процессу перехода жидкого металла в твёрдое состояние. Такое словоупотребление нельзя признать правильным, так как оно приводит к смысловым ошибкам и неточностям.

Поскольку термин «кристаллизация» определяет чисто физико-химический процесс – переход системы из одного фазового состояния (некристаллического) в другое (кристаллическое), этим словом нецелесообразно пользоваться для описания процесса образования твёрдой отливки. В последнем случае наряду с кристаллизацией, проходящей в микрообъёмах и не одновременно в разных участках объёма отливки, необходимо принимать во внимание теплоперенос, совершающийся в макромасштабе в жидком металле, в затвердевших участках отливки, в промежуточных, не полностью затвердевших участках. При затвердевании отливки в ней происходит перемещение жидкости и кристаллов под действием сил гравитации, атмосферного давления, капиллярных сил.

В ходе затвердевания в отливке появляются усадочные и газовые поры и раковины; отливка испытывает линейную усадку; в ней возникает сложная схема пластических и упругих деформаций; появляющиеся при этом напряжения могут вызвать разрушение и коробление отливки. Все эти явления в определённой мере влияют друг на

друга и на весь процесс затвердевания. Как видно, процесс затвердевания также является сложным и многообразным, как и процесс кристаллизации. Поэтому представляется разумным употреблять термин «кристаллизация», когда речь идёт о металле или сплаве, а «затвердевание» – об отливке, слитке, вообще литой заготовке. Каждый из этих процессов имеет свои характеристики и показатели, основные из которых следующие.

Характеристики процесса кристаллизации сплава:

- температуры равновесного ликвидуса (t_L) и солидуса ($t_{C.P}$) сплава, а также неравновесного солидуса сплава ($t_{C.H}$);
- интервалы кристаллизации сплава: равновесный ($\delta t_P = t_L - t_{C.P}$) и неравновесный ($\delta t_H = t_L - t_{C.H}$);
- коэффициенты диффузии в жидкой ($D_{ж}$) и твёрдой ($D_{ТВ}$) фазах;
- равновесный коэффициент распределения легирующих компонентов в сплаве $K = C_{ТВ} / C_{ж}$;
- темп кристаллизации ($i = dm/dt$), определяемый как производная массовой доли твердой фазы по температуре;
- доля сплава, кристаллизующаяся за счет диффузионного распада $\left(M_P = \frac{K \ln K}{(K-1)^2} - \frac{1}{K-1} \right)$ и вследствие диффузионного взаимодействия $\left(M_{B3} = \frac{K}{K-1} - \frac{K \ln K}{(K-1)^2} \right)$;
- скорость охлаждения сплава $V_{охл} = (t_L - t_C) / \tau$;
- размер дендритной ячейки сплава d_{CP} ;
- коэффициент дендритной ликвации компонента сплава $K_L = C_{ГР} / C_{Ц}$, где $C_{Ц}$, $C_{ГР}$ – содержание компонента соответственно в центре и на границе дендритной ячейки, при этом $K_L > 1$, если $K < 1$ и $K_L < 1$, если $K > 1$.

Характеристики процесса затвердевания литой заготовки:

- скорость охлаждения $V = \Delta t / \Delta \tau$; в разных частях отливки, как правило, имеет различные значения; можно рассматривать V в жидкости отливки, в её переходной области, ограниченной изотермами ликвидуса и солидуса сплава, а также в затвердевшей части;
- температурный градиент $G = \Delta t / \Delta \ell$ (град/см) в жидкой, переходной и твёрдой частях заготовки;
- протяженность двухфазной (жидко-твёрдой) переходной зоны (l , см);
- скорость перемещения фронта кристаллизации или скорость нарастания твёрдой корки ($V_{\text{л}}$); может быть постоянной при управляемом и переменной при неуправляемом направленном затвердевании;
- зональная ликвация (или макроликвация): превышение или понижение содержания какого-либо компонента в одной части отливки по сравнению со средним содержанием в сплаве;
- конвективное перемещение расплава из-за различий температуры в жидкой и переходной областях отливки;
- структура и размер макрозёрен (может быть равноосная, столбчатая и монокристаллическая).

4.1. Кристаллизация чистых металлов.

Влияние и поведение нерастворимых примесей

Процесс кристаллизации является типичным фазовым превращением, при котором высокотемпературная фаза превращается в низкотемпературную. Процесс достаточно хорошо изучен экспериментально и теоретически, особенно для однокомпонентной системы. Наиболее плодотворной идеей для описания процесса кристаллизации было расчленение его на два одновременно протекающих процесса – зарождение кристаллов и рост кристаллов. В общем виде эту идею высказал ещё Д. К. Чернов, но начало подробного и тщательного изучения этих двух процессов связано с именем Г. Таммана*.

В однокомпонентной системе жидкость может перейти в твёрдое состояние лишь при температуре, ниже равновесной. Сущест-

* Тамман (Tammann) Густав (1861 – 1938) – немецкий металлург, физико-химик. Труды по теории кристаллизации сплавов, фазовому равновесию двух- и трехкомпонентных металлических систем.

вующее при этой температуре равновесие между жидкой и твердой фазами определяется равенством удельных (приходящихся на единицу объема) свободных энергий фаз. Ниже равновесной температуры свободная энергия твердой фазы, приходящаяся на единицу объема, становится меньше свободной энергии жидкости. Система переходит в состояние с меньшим запасом свободной энергии, т.е. происходит кристаллизация жидкости.

Если учитывать только указанную удельную свободную энергию, то кристаллизация должна происходить при малейшем удалении от равновесной температуры, при любом переохлаждении. Однако в балансе свободной энергии необходимо учитывать энергию образующейся поверхности раздела кристалл – жидкость.

Если в жидкости возник шарообразный кристалл радиусом r , изменение объемной свободной энергии составит $\Delta G_1 = -4\pi r^3 \Delta g/3$ (Δg – разность между удельной свободной энергией твердой и жидкой фаз). Разницей в плотности фаз в данном случае можно пренебречь. Возникновение указанного кристалла связано с приростом поверхностной энергии раздела кристалл – жидкость, величина которой будет равна $\Delta G_2 = 4\pi r^2 \sigma_{к-ж}$ ($\sigma_{к-ж}$ – удельная поверхностная энергия на границе кристалл – жидкость). Общее изменение свободной энергии в связи с появлением кристалла составит

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -4\pi r^3 \Delta g/3 + 4\pi r^2 \sigma_{к-ж}.$$

Поскольку в полученном выражении члены имеют противоположные знаки, то, очевидно, функция $\Delta G = f(r)$ проходит через максимум. При малых значениях радиуса должен преобладать член с положительным знаком, содержащий r^2 . Это значит, что изменение энергии при образовании кристалла из жидкости положительно. Существование такого кристалла невозможно, так как это связано с увеличением свободной энергии, и этот кристалл должен расплавиться. При больших размерах кристалла возрастает величина члена с отрицательным знаком. Поэтому теперь $\Delta G < 0$, и возникший кристалл будет не только устойчив, но и должен беспрепятственно расти, так как чем больше радиус, тем более отрицательной будет ΔG .

Найдём критический размер кристалла, начиная с которого он становится устойчивым и способным к росту. Очевидно, что этот

размер соответствует максимуму функции $\Delta G = f(r)$. Максимум определяется условием $d(\Delta G)/dr = 0$. Дифференцирование даёт $-(4\pi\Delta g \cdot 3r^2/3) + 4\pi\sigma_{K-J} \cdot 2r = 0$ или $r(-\Delta g r + 2\sigma_{K-J}) = 0$. Отсюда значащая величина $r = (2\sigma_{K-J})/\Delta g$. Можно показать, что в данном случае $\Delta g = (L\Delta T)/T_p$ (L – теплота плавления; T_p – равновесная температура; $\Delta T = (T_p - T)$ – переохлаждение; T – действительная температура). Окончательно получим

$$r_{KP} = (2\sigma_{K-J}T_p)/(L\Delta T). \quad (4.1)$$

Кристаллы критического размера называют *зародышами*, или *центрами кристаллизации*.

Как видно, размер зародышей обратно пропорционален переохлаждению. Для экспериментально определённых наибольших переохлаждений, достигающих нескольких сотен градусов Кельвина у малых объёмов сверхчистых металлов, радиус зародыша весьма мал. Например, для меди, имеющей $L = 1,7 \cdot 10^9$ Дж/м³, $\sigma_{K-J} = 0,15$ Дж/м², при $\Delta T = 100$ К, $T_p = 1356$ К получаем $r_{KP} = 2,4 \cdot 10^{-9}$ м.

Образование зародышей происходит за счёт случайного столкновения определённого числа частиц в жидкости, обладающих минимальным запасом кинетической энергии. Такое зарождение, происходящее без вмешательства других тел, называется *гомогенным*. Возникающие при этом зародыши состоят из большого числа частиц. Так, в зародыше кристалла меди вычисленного размера содержится атомов меди $N = (4\pi r_{KP}^3)/(3V)$ ($V = 1,16 \cdot 10^{-23}$ – объём, приходящийся на один атом, см³). Отсюда $N = 5000$.

Другая сторона процесса кристаллизации заключается в росте появившихся зародышей кристаллов. Скорость роста кристаллов также определяется переохлаждением. Теория допускает различные механизмы роста кристаллов. Если рост происходит путём присоединения отдельных атомов к гладкой грани кристалла, линейная скорость роста прямо пропорциональна переохлаждению. Если рост осуществляется за счёт присоединения атомов к постоянно существующей ступеньке на грани, образованной выходом винтовой дислокации, скорость роста прямо пропорциональна квадрату переохлаждения.

Наконец, если рост связан с появлением двумерных зародышей на гладкой грани кристалла, скорость роста определяется экспоненциальной зависимостью от переохлаждения.

Скорости роста реальных металлических кристаллов обычно невелики и составляют 1...10 мм/с при переохлаждении 1...5 К. В экстремальных условиях, когда переохлаждение достигает сотен кельвинов, скорости роста доходят до 500...1000 мм/с, при этом, по видимому, действуют не только указанные ранее механизмы роста.

Таким образом, и число зародышей кристаллов (центров кристаллизации), и линейная скорость их роста прямо связаны с переохлаждением. Поэтому, казалось бы, что обе эти характеристики должны монотонно возрастать с увеличением переохлаждения. Однако фактически возрастание наблюдается лишь до определённого переохлаждения, после чего происходит уменьшение как числа центров, так и линейной скорости роста (рис. 34). Эти изменения связаны с уменьшением диффузионной подвижности частиц, из которых состоит жидкость, и с ростом вязкости жидкости. В результате жидкость отвердевает, не кристаллизуясь, вещество переходит в аморфное состояние (стеклообразное).



Рис. 34. Зависимость линейной скорости роста кристаллов $V_{\text{лин}}$ (1) и количества центров кристаллизации n (2) от переохлаждения для металлов и сплавов

До настоящего времени для металлов нисходящие ветви кривых n и $v_{\text{лин}}$ экспериментально не выявлялись. Применение очень высоких скоростей охлаждения (больше 10^3 К/с) позволило достичь таких переохлаждений, при которых металлы, вернее, металлические сплавы, переходят в аморфное состояние.

Кристаллы как анизотропные образования обладают различной скоростью роста на разных гранях. В кристаллографии существует закон, по которому скорость перемещения грани кристалла при росте обратно пропорциональна плотности упаковки этой грани атомами.

Поэтому плотноупакованные грани растут медленно, а рыхлые – быстро. Быстрорастущие грани по чисто геометрическим причинам вскоре исчезают («выклиниваются»), и в итоге кристалл оказывается огранённым только плотноупакованными гранями. Этот закон строго выполняется при росте кристаллов минералов и солей из разбавленных растворов и при малых пересыщениях.

В случае кристаллизации веществ из расплавов, в том числе металлов, очень большое значение для «облика» кристаллов имеет приведённая энтропия плавления

$$\alpha = L_M / (T_P R), \quad (4.2)$$

где L_M – молярная теплота кристаллизации; T_P – равновесная температура кристаллизации; R – газовая постоянная.

Соотношение (4.2) называют также *критерием Джексона*.

Если $\alpha > 2$, растущие кристаллы даже при больших переохлаждениях сохраняют полногранные формы: они имеют достаточно крупные участки, образованные плотноупакованными гранями. Если $\alpha < 2$, поверхность растущих кристаллов оказывается неровной, сами кристаллы очень легко даже при весьма малых переохлаждениях приобретают сложную форму, определяемую неоднородным распределением в окружающем переохлаждённом расплаве температуры, а также примесей.

Таким образом, малые значения критерия α определяют ярко выраженную склонность к дендритному, а не полногранному росту (табл. 6). У «полуметаллов» (галлия, висмута и сурьмы) эта способность выражена слабее. Неметаллы германий и кремний, имеющие $\alpha > 2$, дают полногранные кристаллы. Появляющиеся при некоторых условиях дендриты этих элементов вызываются особыми причинами (сложной схемой двойникования).

Органические вещества (салол, пиперонал, бензил, борнеол), нередко используемые для изучения процесса кристаллизации, имеют $\alpha > 2$ и не дают дендритов. «Металлоподобными» органическими веществами являются CBr_4 и $NC(CH_2)_2CN$ (динитрил – янтарная кислота или сукцинонитрил, см. табл. 6).

Как было показано ранее, гомогенное зарождение кристаллов даже при очень глубоком переохлаждении, когда размер зародыша соответственно мал, требует столкновения большого числа атомов с

определённым запасом энергии. Именно малая вероятность этого явления и вызывает большую величину переохлаждения. В металлах и вообще любых веществах в подавляющем большинстве случаев происходит не гомогенное, а гетерогенное зарождение. Оно заключается в том, что зародыши появляются на готовых поверхностях раздела с жидкостью: на частицах нерастворимых примесей, стенках литейных форм, тиглей и т.п. В этом случае энергия образования зародышей существенно снижается, поскольку часть поверхности раздела кристалл – жидкость заменяется готовой поверхностью кристалл – подложка. В итоге уменьшается переохлаждение, вызывающее начало кристаллизации. Именно поэтому металлы обычной промышленной чистоты не удаётся переохладить даже на несколько градусов ниже температуры плавления.

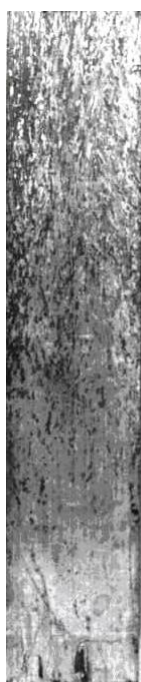
Таблица 6

Свойства металлов и органических соединений, определяющие форму растущих кристаллов из расплава

Металл, вещество	Свойства		
	T_P , К	L_M , Дж/моль	α
Ga	303	5530	2,2
Sn	505	7021	1,7
Bi	545	8778	1,9
Pb	600	4554	0,9
Zn	693	6825	0,7
Sb	904	20374	2,7
Al	933	10800	1,4
Ge	1210	35405	3,5
Cu	1356	13120	1,2
Si	1688	50400	3,6
Fe	1811	14000	0,9
CBr ₄	462	4648	1,2
NC(CH ₂) ₂ CN	331	3680	1,4

Естественно, что чем более близка кристаллическая структура таких частиц к структуре будущего кристалла, тем в большей мере будет облегчено появление зародышей. Опыты показали, что если

структуры твёрдого металла и находящейся в расплаве частицы одинаковы и периоды решётки отличаются не более чем на 10...15 %, то такие частицы «работают» как собственные центры кристаллизации. Эти явления обобщены как *принцип структурного соответствия* П. Д. Данкова. Частица также способна быть центром кристаллизации, если какая-либо кристаллографическая плоскость ее решетки будет совпадать по параметрам с кристаллографической плоскостью решетки сплава (принцип М. В. Мальцова). Проявление этих принципов имеет место, например, в том, что частицы нитридов и карбонитридов титана активно измельчают зерно в литых заготовках из сплавов на основе железа и никеля, имеющих ОЦК-структуру при кристаллизации, действуя, очевидно, как готовые центры кристаллизации (рис. 35). Однако эти частицы практически не влияют на величину зерна литых заготовок из сплавов на основе никеля и железа, обладающих при кристаллизации ГЦК-структурой.



а)



б)

Рис. 35. Образование «случайных» кристаллов на активных центрах кристаллизации в отливках из сплава 35 % Co – 14 % Ni – 7,5 % Al – 4 % Cu – 5 % Ti – ост. Fe: а) после направленного управляемого затвердевания, $\times 1,0$; б) перед фронтом кристаллизации, $\times 120$ (образец получен быстрой закалкой в воде)

Из громадного количества частиц нерастворимых примесей в металлах (сотни тысяч частиц в 1 см^3), по-видимому, лишь небольшая доля удовлетворяет условию структурного соответствия. В общем случае основная масса частиц является с этой точки зрения инертной. Однако наблюдения и эксперименты на органических веществах и металлах, проведённые В. И. Даниловым и Б. Е. Неймарком с сотрудниками, показали, что присутствие и таких частиц сказывается на кристаллизации. Их влияние проявляется через действие перегрева расплава над точкой плавления на переохлаждение перед последующей кристаллизацией и на возникающую макроструктуру.

Установлено, что многие металлы в случае малых перегревов при плавке не испытывают заметного переохлаждения при последующей кристаллизации, и в них образуется мелкая структура. Однако, начиная с некоторого перегрева, отмечаются всё возрастающее переохлаждение и заметное укрупнение зерна. При этом также замечено, что чем чище металл, тем меньше влияние перегрева. Намеренное же введение нерастворимых примесей приводит к резкому усилению влияния перегрева на переохлаждение и структуру. Эти факты могут быть истолкованы с помощью анализа формулы (4.1).

Вывод формулы (4.1) был основан на представлении о том, что поверхность кристалла выпуклая в сторону расплава, и центр кривизны поверхности находится на стороне кристалла. В этом случае $r_{KP} > 0$. В случае перегрева величина $\Delta T = T_p - T$ оказывается отрицательной, так как $T > T_p$ и поэтому r_{KP} становится также меньше нуля. Это значит, что центр кривизны теперь находится по другую сторону поверхности кристалл – жидкость, на стороне жидкости.

Таким образом, участки кристалла со сферической поверхностью указанного радиуса, углублённой в объём кристалла, оказываются термодинамически устойчивыми выше температуры плавления. Существование таких участков возможно в очень тонких трещинах на частицах, не растворимых в расплаве (рис. 36). Чем больше перегрев, тем во всё более тонких каналах расплавляются мельчайшие остатки кристаллов. Таким образом, увеличение перегрева вызывает сокращение числа центров кристаллизации и приводит к соответствующему укрупнению зерна при последующей кристаллизации. Надо отметить, что воздействие перегрева на металлические расплавы более

сложно и многообразно. Это воздействие связано, возможно, с явлениями адсорбции атомов металла на частицах примесей, с химическим воздействием примесь – расплав, изменением строения самого расплава.

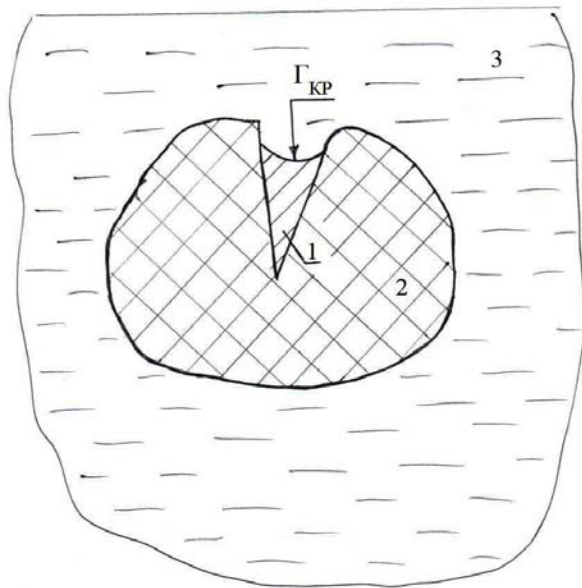


Рис. 36. Кристалл (1), находящийся в узкой трещине неметаллического включения (2) и имеющий вогнутую в сторону расплава (3) поверхность

Необходимо обратить внимание также на поведение нерастворимых частиц примесей при росте кристаллов. Установлено, что частицы, взвешенные в жидкости, могут перемещаться при росте кристаллов и в результате откладываться на границах между кристаллами. Подобное поведение инородных частиц – включений – связано с действием поверхностных сил, определяемых межфазной энергией на границах кристалл – жидкость, включение – жидкость, кристалл – включение. Если частица – включение – смещается при росте кристалла, это значит, что

сумма межфазных энергий на границах кристалл – жидкость и включение – жидкость меньше, чем межфазная энергия на границе кристалл – включение. Перемещение частицы обусловлено непрерывным подтеканием жидкости под неё. Существующий при этом слой жидкости всё время отделяет частицы от кристалла, отталкивает её в глубь жидкости.

Если же сумма энергий на границах кристалл – жидкость и включение – жидкость оказывается больше, чем межфазная энергия на границе кристалл – включение, то термодинамически выгоднее существование именно поверхности раздела кристалл – включение. Как только такая поверхность раздела возникнет, частица уже перемещаться не может, она вырастает в кристалл.

Величины межфазных энергий определяются природой соприкасающихся тел. Следовательно, частицы одних веществ будут сдвигаться при росте кристаллов в данной жидкости, а частицы других –

не будут. Точно также данные частицы сдвигаются при кристаллизации одних жидкостей и вырастают в кристаллы в других жидкостях. Установлено, например, что частицы диоксида олова сдвигаются при кристаллизации меди, а частицы оксида цинка не сдвигаются. В результате первые скапливаются на границах зёрен, а вторые оказываются распределёнными равномерно в литом металле.

Описанная картина справедлива при достаточно малых скоростях роста кристаллов. В случае повышенных скоростей сдвигающиеся частицы начинают испытывать всё большее сопротивление среды из-за вязкости жидкости. Когда сила сопротивления превосходит силу, определяемую давлением жидкости, подтекающей в зазор между кристаллом и включением, сдвиг частиц прекращается. Они останавливаются и вырастают в кристаллы. В этом явлении заключается одна из причин большей прочности и пластичности металла, быстро закристаллизовавшегося, по сравнению с металлом, у которого кристаллизация проходила медленно. В первом случае границы зёрен свободны от инородных включений, во втором – на границах зёрен присутствуют отложения частиц нерастворимых примесей. Необходимо отметить, что в сплавах, кристаллизующихся в интервале температур и образующих дендритную структуру, сдвигающиеся инородные частицы скапливаются не столько по границам зёрен, сколько по границам дендритных ячеек. Так, в сплавах алюминий – магний наблюдали скопление мельчайших частиц оксидов магния именно на границах дендритных ячеек.

Сдвигающиеся частицы накапливаются перед растущим кристаллом, мешают подтекать расплаву и тем самым затрудняют рост кристалла. Из-за этого возможно зарождение новых кристаллов в жидкости. Таким образом, сдвигающиеся частицы могут обусловить некоторое измельчение структуры металла.

4.2. Процессы кристаллизации сплавов твёрдых растворов

В сложных системах, которыми являются металлы и сплавы технической чистоты, каждому уровню ΔT (переохлаждение) соответствует некоторый набор критических размеров зародышей, опре-

деляемый их составом, т.е. в обычных металлах и сплавах возникают зародыши и разных размеров и разного состава. Качественные зависимости процесса зарождения и роста кристаллов от переохлаждения и от наличия инородных примесей в общем сохраняются и для сплавов.

При кристаллизации сплавов на первый план выступают проблемы, связанные с составом растущих кристаллов и окружающей жидкости. Изменение состава кристаллов и жидкости осуществляется за счёт диффузионного массопереноса. Ограниченность этого процесса в связи с конечными и сравнительно небольшими коэффициентами диффузии вызывает значительные изменения в ходе кристаллизации и получающейся структуры.

Наиболее подробно изучена кристаллизация сплавов твёрдых растворов и эвтектик, хотя наблюдаемые факты и сейчас не всегда укладываются в развитые теоретические представления.

Однородные твердые растворы в некоторых реальных системах распространяются на всю область составов от 100 % одного чистого компонента до 100 % второго компонента (рис. 37, *a – в*). Однако наиболее часто встречаются области ограниченных твердых растворов на основе одного из компонентов в системах с эвтектическим, перитектическим и монотектическим превращениями (рис. 37, *г – е*). Твердые растворы могут быть также на основе промежуточных фаз.

Рассмотрим особенности кристаллизации сплавов твёрдых растворов.

Равновесная кристаллизация состава C_o (рис. 38) совершается таким образом, что в момент достижения температуры ликвидуса t_L из жидкости состава C_o начинают выпадать кристаллы состава C_1 , определяемого пересечением коноды ab с линией солидуса диаграммы в точке a .

По мере снижения температуры состав кристаллов меняется по линии солидуса от точки a до точки b'' , а состав жидкости – по линии ликвидуса от точки b до точки f . Так, при температуре t состояние кристаллов изображается точкой a' , жидкости – точкой d . Из

закона постоянства компонентов в сплаве относительное количество по массе кристаллов при этой температуре равно отношению $m_{TB}^t = \frac{C_3 - C_0}{C_3 - C_2}$, а количество жидкости – $m_{ж} = \frac{C_0 - C_2}{C_3 - C_2}$. Равновесная кристаллизация заканчивается при t_c , когда исчезающее малое количество жидкости достигает состава C_4 в точке f , а все кристаллы приобретают средний состав C_0 в точке b'' .

Главной особенностью процесса равновесной кристаллизации является то, что при любой температуре между ликвидусом и солидусом каждая из фаз совершенно одинакова, состав абсолютно одинаков в любой точке объёма в каждой фазе, т.е. диаграмма состояния описывает именно состояние системы при заданном составе и температуре и практически не несёт сведений о способах перехода из одного состояния в другое. Единственно, что предопределяется, это именно равновесный переход, т.е. абсолютное отсутствие градиентов температуры и концентрации. В этом условии заключается очевидная идеализация процесса, поскольку физически невозможны ни теплоперенос, ни диффузионный массоперенос без температурного или концентрационного градиентов.

Как отмечалось ранее, процесс равновесной кристаллизации сплавов твёрдых растворов характеризуется следующими показателями: δt , ΔC , K , i , M_p , M_B .

Равновесный температурный интервал кристаллизации – разница между температурой ликвидуса и температурой равновесного солидуса $\delta t = t_L - t_c$. В общем случае сплавы – твёрдые растворы – имеют $\delta t > 0$. Однако некоторые сплавы обладают нулевым интервалом кристаллизации (например, с точкой максимума и точкой минимума) (рис. 37, б, в). Значение δt очень важно для технологических (литейных) свойств сплава, т.е. свойств, определяющих возможность получения плотной доброкачественной отливки.

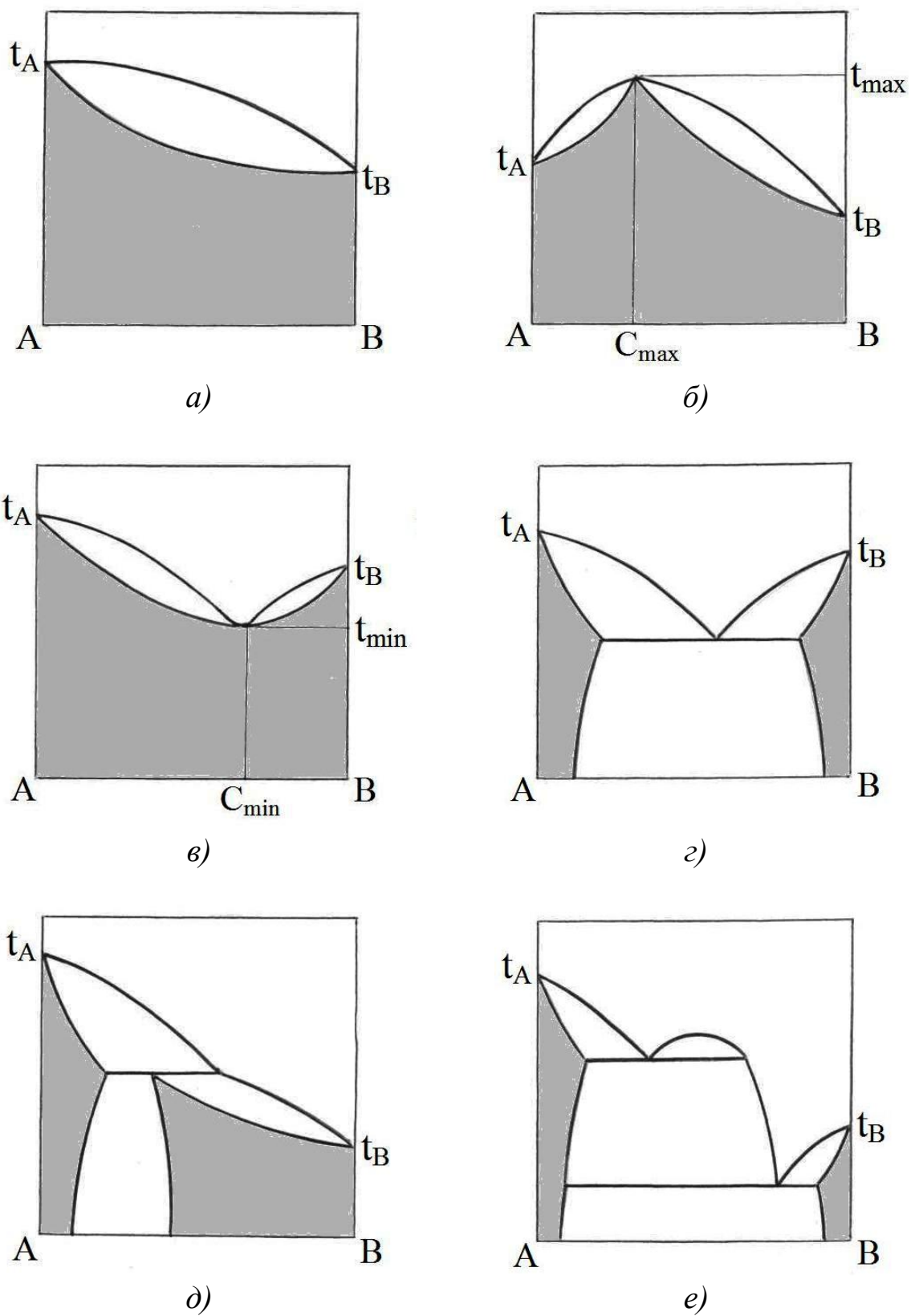


Рис. 37. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем с непрерывными твердыми растворами (а – в) и с неполными областями твердых растворов (г – е) (темные участки)

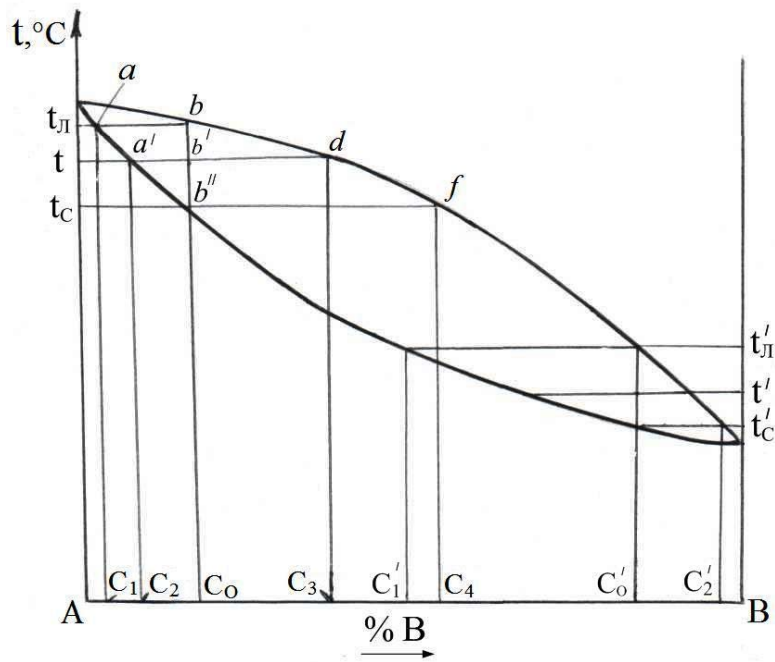


Рис. 38. Схема равновесной кристаллизации сплавов C_0 и C'_0 в двухкомпонентной системе $A-B$ с непрерывными жидкими и твёрдыми растворами

Концентрационный интервал кристаллизации – разница между составами первых и последних выпавших кристаллов $\delta C = C_1 - C_0$. Этот показатель косвенно отражает масштабы диффузионных процессов, необходимых для изменения составов твердой фазы при равновесной кристаллизации. Коэффициентом распределения называют отношение содержания компонента сплава в твёрдой фазе к содержанию этого же компонента в равновесной жидкой фазе $K_O = C_{ТВ}/C_{Ж}$. Из рис. 38 видно, что K_O второго компонента (меньшего по содержанию) в сплавах двойной системы – величина непостоянная, зависящая от температуры и C_0 . Так, в сплаве C_0 при t_L $K_O^B = C_1/C_0 \approx 0,2$, а при t_c $K_O^B = C_0/C_4 \approx 0,3$. У сплава C'_0 K_O^A при t'_L $C'_1/C'_0 \approx 3,0$, при t'_c $C'_0/C'_2 \approx 4$. Коэффициент распределения второго компонента в двойной системе оказывается постоянным, если в данной области диаграммы линии ликвидуса и солидуса являются прямыми, выходящими из одной точки на ордина-

те компонента основы сплава (рис. 39). У сплава $C_o \ K_o^B < 1$ (рис. 39, а), у сплава $C_o' \ K_o > 1$ (рис. 39, б). У сплавов с $\delta t = 0 \ K = 1$.

Для двойных сплавов коэффициент распределения легко можно определить по диаграмме состояния.

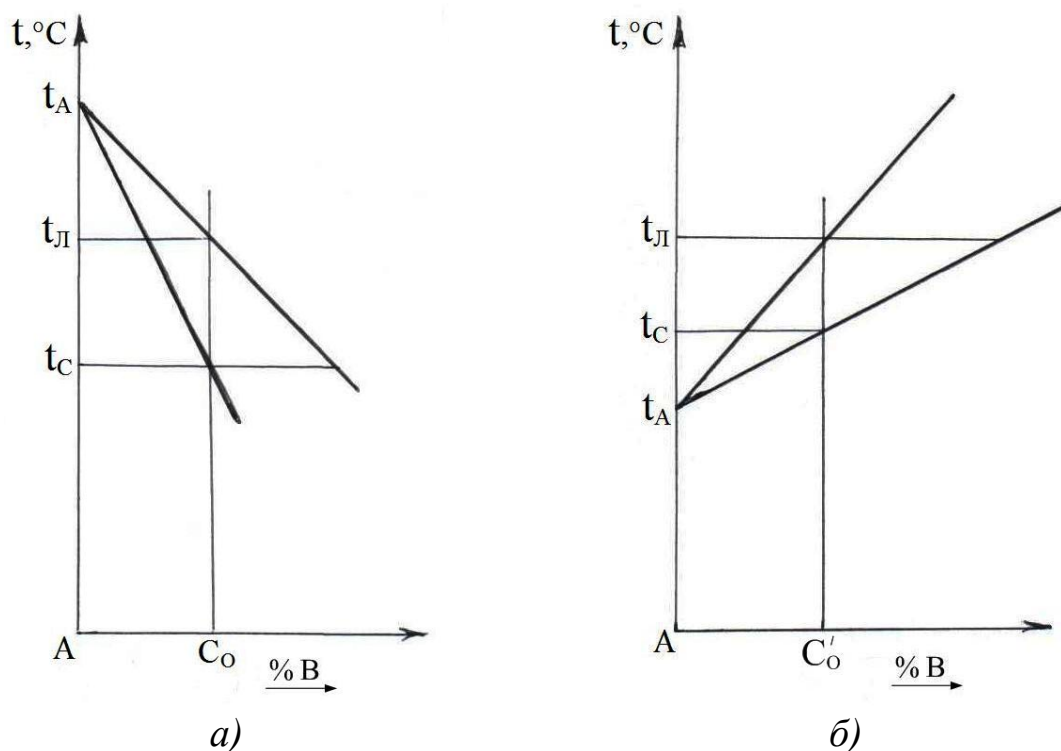


Рис. 39. Участки двойных диаграмм состояния с прямыми линиями ликвидуса и солидуса для $K < 1$ (а) и $K > 1$ (б)

Коэффициенты распределения в случае равновесной кристаллизации проявляют себя только в самом процессе фазового перехода, показывая, как соотносятся между собой составы кристаллов и жидкости. После завершения процесса равновесной кристаллизации коэффициенты распределения полностью теряют своё значение, поскольку сплав в твёрдом состоянии представляет собой однородный твёрдый раствор среднего состава C_o . Однако в реальных условиях при неравновесной кристаллизации влияние величины K_o проявляется в структуре твёрдого сплава в виде неоднородности состава.

Темпом кристаллизации (i) называют приращение количества твёрдой фазы $d m_{TB}$ при понижении температуры на $d t$ (к скорости

кристаллизации, т.е. к зависимости количества твёрдой фазы от времени, этот показатель никакого отношения не имеет). Чтобы определить значение i , нужно найти функцию $m_{TB} = f(t)$ и затем продифференцировать её $i = d m_{TB} / d t$. Например, у сплава C_O (см. рис. 38) при t $m_{TB} = C_3 - C_O / C_3 - C_2$ или в общем случае $m_{TB} = (C_{Ж} - C_O) / (C_{Ж} - C_{TB})$. Заменяв $C_{Ж}$ и C_{TB} их выражениями через t , получим $m_{TB} = f(t)$. Затем, продифференцировав, находим i сплава C_O как функцию температуры в общем виде. Необходимо иметь в виду, что величина m_{TB} возрастает с понижением температуры, поэтому значение темпа кристаллизации будет отрицательное

$$i = -\% K^{-1} \text{ (если массу определяют в процентах).}$$

Можно сначала построить график $m_{TB} = f(t)$ и путём графического дифференцирования определить $i = d m / d t$. Задача упрощается, если линии t_L и t_C на интересующем участке диаграммы состояния можно считать прямыми (см. рис. 39). В этом случае состав жидкости при кристаллизации сплава C_O находят из уравнения линии ликвидуса $t_{(L)} = t_A - a C_{Ж}$ (t_A – температура плавления компонента основы сплава), состав кристаллов – из уравнения линии солидуса $t_{(C)} = t_A - a C_{TB} / K$ (a – угловой коэффициент, K – коэффициент распределения, являющийся постоянным на данном участке диаграммы состояния).

При температуре ликвидуса t_L состав жидкости равен среднему составу сплава C_O . Следовательно, $t_L = t_A - a C_O$ и $C_O = (t_A - t_L) / a$. Количество твёрдой фазы $m_{TB} = (C_{Ж} - C_O) / (C_{Ж} - C_{TB})$; выразив составы через температуру, получим $m_{TB} = \frac{(t_L - t)}{(1 - K)(t_A - t)}$. Отсюда

$$i = d m_{TB} / d t = \frac{t_L - t_O}{(1 - K)(t_A - t)^2}.$$

Для сплавов C'_O , где $K_O > 1$, справедливы эти же зависимости.

То, что i зависит от температуры, имеет очень большое значение для литейных свойств сплава. Это обстоятельство во многом пре-

допределяет проявление объёмной усадки в отливках (раковины или поры), опасность появления трещин, характеристики макроструктуры. Качественно об изменениях i можно судить по графику $m_{ТВ} = f(t)$ (рис. 40).

При снятии кривых охлаждения особенности в характере кристаллизации сплавов приводят к тому, что у сплава C_O чётко выявляется перелом при t_L , а t_C почти незаметна (рис. 41, а). У сплава C'_O , наоборот, лучше обнаруживается t_C и мало заметна t_L (рис. 41, б).

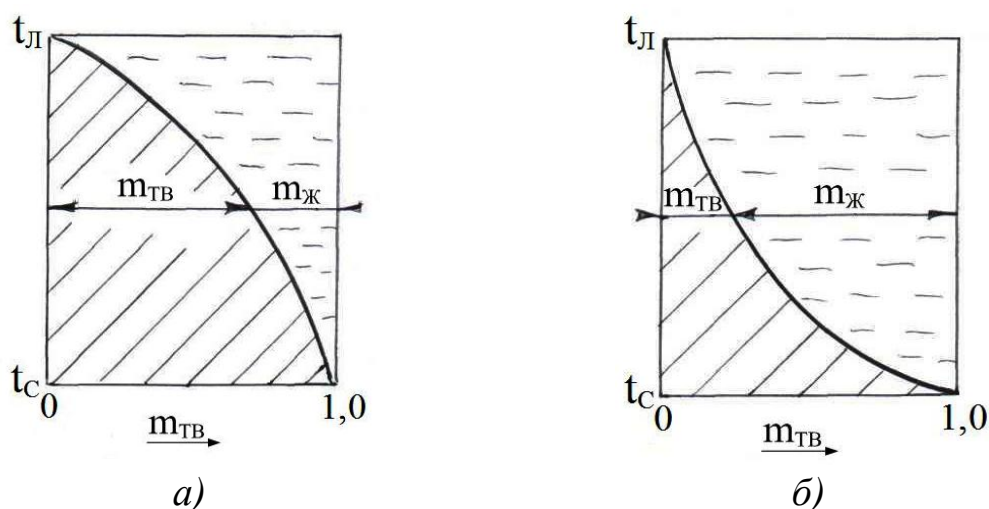


Рис. 40. Зависимость массы твёрдой фазы от температуры при равновесной кристаллизации сплава C_O (а) и C'_O (б) (по рис. 38)

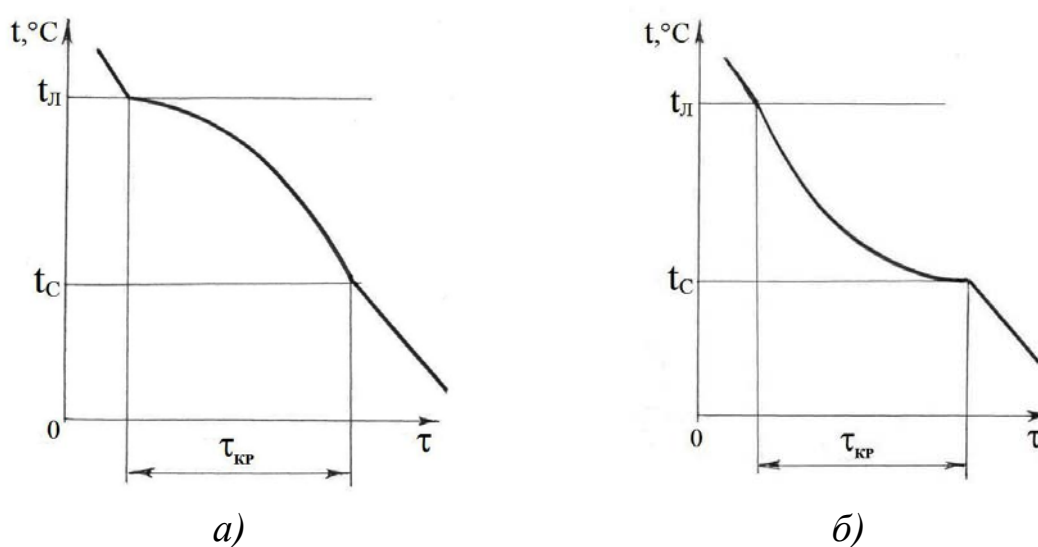


Рис. 41. Кривые охлаждения сплава C_O (а) и C'_O (б) по рис. 38, 39

4.3. Неравновесная кристаллизация сплавов

Равновесная кристаллизация сплавов твёрдых растворов, как отмечалось, возможна лишь в идеализированных условиях, когда в системе отсутствуют градиенты температуры, а в объёме каждой фазы – градиенты концентрации компонентов. Такие условия достигаются при бесконечно малой скорости охлаждения, когда время процесса бесконечно и не ограничены тепло- и массопередача. Для обсуждения кристаллизации сплавов наиболее важен вопрос массопередачи. Наиболее полная массопередача может быть обеспечена не только за счёт удлинения времени процесса, но и за счёт увеличения коэффициента диффузии D . Этот приём позволяет рассмотреть реальную неравновесную кристаллизацию сплавов на нескольких условных моделях.

Таким образом, можно считать, что равновесная кристаллизация осуществима при бесконечно больших коэффициентах диффузии в жидкой и твёрдой фазах и между ними.

В случае конечных скоростей охлаждения время процесса кристаллизации становится ограниченным. Из-за этого нарушаются условия свободного и полного массопереноса в фазах и между ними. Известно, что $D_{ж} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{ТВ}^t = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, т.е. в 1000 раз меньше. Поэтому можно рассмотреть такую модель неравновесной кристаллизации, в которой массоперенос в жидкости совершается при $D_{ж} \rightarrow \infty$, тогда как в твёрдой фазе $D_{ТВ} = 0$. Коэффициент температуропроводности в жидком и твёрдом состояниях вблизи точки плавления имеет значения в пределах $(3 - 5) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$, т.е. в 1000 раз больше, чем значения коэффициента диффузии в жидкости. Таким образом, можно считать, что температура и в жидкой, и в твёрдой фазах выравнивается мгновенно.

Эти условия позволяют рассмотреть простейшую модель неравновесной кристаллизации. Для сплава C_0 (рис. 42) процесс пойдёт следующим образом. При температуре t_L (переохлаждением пренебрегаем) начнётся выпадение кристаллов состава C_1 , т.е. начало оканчивается таким же, как и при равновесном процессе. Далее по мере снижения температуры из жидкости выпадает твёрдая фаза по участку линии солидуса $a - a' - a''$. Из-за полного отсутствия диффузии в

кристаллах они оказываются неоднородными, состоящими из слоёв, состав которых определяется точками линии $a - a' - a''$ при соответствующей температуре.

Если бы происходила равновесная кристаллизация, то при температуре t вся твёрдая фаза имела бы состав точки a' . Теперь же этот состав имеет лишь самый последний только что появившийся слой твёрдой фазы. Жидкая фаза в течение всего процесса оказывается однородной, её состав полностью описывается линией ликвидуса, и при температуре t вся жидкость имеет состав точки b' .

Поскольку по среднему составу кристаллы в течение всего процесса оказываются беднее компонентом B , чем при равновесной кристаллизации, а жидкость описывается линией ликвидуса, можно заключить, что по достижении равновесной температуры солидуса сплав не закристаллизуется, в нём сохранится какое-то количество жидкости состава точки b'' .

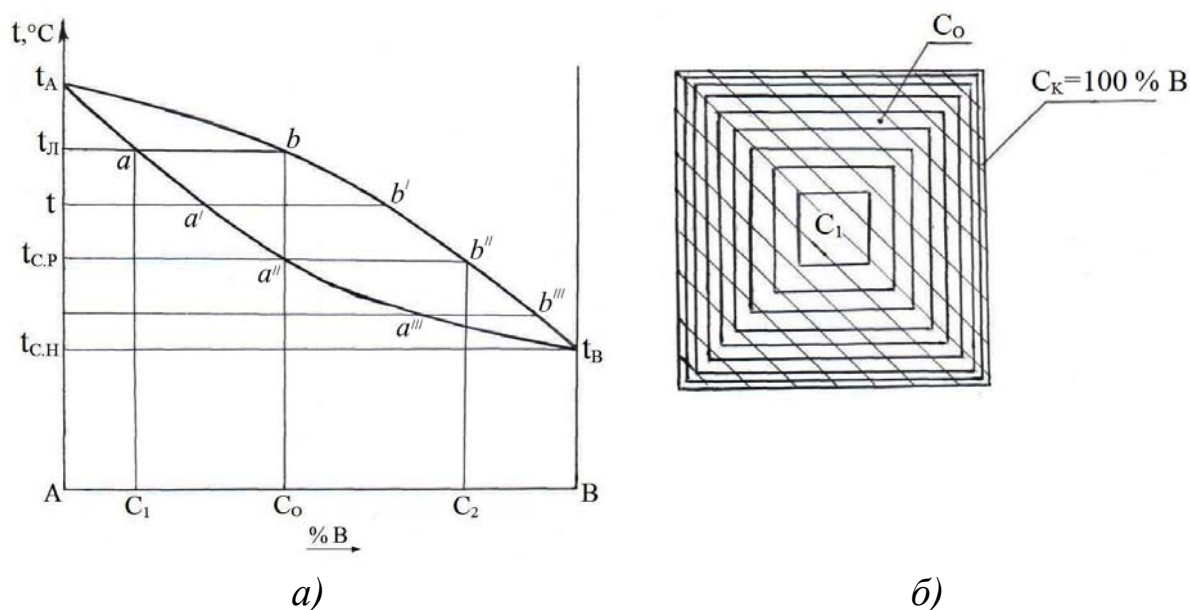


Рис. 42. Схема к описанию неравновесной кристаллизации сплавов твёрдых растворов при $D_{TB} = 0$, $D_{Ж} \rightarrow \infty$ (а) и образование неравновесных составов в полногранном кристалле (б)

Далее по мере снижения температуры эта жидкость будет продолжать кристаллизоваться по описанной схеме, так что полное её исчезновение произойдёт лишь при достижении наинизшей температуры в рассматриваемой системе, т.е. температуры кристаллизации

легкоплавкого компонента B . При этом, очевидно, составы жидкости и последнего слоя твёрдой фазы оказываются одинаковыми – 100 % B .

Итак, описанная модель неравновесной кристаллизации сплавов в системе $A-B$ (см. рис. 42) характерна тем, что у всех сплавов существенно возрастает температурный интервал кристаллизации. При этом температура ликвидуса остаётся такой же, как и при равновесном процессе, а температура солидуса снижается у всех сплавов до температуры кристаллизации чистого легкоплавкого компонента B . Другой важной особенностью данной модели неравновесной кристаллизации является возрастание концентрационного интервала кристаллизации до $\delta c = (100 \% B - K C_o)$.

Ещё более важно то, что теперь после кристаллизации сплав оказывается неоднородным по составу. Если после равновесного процесса кристаллы в любой точке своего объёма имеют состав C_o , то теперь первые появившиеся участки твёрдой фазы имеют состав $C_1 = K C_o$, где K – коэффициент распределения компонента B при температуре ликвидуса сплава, а последние участки состоят из чистого компонента B . Нужно иметь в виду, что при этом каждому составу в кристаллах соответствует бесконечно малое количество вещества (см. рис. 42, б).

Относительно неравновесной кристаллизации по рассмотренной модели сплавов в других системах нетрудно прийти к следующим заключениям. В системах с минимумом у всех сплавов неравновесным солидусом будет температура минимума, а состав точки минимума будет составом последних капель жидкости и последних слоёв кристаллов. В системах с максимумом роль тугоплавкого компонента играет состав точки максимума, роль легкоплавкого компонента – компонент A в сплавах, лежащих левее $C_{\max}$, и компонент B в сплавах, находящихся правее этой точки (см. рис. 37, в).

В системах с эвтектическим превращением (рис. 43, а) оказывается, что при любом содержании второго компонента при полностью неравновесной кристаллизации ($D_{TB} = 0, D_{Ж} \rightarrow \infty$) состав жидкости непременно дойдёт до эвтектической точки ($C_{эвт}$) и появится конечное количество эвтектической структурной составляющей. Сплавов со структурой, состоящей только из твёрдого раствора, в этой системе

не будет вообще. Первичные кристаллы твёрдых растворов будут неоднородными. Самые первые участки будут иметь состав $C_1 = K C_0$, где K – коэффициент распределения второго компонента в любом сплаве состава при температуре ликвидуса. Последние слои первичных кристаллов будут иметь состав $C_{ПРЕД}^{\alpha}$ во всех сплавах на основе A (доэвтектических) и состав $C_{ПРЕД}^{\beta}$ во всех сплавах на основе B (заэвтектических). На границе кристалла всегда наблюдается эвтектика, состоящая из α - и β -фаз предельных составов (рис. 43, б).

Количество эвтектической составляющей в тех сплавах, где она должна быть после равновесной кристаллизации, окажется большим, а количество первичных кристаллов – соответственно меньшим. Эвтектическая структурная составляющая будет состоять из кристаллов обоих твёрдых растворов с составами $C_{ПРЕД}^{\alpha}$ и $C_{ПРЕД}^{\beta}$, т.е. принципиальных отличий от обычной равновесной эвтектики наблюдаться не должно. Температура ликвидуса всех сплавов такая же, как и при равновесной кристаллизации. Температура солидуса у всех сплавов системы будет одинаковой, равной эвтектической температуре ($t_{ЭВТ}$).

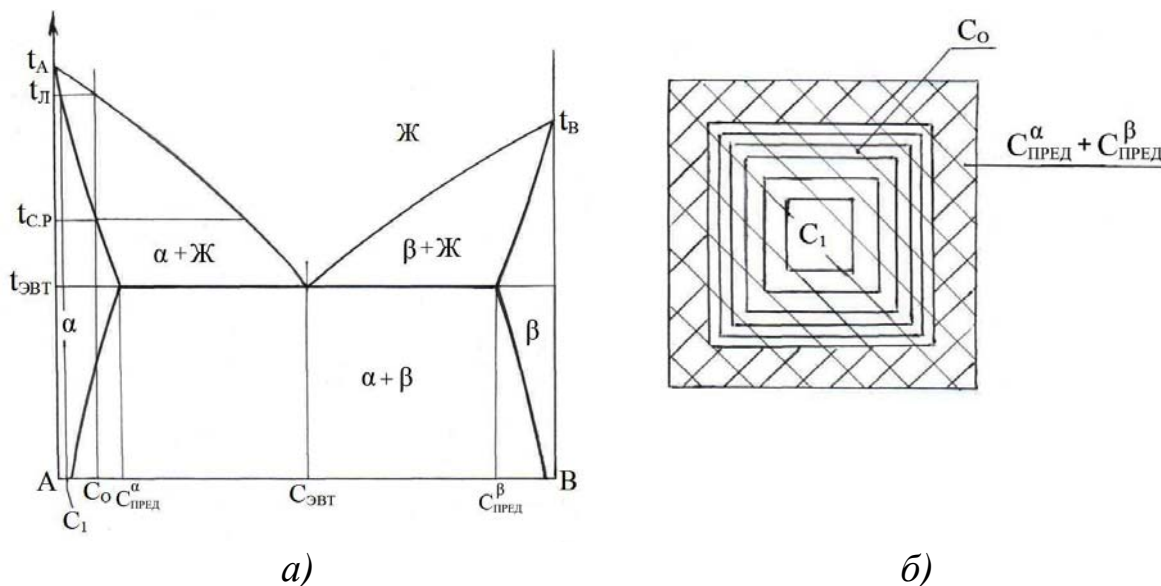


Рис. 43. Схема к описанию неравновесной кристаллизации сплавов в системе с эвтектическим превращением при $D_{ТВ} = 0$, $D_{Ж} \rightarrow \infty$ (а) и образование неравновесных фаз и составов при кристаллизации сплава C_0 (б)

В системе с перитектическим превращением (рис. 44, а) сплавы, расположенные левее точки a и правее перитектической точки p , кристаллизуются как обыкновенные твёрдые растворы (см. рис. 42). Неравновесная кристаллизация сплавов с меньшим содержанием компонента B (от A до $C_{\text{ПЕР}}$) начнётся с выпадения кристаллов α -твёрдого раствора, при этом первые участки будут по-прежнему обладать составом $C_1 = K C_0$, а последние – $C_{\text{ПРЕД}}^{\alpha}$ (рис. 44, б). У всех этих сплавов жидкость дойдёт до точки p , после чего никакой перитектической реакции не произойдёт, так как $D_{TB} = 0$, а начнётся выпадение β -кристаллов. Первые участки этих кристаллов будут иметь состав $C_{\text{ПРЕД}}^{\beta}$, а последние – 100 % B (рис. 44, б). Неравновесный интервал кристаллизации всех сплавов в этой системе будет определяться равновесным ликвидусом и точкой кристаллизации легкоплавкого компонента B ($\delta t_H = t_L - t_B$).

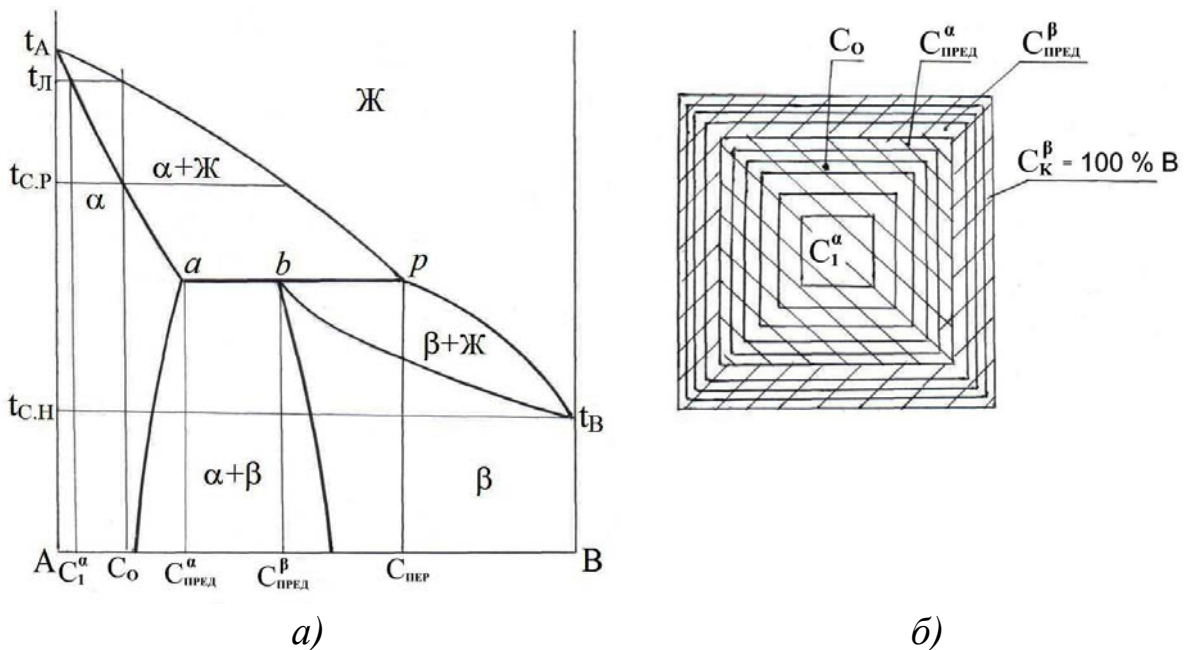


Рис. 44. Схема к описанию неравновесной кристаллизации сплавов с перитектическим превращением при $D_{TB} = 0$, $D_{\text{Ж}} \rightarrow \infty$ (а)
и образование неравновесных фаз и составов при кристаллизации сплава C_0 (б)

В системах с монотектическим превращением (рис. 45) при полностью неравновесной кристаллизации при любом содержании второго компонента состав жидкости непременно дойдет до эвтектической точки ($C_{эвт}$) и появится конечное количество эвтектической структурной составляющей подобно неравновесной кристаллизации в сплавах с эвтектическим превращением. Следовательно, конечная микроструктура сплава будет схожа с микроструктурой эвтектических сплавов. При полностью неравновесной кристаллизации сплава состава C_o (рис. 45) самый первый участок будет иметь состав $C_1 = K C_o$. Далее состав жидкой фазы изменяется по линии ликвидуса $b m$ и при каждом понижении температуры будут появляться слои α -твердой фазы составов от C_1 до $C_{пред}^{\alpha}$ (рис. 45, б). При температуре монотектического превращения (t_m) состав жидкой фазы $C_{ж}^m$ распадется полностью (так как по принятым условиям $D_{ж} \rightarrow \infty$) на новый состав жидкой фазы $C_{ж}^n$ и твердую фазу состава $C_{пред}^{\alpha}$. Таким образом, слой твердой фазы состава $C_{пред}^{\alpha}$ существенно прирастет за счет монотектического превращения (рис. 45, б). При дальнейшей кристаллизации состав жидкой фазы будет изменяться по линии $n f$ с одновременным образованием слоев α -твердой фазы составов по линии $p k$. Когда состав жидкой фазы достигнет точки f , вся оставшаяся жидкость закристаллизуется с образованием α -кристаллов состава точки k и β -кристаллов состава точки $г$ ($C_{пред}^{\beta}$). Полученная конечная микроструктура сплава показана на рис. 45, б. Общая величина неравновесного интервала кристаллизации будет равна $\delta t_H = t_L - t_{э}$.

Рассмотренная модель неравновесной кристаллизации сплавов твердых растворов может быть описана количественно сравнительно несложными математическими зависимостями, если линии ликвидуса и солидуса на двойной диаграмме являются прямыми (см. рис. 39). Вывод зависимостей основывается на материальном балансе в применении к жидкой фазе, поскольку именно она в рассматриваемой модели однородна.

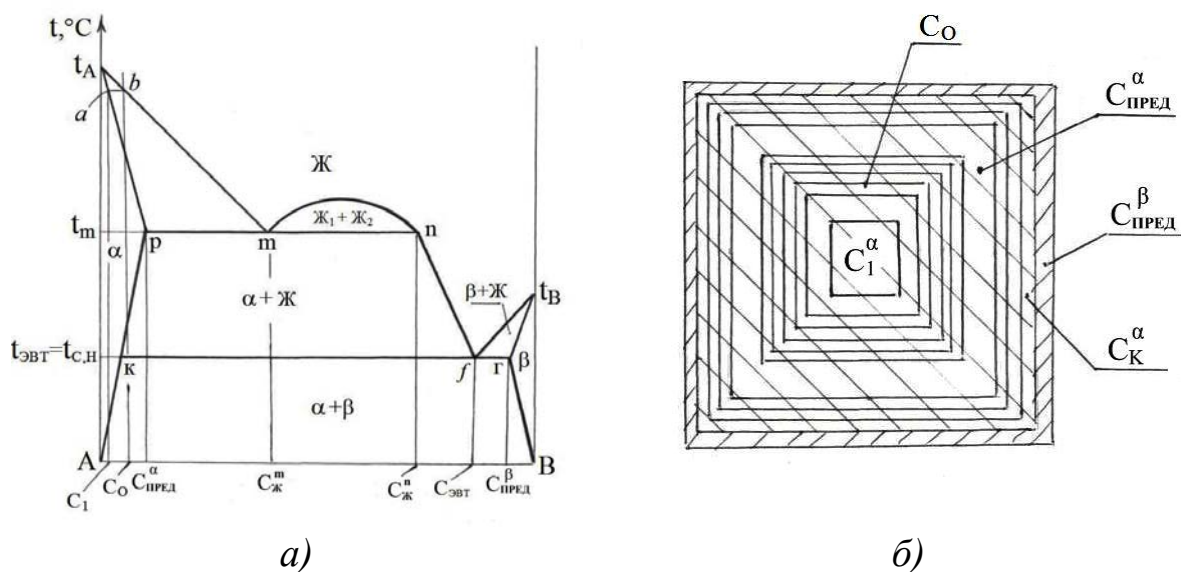


Рис. 45. Схема к описанию неравновесной кристаллизации сплавов с монотектическим превращением при $D_{ТВ} = 0$, $D_{Ж} \rightarrow \infty$ (а) и образование неравновесных фаз и составов при кристаллизации сплава C_0 (б)

При текущей температуре в кристаллизующемся сплаве состава C_0 имеется жидкость в количестве $m_{Ж.Н}$ (индексы Ж.Н соответствуют жидкости в условиях неравновесной кристаллизации). Содержание компонента B в этой жидкости равно $C_{Ж}$. Количество компонента B в жидкости составляет $m_{Ж.Н} C_{Ж}$. При понижении температуры на $d t$ масса жидкости уменьшается на $d m_{Ж.Н}$. Это количество вещества согласно принятой модели неравновесной кристаллизации имеет состав $C_{ТВ} = K C_{Ж}$ (K – коэффициент распределения).

В результате этого элементарного этапа кристаллизации масса жидкости оказалась равной $m_{Ж.Н} - d m_{Ж.Н}$, состав этой жидкости по содержанию компонента B равен $C_{Ж} - d C_{Ж}$. Поэтому количество компонента B в оставшейся жидкости составляет величину $(m_{Ж.Н} - d m_{Ж.Н})(C_{Ж} - d C_{Ж})$. По этим данным можно написать уравнение материального баланса по компоненту B :

$$m_{Ж.Н} C_{Ж} - d m_{Ж.Н} K C_{Ж} = (m_{Ж.Н} - d m_{Ж.Н})(C_{Ж} - d C_{Ж}).$$

После соответствующих преобразований получается простое дифференциальное уравнение

$$\frac{d m_{ж.н}}{m_{ж.н}} = \frac{d C_{ж}}{(K-1) C_{ж}}.$$

Интегрирование с учётом начальных условий (при $t_{л} \quad C_{ж} = C_o$, $m_{ж.н} = 1$) даёт следующую формулу:

$$m_{ж.н} = \left(C_{ж} / C_o \right)^{1/(K-1)}. \quad (4.3)$$

Можно выразить составы через температуру, используя уравнение прямой линии ликвидуса: $C_{ж} = (t_o - t)/a$, $C_o = (t_o - t_{л})/a$, тогда $m_{ж.н} = \left[(t_o - t) / (t_o - t_{л}) \right]^{1/(K-1)}$. Полученные выражения описывают неравновесную кристаллизацию сплавов типа C_o и C'_o , т.е. при $K < 1$ и $K > 1$. Эти зависимости называют уравнением Шейла. Из формул следует, что кристаллизация не заканчивается при температуре равновесного солидуса, когда жидкость приобретает состав $C_{ж} = C_o / K$. Количество этой неравновесной жидкости равно

$m_{ж.н} = (C_o / C_o K)^{1/(K-1)} = \left(\frac{1}{K} \right)^{\frac{1}{K-1}}$ и, как видно, зависит только от коэффициента распределения. Если $K = 0,5$, $m_{ж.н} = 0,25$; если $K = 2$, $m_{ж.н} = 0,5$.

Рассмотренная модель неравновесной кристаллизации в значительной степени упрощена по сравнению с реальным процессом. Прежде всего, это относится к условию, что $D_{ТВ} = 0$, а $D_{ж} \rightarrow \infty$, однако она значительно ближе к реальным процессам кристаллизации.

4.4. Неравновесная кристаллизация при частичном массообмене между твердой и жидкой фазами

Формула, описывающая модель неравновесной кристаллизации, показывает, что в двойных системах, где имеются непрерывные жидкие и твёрдые растворы, любой сплав, даже при очень малом содержании легкоплавкого компонента, закончит кристаллизоваться при температуре плавления этого компонента. Иначе говоря, солидус в

таких системах в условиях неравновесной кристаллизации по рассмотренной модели превращается в горизонтальную линию на уровне температуры плавления легкоплавкого компонента. При наличии в системе эвтектического превращения любой доэвтектический и заэвтектический сплав даже при весьма малом содержании второго компонента закончит кристаллизоваться при эвтектической температуре, и в структуре любого сплава должна присутствовать эвтектическая составляющая. Следовательно, при кристаллизации по этой модели эвтектическая горизонталь должна начинаться непосредственно от ординаты компонента A или B , то есть область твёрдых растворов на основе A или B должна исчезнуть. Однако, хорошо известно, что в системах с непрерывными твёрдыми растворами неравновесная кристаллизация, проходящая при реальных скоростях охлаждения ($1 - 1000$ град/мин), вызывает лишь некоторое снижение температуры солидуса малолегированных сплавов на основе компонента A . В связи с этим конец кристаллизации при температуре плавления более легкоплавкого компонента наблюдается лишь у сплавов с большим содержанием этого компонента. Снижение температуры конца кристаллизации наблюдается при определённых средних скоростях охлаждения. В системах с эвтектическим превращением конец кристаллизации при эвтектической температуре и появление неравновесной эвтектики отмечаются лишь при некотором содержании второго компонента. При меньшем содержании сплав остаётся твёрдым раствором, а температура окончания кристаллизации оказывается ниже равновесного солидуса, но выше эвтектической. Это минимальное содержание второго компонента, вызывающее появление неравновесной эвтектики в структуре, снижается по мере роста скорости охлаждения до определённого значения.

Таким образом, на равновесных диаграммах состояния можно показать линии так называемого неравновесного солидуса (рис. 46). Необходимо подчеркнуть принципиальное отличие линий равновесного солидуса (эта линия единственная!) от линий неравновесного солидуса. В силу того, что положение линии неравновесного солидуса зависит от скорости охлаждения при кристаллизации сплавов, этих линий оказывается множество. Для определения фазового равновесия между твёрдой и жидкой фазами можно пользоваться только линиями равновесного ликвидуса и солидуса. Линии неравновесного солидуса

для этого совершенно непригодны, они отражают только единственный факт – конец кристаллизации (неравновесной!) данного сплава для определённой скорости охлаждения.

Появление неравновесного солидуса, отличного от того, который предопределён моделью полностью неравновесной кристаллизации, описываемой формулой (4.3), объясняется тем, что в действительности массоперенос в твёрдой фазе и между ней и жидкой фазой в какой-то мере происходит, т. е. $D_{TB} > 0$. Вследствие этого жидкость исчезнет, прежде чем температура достигнет низшего значения, при котором вообще возможно существование жидкой фазы на данном участке диаграммы состояния. Для того чтобы описать подобный процесс, необходимо учесть именно это обстоятельство.

Способ описания неравновесной кристаллизации, когда взаимодействие между твёрдой и жидкой фазами происходит в некоторой, заранее заданной мере, должен предусматривать, что кристаллизация проходит поэтапно дискретными шагами по температуре, поэтому решение осуществляется численным методом. Температура ниже ликвидуса разделяется на шаги, величина каждого шага должна быть достаточно малой, так чтобы равновесный интервал кристаллизации сплава складывался не менее чем из 7 – 10 шагов. Принимается, что в течение всего процесса жидкая фаза приобретает состав, определяемый линией ликвидуса на диаграмме состояния, т.е. диффузия в жидкой фазе совершается при $D_{Ж} \rightarrow \infty$. Какое-либо переохлаждение во внимание не принимается. За каждый n -й шаг из жидкости состава $C_{Ж}^{n-1}$, имеющей массовую долю $m_{Ж.Н}^{n-1}$, выпадает слой твёрдой фазы состава C_{TB}^n и массовой долей $\Delta m_{TB}^n = \frac{C_{Ж}^n - C_{Ж}^{n-1}}{C_{Ж}^n - C_{TB}^n} m_{Ж.Н}^{n-1}$, в результате чего жидкость приобретет состав $C_{Ж}^n$. Далее учитывается диффузионное взаимодействие между каждым из прежде выпавших слоёв твёрдой фазы и появившейся на данном шаге жидкостью.

Это взаимодействие таково, что состав каждого прежде выпавшего слоя (C_{n-1}^I) за каждый последующий температурный шаг изменяется и становится равным $C_n^I = C_{n-1}^I + (C_n^{I+1} - C_{n-1}^I) F$, где n – номер

шага, l – номер слоя, F – коэффициент взаимодействия, которому можно придавать значение от 0 до 1.

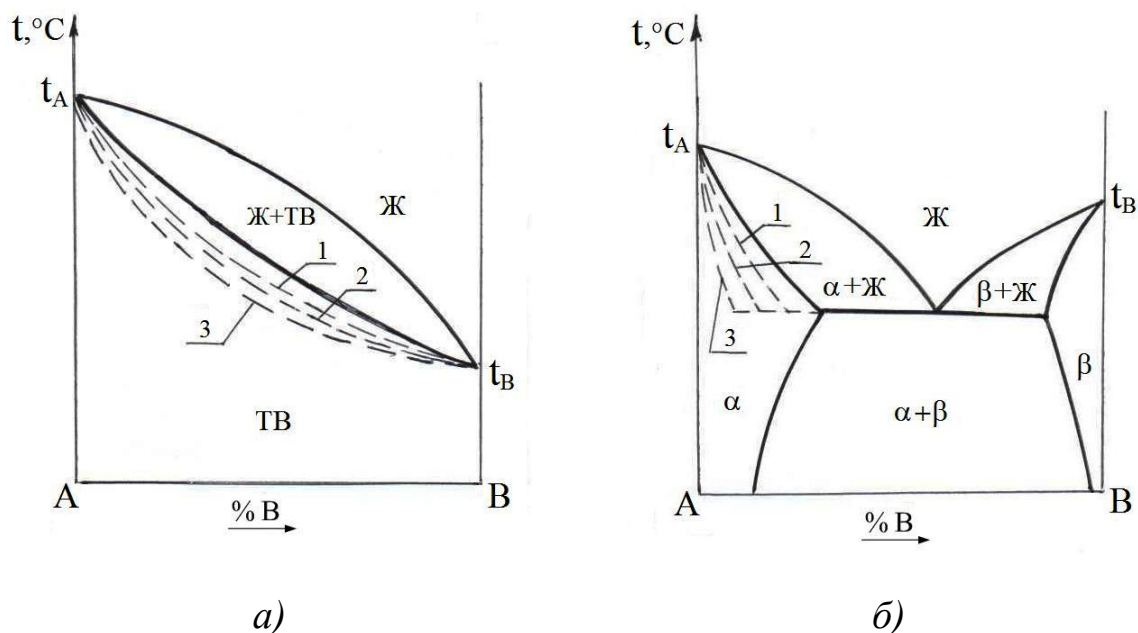


Рис. 46. Неравновесный солидус в системах с непрерывной областью твёрдых растворов (а) и эвтектическим превращением (б) при различных скоростях охлаждения V_1 (1), V_2 (2), V_3 (3)

Рассчитываемое указанным способом изменение состава каждого прежде выпавшего слоя твёрдой фазы происходит за счёт присоединения к нему некоторого количества жидкой фазы $\Delta m_{Ж}^n$ состава $C_{Ж}^n$. Таким образом, за каждый температурный шаг уменьшение массовой доли жидкости происходит как из-за выпадения слоя твёрдой фазы состава $C_{ТВ}^n = K C_{Ж}^n$, так и из-за изменения состава всех слоёв твёрдой фазы кроме последнего. Порции жидкости, поглощённые каждым твёрдым слоем и определившие изменение состава этого слоя в заданной мере, суммируются, и сумма вычитается из найденной ранее массы жидкости $m_{Ж}^n$.

В результате этих процессов масса жидкости убывает при снижении температуры быстрее, чем это происходит при неравновесной кристаллизации, описываемой зависимостью (4.3). Поэтому масса жидкости оказывается равной нулю при более высокой температуре, чем следует по формуле (4.3). Эта температура и есть температура

неравновесного солидуса в новых условиях. Она тем выше, чем ближе F к единице. При $F = 1$ получаются условия обычного равновесного процесса. При $F = 0$ предложенный алгоритм даёт описание неравновесной кристаллизации по рассмотренной ранее модели по формуле (4.3).

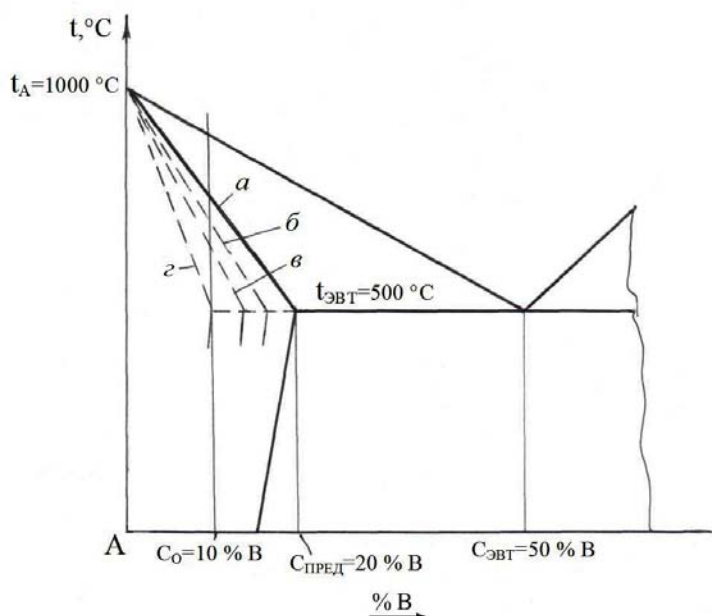


Рис. 47. Положение линии солидуса при кристаллизации сплава $C_O = 10\% B$ с различными величинами коэффициента взаимодействия F : $F = 1$ (равновесная кристаллизация) (а); $F = 0,8$ (б); $F = 0,5$ (в); $F = 0,2$ (г)

В табл. 7 приведены результаты расчёта кристаллизации сплава $C_O = 10\% B$ (рис. 47) при $F = 0,5$ по приведённому алгоритму и составленной расчётной компьютерной программе. Как видно, кристаллизация заканчивается при температуре $660\text{ }^{\circ}\text{C}$. Наименьшее содержание второго компонента в твёрдом сплаве составляет $9,4\%$, наибольшее – $13,6\%$. В момент окончания кристаллизации жидкость

достигла состава в $33\% B$, эвтектика в структуре не образовалась.

Если бы тот же сплав кристаллизовался равновесно, то процесс начинался бы при $t_{\text{л}} = 1000 - a C_O = 1000 - 10 \cdot 10 = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, но заканчивался бы при $t_{\text{с}} = t_A - \frac{a}{K} C_O = 1000 - \frac{10}{0,4} 10 = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, а твёрдый сплав был бы совершенно однородным по составу. Если бы этот сплав кристаллизовался при $F = 0$, то согласно формуле (4.3) конец процесса наблюдался бы при эвтектической температуре $t_{\text{ЭВТ}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в структуре появилась бы эвтектика с массовой долей, равной

$$m_{\text{Э.Н}} = m_{\text{Ж.Н}} = \left(\frac{C_{\text{Э}}}{C_O} \right)^{\frac{1}{K-1}} = \left(\frac{50}{10} \right)^{\frac{1}{0,4-1}} = 0,07.$$

Таблица 7

Изменение состава (C , %) и массовой доли (m) фаз в ходе неравновесной кристаллизации сплава $C_o = 10\%$ B (рис. 47) при коэффициенте взаимодействия $F = 0,5$

Шаг	$t_1, ^\circ\text{C}$	Жидкость		Слой твёрдой фазы															
				1-й		2-й		3-й		4-й		5-й		6-й		7-й		8-й	
		C	m	C	m	C	m	C	m	C	m	C	m	C	m	C	m	C	m
0	900	10	1																
1	870	13	0,620	5,2	0,380														
2	840	16	0,403	5,8	0,402	6,4	0,195												
3	810	19	0,269	6,4	0,421	7,0	0,204	7,6	0,106										
4	780	22	0,177	7,0	0,438	7,6	0,213	8,2	0,111	8,8	0,061								
5	750	25	0,113	7,6	0,453	8,2	0,221	8,8	0,115	9,4	0,063	10,0	0,035						
6	720	28	0,065	8,2	0,467	8,8	0,228	9,4	0,119	10,0	0,065	10,6	0,036	11,2	0,020				
7	690	31	0,028	8,8	0,480	9,4	0,234	10,0	0,122	10,6	0,067	11,2	0,037	11,8	0,021	12,4	0,011		
8	660	33	0,000	9,4	0,492	10,0	0,240	10,6	0,125	11,2	0,069	11,8	0,038	12,4	0,022	13,0	0,012	13,6	0,002

Расчёт кристаллизации того же сплава $C_o = 10\%$ по составленной программе при $F = 0,2$ показывает конец кристаллизации при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и массу неравновесной эвтектики, равную $0,005$. При ещё более равновесных условиях ($F = 0,8$) конец кристаллизации наступит при $720\text{ }^{\circ}\text{C}$, сплав остаётся твёрдым раствором с неоднородным содержанием компонента B , меняющимся в пределах $9,8 - 11,2\%$. На рис. 47 приведены три положения линии неравновесного солидуса, рассчитанные по составленной программе при коэффициентах взаимодействия $F = (0,2; 0,5; 0,8)$.

4.5. Неравновесная кристаллизация с плоским фронтом. Диффузионное переохлаждение

Известна модель неравновесной кристаллизации, в которой принято, что диффузионный массоперенос в твёрдой фазе отсутствует ($D_{TB} = 0$), а в жидкой фазе он проходит в той мере, какая предопределена реальной величиной коэффициента диффузии в жидкости, т.е. $\infty > D_{Ж} > 0$. Эта модель впервые была рассмотрена в общем виде в работе Г.П. Иванцова в 1951 году, но из-за сложности изложения работа осталась практически незамеченной. Позже группа американских и канадских учёных в составе В. Тиллера, К. Джексона, У. Руттера, Б. Чалмерса решала такую же задачу, которая впервые была опубликована в 1953 году.

Сущность этой модели заключается в следующем. Рассматривается своеобразный процесс неравновесной кристаллизации сплава состава C_o , находящегося на диаграмме состояния с прямыми линиями ликвидуса и солидуса (рис. 48, *а*) при указанных значениях коэффициентов диффузии в жидкой и твёрдой фазах ($\infty > D_{Ж} > 0$, $D_{TB} = 0$).

Линия ликвидуса описывается уравнением $t_{Л} = t_A - a C$, коэффициент распределения $K = C_{TB}/C_{Ж}$ постоянен. Кристаллизация происходит в одном направлении снизу вверх с линейной скоростью v (рис. 48, *б – е*). Фронт кристаллизации (поверхность раздела жидкость – твёрдая фаза) представляет собой плоскость.

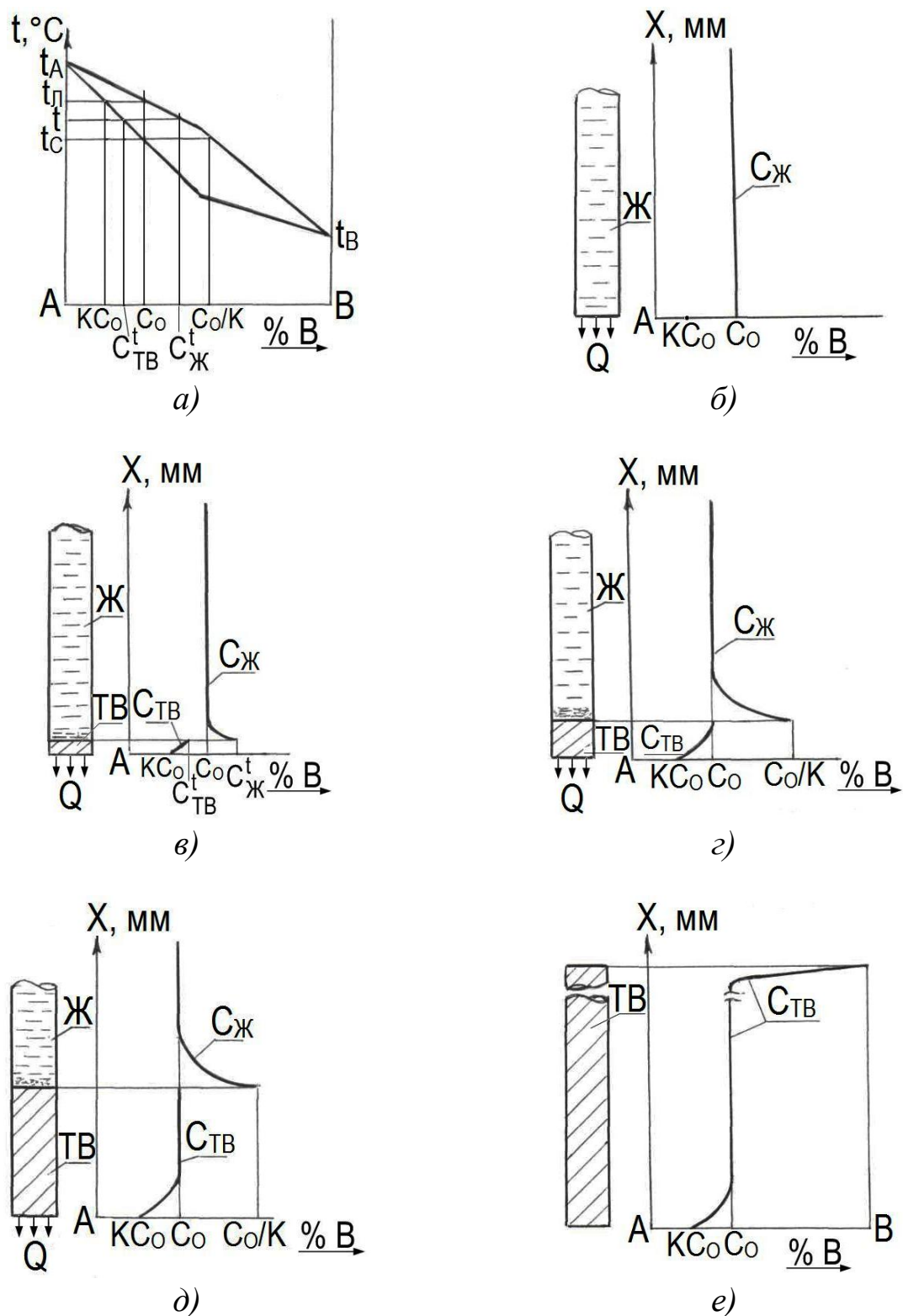


Рис. 48. Схема образования диффузионного слоя в жидкости и кристаллизация образца из сплава C_0 при наличии плоского фронта для случая $0 < D_{\text{ж}} < \infty$, $D_{\text{ТВ}} = 0$: а – общий вид диаграммы состояния системы А – В; б – е – этапы направленного управляемого затвердевания в различные периоды

Кристаллизация сплава C_o начинается с возникновения слоя твёрдой фазы состава $C_{TB} = K C_o$. Поскольку в данном случае $K < 1$ и $C_{TB} < C_o$ по легирующему компоненту B , в жидкости перед возникшей твёрдой фазой появляется избыток легкоплавкого компонента B . Из-за ограниченности массопереноса этот избыток не распространяется по всему объёму жидкости, а накапливается перед плоским фронтом кристаллизации. Это приводит к соответствующему увеличению содержания компонента B в последующих появляющихся слоях твёрдой фазы (рис. 48, в, з). Рассматриваемый процесс очень скоро достигнет состояния, когда $C_{ж}$ на фронте кристаллизации оказывается равной $C_{ж} = C_o/K$, а $C_{TB} = K C_o/K = C_o$ (рис. 48, з, д). Такое состояние будет сохраняться неизменным, пока вдали от фронта кристаллизации имеется жидкость исходного состава C_o (рис. 48, д). В этих условиях слой жидкости с переменным содержанием компонента B от C_o/K до C_o (рис. 48, з, д) перемещается вместе с фронтом кристаллизации в сторону жидкости со скоростью v . Толщина слоя и распределение в нём компонента B не меняются. Достигнутое состояние называется стационарным. Оно характеризуется зависимостью содержания компонента B (C_x) от расстояния от фронта кристаллизации (x):

$$C_x = C_o \left[1 + \frac{1-K}{K} \exp \left(-\frac{v}{D_{ж}} x \right) \right]. \quad (4.4)$$

Особенность этой зависимости состоит в том, что диффузионный массоперенос в жидкости рассматривается как идущий в одном направлении. Ради этого было принято условие о плоском фронте кристаллизации.

Согласно зависимости (4.4) при $x = 0$ $C_x = C_o/K$. Это означает, что кристаллизация сплава C_o проходит при температуре равновесного солидуса, когда $C_{TB} = C_o$ и $C_{ж} = C_{TB}/K = C_o/K$ (рис. 48, а). Толщина слоя расплава, примыкающего к фронту кристаллизации (этот слой называют диффузионным или ликвационным), определяется равенством $C_x = C_o$. По формуле (4.4) это будет при $x \rightarrow \infty$. Однако благодаря особенности экспоненциальной зависимости оказывается, что

C_X приближается к C_O при очень небольших значениях x . Так, если $v = 10^{-4}$ м/с = 0,1 мм/с и $D_{\text{ж}} = 5 \cdot 10^{-9}$ м²/с = $5 \cdot 10^{-5}$ см²/с (это обычная величина для большинства металлов) и $K = 0,5$, то $C_X = 1,018 C_O$ при $x = 2 \cdot 10^{-4}$ м = 0,2 мм. Это означает, что на расстоянии 200 мкм от фронта кристаллизации содержание компонента B в жидкости понижается от $C_{\text{ж}} = C_O/K = C_O/0,5 = 2 C_O$ до $1,018 C_O$, т.е. отличается от C_O всего на 1,8 %.

Зная $C_X = f(x)$, можно определить температуру равновесного ликвидуса ($t_{\text{л.р}}$) для различных составов в жидкой зоне образца (рис. 49, а) в зависимости от x , используя уравнение линии ликвидуса на диаграмме состояния

$$t_{\text{л.р}} = t_A - a C_X = t_A - a C_O \left[1 + \frac{1-K}{K} \exp \left(-\frac{v}{D_{\text{ж}}} x \right) \right]. \quad (4.5)$$

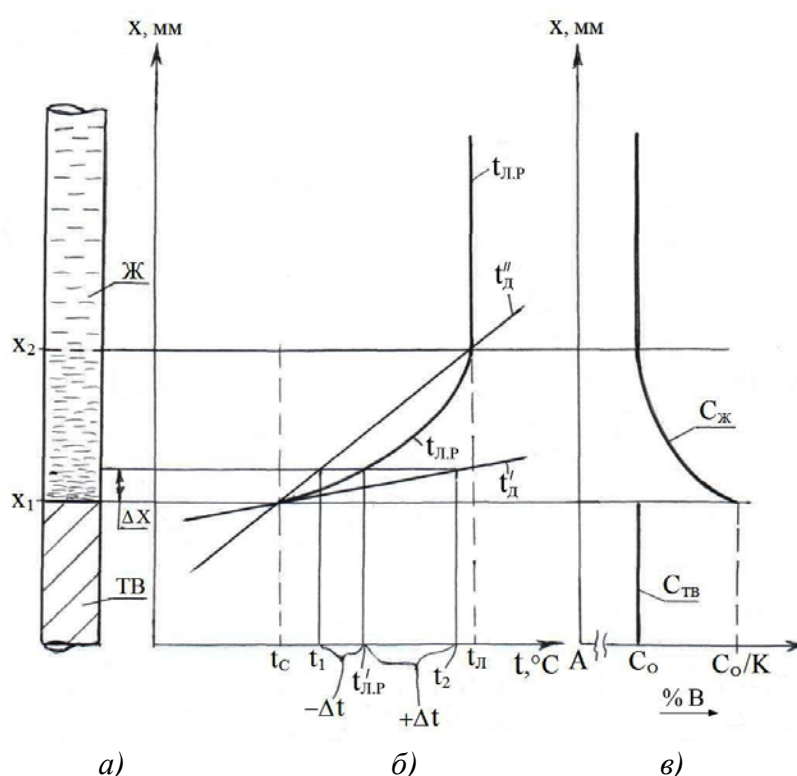


Рис. 49. Схема возникновения диффузионного переохлаждения в образце при кристаллизации сплава C_O : а – образец с диффузионным слоем перед фронтом кристаллизации; б – распределение температур перед фронтом кристаллизации; в – распределение легирующего компонента перед фронтом кристаллизации

Эта зависимость нанесена на рис. 49, б. Кривая $t_{Л.Р}$ начинается при температуре равновесного солидуса сплава C_0 . Следовательно, в принятых условиях из-за ограниченного диффузионного массопереноса в жидкости и наличия плоского фронта кристаллизации равновесный температурный интервал (разница между температурами равновесных ликвидуса и солидуса) приходится на диффузионный слой $x_1 - x_2$ (рис. 49, а), где твёрдая фаза отсутствует. Изотерма равновесного ликвидуса различных составов находится впереди фронта кристаллизации в жидкости и никак себя не проявляет.

Принимается, что действительная температура на самом фронте кристаллизации равна равновесной температуре солидуса сплава C_0 . В данном случае переохлаждение на фронте кристаллизации также не учитывается, однако необходимо иметь в виду, что без некоторого переохлаждения кристаллизация невозможна. Так как переохлаждение на фронте равно нулю, то от точки t_C (см. рис. 49, б) вглубь расплава идёт прямая линия зависимости, показывающая действительную температуру в расплаве перед фронтом кристаллизации $t_D' = t_C + Gx$, где G – температурный градиент в расплаве $G = \frac{\Delta t}{\Delta x}$. Как видно из рис. 49, б, разница температур между прямой t_D' и кривой $t_{Л.Р}$ всегда положительна и по мере продвижения от фронта кристаллизации вглубь расплава монотонно увеличивается. Очевидно, что в этом случае нет никакой возможности кристаллизации и в диффузионном слое и тем более в более глубоких частях расплава с составом C_0 .

Однако возможно иное распределение действительной температуры в жидкости, изображённое прямой t_D'' (см. рис. 49, б). Прямая имеет меньший наклон к оси X , чем прямая t_D' (температурный градиент в расплаве перед фронтом кристаллизации примерно в четыре раза меньше, чем для t_D'), и пересекает кривую $t_{Л.Р}$ на расстоянии x_2 от фронта кристаллизации. Это говорит о том, что разница температур между прямой t_D'' и $t_{Л.Р}$ в расплаве от фронта кристаллизации до точки x_2 имеет отрицательное значение. Это означает, что слой рас-

плава в образце (см. рис. 49, а) от точки x_1 до точки x_2 переохлаждён. При этом величина переохлаждения с удалением от фронта кристаллизации вначале увеличивается, достигает максимума и только затем уменьшается до нуля в точке x_2 . Это местное увеличение переохлаждения, несмотря на повышение действительной температуры расплава, называется диффузионным, поскольку возникает из-за неполного диффузионного массопереноса в жидкости. Его называли также конституционным (в зарубежной литературе) и концентрационным.

Возникновение диффузионного переохлаждения предопределяется соотношением кривой $t_{Л.Р}$ и прямых t_D^I и t_D^{II} , изображающих действительную температуру в жидкости в точке при $x = 0$. На рис. 49, б видно, что диффузионное переохлаждение невозможно при t_D^I , поскольку при $x = 0$ прямая t_D^I имеет больший наклон к оси X . В случае прямой t_D^{II} , обладающей меньшим наклоном, диффузионное переохлаждение имеет место. Следовательно, необходимо сравнивать первые производные обсуждаемых зависимостей. Прямая действительной температуры описывается уравнением $t_D = t_C + G x$, где G – градиент температуры в жидкости. Первая производная этой зависимости есть величина постоянная $\frac{d t_D}{d x} = G$. Кривая $t_{Л.Р}$ описывается формулой (4.5), для

которой при $x = 0$ получаем $\frac{d t_{Л.Р}}{d x} = a C_o \frac{1-K}{K} \frac{v}{D_{ж}}$. Из сказанного выше следует, что диффузионное переохлаждение невозможно, если $\frac{d t_D}{d x} > \frac{d t_{Л.Р}}{d x}$ или $G > a C_o \frac{1-K}{K} \frac{v}{D_{ж}}$. Переносим внешние факторы (G и v) в левую часть неравенства и получаем

$$\frac{G}{v} > a C_o \frac{1-K}{K} \frac{1}{D_{ж}}. \quad (4.6)$$

Было принято, что линии ликвидуса и солидуса на диаграмме состояния выражаются уравнениями $t^{(Л)} = t_A - a C$ и $t^{(С)} = t_A - \frac{a C}{K}$, поэтому температура ликвидуса сплава C_o будет равна

$t_L = t_A - a C_o$, а температура солидуса $t_C = t_A - \frac{a C_o}{K}$. Отсюда интервал кристаллизации сплава $C_o \delta t = t_L - t_C = a C_o \frac{1-K}{K}$. Следовательно, можно записать

$$\frac{G}{v} > \frac{t_L - t_C}{D_{\text{ж}}}. \quad (4.7)$$

Итак, неравенства (4.6) и (4.7) определяют условия отсутствия диффузионного переохлаждения. Обратный знак в этих неравенствах свидетельствует о возникновении диффузионного переохлаждения.

Выражения (4.6) и (4.7) выведены для случая, изображённого на рис. 48, а, где $K < 1$. Если у рассматриваемого сплава $K > 1$, при дифференцировании выражения $t_{L,P} = f(x)$ появляется знак минус. Знак минус также появляется у члена $(1-K)$. Поэтому правая часть неравенства (4.6) остаётся положительной.

Найденные выражения позволяют обсуждать условия существования плоского фронта кристаллизации. Если имеют место неравенства (4.6), (4.7), любой случайно возникший выступ на плоском фронте попадёт своей вершиной в область меньшего переохлаждения. Поэтому линейная скорость роста на вершине должна снизиться, и общий плоский фронт «догонит» вершину выступа, т.е. выступ исчезнет. Таким образом, рассматриваемые неравенства являются условиями существования плоского фронта кристаллизации.

При обратном знаке неравенства реализуются следующие соотношения:

$$\frac{G}{v} < a C_o \frac{1-K}{K} \frac{1}{D_{\text{ж}}}, \quad (4.8)$$

$$\frac{G}{v} < \frac{t_L - t_C}{D_{\text{ж}}}. \quad (4.9)$$

В этих условиях любой случайный выступ, возникший на плоском фронте, попадает своей вершиной в расплав с большим переохлаждением. Поэтому такой выступ будет расти с большей скоростью, нежели плоский фронт, и достигнет такой длины, при которой переохлаждение на вершине сравняется с переохлаждением на фронте. Это означает, что выступы будут устойчивыми. Поэтому плоский фронт должен исчезнуть, и должна начаться ячеистая кристаллизация.

Ячейки представляют собою выступы, разделённые границами – глубокими щелями, заполненными легкоплавкой жидкостью. Каждый выступ на своей вершине имеет состав, близкий к $K C_o$, а промежутки – границы между ячейками обогащены компонентом B (при $K < 1$) или обеднены им (при $K > 1$). Теперь исходные позиции рассматриваемой модели кристаллизации нарушаются, процесс переходит в совершенно другой режим, количественное описание которого очень сложно.

4.6. Дендритная кристаллизация

Если в неравенствах (4.8) и (4.9) правая часть значительно превосходит левую, на боковой поверхности возникших выступов появляются отростки, и ячеистая кристаллизация сменяется дендритной. Каждый выступ является стволом дендрита, а боковые отростки – его ветвями. Таким образом, выражения (4.6), (4.7) – условия кристаллизации сплавов с плоским фронтом, а выражения (4.8), (4.9) определяют ячеистую и дендритную кристаллизацию. Расчёты и эксперименты показывают, что осуществить кристаллизацию с действительно плоским фронтом возможно лишь на практически чистых металлах при содержании примесей не более 0,1 %, при очень большом температурном градиенте в расплаве ($G > 150 - 200$ °C/см) и малых скоростях роста ($v < 1$ мм/мин). В сплавах, содержащих даже 1 % добавок, при указанных условиях наблюдается ячеистая кристаллизация. Поэтому в отливках и слитках, получаемых в производстве, практически никогда не встречаются случаи с существованием плоского фронта кристаллизации, всегда имеет место дендритная или ячеистая кристаллизация.

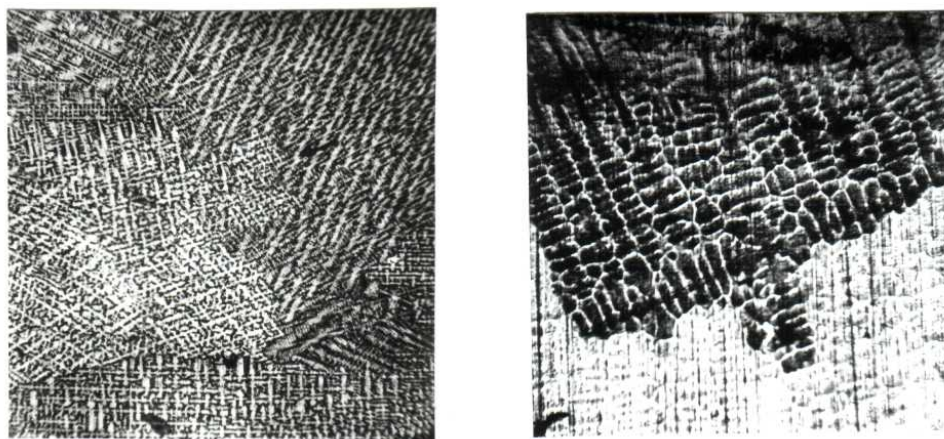
Описанный анализ неравновесной кристаллизации и полученные выводы сыграли очень большую роль в развитии учения о кристаллизации. Прежде всего, это относится к количественной характеристике условий развития дендритов. Существовавшие до этого представления о причинах появления дендритов и особенностях их роста основывались на качественном описании неоднородного распределения примесей и температуры вокруг первоначально полногранного кристалла с учётом его геометрии. Эти представления сводились к

следующему. Около вершин многогранного кристалла, образованных пересечением трёх и более граней, в жидкости почти не скапливаются примеси и компоненты с $K < 1$, и в этом месте первоначальное переохлаждение по сравнению с участками около плоских граней кристалла мало меняется. Поэтому у вершин кристалла разрастаются выступы, являющиеся стволами дендритов, которые, достигнув достаточной длины, выбрасывают боковые ветви. Слабость таких представлений заключается в отсутствии количественных оценок. Однако большим достоинством этого анализа является то, что он объясняет, почему у металлов с кубической структурой ствол и ветви дендритов растут, как правило, по направлениям $\langle 100 \rangle$, т.е. перпендикулярно грани куба. Если считать, что первоначальный кристалл был покрыт гранями с плотнейшей упаковкой (это условие наименьшей свободной энергии), то в случае ГЦК-металлов кристалл оказывается октаэдром с гранями $\{111\}$, а в случае ОЦК-металлов – ромбододекаэдром с гранями $\{110\}$. У октаэдра вершины, где сходятся четыре грани, расположены по направлениям $\langle 100 \rangle$, и именно так ориентированы стволы дендритов в большинстве случаев у сплавов на основе Ni, Cu, Al, Pb. У ромбододекаэдра наиболее острыми вершинами являются те, где сходятся четыре грани $\{110\}$, и они также расположены по направлениям $\langle 100 \rangle$. Именно в этих направлениях растут стволы и ветви дендритов в сплавах на основе железа, кристаллизующихся с образованием δ -феррита, а также W, Mo, Cr, V и др.

На рис. 50 показана типичная дендритная структура многокомпонентных сплавов твёрдых растворов после кристаллизации со скоростью более 100 град/с.

Основываясь на представлении о диффузионном переохлаждении, были сделаны попытки найти количественные соотношения, определяющие условия перехода от ячеистой к дендритной кристаллизации, однако они оказались малопродуктивными. Это связано, прежде всего, с тем, что весь изложенный анализ основан на явлении одномерной диффузии, имеющей место при плоском фронте. Как только на нём появляются выступы (ячейки и тем более дендриты), диффузия приобретает трёхмерный характер, т.е. массоперенос совершается в объёме. Поэтому законы одномерного процесса

перестают действовать, и весь анализ оказывается непригодным для новых условий.



а)

б)

Рис. 50. Дендритная структура сплавов твёрдых растворов: 28 % Ni, 20 % Co, 6,5 % Ti, ост. Fe (а) и 7,5 % Al, 3,5 % Cu, 13,5 % Ni, 35 % Co, 5 % Ti, ост. Fe (б) после кристаллизации со скоростью 100 – 150 град/с, $\times 100$

В заключение следует отметить, что общее качественное описание явления, понимаемого ныне как диффузионное переохлаждение, было сделано в 1926 году Р. Гендерсом.

Как и любое теоретическое представление, описанный анализ кристаллизации с плоским фронтом имеет слабые стороны. Вряд ли распределение действительной температуры в тонких слоях расплава около фронта кристаллизации, через который совершается теплоотвод, является прямолинейным, как это принято при выводе зависимостей (4.4, 4.5). Пренебрежение конвективным массопереносом и учёт только диффузионного процесса также могут существенно исказить конечные выводы, особенно когда компоненты сплава имеют существенно различную плотность. При этом очень велика роль положения фронта кристаллизации по отношению к направлению действия силы гравитации. Следует отметить, что оценка фронта кристаллизации как «плоского» или «ячеистого», проводимая под микроскопом, является в достаточной мере субъективной.

Однако очень важным в проведённом анализе является то, что с его помощью удаётся наглядно проследить связь между физико-химическим процессом кристаллизации и теплофизической стороной процесса затвердевания отливки. Действительно, когда происходит

смена плоского фронта на дендритный, вся схема на рис. 49, б исчезает. Вместо неё возникает другая схема, характерная для затвердевающих отливок из сплавов с интервалом кристаллизации. Теперь между жидкой и твёрдой областями появляется переходная область, состоящая из жидкости и кристаллов – дендритов. Эта область ограничена изотермами ликвидуса и неравновесного солидуса. Твёрдая фаза нарастает в переходной области в соответствии с температурой и реализацией трёхмерного диффузионного массопереноса в расплаве, заключённом между ветвями и стволами дендритов. Согласование тепловой и диффузионной сторон процесса затвердевания отливок и кристаллизации сплава достигается за счёт «подстраивания» диффузионного массопереноса к более интенсивно идущему теплопереносу. Это выражается в том, что небольшая площадь диффузионного взаимодействия, примерно равная площади бывшего плоского фронта кристаллизации, сменяется площадью поверхности растущих дендритов, которая тем больше, чем меньше размер дендритной ячейки (размер поперечного сечения осей и стволов дендритов) и чем больше ширина переходной жидко-твёрдой области. Впервые на обратную зависимость размера дендритной ячейки от скорости охлаждения сплава указал В.И. Добаткин, сравнивая дисперсность дендритной структуры алюминиевых сплавов в слитках непрерывного литья с разными скоростями. Позже во многих работах было определено, что размер дендритной ячейки ($d_{яч}$) зависит от скорости охлаждения ($v_{охл}$) следующим образом:

$$d_{яч} = \frac{A}{v_{охл}^n}.$$

Для алюминиевых деформируемых сплавов $A = 100$, $n = 0,45$, при этом $d_{яч}$ выражается в микрометрах, а $v_{охл}$ – в градусах Цельсия на секунду. Вообще для большинства металлических сплавов величина дендритной ячейки уменьшается от 100 – 200 мкм до 10 – 15 мкм при возрастании скорости охлаждения от 1 – 5 до 100 – 200 °С/с. На рис. 51 показана зависимость размера дендритной ячейки ($d_{ср}$) от скорости охлаждения для магнитного сплава ЮНДК35Т5.

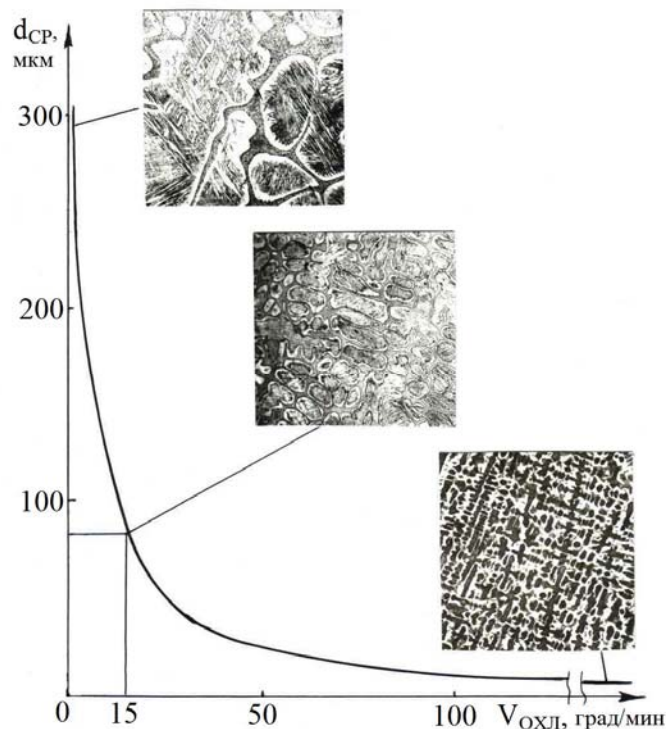


Рис. 51. Зависимость среднего размера дендритной ячейки (d_{CP}) от скорости охлаждения ($V_{OХЛ}$) при кристаллизации сплава ЮНДК35Т5 (7,5 % Al, 3,5 % Cu, 13,5 % Ni, 35 % Co, 5 % Ti, ост. Fe), $\times 70$

Вопросы к главе

1. Что такое ближний и дальний порядок в расположении атомов? В чем заключается сходство и различие жидкого и твердого состояния металлов?
2. Чем предопределен минимальный размер зародыша при кристаллизации?
3. Объясните физический смысл скорости зарождения центров кристаллизации (СЗЦ) и линейной скорости роста кристаллов (ЛСР) в расплаве. Каким фактором предопределены их величины?
4. Почему при кристаллизации промышленных сплавов не наблюдается переохлаждения?
5. Объясните роль и значение неметаллических включений для зарождения кристаллов в расплаве. Какими сходствами должны обла-

дать включения и кристаллизующийся сплав, чтобы кристаллизация началась на неметаллическом включении?

6. Почему в расплаве кристаллы имеют дендритную структуру?

7. Объясните механизм измельчения микроструктуры сплава с помощью небольших добавок легирующего компонента.

8. Сплав кристаллизуется в первом случае со скоростью 100 град/мин, во втором – 1 град/мин. При какой скорости охлаждения условия были ближе к равновесным?

9. Анализ микроструктуры сплава в различных частях отливки показал большую разницу в размере дендритной ячейки. Чем это объясняется?

10. В направленно затвердевшей отливке выявлено наличие неметаллических включений. В одной части отливки наблюдаются мелкие включения, а в другой – крупные. Объясните возможные механизмы их образования.

11. Сплав имеет дендритную структуру. Условия кристаллизации были равновесными или неравновесными?

12. В одной части отливки выявлена ячеистая структура, в другой – дендритная. В какой части отливки скорость охлаждения была выше?

13. При изучении микроструктуры стали в центре дендритной ячейки установлено содержание кремния, равное 0,1 %, а на границе – 0,25 %. Определите коэффициент ликвации данного компонента.

14. Определите коэффициент распределения марганца в меди при температуре ликвидуса и солидуса в сплавах Cu-7 % Mn и Cu-40 % Mn (масс). Объясните полученные результаты.

15. По равновесной диаграмме состояния интервал кристаллизации равен 50 К. Дифференциально-термический анализ показал 100 К. Чем объясняется такое расхождение?

16. По равновесной диаграмме состояния в микроструктуре сплава должно быть 40 % эвтектики. Металлографический анализ показал 60 %. Каким образом объяснить это несовпадение?

17. Образец из сплава Cu-5 % Mn кристаллизуют методом направленного управляемого затвердевания со скоростью 0,1 мм/мин. Определите величину температурного градиента в жидкости, при котором фронт кристаллизации будет плоским, если $D_{ж} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, интервал кристаллизации сплава $\Delta t = 30 \text{ К}$.

18. С какой скоростью необходимо производить выращивание монокристалла из сплава Fe-5 % Si, чтобы фронт кристаллизации был плоским, если $D_{\text{ж}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, интервал кристаллизации сплава $\Delta t = 28 \text{ К}$, градиент температуры в жидкой зоне перед фронтом кристаллизации $G_L = 100 \text{ К/см}$.

19. Два сплава состава Cu-10 % Mn и Cu-10 % Ni кристаллизуются при неравновесных условиях, когда $D_{\text{ж}} \rightarrow \infty$, $D_{\text{ТВ}} = 0$. Определите коэффициент ликвации в этих сплавах после окончания кристаллизации.

Глава 5. ЗАТВЕРДЕВАНИЕ ОТЛИВОК И ИХ МАКРОСТРУКТУРА

Затвердевание отливок представляет собой сложный комплекс разнообразных процессов, влияющих друг на друга и взаимно согласующихся. Нередко затвердевание рассматривают как чисто теплофизический процесс, оставляя без внимания физико-химические явления зарождения и роста кристаллов, происходящие при этом изменения состава фаз, пренебрегая движением расплава из-за его объёмной усадки и конвекции, не учитывая механическое взаимодействие отливки и литейной формы и возникающие напряжения в самой отливке. Ограниченность такого подхода очевидна. Однако при разумной оценке получаемых результатов такой подход оправдан и полезен.

Затвердевание отливок ни в коем случае нельзя отождествлять с кристаллизацией сплавов. Процесс кристаллизации сплавов является лишь одной из составляющих процесса затвердевания отливок. Поэтому не следует использовать слова *кристаллизация* и *затвердевание* как синонимы. Слово *кристаллизация* следует применять к веществу для обозначения перехода этого вещества (химического элемента или соединения, металла или сплава) из жидкого или аморфного состояния в кристаллическое. Слово *затвердевание* целесообразно применять к отливке и понимать под этим словом возникновение твёрдой заготовки определённой конфигурации, размеров и массы из расплава, который заливается в специальную литейную форму.

5.1. Характерные особенности процесса затвердевания отливок. Возникновение переходной области

Расплав, залитый в литейную форму определённой конфигурации и размеров и потому имеющий конечную массу, кристаллизуется согласно физико-химическим закономерностям, главные из которых сформулированы в главах данной книги. Кристаллизация сплава в отливке проходит под действием теплоотвода различного направления

и интенсивности. Поэтому необходимо учитывать координаты пространства, где проходит кристаллизация.

Как бы ни был мало интенсивен отвод тепла от расплава, он всегда направлен из внутренних областей к поверхности будущей отливки, т.е. к поверхности раздела металл – литейная форма. Таким образом, вначале в расплаве, а затем в затвердевающей отливке возникает перепад температуры. Типичная ситуация при этом состоит в следующем. Внутренние области, где температура ещё не достигла ликвидуса сплава или находится на уровне ликвидуса, являются жидкими. Наружные области, где температура опустилась ниже солидуса, перешли в твёрдое состояние. Между внутренними и наружными областями находится промежуточная область, ограниченная изотермами ликвидуса и солидуса сплава. В этой области происходит кристаллизация. Указанная область перемещается от поверхности вглубь отливки. При обычных условиях получения отливок она постепенно расширяется в соответствии с закономерностями нестационарной теплопередачи.

Наличие такой промежуточной области является главной характерной чертой процесса затвердевания отливок, определяющей многие их свойства, в том числе микро- и макроструктуру. Эту область называют двухфазной, или переходной. Определение *двухфазная*, подчёркивающее наличие в ней двух фаз – твёрдой и жидкой, является недостаточно строгим, так как в этой области могут существовать три и даже большее число фаз. Например, при затвердевании отливки из тройного сплава, в котором имеется двойная эвтектика, кристаллизующаяся в интервале температур, переходная область будет состоять из трёх фаз – двух твёрдых и одной жидкой. При наличии в тройном сплаве монотектической реакции в переходной области затвердевающей отливки будут существовать одна твёрдая и две жидкие фазы. Очевидно, что чем большее число превращений происходит при кристаллизации сплава, тем вероятнее, что в переходной области в отливке будут насчитываться более чем две фазы. Поэтому правильнее рассматриваемую область называть переходной, подчёркивая этим, что в ней происходит переход от расплава, заполняющего литейную форму, к твёрдой отливке.

Теоретически переходная область, как часть объёма затвердевающей отливки, отсутствует, если кристаллизация сплава совершается при постоянной температуре. Поэтому следовало бы ожидать отсутствия переходной области в отливках, получаемых из чистого металла, спла-

вов твёрдых растворов с минимумами и максимумами и неинвариантных эвтектических сплавов. Однако практически переходная область всегда возникает в затвердевающих отливках, и, прежде всего, по той причине, что действительно чистые, полностью свободные от примесей металлы в технике не используются. Даже из-за незначительного интервала кристаллизации, определяемого очень малым содержанием примесей в металле, в затвердевающей отливке всегда возникает переходная область, проявляющая тем или иным образом своё действие.

Представления о переходной области в затвердевающей отливке берут своё начало с 1920-х годов (в работах Гендерса). К 1950 – 1960-м годам условия появления переходной области в затвердевающей отливке, её роль в возникновении той или иной макроструктуры отливки получили чёткую качественную оценку.

5.2. Величина и строение переходной области в отливках.

Особенности образующейся макроструктуры отливок

Величина переходной области определяется расстоянием, на котором в затвердевающей отливке находятся изотермы ликвидуса и солидуса сплава в направлении, обратном тепловому потоку, т.е. в направлении градиента температур. Представляется очевидным, что чем больше температурный интервал кристаллизации сплава, тем в общем случае значительнее величина (ширина) переходной области. Величина переходной области зависит также от интенсивности передачи тепла в системе отливка – литейная форма. Чем интенсивнее отвод тепла, тем меньше ширина переходной области. В случае очень малой интенсивности теплоотвода переходная область распространяется на всю толщину отливки, при этом нередко ситуация, когда в центре отливки температура уже опустилась ниже ликвидуса сплава, а на поверхности отливки она ещё не достигла солидуса.

Переходную область в общем случае можно разделить на две части – жидко-твёрдую и твёрдо-жидкую. Жидко-твёрдой называют верхнюю часть переходной области, примыкающую к изотерме ликвидуса, где количество твёрдой фазы (или нескольких твёрдых фаз) настолько мало, что не возникает единый каркас из кристаллов. Сплав ведёт себя здесь как жидкость. Твёрдо-жидкая часть переходной области расположена в нижней её части и примыкает к изотерме солидуса. В этой части имеется единый каркас из сросшихся кристаллов.

Поэтому сплав здесь ведёт себя как твёрдое тело. Жидкость в твёрдо-жидкой части переходной области образует систему каналов и изолированных включений жидкости в массе кристаллов.

Многие свойства литых заготовок, в первую очередь плотность (отсутствие усадочной пористости), а также макроструктура связаны с размерами переходной области. В общем случае стремятся обеспечить возможно меньшие размеры этой области главным образом преимущественно путём усиления теплоотвода литейной формой, а также за счёт уменьшения температурного интервала кристаллизации сплава. Последнее возможно осуществить, лишь изменяя состав сплава.

Строение переходной области, т.е. распределение в ней жидкой и твёрдой фаз (далее для простоты будем говорить о переходной области в отливках из двойных сплавов твёрдых растворов, а также с эвтектическим, перитектическим и монотектическим превращениями), определяется распределением температуры в переходной области и характером кристаллизации сплава. Рассмотрим строение переходной области в отливках, получаемых в разных системах из сплавов C_0 , имеющих одинаковый равновесный температурный интервал кристаллизации (рис. 52). Примем, что к рассматриваемому моменту затвердевание происходило путём роста столбчатых кристаллов. Примем также, что в переходной области наблюдается линейная зависимость температуры от расстояния, причём градиент температуры во всех случаях одинаков.

Если бы имела место равновесная кристаллизация, то в принятых условиях переходные области в отливках в случаях *а, б, в, г, д* на рис. 52 были бы равными по размерам. Их строение будет также одинаковым, если коэффициенты распределения второго компонента в соответствующих системах равны и постоянны или меняются от ликвидуса до солидуса в рассматриваемых сплавах идентичным образом. Именно такой случай изображён на рис. 52, *а, в, г, д*, где коэффициент распределения меньше единицы. В связи с этим темп кристаллизации сплавов велик вблизи ликвидуса и мал вблизи солидуса. Поэтому массовая доля твёрдой фазы интенсивно нарастает в верхней части переходной области, а с приближением температуры к солидусу интенсивность этого процесса снижается. В нижней части переходной области жидкая фаза имеет вид каналов и изолированных участков жидкости в обширных промежутках твёрдой фазы. Очевидно, что в рассматриваемых случаях жидко-твёрдая часть переходной области по объёму меньше, чем твёрдо-жидкая.

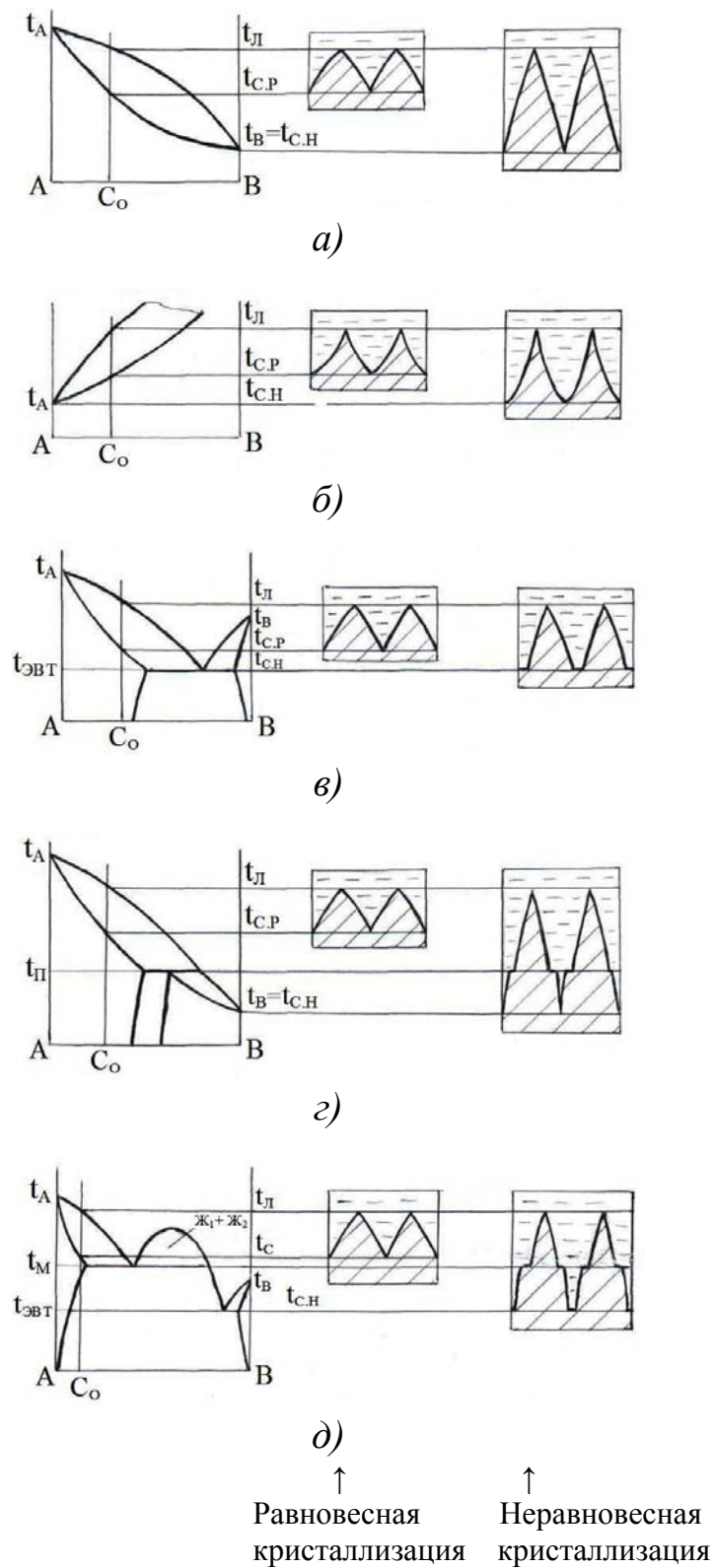


Рис. 52. Строение переходной области в затвердевающей отливке из сплавов C_o : а и б – в сплавах твердых растворов; в – с эвтектическим превращением; г – с перитектическим превращением; д – с монотектическим превращением

Для развития столбчатой структуры такое строение переходной области достаточно благоприятно. Дополнительные кристаллы, мешающие росту столбчатых кристаллов, могут возникать в переохлаждённых слоях расплава, окружающих существующие и растущие кристаллы. Объём этих слоёв незначительный, поскольку вообще массовая доля расплава в переходной области невелика. Наиболее вероятно появление дополнительных кристаллов в нижней, твёрдо-жидкой части переходной области в тонких прослойках расплава. Такие зародившиеся кристаллы не могут достичь сколько-нибудь значительных размеров, потому что жидкости здесь очень немного. В итоге оказывается, что ориентированная структура практически задаётся в верхней части переходной области, а возникшие дополнительные кристаллы будут иметь вид небольших включений по границам столбчатых кристаллов.

Однако наличие протяжённой твёрдо-жидкой области и соответственно возникновение изолированных микрообъёмов жидкости приводит к тому, что эти изолированные участки при окончательной кристаллизации остатков жидкости не могут компенсировать усадочные процессы, и в каждом таком участке однозначно будет образована микропора.

Иное положение создаётся, если сплав имеет коэффициент распределения больше единицы (см. рис. 52, б). Темп кристаллизации сплавов типа C_0 мал у ликвидуса и велик у солидуса. В связи с этим верхняя жидко-твёрдая часть переходной области будет велика, а нижняя твёрдо-жидкая – мала. Поскольку в общем объёме переходной области доля жидкости значительна, вероятность появления новых кристаллов весьма велика.

Появившиеся в верхней жидко-твёрдой части переходной области новые кристаллы имеют возможность расти (здесь много жидкости) и потому в большей степени, чем в случаях *a*, *в*, *г*, *д*, нарушают развитие столбчатой структуры и увеличивают вероятность образования в отливке равноосной структуры.

Очень важным является то обстоятельство, что неблагоприятная ситуация для развития ориентированной структуры в отливках из сплавов с коэффициентом распределения больше единицы сохраняется и при малых интервалах кристаллизации сплавов, когда содержание второго компонента невелико.

Положительным моментом данной переходной области является малая вероятность образования микропористости в литой заготовке и

получение значительно плотной отливки, так как изолированные объёмы жидкости практически отсутствуют.

В реальной обстановке всегда происходит неравновесная кристаллизация. Если принять, что имеет место процесс, когда $D_{TB} = 0$, $D_{Ж} \rightarrow \infty$, то в случаях a , $в$, $г$, $д$ произойдёт заметное расширение переходной области из-за снижения температуры окончания кристаллизации сплавов. Неравновесный солидус снизится до температуры плавления компонента B в случаях a и $г$ и до эвтектической температуры в случае $в$ и $д$. Однако строение переходной области принципиально не изменится. По-прежнему основная масса твёрдой фазы будет выпадать в верхней части переходной области. Возникающие дополнительные кристаллы не могут достигать значительных размеров, поскольку доля жидкости в переходной области невелика. В итоге сохраняются благоприятные условия для развития столбчатых кристаллов и образования микропористости.

Если принять во внимание, что в действительности твёрдая фаза имеет вид дендритов (это возможно лишь при $D_{Ж} < \infty$), то условия роста дополнительных кристаллов ещё более ограничиваются. Из-за дисперсности дендритной структуры, определяемой разветвлённостью дендритов, прослойки жидкой фазы оказываются очень небольшими, и появившиеся дополнительные кристаллы ещё более ограничены в своём развитии.

Усиление теплоотвода будет оказывать благоприятное действие для получения ориентированной структуры в отливках из сплавов систем, изображённых на рис. 52, a , $в$, $г$, $д$, поскольку при этом возрастает градиент температуры в переходной области и соответственно сокращаются её размеры (ширина). Температурный интервал кристаллизации сплавов при этом практически не меняется, так как неравновесный солидус при всех условиях будет близок к предельно низкому значению к t_B или $t_{ЭВТ}$.

В случае отливок из сплавов с $K > 1$ (см. рис. 52, $б$) усиление теплоотвода также сопровождается сокращением размеров переходной области. Однако неблагоприятные условия для получения ориентированной структуры если и меняются к лучшему, то незначительно, поскольку характер кристаллизации сплавов сохраняется прежним. В переходной области по-прежнему большую долю объёма занимает

жидкость, где могут возникать и развиваться дополнительные кристаллы, нарушающие ориентированную структуру, что приводит к образованию плотной равноосной структуры.

Таким образом, при всех условиях отвода тепла вероятность получения столбчатой структуры в отливках больше при использовании сплавов с $K < 1$ (см. рис. 52, *а*, *в*, *г*, *д*), а при использовании сплавов с $K > 1$ (см. рис. 52, *б*) наиболее вероятно образование равноосной структуры.

Показанное влияние переходной области на возможность получения отливок со столбчатой или равноосной структурами из сплавов с разным характером кристаллизации позволяет предложить меры, направленные на повышение такой возможности путём дополнительного легирования сплавов.

На рис. 53, *а* показаны двойные сплавы X_1 и X_2 в системе $A-B$, полностью подобные сплавам C_0 на рис. 52, *а*, *б*. Как было показано ранее, в отливках из сплавов типа C_0 (см. рис. 52, *б*) и X_1 (рис. 53, *а*) будет образовываться плотная (без микропористости) мелкокристаллическая равноосная структура. В отливках из сплавов типа C_0 (см. рис. 52, *а*) и X_2 (рис. 53, *а*) будет наблюдаться образование более крупной равноосной, а при наличии значимого температурного градиента столбчатой структуры с развитой микропористостью. Строения переходных областей при равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов X_1 и X_2 показаны на рис. 53, *в*, *г*, *д*, *е*. Если в двухкомпонентные составы сплавов X_1 и X_2 (рис. 53, *а*) ввести третий более легкоплавкий компонент C , коэффициент распределения которого для этих сплавов меньше единицы, то получим два новых тройных сплава X'_1 и X'_2 в системе $A-B-C$ (рис. 53, *б*).

Строения переходных областей в отливках из этих сплавов при равновесной и неравновесной кристаллизации показаны на рис. 53, *и*, *ж*, *з*, *к*. Из рисунков видно, что добавка легкоплавкого компонента C привела к значительному изменению характера кристаллизации сплава X_1 , что отразилось на строении переходной области в отливках (рис. 53, *и*, *ж*). Следовательно, при получении отливок из нового состава сплава X'_1 макроструктура будет получаться более крупная или столбчатая, и

возможно образование микропористости. Характер кристаллизации сплава X_2' изменился незначительно, однако существенно понизилась температура неравновесного солидуса, что приводит к увеличению микропористости в отливках. Из рассмотренного примера видно, что характер кристаллизации сплавов твёрдых растворов можно изменять за счёт ввода легирующих компонентов. При этом можно управлять процессами образования макроструктуры в литой заготовке и усадочных дефектов.

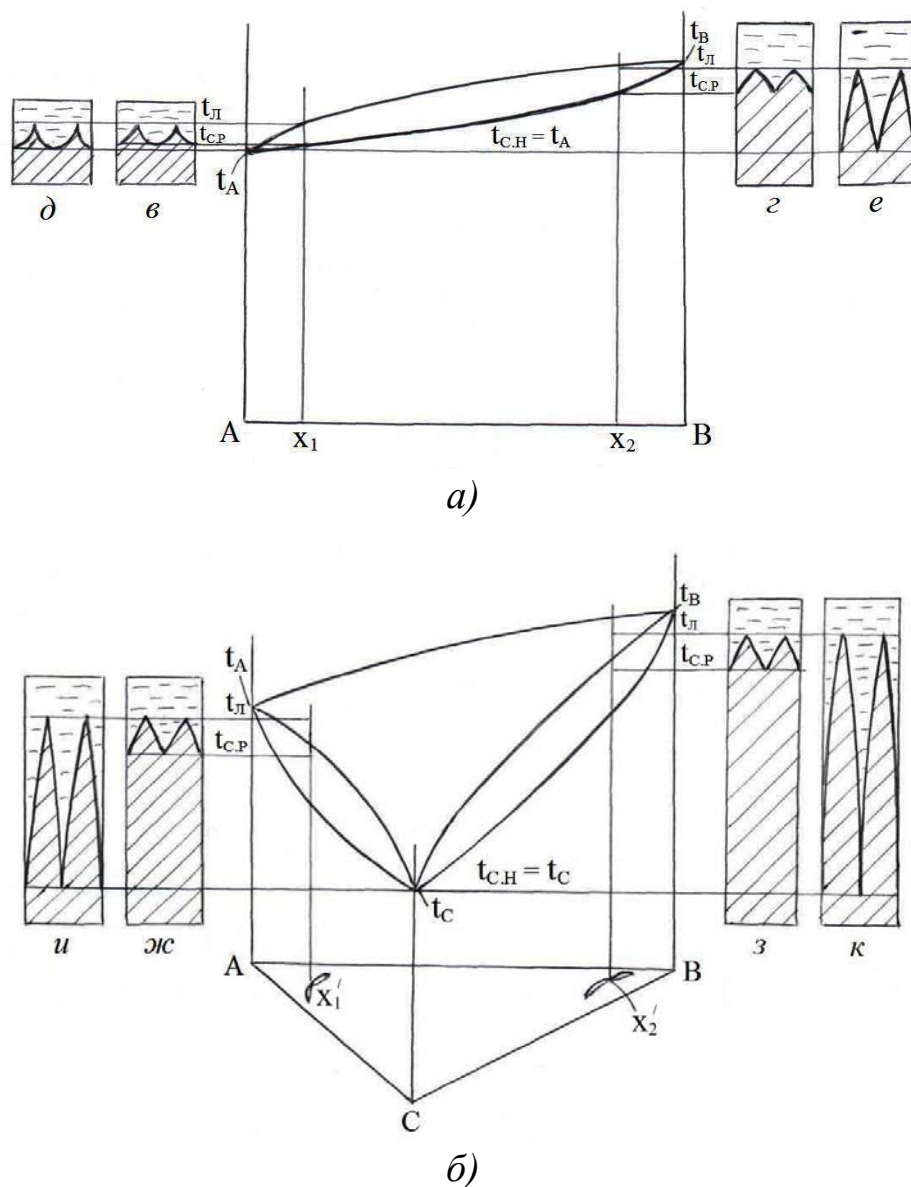


Рис. 53. Изменение характера кристаллизации двухкомпонентных сплавов x_1 и x_2 в системе $A-B$ (а) легированием третьим компонентом C (б) и строение переходных двухфазных областей в отливках при равновесной (в, г, ж, з) и неравновесной (д, е, и, к) кристаллизации при равном температурном градиенте

5.3. Образование микроструктуры в переходной области из сплавов твёрдых растворов

Представленные на рис. 52 строения переходных областей в затвердевающей отливке из сплавов в различных системах при равновесной и неравновесной кристаллизации и равном температурном градиенте показывают только общую ширину переходной области и соотношения жидкой и твердой масс в этой области и не показывают сосуществующие составы жидких и твёрдых фаз при различных температурах. При наличии равновесных диаграмм состояния можно аналитически и графически показать распределение компонентов по высоте переходной двухфазной области как в жидкой, так и в твёрдой фазах для случая равновесной и полностью неравновесной кристаллизации и отсутствия конвекции в расплаве. Эти данные позволяют предсказать развитие микроликвации в сплаве и макроликвации в отливке и соответственно разработать мероприятия по снижению этих нежелательных явлений.

На рис. 54 показаны вид двойной диаграммы состояния системы $A-B$ и строение переходной области в направленно затвердевающей отливке (при наличии температурного градиента) из сплава твёрдого раствора состава C_0 при равновесной (a) и полностью неравновесной ($D_{ТВ} = 0$, $D_{Ж} \rightarrow \infty$) (b) кристаллизации. На данном рисунке процесс кристаллизации представлен в виде конечных шагов при понижении температуры. При равновесном процессе при каждой температуре будут образовываться слои твёрдой и жидкой фаз в соответствии с равновесной диаграммой состояния, а с понижением температуры их составы будут изменяться до новых равновесных. При неравновесном процессе составы жидких фаз также будут изменяться по линии ликвидуса до состава самого легкоплавкого компонента в системе, а ранее образованные слои твёрдой фазы будут сохранять свой состав и массу до комнатной температуры.

При первом шаге из жидкости состава C_0 образуется твёрдая фаза состава $C_{ТВ}^{t_1}$ и жидкая состава $C_{Ж}^{t_1}$, массовые доли и составы которых будут равны для равновесной и неравновесной кристаллизации (см. рис. 54, a , b). При дальнейшем понижении температуры при равновесной кристаллизации для каждой температуры в двухфазной

области также будет свой слой равновесных жидкой и твёрдой фаз в соответствии с равновесной диаграммой состояния. При температуре равновесного солидуса ($t_{C.P}$) вся жидкая фаза исчезает, а твёрдая достигает единичной доли (1,0), а состав её становится равен исходному – C_0 . Таким образом, при равновесной кристаллизации из однородной жидкости состава C_0 образуется однородный твёрдый раствор состава C_0 , а все изменения составов и масс жидкой и твердой фаз происходят в двухфазных областях, строение которых определяется видом диаграммы состояния, а размеры по высоте (l , мм) – равновесным интервалом кристаллизации и температурным градиентом (G , град/мм) $l = \frac{t_{Л} - t_{C}}{G}$.

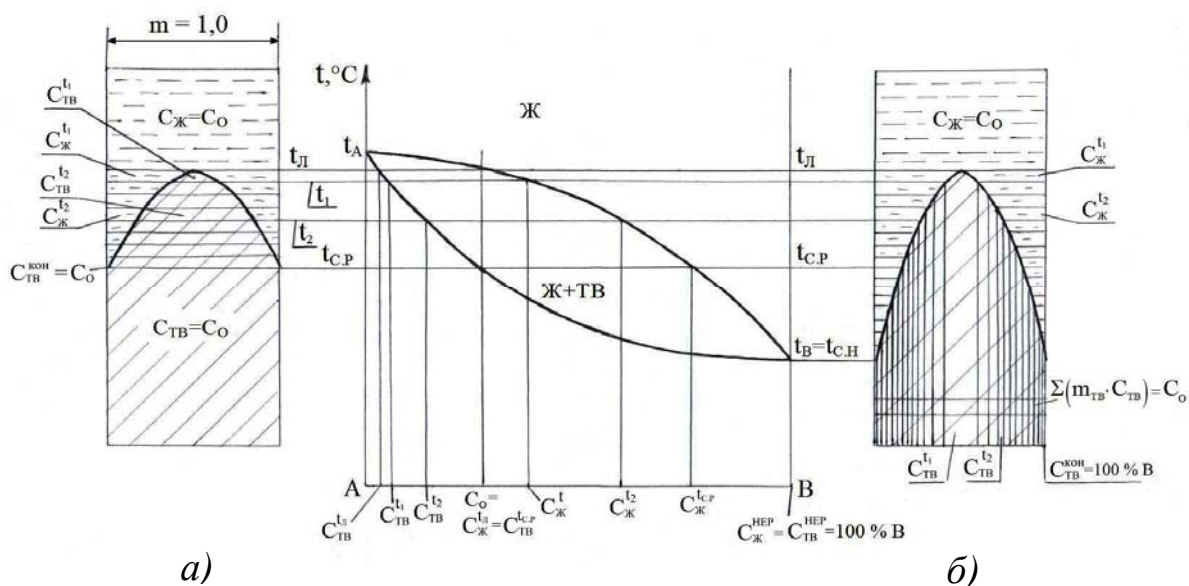


Рис. 54. Строение переходной области и распределение компонентов в затвердевающей отливке из сплава C_0 при равновесной ($D_{ТВ} \rightarrow \infty, D_{Ж} \rightarrow \infty$) (а) и неравновесной ($D_{ТВ} = 0, D_{Ж} \rightarrow \infty$) (б) кристаллизации

При полностью неравновесной кристаллизации, когда $D_{ТВ} = 0$, а $D_{Ж} \rightarrow \infty$, каждый образованный при понижении температуры новый слой твёрдой фазы будет сохранять свои массу и состав до комнатной температуры, а состав жидкой фазы будет изменяться по линии ликвидуса в соответствии с равновесной диаграммой состояния. При принятых условиях неравновесной кристаллизации в двухфазной об-

ласти будут находиться слои жидкости разных составов в соответствии с равновесной диаграммой состояния, а твёрдая фаза будет образовывать однородные вертикальные слои различных составов в виде колец. Следовательно, при реализации такого неравновесного процесса образуется «ствол» с различным содержанием компонентов от центра (сердцевины) ствола к границе (см. рис. 54, б). Если просуммировать в любом участке горизонтального слоя произведения долей масс каждого слоя на содержание в нём компонентов, то будет выполняться следующее условие $\sum (m_{TB} C_{TB}) = C_O$ (см. рис. 54, б).

Исследование дендритной неоднородности с помощью микроанализа покажет, что содержание легкоплавкого компонента B будет максимальным на границе ячейки, а содержание тугоплавкого компонента A , наоборот, – наибольшим в центре дендрита. Таким образом, можно констатировать, что коэффициент ликвации ($K_L = C_{LP}/C_C$) легкоплавкого компонента B в системе $A-B$ (см. рис. 54) будет больше единицы ($K_L > 1$), а коэффициент ликвации тугоплавкого компонента A – меньше единицы.

Из рис. 54 хорошо видно, что дендритная неоднородность будет развита тем меньше, чем ближе исходный состав сплава будет находиться к легкоплавкому компоненту B , и, наоборот, чем ближе исходный состав сплава находится к тугоплавкому компоненту A , тем сильнее развита дендритная неоднородность обоих компонентов.

На рис. 55 и 56 показаны части равновесных диаграмм состояния систем $Cu-Ni$ и $Cu-Mn$, и строения переходных двухфазных областей в образцах из сплавов $Cu-10\% Ni$ (рис. 55) и $Cu-8\% Mn$ (рис. 56), полученных при равных условиях теплоотвода. Эти сплавы имеют одинаковые равновесные интервалы кристаллизации ($\delta t_P = t_L - t_{C,P} = 45^\circ C$), но различные неравновесные: у сплава $Cu-10\% Ni$ $\delta t_H = 55^\circ C$, а у сплава $Cu-8\% Mn$ $\delta t_H = 120^\circ C$. Из рисунков видно, что для обоих сплавов кристаллизация шла неравновесно, о чём свидетельствуют наличие дендритной структуры и значительное понижение температуры окончания процесса кристаллизации у обоих сплавов до температуры неравновесного солидуса в рассматриваемых системах. Для сплава $Cu-10\% Ni$ температура неравновесного солидуса равняется температуре плавления чистой меди

($t_{Cu} = 1083\text{ }^{\circ}\text{C}$), а для сплава Cu – 8 % Mn – температуре точки минимума в этой системе ($t_{min} = 870\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Необходимо всегда иметь в виду, что реальное строение переходной области и распределение компонентов в жидких и твёрдых фазах в этой области при равновесном и неравновесном процессах никогда не будет полностью соответствовать идеальному, показанному на рис. 54. Это связано со многими процессами, которые невозможно учесть при затвердевании литой заготовки. К таким процессам относятся конвективное перемещение жидкости, течение жидкой фазы в капиллярных каналах, выделение газов на границе кристалл – жидкость и т.д.

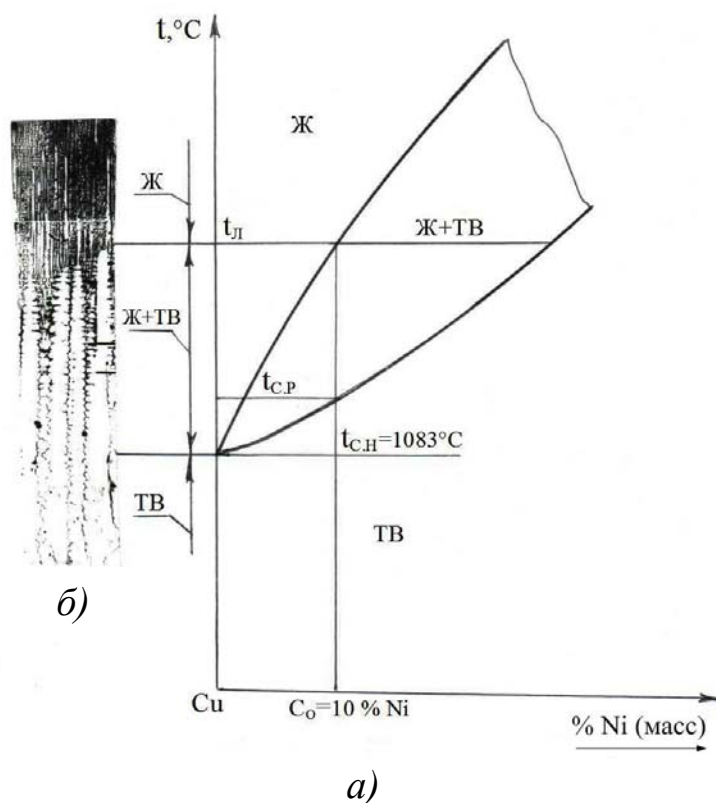
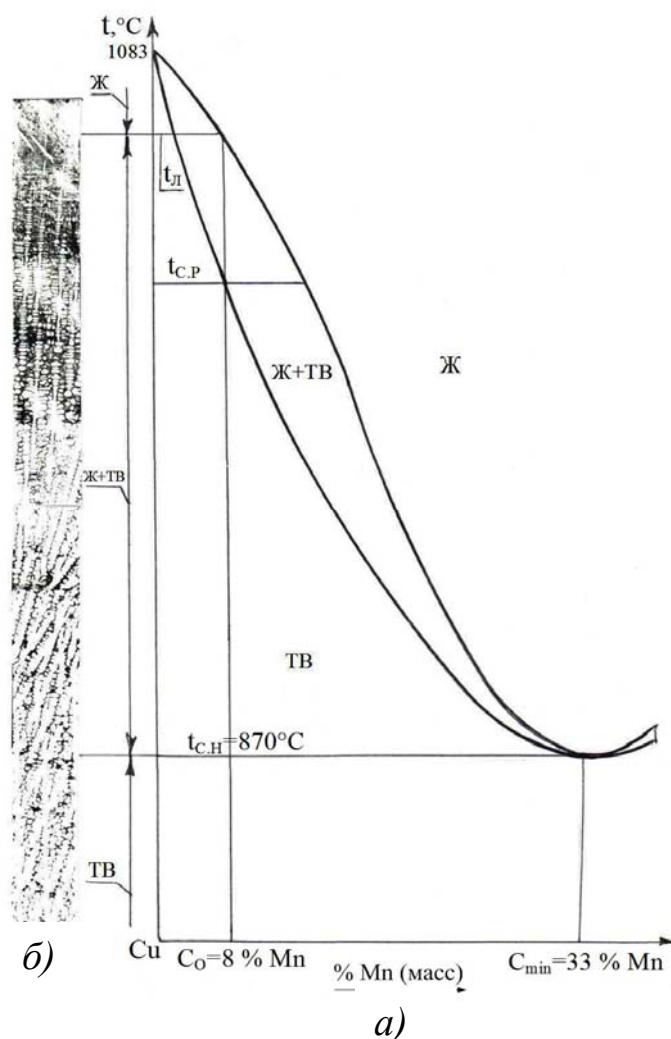


Рис. 55. Вид части диаграммы состояния системы Cu – Ni (а) и строение переходной двухфазной области в направленно затвердевающей отливке из сплава Cu – 10 % Ni при $G = 5 - 6\text{ град/мм}$ и $V = 1\text{ мм/мин}$ (б)

Рис. 56. Вид части диаграммы состояния системы $\text{Cu} - \text{Mn}$ (а) и строение переходной двухфазной области в направленно затвердевающей отливке из сплава $\text{Cu} - 8\% \text{Mn}$ при $G = 5 - 6$ град/мм и $V = 1$ мм/мин (б)



5.4. Образование микроструктуры в переходной области из сплавов с эвтектическим равновесием

На рис. 57 показан вид диаграммы состояния двухкомпонентной системы $A-B$ с эвтектическим равновесием. При равновесной кристаллизации сплава C_0 при затвердевании с температурным градиентом будет образовываться переходная двухфазная область, полностью аналогичная получаемой при кристаллизации сплавов непрерывных жидких и твёрдых растворов (см. рис. 54, а, рис. 57, а). Однако при полностью неравновесной кристаллизации сплава C_0 ($D_{ТВ} = 0$, а $D_{Ж} \rightarrow \infty$) строение переходной области и распределение компонентов в микроструктуре будет иным. Предельным составом неравновесной жидкой фазы в эвтектической системе всегда будет состав отве-

чающий нонвариантному эвтектическому равновесию. Для данного случая это состав, равный $C_{ЭВТ}$. При полностью неравновесной кристаллизации любого исходного состава сплава из рассматриваемой системы состав жидкой фазы всегда достигнет состава $C_{ЭВТ}$, и эта жидкость закристаллизуется при температуре $t_{ЭВТ}$ с одновременным образованием двух твёрдых фаз $\alpha_{ПРЕД}$ и $\beta_{ПРЕД}$. При кристаллизации до- и заэвтектических составов жидкость изменяет свой состав по линии ликвидуса с образованием неоднородных слоёв твёрдых фаз в полном соответствии с неравновесной кристаллизацией сплавов твёрдых растворов. Строение переходной двухфазной области и составы фаз для случая полностью неравновесной кристаллизации сплава C_0 показаны на рис. 57, б. В охлаждённом до комнатной температуры образце будет выявлена ячеистая или дендритная структура α -твёрдого раствора, а в междендритном пространстве – эвтектика, состоящая из кристаллов α -предельного состава ($\alpha_{ПРЕД}$) и кристаллов β -предельного состава ($\beta_{ПРЕД}$). Если в дальнейшем применить гомогенизацию образца, то полученная в процессе кристаллизации микroneоднородность устранилась, а микроструктура будет соответствовать однородному α -твёрдому раствору состава C_0 .

Если исходный состав сплава находится между $\alpha_{ПРЕД}$ и $\beta_{ПРЕД}$, то при направленном затвердевании с температурным градиентом при равновесном и полностью неравновесном процессе первоначально будут образовываться или α - или β -твёрдые растворы (рис. 58, а) по подобию непрерывных жидких и твёрдых растворов. При достижении температуры, равной $t_{ЭВТ}$, жидкость примет эвтектический состав $C_{ЭВТ}$. Из рис. 58 видно, что при достижении температуры $t_{ЭВТ}$ для сплава C_0 при равновесном процессе доля твёрдой фазы составляет 0,5, а состав её будет однороден и равен $\alpha_{ПРЕД}$. Следовательно, на долю жидкой фазы состава $C_{ЭВТ}$ также приходится 0,5. Любое понижение температуры ниже $t_{ЭВТ}$ приводит к кристаллизации всей имеющейся доли жидкости (0,5) и образованию двух твёрдых фаз, составы которых будут равны $\alpha_{ПРЕД}$ и $\beta_{ПРЕД}$. Представленный вид диаграммы

состояния показывает, что доли твёрдых фаз (α и β), образованных по эвтектической реакции, будут примерно равны и составят по 0,25. Следовательно, общая доля α -твёрдой фазы равна $0,5 + 0,25 = 0,75$, а β -твёрдой фазы – 0,25 (рис. 58, а). Так как линии сольвусов на представленной диаграмме (рис. 58) построены вертикальными, то при дальнейшем понижении температуры никаких изменений в твёрдых фазах происходить не будет*.

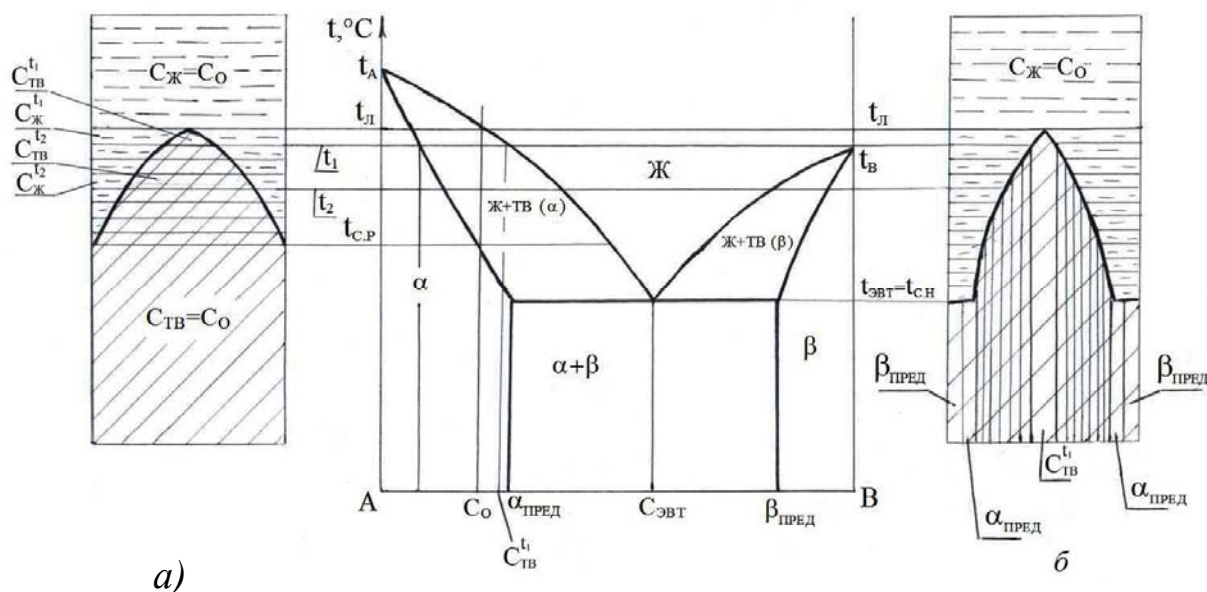


Рис. 57. Вид диаграммы состояния системы $A-B$ с эвтектическим равновесием и строение переходных двухфазных областей в образцах-отливках с температурным градиентом из сплава C_0 при равновесной (а) и неравновесной (б) кристаллизации

При полностью неравновесной кристаллизации сплава C_0 по рис. 58 строение переходной области и полученная микроструктура качественно не будут отличаться от строения, показанного на рис. 57, б. Неравновесная кристаллизация приведет к образованию меньшей доли неоднородного α -твердого раствора (меньше 0,5) и соответственно большей доли (больше 0,5) эвтектических составляющих $\alpha_{\text{ПРЕД}}$ и $\beta_{\text{ПРЕД}}$.

* Необходимо иметь в виду, что изменение температуры всегда приводит к изменению составов фаз, поэтому линии сольвусов в реальных диаграммах состояния всегда наклонные.

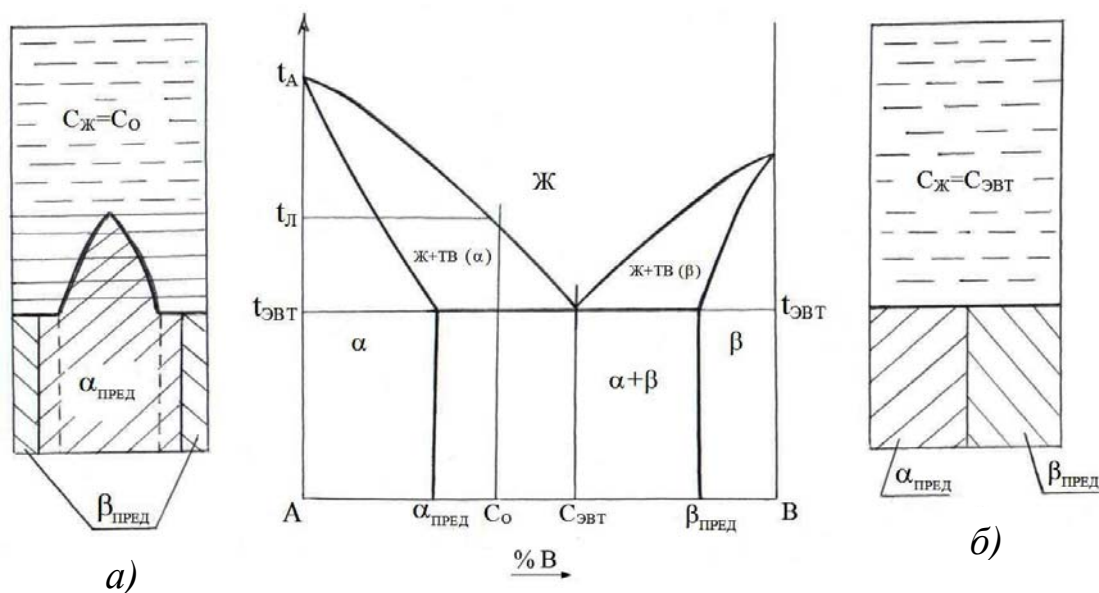


Рис. 58. Вид диаграммы состояния системы $A-B$ с эвтектическим равновесием и строение переходных областей в образцах-отливках с температурным градиентом из сплавов C_0 (а) и $C_{эвт}$ (б) при равновесной кристаллизации

Если исходный состав сплава равен составу $C_{эвт}$, то данный сплав будет кристаллизоваться подобно чистому компоненту, т.е. при одной температуре, равной $t_{эвт}$. Однако эта кристаллизация принципиально отличается от кристаллизации чистого компонента, так как образуются две разных по составу и свойствам твёрдых фазы ($\alpha_{ПРЕД}$ и $\beta_{ПРЕД}$). Следовательно, чтобы образовались эти твёрдые фазы, в жидкой фазе должна реализоваться диффузия компонентов A и B , т.е. должна образоваться одна область, обогащённая компонентом A (равная составу $\alpha_{ПРЕД}$), и вторая, обогащённая компонентом B (равная составу $\beta_{ПРЕД}$). При кристаллизации чистых компонентов и сплавов, соответствующих составам точек минимумов и максимумов, реализации такой диффузии компонентов в жидкой фазе не требуется, так как состав жидкой фазы полностью соответствует составу твёрдой. Результатом эвтектической кристаллизации сплава состава $C_{эвт}$ будет образование двух кристаллов $\alpha_{ПРЕД}$ и $\beta_{ПРЕД}$ (см. рис. 58, б).

Таким образом, получается, что кристаллизация сплава состава $C_{эвт}$ реализуется всегда равновесно, так как диффузии в твёрдой фа-

зе в данном варианте не требуется, а диффузия в жидкой фазе стремится к бесконечности ($D \rightarrow \infty$).

Среднее расстояние между эвтектическими составляющими однозначно связано со скоростью охлаждения сплава. Чем выше скорость охлаждения, тем меньше расстояние между фазами. При этом мелкодисперсная структура является более предпочтительной для литого изделия, так как почти всегда обеспечивает более высокие эксплуатационные свойства. Поэтому увеличение скорости охлаждения сплавов с эвтектическим превращением благоприятствует получению в литой заготовке лучших механических свойств.

Необходимо всегда иметь в виду, что при получении литой заготовки из сплавов с эвтектическим превращением микроструктура не будет полностью соответствовать тем строениям, которые показаны на рис. 57 и 58. Это связано с тем, что при затвердевании литой заготовки в её объёме будут проходить более сложные процессы, обусловленные протеканием конвективного перемещения жидкости и соответственно изменения составов в различных частях при разных скоростях охлаждения.

5.5. Образование микроструктуры в переходной области из сплавов с перитектическим равновесием

На рис. 59 показан вид диаграммы состояния системы $A-B$ с перитектическим равновесием. При равновесной кристаллизации сплава C_O при затвердевании образца с температурным градиентом будет формироваться переходная двухфазная область, подобная сплавам непрерывных жидких и твёрдых областей (рис. 59, a). Кристаллизация сплава C_O при полностью неравновесном процессе ($D_{TB} = 0$, $D_{ж} \rightarrow \infty$) будет проходить с образованием слоёв неоднородных жидких растворов, состав которых первоначально меняется от C_O до C_P , и слоёв твёрдых растворов составов от α_1 до $\alpha_{ПРЕД}$. В дальнейшем состав жидкости изменится от C_P до чистого компонента B . При этом образуются неоднородные слои твёрдых β -кристаллов составов от $\beta_{ПРЕД}$ до чистого компонента B . При температуре $t_B = t_{C.H}$ процесс кристаллизации завершится. В результате всего этого процесса

образуется переходная область, показанная на рис. 59, б. Общая величина переходной области (h) в литой заготовке будет определяться неравновесным интервалом кристаллизации $\delta_H = t_L - t_{C.H.}(t_B)$ и температурным градиентом (G), т.е. $h = \delta_H / G$.

Образованная неоднородность в сплаве, как правило, сохраняется продолжительное время при комнатной температуре. Для её устранения необходимо применять гомогенизирующий отжиг, который заключается в нагреве образца ниже температуры неравновесного солидуса и в продолжительной выдержке при этой температуре. После такой обработки во всём объёме образца будет однородный α -твёрдый раствор состава C_O .

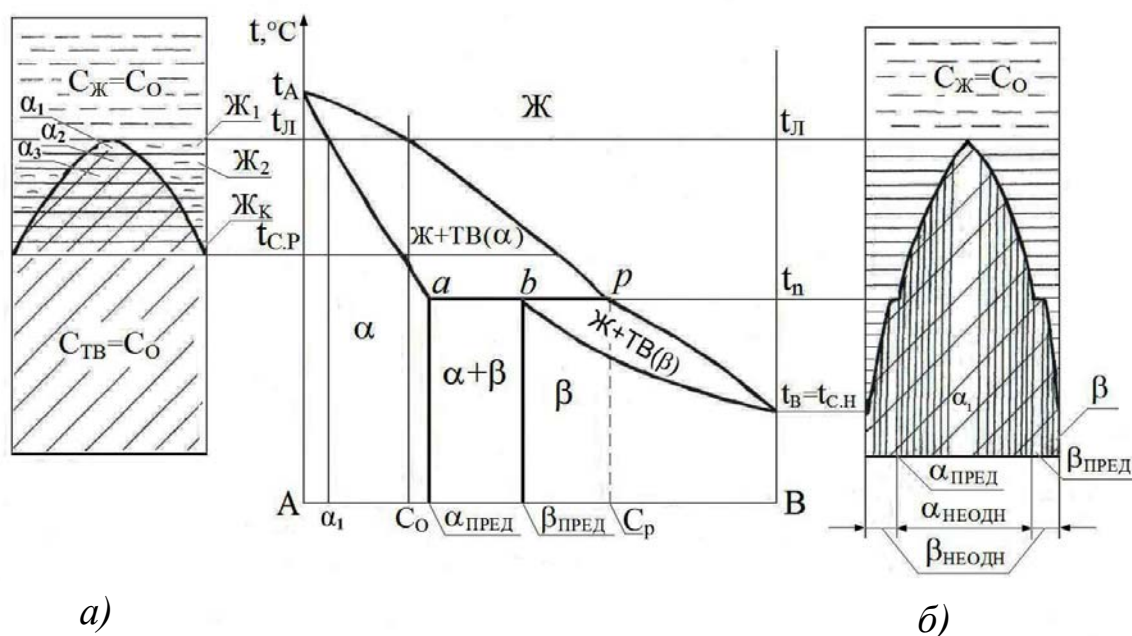


Рис. 59. Вид диаграммы состояния системы $A-B$ с перитектическим равновесием и строение переходных областей в образцах-отливках с температурным градиентом из сплава C_O при равновесной (а) и неравновесной (б) кристаллизации

В случае выбора сплава состава C_O , который будет находиться между $\alpha_{ПРЕД}$ и $\beta_{ПРЕД}$ (рис. 60), при равновесной кристаллизации от температуры ликвидуса сплава t_L до температуры равновесного солидуса $t_{C.P.} = t_n$ будут образовываться равновесные горизонтальные

слои α -твёрдых растворов и жидкости (рис. 60, а). При достижении температуры $t_{\text{п}}$ последний слой твёрдой фазы составит $\alpha_{\text{ПРЕД}}$, а состав жидкой фазы будет равен C_p . Незначительное понижение температуры приведёт к диффузионному взаимодействию твёрдой фазы состава $\alpha_{\text{ПРЕД}}$ с жидкой фазой состава C_p , что обеспечивает образование новой твёрдой β -фазы состава $\beta_{\text{ПРЕД}}$ и сохранение α -твёрдой фазы состава $\alpha_{\text{ПРЕД}}$. Это перитектическое превращение реализуется при одной температуре $t_{C.P} = t_{\text{п}}$. Полное строение переходной области показано на рис. 60, а.

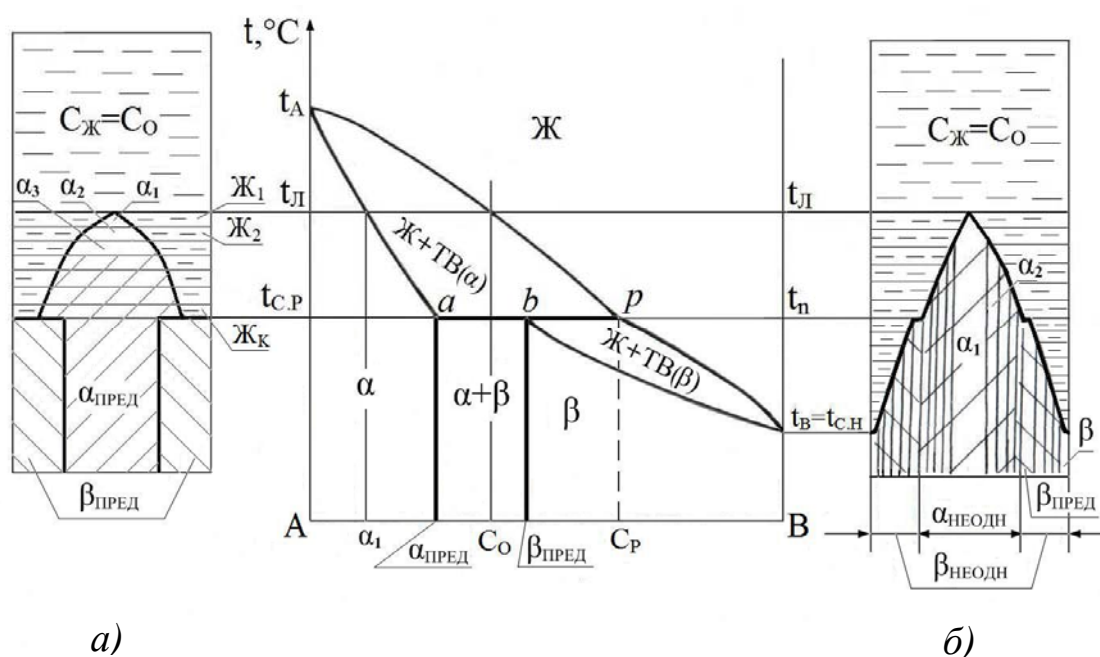


Рис. 60. Вид диаграммы состояния системы $A-B$ с перитектическим равновесием и строение переходных областей в образцах – отливках с температурным градиентом из сплава C_0 при равновесной (а) и неравновесной (б) кристаллизации

При полностью неравновесной кристаллизации будут образовываться неоднородные слои твёрдых фаз сначала α -твёрдых растворов (от температуры $t_{\text{Л}}$ до $t_{C.P} = t_{\text{п}}$), а затем β -твёрдых растворов (от температуры $t_{\text{п}}$ до $t_{C.H} = t_{\text{В}}$). Строение этой переходной области показано на рис. 60, б. Гомогенизация этого образца приведёт в конечном итоге к появлению двух кристаллов полностью однородных составов $\alpha_{\text{ПРЕД}}$ и $\beta_{\text{ПРЕД}}$ в соответствии с рис. 60, а.

Если исходный состав сплава равен $\beta_{\text{ПРЕД}}$ (рис. 61), то при равновесной кристаллизации от температуры $t_{\text{Л}}$ до температуры равновесного солидуса $t_{\text{С.Р}} = t_{\text{п}}$ будут образовываться горизонтальные слои α -твёрдого раствора и жидкости. При достижении температуры $t_{\text{С.Р}} = t_{\text{п}}$ начнётся диффузионное взаимодействие жидкой фазы состава $C_{\text{Р}}$ с кристаллами состава $\alpha_{\text{ПРЕД}}$, результатом этой реакции будет полное растворение кристаллов α и образование кристаллов β исходного состава $C_{\text{О}} = \beta_{\text{ПРЕД}}$ (рис. 61, а).

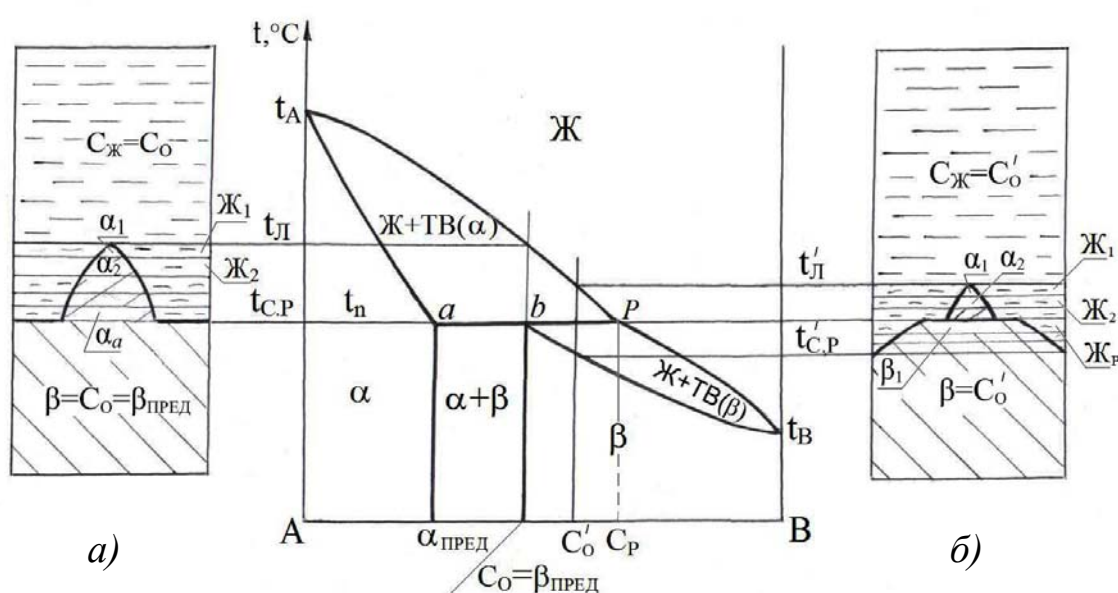


Рис. 61. Вид диаграммы состояния системы $A-B$ с перитектическим равновесием и строение переходных областей в образцах-отливках с температурным градиентом из сплавов $C_{\text{О}}$ (а) и $C'_{\text{О}}$ (б) при равновесной кристаллизации

Если исходный состав сплава $C'_{\text{О}}$ находится между точками b и p (см. рис. 61), тогда при равновесной кристаллизации от температуры ликвидуса сплава $t'_{\text{Л}}$ до температуры $t_{\text{п}}$ образуются горизонтальные слои α -твёрдого раствора и жидкости. При температуре $t_{\text{п}}$ начнётся диффузионное взаимодействие жидкой фазы состава $C_{\text{Р}}$ с твёрдой фазой состава $\alpha_{\text{ПРЕД}}$. В результате образуется новая твёрдая β -фаза состава $\beta_{\text{ПРЕД}}$, общая доля которой составит 0,5 (см. рис. 61, б), при

этом останется доля жидкой фазы, равная 0,5 и состава C_p , из которой при дальнейшем понижении температуры от t_n до $t'_{C,p}$ образуются равновесные для каждой температуры горизонтальные слои β -кристаллов (см. рис. 61, б). При температуре равновесного солидуса весь состав твёрдой фазы примет исходный состав C'_O .

При полностью неравновесной кристаллизации сплавов C_O и C'_O по рис. 61 принципиальной разницы в образовании строений переходных областей от ранее рассмотренных по рис. 59 и 60 не будет. Процесс кристаллизации во всех случаях закончится при температуре неравновесного солидуса $t_{C,H} = t_B$, а в микроструктуре образуются неоднородные слои сначала α -твёрдых, а затем β -твёрдых растворов. С увеличением содержания компонента B доля α -твёрдых слоёв уменьшится, а β -твёрдых слоёв увеличится. Общая высота переходной области будет меньше, так как температура ликвидусов сплавов имеет меньшее значение, а температура неравновесного солидуса для всех сплавов постоянная $t_{C,H} = t_B$.

5.6. Образование микроструктуры в переходной области из сплавов с монотектическим равновесием

На рис. 62 показан вид диаграммы состояния двухкомпонентной системы $A-B$ с монотектическим равновесием. Монотектическое равновесие наблюдается при температуре t_m в сплавах, составы которых находятся в диапазоне $\alpha_{\text{ПРЕД}} - C_n$. При температуре t_m в равновесии находятся твёрдая фаза состава точки p ($\alpha_{\text{ПРЕД}}$) и две жидкие фазы составов точки m (C_m) и точки n (C_n). На диаграмме обязательно присутствует область расслоения (распада) однородной жидкой фазы ($Ж$) на две жидкие $Ж_1$ и $Ж_2$, у которых различный химический состав. На диаграмме также имеется эвтектическая точка $э$ состава $C_{эвт}$ при температуре $t_{эвт}$. Следовательно, при полностью неравновесной кристаллизации для любого состава температура неравновесного солидуса ($t_{C,H}$) равна $t_{эвт}$. Если на представленной диаграмме (рис. 62) выбрать состав C_O из области твёрдых растворов, то при равновесной кристаллизации строение переходной области и

распределение компонентов в слоях твёрдых и жидких фаз будут подобны ранее рассмотренным в других диаграммах для сплавов из области непрерывных твёрдых и жидких растворов (рис. 62, а).

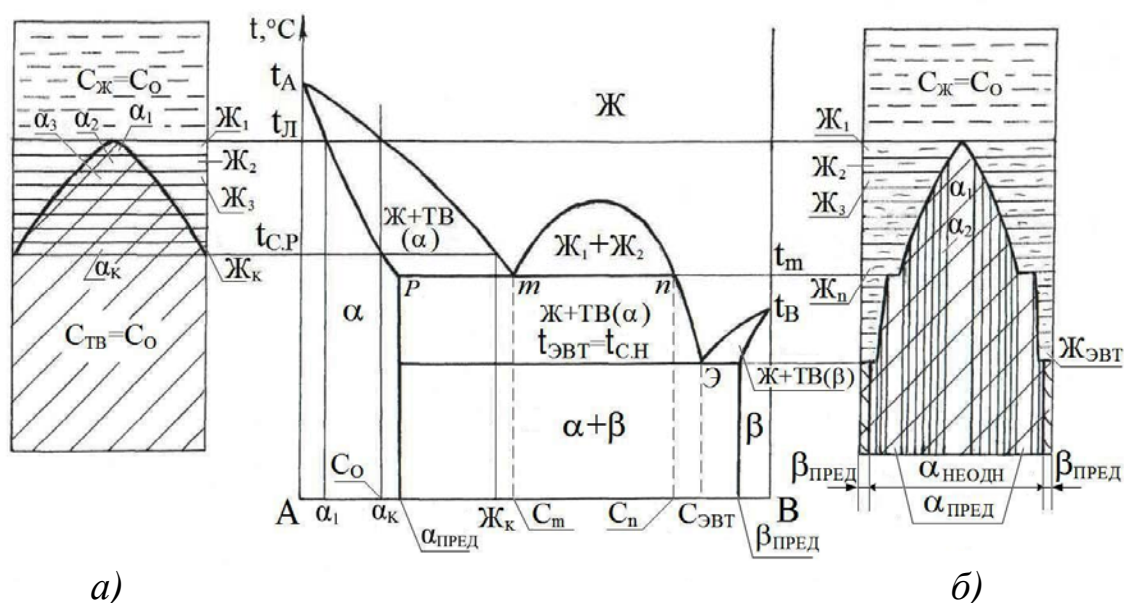


Рис. 62. Вид диаграммы состояния системы $A-B$ с монотектическим равновесием и строение переходных областей в образцах-отливках с температурным градиентом из сплава $C_О$ при равновесной (а) и неравновесной (б) кристаллизации

При полностью неравновесной кристаллизации сплава $C_О$ от температуры $t_Л$ до температуры t_m образуются неравновесные вертикальные слои α -твёрдых растворов составов от α_1 до $\alpha_{ПРЕД}$, и эти слои и составы будут сохраняться до комнатной температуры (рис. 62, б). При достижении температуры t_m состав неоднородной жидкой фазы равен C_m , и дальнейшее понижение температуры приводит к диффузионному распаду жидкой фазы состава C_m на твёрдую состава $\alpha_{ПРЕД}$ и новую жидкую C_n . То есть можно записать $Ж_m \rightarrow \alpha_{ПРЕД} + Ж_n$. При дальнейшем понижении температуры состав жидкой фазы будет изменяться по линии ликвидуса от точки n до эвтектической точки $э$, т.е. от состава C_n до состава $C_{ЭВТ}$. При этом образуются кристаллы α -твёрдого раствора состава $\alpha_{ПРЕД}$. При температуре $t_{ЭВТ} = t_{С.Н}$ оставшаяся жидкая фаза состава $C_{ЭВТ}$ закристаллизуется по эвтектической реакции с образованием кристаллов

$\alpha_{\text{ПРЕД}}$ и $\beta_{\text{ПРЕД}}$. Общее строение переходной области при полностью неравновесной кристаллизации представлено на рис. 62, б.

Если исходный состав сплава полностью соответствует точке m (рис. 63), т.е. $C_0 = C_m$, то кристаллизация этого состава начнётся при температуре t_m с образованием кристаллов $\alpha_{\text{ПРЕД}}$, доля которых сразу составит 0,65, и жидкой фазы состава точки n (C_n), доля которой будет равна 0,35. При дальнейшем понижении температуры состав жидкой фазы изменяется по линии ликвидуса от точки n до точки ε . При этом будет продолжаться кристаллизация α -твёрдого раствора состава $\alpha_{\text{ПРЕД}}$ (рис. 63, б). Когда состав жидкой фазы достигнет эвтектической точки ε , то вся оставшаяся жидкость закристаллизуется с образованием кристаллов $\alpha_{\text{ПРЕД}}$ и $\beta_{\text{ПРЕД}}$. Общее строение переходной области будет соответствовать виду, показанному на рис. 63, а. Необходимо отметить, что показанное строение, а также фазовый состав и их доли будут полностью идентичны для случая равновесной и неравновесной кристаллизации сплава состава $C_0 = C_m$. Это связано с тем, что согласно представленному виду диаграммы состояния вся жидкая фаза состава от C_n до $C_{\text{ЭВТ}}$ кристаллизуется только за счёт диффузионного распада, и не требуется изменять состав твёрдой фазы, т.е. отсутствует диффузия в твёрдой фазе, а также между жидкой и твёрдой.

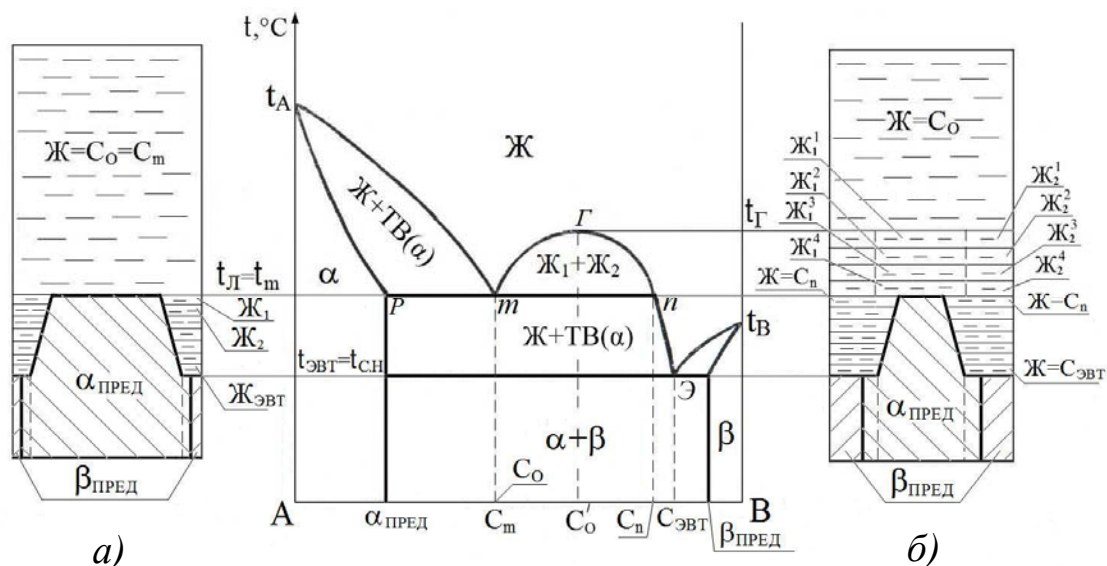


Рис. 63. Вид диаграммы состояния системы $A-B$ с монотектическим равновесием и строение переходных областей в образцах-отливках с температурным градиентом из сплавов $C_0 = C_m$ (а) и $C_0 = C_n$ (б) при равновесной и неравновесной кристаллизации

Если исходный состав сплава соответствует C'_O (см. рис. 63), то при достижении температуры t_G ранее однородная жидкая фаза начнёт распадаться на две жидкие разных составов $Ж_1$ и $Ж_2$. При этом обе жидких фазы будут полностью однородны. С понижением температуры от t_G до t_m составы этих жидкостей будут всё больше отличаться. Жидкая фаза $Ж_1$ будет обогащаться тугоплавким компонентом A , а $Ж_2$ – легкоплавким компонентом B . Составы равновесных жидких фаз при различных температурах определяют с помощью конод. Соответственно в образце из сплава C'_O от t_G до t_m будут образованы слои жидких фаз $Ж_1$ и $Ж_2$ разных составов и примерно равных долей (по 0,5) (см. рис. 63, б).

При достижении температуры t_m будут первоначально в равновесии жидкая фаза $Ж_1$ состава C_m и жидкая фаза $Ж_2$ состава C_n . Малейшее понижение температуры приводит к распаду жидкой фазы $Ж_2$ на α -кристаллы состава $\alpha_{ПРЕД}$ массой 0,25 и новую жидкую фазу состава C_n , что увеличивает общую долю $Ж_2$ до 0,75. Таким образом, распад жидкой фазы $Ж_1$ состава C_m приводит к полному её исчезновению, приросту $Ж_2$ состава C_n на 0,25 и образованию кристаллов состава $\alpha_{ПРЕД}$ массой 0,25. Дальнейшее понижение температуры будет приводить к дальнейшему образованию кристаллов состава $\alpha_{ПРЕД}$, а при достижении состава $C_{ЭВТ}$ жидкость закристаллизуется по эвтектической реакции с образованием α - и β -кристаллов. В образце из данного сплава после окончания кристаллизации доля β -кристаллов будет незначительно больше, чем α -кристаллов (см. рис. 63, б). Строение переходной области при полностью неравновесных условиях также будет полностью соответствовать рассмотренным равновесным условиям.

Необходимо иметь в виду, что экспериментально определить расслоение (распад) однородной жидкой фазы на две жидкие очень сложно. Это связано с тем, что при полностью неравновесной кристаллизации при очень больших скоростях охлаждения в микрострук-

туре всегда выявляются только две твердые фазы $\alpha_{\text{ПРЕД}}$ и $\beta_{\text{ПРЕД}}$. Доказать, что эти структуры образовывались не только по эвтектической реакции, но и с участием монотектического превращения очень сложно.

5.7. Образование микроструктуры в переходной области из трехкомпонентных сплавов твердых растворов

На рис. 64 показаны пространственная диаграмма состояния трехкомпонентной системы $A-B-C$ (рис. 64, а) и строение переходных двухфазных областей в направленно затвердевающем образце из сплава состава C_0 (70 % B + 15 % A + 15 % C) при полностью равновесной (рис. 64, б) и полностью неравновесной (рис. 64, в) кристаллизации. На рис. 64, г показан путь изменения составов жидкой и твердой фаз при полностью неравновесной кристаллизации. Выбранный исходный состав сплава C_0 находится в области тугоплавкого компонента B . Температурой неравновесного солидуса у любого состава сплава из данной системы будет температура плавления легкоплавкого компонента C . Следовательно, неравновесный интервал кристаллизации сплава C_0 будет $\delta t_H = t_L - t_{C.H.}$.

На данном рисунке процесс кристаллизации также представлен идущим в виде конечных шагов при понижении температуры. Процесс равновесной и неравновесной кристаллизации будет реализовываться подобно описанному в двухкомпонентной системе $A-B$ (см. п. 5.3.). Основное отличие заключается в том, что составы жидкой и твердой фаз содержат все три компонента. Однако наличие диаграммы состояния позволяет определить эти составы для любого сплава в интервале кристаллизации.

Исследование дендритной ликвации компонентов сплава C_0 при полностью неравновесном процессе покажет (рис. 64, д), что содержание тугоплавкого компонента B будет максимальным в центре ствола – дендрита и минимальным на границе, содержание легкоплавкого компонента C – минимальным в центре и максимальным на границе, содержание среднеплавкого компонента A будет постепенно возрастать от центра к периферии, достигнет максимума, а затем нач-

нет снижаться до минимума. Следовательно, при кристаллизации данного сплава C_0 можно утверждать, что компонент B не ликвирует, а компонент C ликвирует. Однако сказать, ликвирует или нет компонент A , мы не можем.

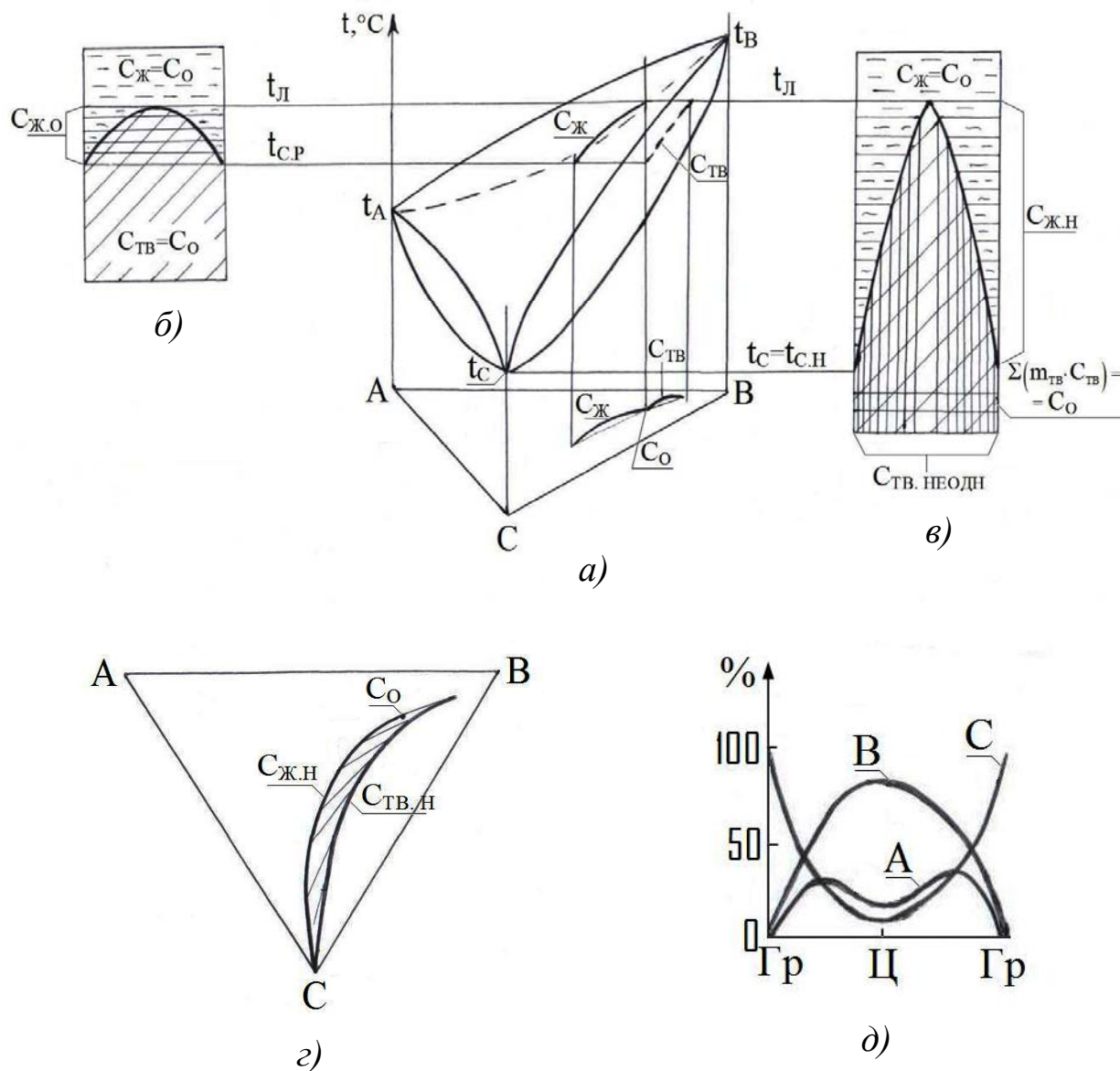


Рис. 64. Вид диаграммы состояния системы $A-B-C$ (а) и строение переходных двухфазных областей в образцах-отливках с температурным градиентом из сплава C_0 при равновесной (б) и неравновесной (в) кристаллизации; путь изменения составов неравновесных жидкой ($C_{\text{Ж.Н}}$) и твердой ($C_{\text{ТВ.Н}}$) фаз (г) и распределение компонентов сплава в дендритной ячейке (д)

5.8. Образование микроструктуры в переходной области из трехкомпонентных сплавов с невариантным эвтектическим равновесием

На рис. 65 представлены пространственная диаграмма состояния трехкомпонентной системы $A-B-C$ (рис. 65, a) и строение переходных двухфазных областей в направленно затвердевающей отливке из сплава состава C_0 (40 % A + 40 % C + 20 % B) при равновесной (рис. 65, b) и полностью неравновесной (рис. 65, $в$) кристаллизации. На рис. 65, $г$ показан путь изменения неравновесных составов жидкой ($C_{ж.н}$) и твердых (α_n , β_n) фаз при полностью неравновесной кристаллизации. Выбранный исходный состав C_0 находится в области, в которой сплавы кристаллизуются первоначально в виде кристаллов α -твердого раствора. Состав жидкой фазы достигает линии двойной эвтектики $e_1 e_2$, и начинается одновременная кристаллизация двух твердых растворов α и β . При наличии температурного градиента в образце будет образована переходная двухфазная область, пропорциональная интервалу кристаллизации. Равновесный интервал кристаллизации для сплава C_0 : $\delta t_P = t_L - t_{C.P}$, а неравновесный: $\delta t_H = t_L - t_{e_2}$.

При равновесном процессе в двухфазной области будут образовываться первоначально равновесные слои жидкой и α -твердой фаз, составы которых содержат все три компонента. При этом состав α -кристаллов изменяется по поверхности солидуса от α_1 до α_2 , а состав жидкой фазы по поверхности ликвидуса от l_1 до l_2 . При достижении жидкой фазой линии $e_1 e_2$ начнется совместная кристаллизация двух твердых растворов α и β . Данный процесс проходит в интервале температур. Соответственно прирост α - и β -кристаллов и изменение их составов также реализуется в температурном интервале (рис. 65, $б$). Состав α -кристаллов изменяется от α_2 до α_3 , β -кристаллов от β_1 до β_2 , а состав жидкой фазы – от l_2 до l_3 . При температуре равновесного солидуса процесс кристаллизации завершится, и в микроструктуре будут два однородных твердых раствора α и β . Так как исходный со-

став находится ближе к области α -твердого раствора, то его доля будет больше.

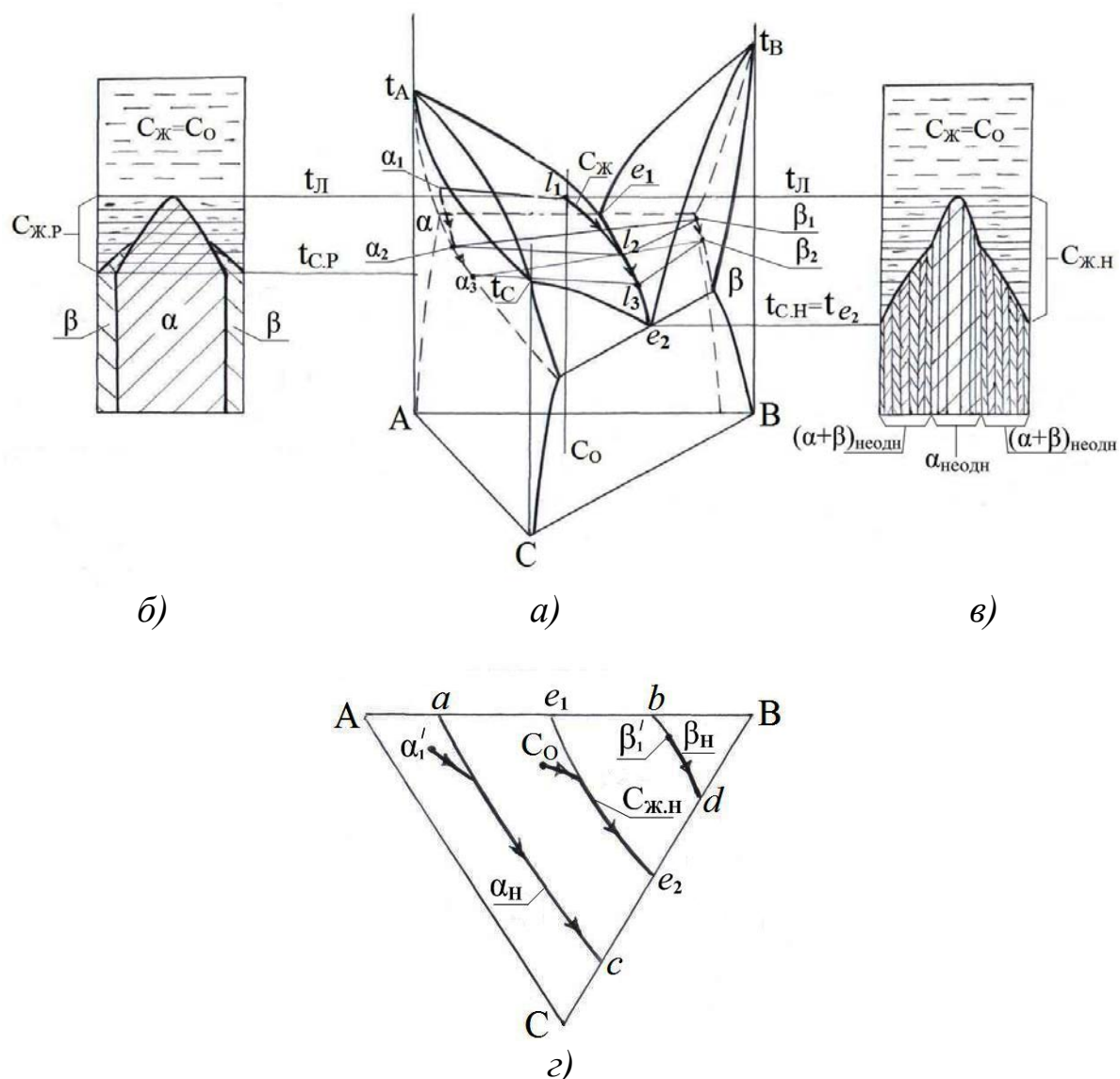


Рис. 65. Вид диаграммы состояния системы $A-B-C$ с моновариантным эвтектическим равновесием (а); строение переходных двухфазных областей в образцах-отливках с температурным градиентом из сплава C_0 при равновесной (б) и неравновесной (в) кристаллизации; путь изменения неравновесных составов жидкой ($C_{ж.н}$) и твердых ($\alpha_{н}$, $\beta_{н}$) фаз (г)

При полностью неравновесной кристаллизации (при $D_{TB} = 0$, $D_{ж} \rightarrow \infty$) состав α -кристаллов будет изменяться от α'_1 до состава точки c (см. рис. 65, г), состав жидкой фазы – от C_0 до состава точки e_2 , состав β -кристаллов – от β'_1 до состава точки d .

Таким образом, в двухфазной области образуются слои первоначально неравновесных α -кристаллов, а когда состав неравновесной жидкой фазы ($C_{ж.н}$) достигнет линии $e_1 e_2$, начнут одновременно образовываться слои неравновесных α - и β -кристаллов (см. рис. 65, в). Состав неравновесной жидкой фазы в предельном случае достигает состава точки e_2 , из которой образуются последние предельно малые доли α - и β -кристаллов составов точек c и d соответственно. Строение переходной двухфазной области для сплава C_0 при полностью неравновесной кристаллизации представлено на рис. 65, в.

5.9. Образование микроструктуры в переходной области из трехкомпонентных сплавов с перитектическим равновесием

На рис. 66, а представлены диаграмма состояния трехкомпонентной системы $A-B-C$ и строение переходных двухфазных областей в направленно затвердевающих образцах из сплава C_0 (36 % B + 34 % A + 30 % C) при равновесной (рис. 66, б) и полностью неравновесной (рис. 66, в) кристаллизации, а также путь изменения неравновесных составов жидкой ($C_{ж.н}$) и твердых (α_n , β_n) фаз (рис. 66, г).

Выбранный исходный состав сплава C_0 находится в области, расположенной ближе к тугоплавкому компоненту B , и попадает на линию ac (рис. 66, г). Первоначально сплав кристаллизуется как β -твердый раствор. Состав жидкой фазы изменяется по поверхности ликвидуса от состава l_1 (C_0) до состава l_2 , а кристаллы β -твердого раствора – от состава β_1 до состава β_2 . При достижении температуры перитектики образуется α -твердый раствор состава α_1 (рис. 66, а), и наступает трехфазное равновесие. Перитектическое превращение реализуется в температурном интервале, что приводит к постепенному уменьшению доли β -кристаллов и жидкой фазы и увеличению доли α -кристаллов. При этом изменяются составы всех сосуществующих фаз и их массы. Жидкая фаза изменяет состав от l_2 до l_3 , твердая фаза – от α_1 до α_2 и от β_2 до β_3 . Строение переходной двухфазной области для данного процесса представлено на рис. 66, б. Так как процесс представлен идущий дискретными шагами, то в переходной об-

ласти слои равновесной жидкой фазы для каждой температуры находятся в равновесии со слоями равновесных твердых фаз, первоначально с β -твердым раствором, а при перитектическом превращении с β - и α -твердыми растворами. Так как исходный состав сплава находится на линии ac , то β -кристаллы исчезают полностью, и по окончании кристаллизации в микроструктуре останется только α -фаза состава C_0 .

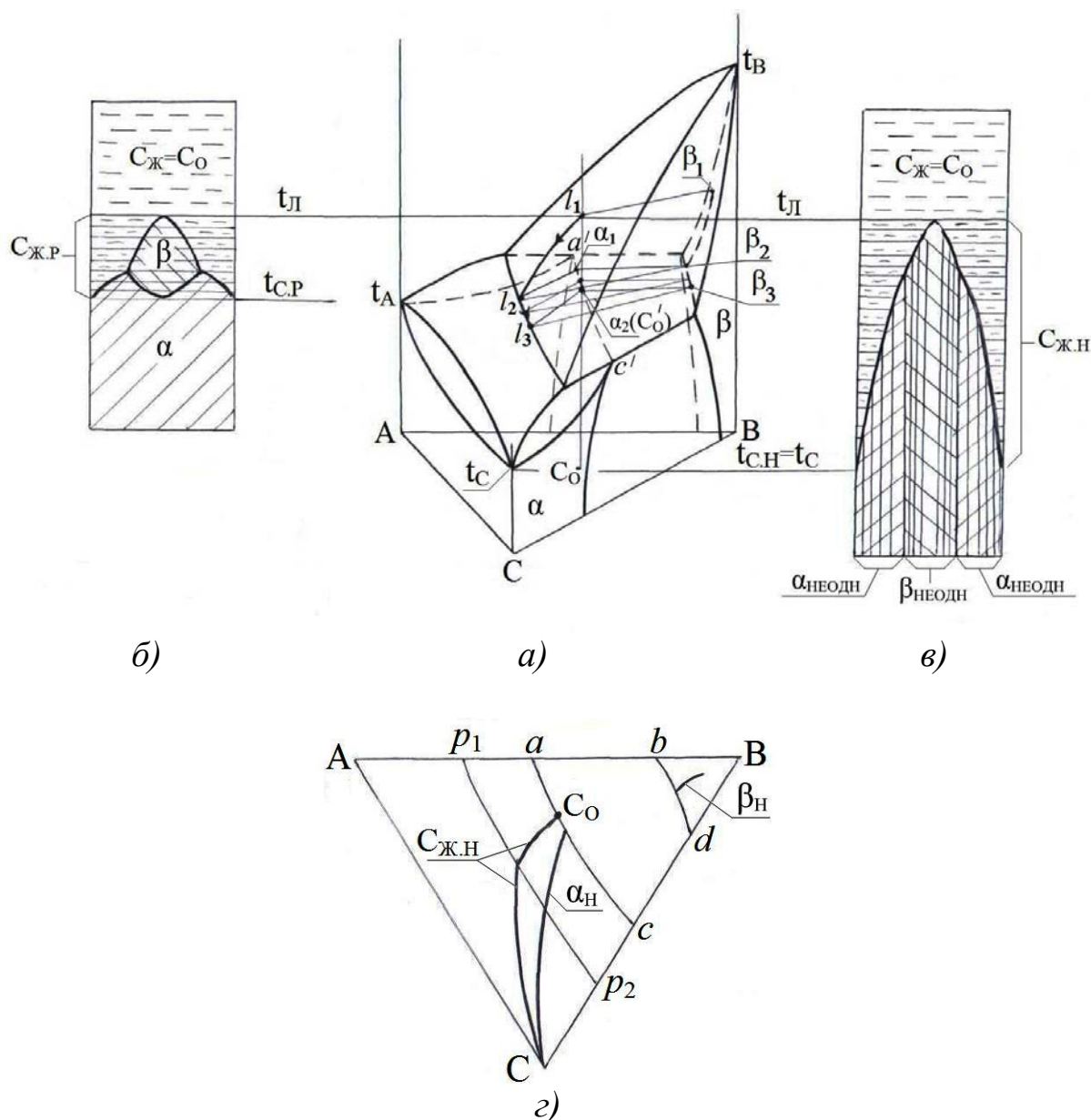


Рис. 66. Вид диаграммы состояния системы $A-B-C$ с перитектическим равновесием (а); строение переходных двухфазных областей в образцах-отливках с температурным градиентом из сплава C_0 при равновесной (б) и неравновесной (в) кристаллизации; путь изменения неравновесных составов жидкой $C_{ж.н}$ и твердых ($\alpha_{н}$, $\beta_{н}$) фаз (г)

При полностью неравновесной кристаллизации (при $D_{TB} = 0$, $D_{Ж} \rightarrow \infty$) состав жидкой фазы будет изменяться по поверхностям ликвидуса и дойдет до состава практически чистого легкоплавкого компонента C . Из неравновесной жидкой фазы первоначально кристаллизуется неравновесный β -твердый раствор; когда состав жидкой фазы достигнет линии $p_1 p_2$, начнется кристаллизация неравновесного α -твердого раствора. Путь изменения составов неравновесных жидкой и твердых фаз представлен на рис. 66, *з*. В переходной двухфазной области образуются вертикальные слои неравновесных β - и α -фаз, составы которых сохранятся до комнатной температуры (так как $D_{TB} = 0$), и в микроструктуре сплава получатся неоднородные по химическому составу α - и β -кристаллы (см. рис. 66, *в*).

Вопросы к главе

1. Какими характеристиками сплава предопределено образование переходной двухфазной (жидко-твердой) области в отливках?
2. Какие внешние факторы влияют на размер переходной двухфазной области?
3. Объясните образование размера макрозерен в отливках из сплавов твердых растворов от характера кристаллизации сплава и строения переходной двухфазной области.
4. Как влияют неравновесные условия кристаллизации сплавов на величину переходной двухфазной области?
5. Объясните образование микропористости в отливках.
6. Сплав имеет равновесный интервал кристаллизации 120 К и неравновесный 170 К. Отливка затвердевает с постоянным температурным градиентом 15 К/мм. Определите величину переходной двухфазной области в отливке при равновесной и неравновесной кристаллизации.
7. Трехкомпонентный сплав непрерывный твердый раствор имеет температуру ликвидуса 780 К, температуру равновесного солидуса 640 К и температуры плавления компонентов $t_A = 990$ К, $t_B = 700$ К, $t_C = 540$ К. Определить величину переходной области в отливке при температурном градиенте 50 К/мм при равновесной и полностью неравновесной кристаллизации.
8. Двухкомпонентный сплав непрерывный твердый раствор без минимумов и максимумов имеет состав $A + 10\% B$. Равновесный коэффициент распределения компонента B равен 0,75. Определить величину дендритной ликвации при полностью неравновесной кристаллизации.

Глава 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СТРОЕНИЯ ПЕРЕХОДНОЙ (ЖИДКО-ТВЁРДОЙ) ОБЛАСТИ И МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА В ОТЛИВКАХ ОТ ВИДА ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И ХАРАКТЕРА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВА

Изложенные в гл. 5 результаты по строению переходных областей и микроструктурам сплавов при равновесной и полностью неравновесной кристаллизации во многом справедливы для случая постоянного (регулируемого) температурного градиента. Однако в реальных условиях большинство отливок получают методом направленного неуправляемого затвердевания, когда температурный градиент в затвердевающей отливке всегда присутствует, однако его величина непостоянна в зависимости от толщины затвердевшей корки отливки и имеет максимальное значение при минимальной толщине и постепенно уменьшается с её увеличением, т.е. с удалением от охлаждающей поверхности.

Наиболее надёжные результаты по определению ширины переходной области в затвердевающей отливке можно получить с помощью непосредственного замера температурных полей термопарами, установленными в различных участках заливаемой формы. Одновременно по изготовленным образцам, вырезанным из различных участков отливки, можно контролировать получаемую микро- и макроструктуру.

6.1. Строение переходных областей в отливках из сплавов твердых растворов

Изучение процессов затвердевания методом направленного неуправляемого затвердевания было выполнено на цилиндрических от-

ливках диаметром 40 и высотой 180 мм, полученных в шамотных формах без дна (рис. 67).

Формы перед заливкой прогревали до температуры солидуса заливаемого сплава с целью устранения бокового теплоотвода. Формы устанавливали на водоохлаждаемую медную плиту. Температура заливки принималась на 100 – 120 К (°С) выше ликвидуса исследуемого сплава. В процессе затвердевания отливок измеряли температурные поля шестью термopарами, установленными на различной высоте от охлаждающей плиты. Типичные кривые охлаждения в отливках из двух сплавов твёрдых растворов Cu – 8 % Mn и Cu – 10 % Ni показаны на рис. 68, 69. Для определения ширины переходной области строили графики продвижения изотерм ликвидуса и солидуса (равновесного и неравновесного) по высоте отливки (рис. 70, 71). По этим графикам определяли ширину переходной области для случая равновесной и полностью неравновесной кристаллизации в различные моменты времени. Протяжённость этой области – расстояние между изотермами ликвидуса и солидуса по вертикали. Расстояние между изотермами ликвидуса и солидуса по горизонтали соответствует локальному времени кристаллизации данного участка.

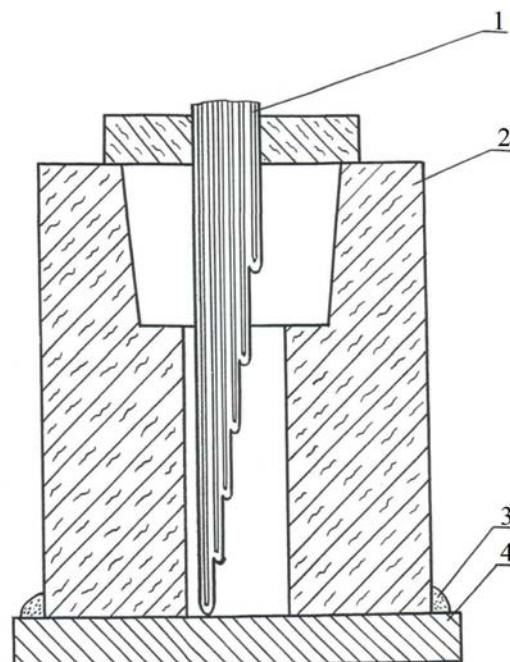


Рис. 67. Устройство для определения высоты столбчатых кристаллов в отливках и замера температур: 1 – термopарный блок; 2 – шамотная форма; 3 – песок; 4 – медная водоохлаждаемая плита

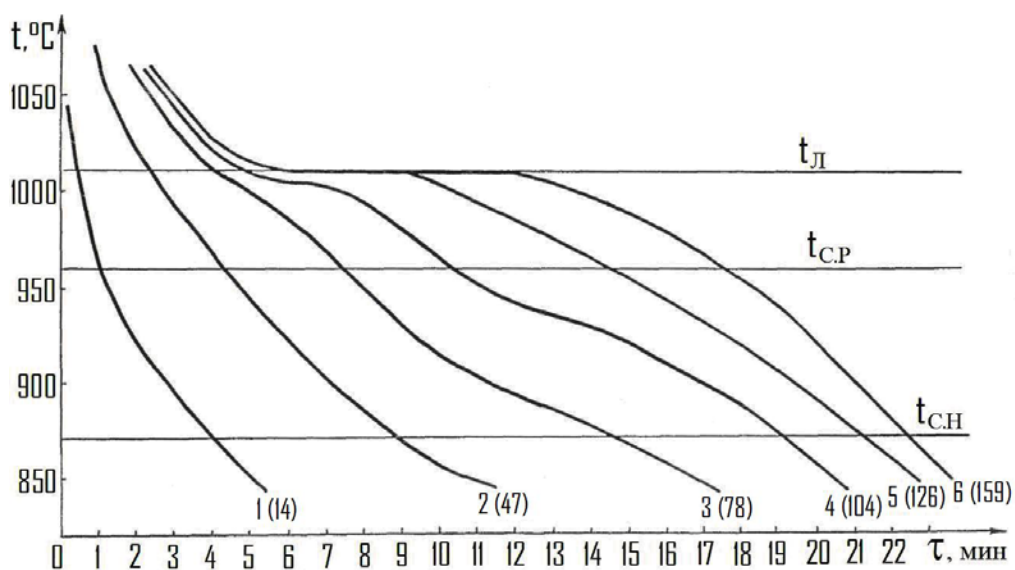


Рис. 68. Температурные кривые охлаждения отливки из сплава $\text{Cu} - 8\% \text{Mn}$. Цифры у температурных кривых показывают номер термопар, в скобках – расстояние от охлаждающей плиты (мм)

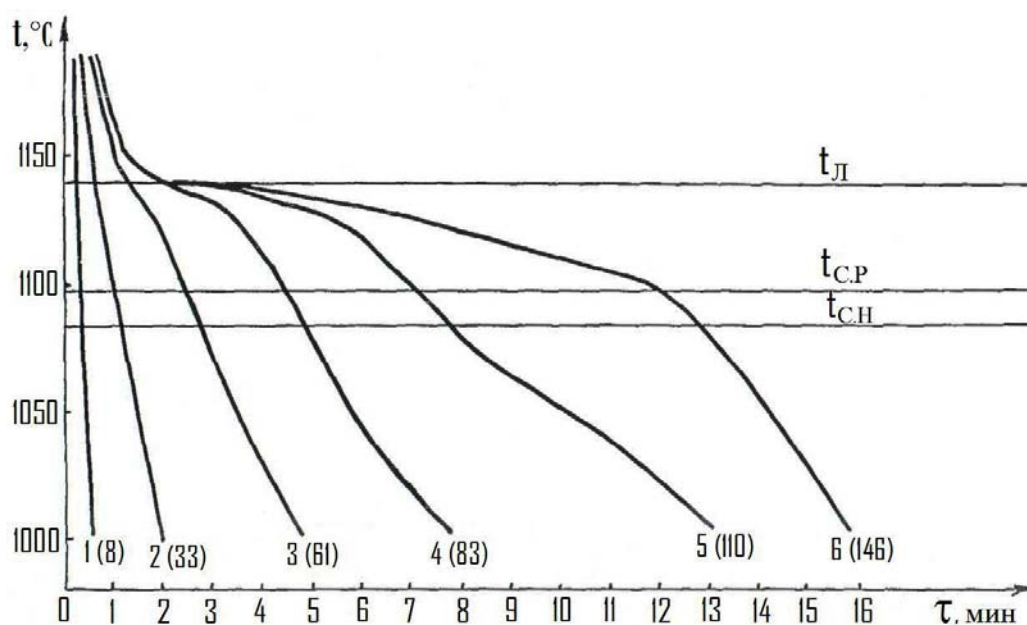


Рис. 69. Температурные кривые охлаждения отливки из сплава $\text{Cu} - 10\% \text{Ni}$. Цифры у температурных кривых показывают номер термопар, в скобках – расстояние от охлаждающей плиты (мм)

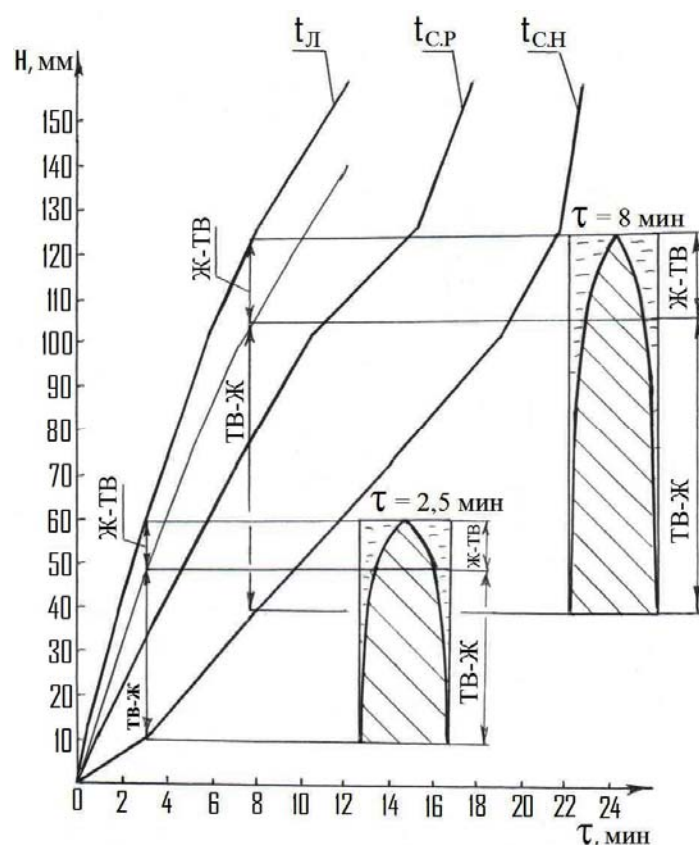


Рис. 70. Перемещение изотерм ликвидуса (t_L) и солидуса равновесного ($t_{C,P}$) и неравновесного ($t_{C,H}$) при внепечном направленном затвердевании отливки из сплава $\text{Cu} - 8\% \text{Mn}$ и строение переходной области в различные периоды затвердевания

На рис. 70, 71 показаны также строения переходных областей в отливках из сплавов $\text{Cu} - 8\% \text{Mn}$ и $\text{Cu} - 10\% \text{Ni}$ для случая полностью неравновесной кристаллизации после достижения изотермой неравновесного солидуса 10 и 40 мм высоты отливки. Из рисунков видно существенное различие в строении переходных областей для сплавов $\text{Cu} - 8\% \text{Mn}$ и $\text{Cu} - 10\% \text{Ni}$, хотя равновесные интервалы кристаллизации у них равны ($\delta t_p = 45^\circ\text{C}$). Однако из-за большой разницы в температуре неравновесного солидуса в отливке из сплава $\text{Cu} - 8\% \text{Mn}$ протяжённость переходной области получается всегда в два и более раз больше, чем в отливке из сплава $\text{Cu} - 10\% \text{Ni}$. Если общую переходную область разделить на две части – жидко-твёрдую и твёрдо-жидкую, границей между которыми считать образование

изолированных от основного расплава участков жидкости (при образовании 0,8 доли твёрдой фазы), то в отливке из сплава Cu – 8 % Mn жидко-твёрдая область имеет меньшие размеры, а твёрдо-жидкая большие по сравнению с отливкой из сплава Cu – 10 % Ni (рис. 70, 71). Это различие в строении переходных областей объясняется разным характером кристаллизации рассматриваемых сплавов и непосредственно предопределяет образование макроструктуры, микропористости, микроликвации и жидкотекучесть сплава.

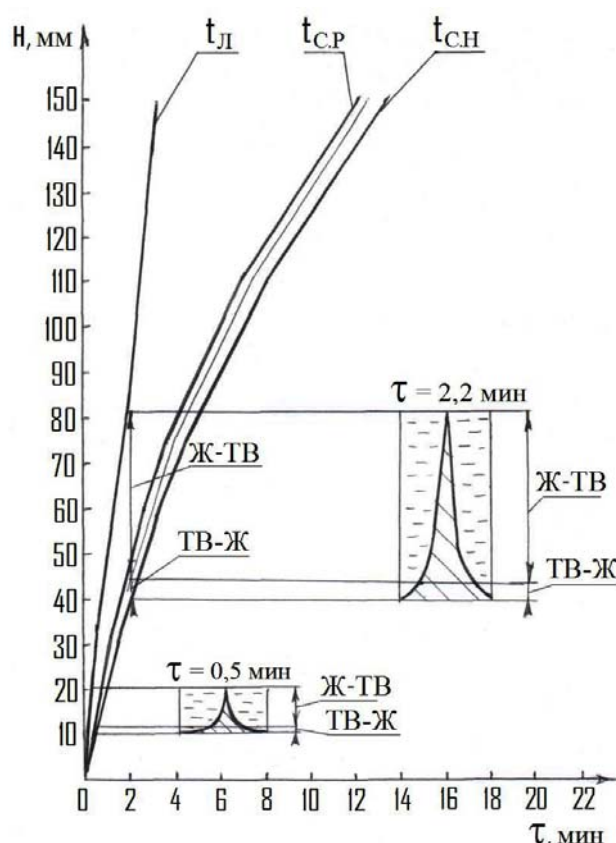


Рис. 71. Перемещение изотерм ликвидуса (t_L) и солидуса равновесного ($t_{C.P}$) и неравновесного ($t_{C.H}$) при внепечном направленном затвердевании отливки из сплава Cu – 10 % Ni и строение переходной области в различные периоды затвердевания

Из полученных данных (рис. 72) видно, что в отливке из сплава Cu – 8 % Mn высота столбчатых кристаллов (размер макрозерна) получилась в два раза протяжённее, чем в отливке из сплава Cu – 10 % Ni.

Это связано с тем, что переохлаждённый объём жидко-твёрдой области всегда значительно больше в отливке из сплава $\text{Cu} - 10\% \text{Ni}$. Следовательно, любой зародившийся кристалл в данной области может легко развиваться самостоятельно, препятствуя развитию ранее образованных столбчатых кристаллов. В отливке из сплава $\text{Cu} - 8\% \text{Mn}$, наоборот, жидко-твёрдая область всегда оказывается меньше, а твёрдо-жидкая – больше. Следовательно, вероятность зарождения новых кристаллов в подобных отливках значительно понижается, и высота столбчатых кристаллов становится более протяжённой.

Однако в отливках из подобных сплавов с протяженной твёрдо-жидкой зоной с изолированными дендритным каркасом участками жидкой фазы происходит кристаллизация этих микрообъемов без подпитки расплавом из прибыльной части. Конечным результатом затвердевания изолированных участков является образование микропор, размер которых будет увеличиваться пропорционально увеличению объёма изолированного участка, т.е. с увеличением размеров твёрдо-жидкой области. Следовательно, в нижней части отливки микропоры будут небольших размеров, а в верхней – наиболее крупные.

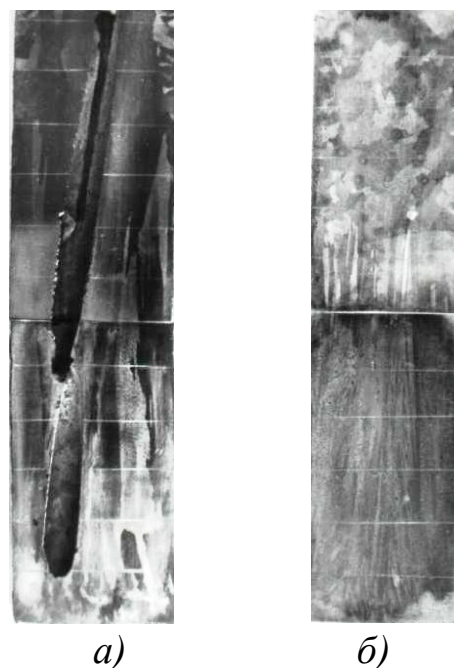


Рис. 72. Макроструктура отливок из сплавов $\text{Cu} - 8\% \text{Mn}$ (а) и $\text{Cu} - 10\% \text{Ni}$ (б), $\times 1$

6.2. Строение переходной области в отливке из сплавов с перитектическим равновесием

Сплавы, кристаллизующиеся с протеканием перитектических превращений, достаточно широко применяются в промышленности для производства литых изделий (например, оловянистые бронзы, латуни, низкоуглеродистые стали, сплавы железа, легированные марганцем, никелем, и т.д.).

Для экспериментов был выбран сплав Cu – 24 % Sn. Часть диаграммы состояния системы Cu – Sn показана на рис. 73.

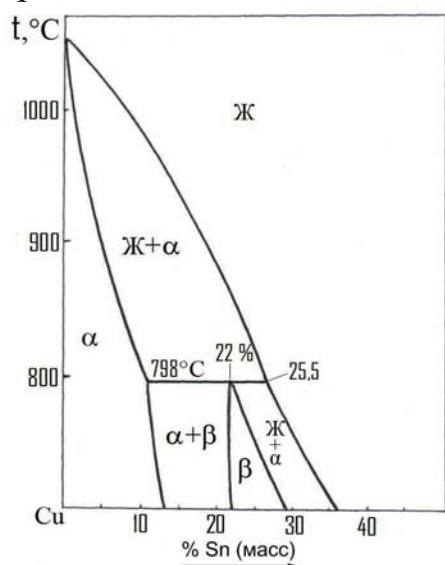


Рис. 73. Часть диаграммы состояния системы Cu – Sn

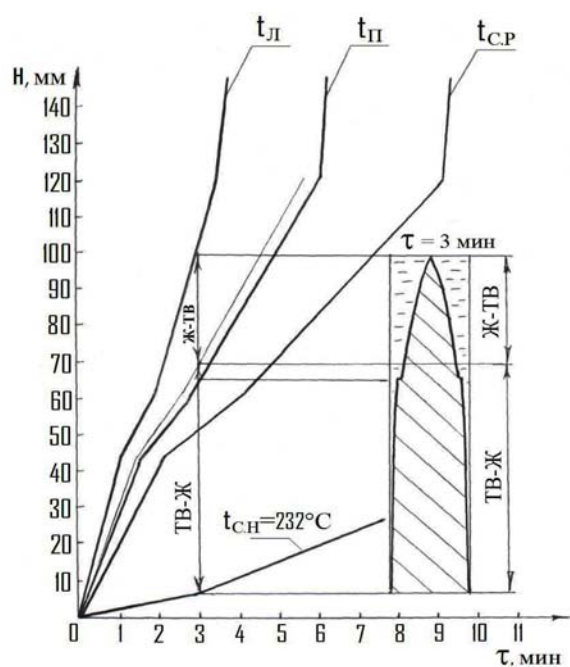


Рис. 74. Перемещение изотерм ликвидуса (t_L) и перитектики (t_P), солидуса равновесного ($t_{C.P}$) и неравновесного ($t_{C.H}$) при внепечном направленном затвердевании отливки из сплава Cu – 24 % Sn и строение переходной области после затвердевания в течение трех минут

Отливки получали по методике, описанной в п. 6.1. Сплав выплавляли в графито-шамотном тигле под древесным углем. Медь раскисляли фосфористой медью из расчёта 0,2 % фосфора. Температура формы составляла 800 °С, температура заливки – 980 – 1000 °С. В процессе затвердевания отливки снимали температурные кривые охлаждения, по которым были построены изотермы ликвидуса (t_L), перитектики (t_P), солидуса равновесного ($t_{C.P}$) и неравновесного ($t_{C.H} = 232$ °С, которая равна температуре эвтектики в этой системе) (рис. 74).

На данном рисунке показано графически построенное строение переходной области в затвердевающей отливке через три минуты после заливки сплава. Из-за низкого значения температуры неравновесного солидуса при полностью неравновесной кристаллизации в отливках из сплавов системы Cu – Sn с высоким содержанием меди будет наиболее протяжённая переходная область. Следовательно, в литых заготовках из подобных сплавов получится развитая микропористость, а макроструктура будет иметь протяжённые столбчатые кристаллы при заливке в кокиль или крупные равноосные зёрна при заливке в песчаные формы. При использовании сплава Cu – 24 % Sn высота столбчатых кристаллов в нашем случае составила 100 мм.

Макроструктура литой заготовки из магнитного сплава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{78}\text{B}_7$, имеющего большой неравновесный интервал кристаллизации и в котором также протекает перитектическое превращение, всегда получается полностью столбчатая после заливки в медную водоохлаждаемую изложницу (рис. 75), т.е. при наличии температурного градиента, или крупная равноосная после заливки в прогретый до 500 °С кокиль. В литой заготовке также наблюдается развитая микропористость.

На рис. 76 показано строение переходных двухфазных областей в отливках из сплавов $\text{Cu} - 17\% \text{ Sn}$ (рис. 76, а) и $\text{Cu} - 24\% \text{ Sn}$ (рис. 76, б), полученных методом направленного управляемого затвердевания образцов диаметром 12 и высотой 100 мм с последующей закалкой в воде. Скорость опускания образца из печи 1 мм/мин, температурный градиент 6 – 8 мм/мин.

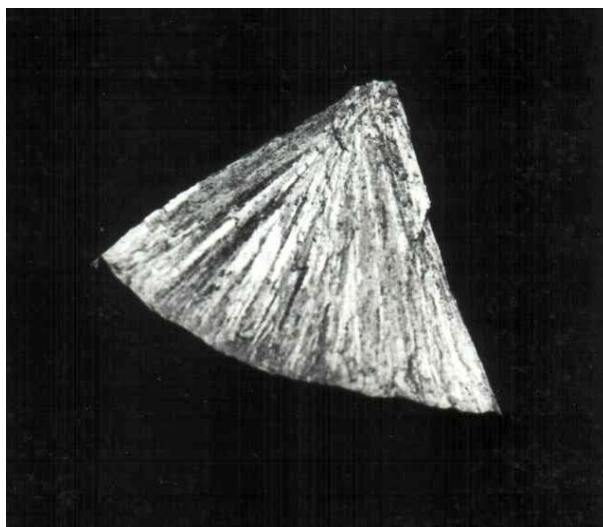
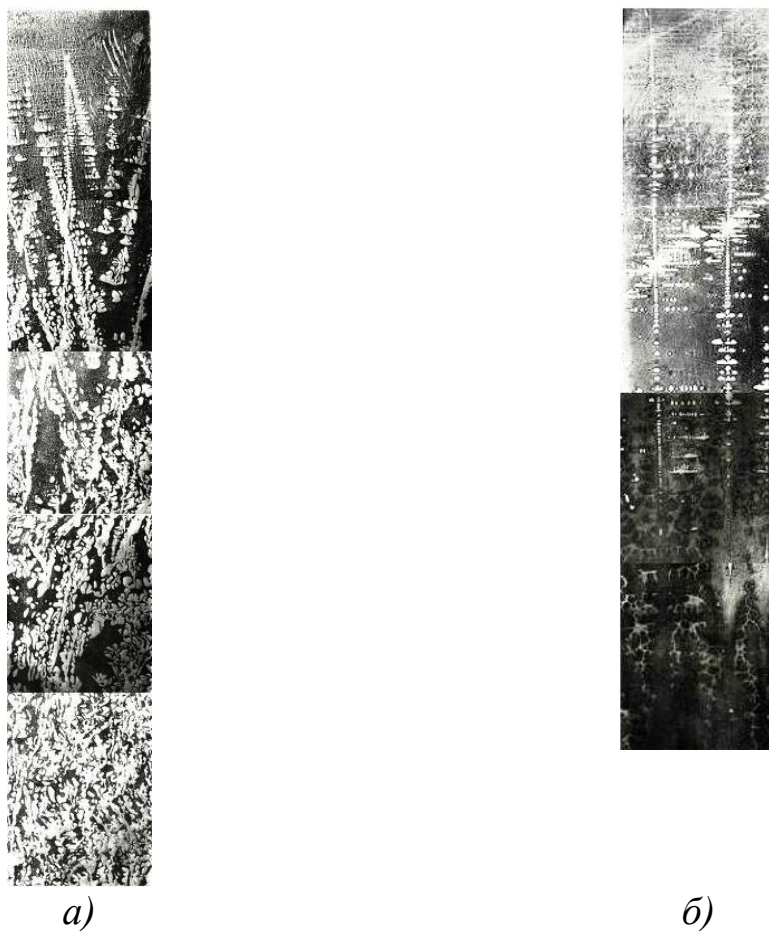


Рис. 75. Макроструктура части отливки из сплава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{78}\text{B}_7$, залитого в цилиндрический водоохлаждаемый кокиль диаметром 120 мм, $\times 1$

Из рисунков видно, что в обоих образцах образовалась протяженная двухфазная область с развитой дендритной структурой. Следовательно, процесс кристаллизации реализовался неравновесно. В образце из сплава $\text{Cu} - 17\% \text{ Sn}$ общая доля α -кристаллов при достижении температуры перитектики 798 °С должна быть

$$m_{\alpha}^{t_{\text{П}}} = \frac{C_{\text{ж}} - C_{\text{о}}}{C_{\text{ж}} - C_{\text{ТВ}}} = \frac{25,5 - 17}{25,5 - 13,5} = 0,71.$$



*Рис. 76. Строение переходной двухфазной области
в направленно затвердевающей отливке из сплава
Cu – 17 % Sn (а) и Cu – 24 % Sn (б)
при $G = 5 - 6$ град/мм и $V = 1$ мм/мин, $\times 20$*

Из-за неравновесного процесса кристаллизации эта доля получается соответственно меньше, а доля неравновесной жидкой фазы больше. При температурах ниже перитектической неравновесная жидкость продолжает изменять состав по линии ликвидуса. Следовательно, начинается кристаллизация неоднородных составов β -твердого раствора. При этом частично реализуется и диффузионное взаимодействие жидкой фазы, а позднее и β -фазы с ранее образованной α -фазой. Это означает, что в реальных условиях охлаждения диффузия в твердой фазе, а также между жидкой и твердой существует, т.е. $D_{ТВ} > 0$.

Из рис. 76, а видны также большие объемы изолированных областей жидкой фазы, что приводит к образованию сильно развитой

усадочной микропористости. Такой вид дефекта является характерным для многих промышленных оловянистых бронз.

В образце из сплава Cu – 24 % Sn общая доля α -кристаллов в случае равновесной кристаллизации при достижении температуры перитектики должна быть

$$m_{\alpha}^{t_{\Pi}} = \frac{C_{\text{ж}} - C_{\text{о}}}{C_{\text{ж}} - C_{\text{ТВ}}} = \frac{25,5 - 24}{25,5 - 13,5} = 0,125.$$

В полученном образце (рис. 76, б) видно постепенное увеличение α -кристаллов, достижение максимальной доли при температуре 798 °С и дальнейшее их исчезновение с понижением температуры. Следовательно, также наблюдается неравновесная кристаллизация сплава с частичной диффузией между жидкой и твердой, а также в объеме твердой фазы.

6.3. Строение переходной области в отливках из сплавов с эвтектическим равновесием

Многие промышленные сплавы, основными из которых являются высокоуглеродистые сплавы системы Fe – C (чугуны) и сплавы системы Al – Si (силумины), кристаллизуются с протеканием эвтектического превращения. В сплавах, состав которых будет полностью соответствовать нонвариантному эвтектическому равновесию, интервал кристаллизации должен отсутствовать, и все фазовые превращения реализуются при одной температуре. Поэтому такие эвтектические сплавы ведут себя подобно чистым компонентам, и соответственно переходной жидко-твердой области в отливках не должно быть. Основное отличие кристаллизации эвтектических сплавов от кристаллизации чистого металла и сплавов твёрдых растворов без интервала кристаллизации (с точкой минимума или максимума) заключается в необходимости реализации разделительной диффузии компонентов в жидкой фазе.

В случае сплавов до- и заэвтектических составов первоначально из жидкой фазы будет кристаллизоваться первичная твёрдая фаза (обычно твёрдого раствора), при достижении эвтектической температуры начнётся кристаллизация эвтектики, т.е. совместная кристаллизация двух и более твёрдых фаз. Соответственно в литой заготовке получается переходная двухфазная область, ограниченная температу-

рой ликвидуса сплава (t_L) и температурой эвтектики ($t_{эвт}$). При этом для любого сплава предельной температурой при полностью неравновесной кристаллизации всегда будет температура нонвариантного эвтектического равновесия.

Рассмотрим процесс затвердевания отливок из двух сплавов Cu – 7,5 % Al и Cu – 8,5 % Al (рис. 77). Сплав Cu – 7,5 % Al является доэвтектическим, а сплав Cu – 8,5 % Al – чисто эвтектическим.

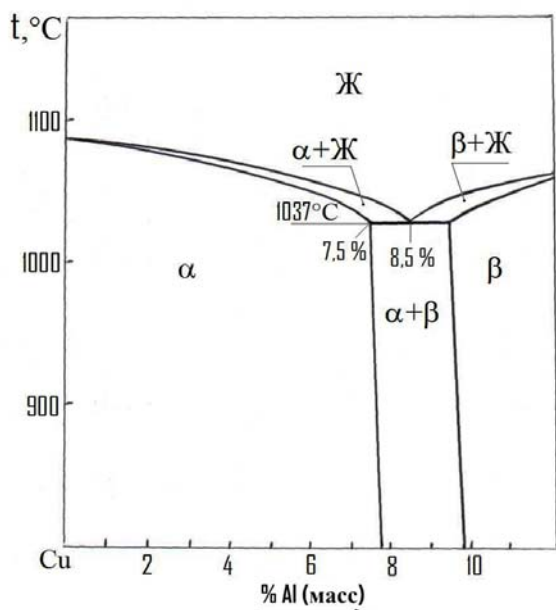


Рис. 77. Часть диаграммы состояния системы Cu – Al

При получении цилиндрических литых заготовок, изготовленных по ранее описанной методике, были сняты температурные кривые охлаждения и по ним построены изотермы перемещения t_L и $t_{эвт} = t_{с.н}$ для сплава Cu – 7,5 % Al (рис. 78). На этом же рисунке показано строение переходной области в отливке через 1,2 мин после начала затвердевания. Так как кристаллизация проходит в неравновесных условиях ($D_{ТВ} = 0$, $D_{Ж} \rightarrow \infty$), состав жидкой фазы достигает эвтектического

состава (Cu – 8,5 % Al). Соответственно при температуре эвтектики, равной 1037 °C, вся оставшаяся жидкость кристаллизуется в виде двойной эвтектики $\alpha + \beta$. При таких условиях затвердевания образуется только жидко-твёрдая область (рис. 78), следовательно, в отливках практически будет отсутствовать микропористость. Так как эвтектические составляющие $\alpha + \beta$ являются неравновесными фазами, и при гомогенизации они исчезнут, то в микроструктуре остается только однородный α -твёрдый раствор. Необходимо иметь в виду, что расстояние между неравновесными эвтектическими составляющими α - и β -кристаллами будет увеличиваться с уменьшением скорости охлаждения, т.е. при удалении от водоохлаждаемой плиты.

Если состав сплава полностью соответствует эвтектическому (Cu – 8,5 % Al), то будет только одна изотерма, равная эвтектической

температуре ($t_{ЭВТ} = 1037\text{ }^{\circ}\text{C}$) (рис. 79). В данных условиях фронт кристаллизации должен быть плоским на любом расстоянии от охлаждающей поверхности. Однако расстояние между эвтектическими составляющими (α и β) также зависит от скорости охлаждения. При больших скоростях охлаждения это расстояние наименьшее, а при малых – наибольшее (рис. 79). В связи с тем что вся твёрдая фаза появляется при одной температуре, данный сплав обладает хорошей жидкотекучестью, а в отливке вообще нет микропористости.

Необходимо также иметь в виду, что абсолютно плоской поверхности раздела между жидким расплавом и твёрдой коркой в эвтектических сплавах никогда не наблюдается. Это связано с тем, что одна из твёрдых фаз всегда будет ведущей, т.е. образуется чуть раньше, а вторая – чуть позже. Приоритет в первичном образовании той или иной твёрдой фазы зависит от скорости охлаждения. При одних скоростях охлаждения ведущей может быть α -фаза, а при других – β -фаза.

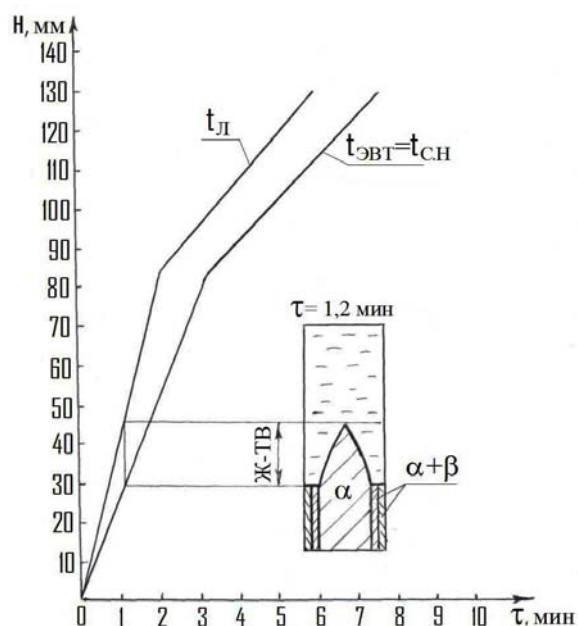


Рис. 78. Перемещение изотерм ликвидуса (t_L) и эвтектики ($t_{ЭВТ} = t_{СН}$) при внепечном направленном затвердевании отливки из сплава $\text{Cu} - 7,5\% \text{Al}$ и строение переходной области после затвердевания через 1,2 мин

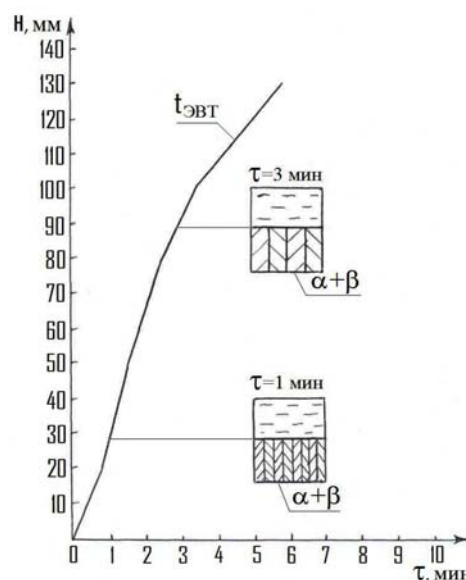


Рис. 79. Перемещение изотермы эвтектики ($t_{ЭВТ}$) при внепечном направленном затвердевании отливки из сплава $\text{Cu} - 8,5\% \text{Al}$ и строение фронта кристаллизации после затвердевания через 1 и 3 мин

При получении литой заготовки из сплавов с эвтектическим превращением в микроструктурах этих отливок всегда будут выявлены либо первичные кристаллы твердых растворов, либо чисто эвтектическая структура, состоящая из взаимно чередующихся кристаллов двух твердых растворов. На рис. 80 представлены диаграмма состояния системы Al – Si с эвтектическим равновесием и микроструктуры в образцах-отливках из трех сплавов: Al – 6,5 % Si, Al – 12,2 % Si и Al – 30 % Si. Доэвтектический сплав Al – 6,5 % Si кристаллизуется первоначально с образованием первичных кристаллов на основе алюминия, дендритная структура которых хорошо просматривается в микроструктуре образца. Жидкая фаза изменяет свой состав по линии ликвидуса, достигает состава эвтектики (Al – 12,2 % Si) и кристаллизуется в виде мелкодисперсной структуры двух твердых растворов на основе алюминия и кремния.

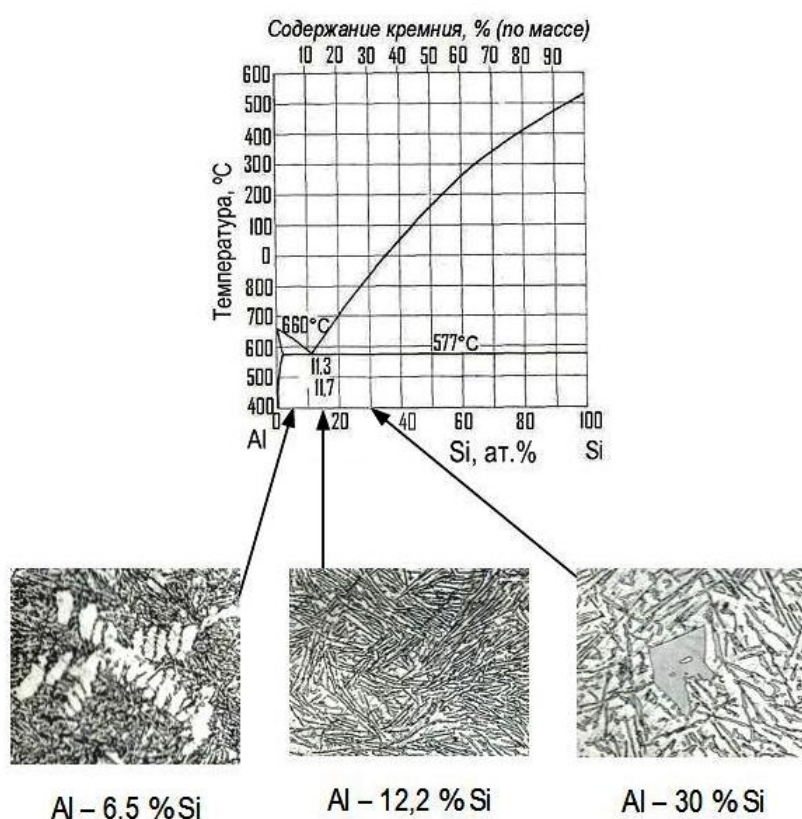


Рис. 80. Диаграмма состояния системы Al – Si и микроструктура сплавов в образцах-отливках

Сплав Al – 30 % Si кристаллизуется первоначально с образованием первичных кристаллов кремния, строение которых больше соот-

ветствует полногранным кристаллам (рис. 80). Состав жидкой фазы изменяется по линии ликвидуса со стороны кремния и достигает состава эвтектики. Весь остаток жидкости также кристаллизуется в виде мелкодисперсной структуры двух твердых растворов на основе алюминия и кремния.

Если исходный состав соответствует эвтектическому ($\text{Al} - 12,2 \% \text{Si}$), то вся жидкая фаза кристаллизуется с образованием мелкодисперсной структуры кристаллов алюминия и кремния (рис. 80).

6.4. Строение переходной области в отливках из сплавов с монотектическим равновесием

Имеются сплавы, в которых однородная жидкая фаза при более низкой температуре распадается на две жидкие (может быть и более). Область существования двух и более жидких фаз называется областью расслоения. С понижением температуры разность составов жидких фаз всё более изменяется и в конечном итоге достигает температуры невариантного монотектического равновесия. Типичная равновесная диаграмма состояния $\text{Cu} - \text{Pb}$ с областью расслоения ($\text{Ж}_1 + \text{Ж}_2$) и невариантного трёхфазного монотектического равновесия $\text{Ж}_1 \rightarrow \text{Cu} + \text{Ж}_2$ показана на рис. 81.

Известно большое количество двух-, трёх- и многокомпонентных сплавов, в которых с понижением температуры происходит расслоение одной однородной жидкости на две различных составов (сплавы в системах $\text{Cu} - \text{Pb}$, $\text{Fe} - \text{Pb}$, $\text{Al} - \text{Bi}$ и т.д.). Такое расслоение происходит за счёт разделительной диффузии в жидкой фазе. Следовательно, можно считать, что расслоение одной жидкой фазы на две реализуется полностью в широком диапазоне скоростей охлаждения, так как коэффициент диффузии в жидкости в 1000 раз больше, чем в твёрдой фазе. В равновесных диаграммах со-

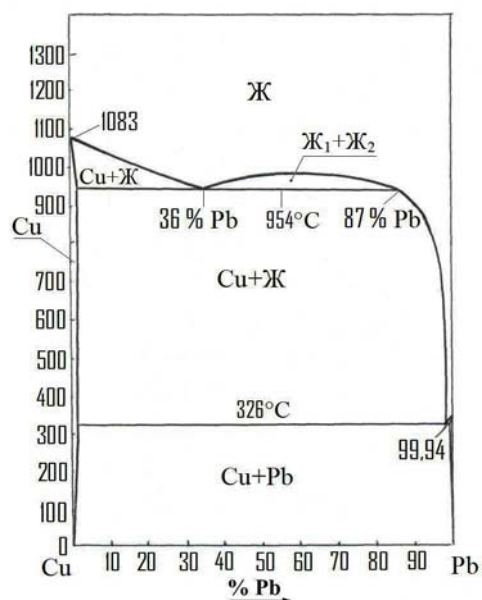


Рис. 81. Равновесная диаграмма состояния системы $\text{Cu} - \text{Pb}$

стояния с областью расслоения и монотектического равновесия, как правило, имеется и эвтектическое равновесие при более низких температурах. Следовательно, при полностью неравновесной кристаллизации у любого состава сплава из данной системы температурой неравновесного солидуса будет температура нонвариантного эвтектического равновесия ($t_{ЭВТ}$). Так, в системе Cu – Pb $t_{ЭВТ} = 326\text{ }^{\circ}\text{C}$, а её состав равен Cu – 99,94 % Pb (рис. 81).

При заливке цилиндрической формы сплавом Cu – 10 % Pb по методике, описанной в п. 6.1, были построены изотермы ликвидуса (t_L), солидуса равновесного ($t_{C.P}$) и неравновесного ($t_{C.H}$) и эвтектики ($t_{ЭВТ}$) (рис. 82). Необходимо отметить, что для данного сплава

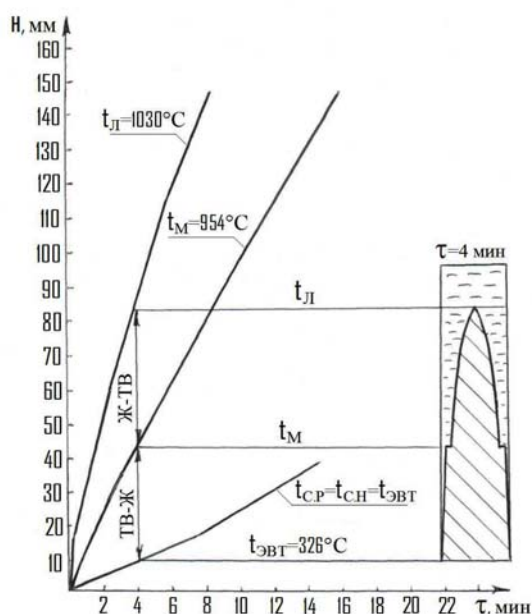


Рис. 82. Перемещение изотерм ликвидуса (t_L), монотектики (t_M), солидуса равновесного ($t_{C.P}$) и неравновесного ($t_{C.H}$) и эвтектики ($t_{ЭВТ}$) при внепечном направленном затвердевании отливки из сплава Cu – 10 % Pb и строение переходной области через 4 мин после заливки

свинца. Доля кристаллов свинца составит примерно 0,06. Полученное строение переходной области характеризуется большой протяжённостью

$t_{C.P} = t_{C.H} = t_{ЭВТ}$. Поэтому равновесный и неравновесный интервалы кристаллизации равны. Сплав Cu – 10 % Pb кристаллизуется в виде кристаллов меди от температуры t_L до $t_{C.P} = t_{C.H} = t_{ЭВТ}$. При температуре $954\text{ }^{\circ}\text{C}$ реализуется монотектическое превращение, т.е. жидкость состава Cu – 36 % Pb распадается на кристаллы меди и новую жидкость состава Cu – 87 % Pb. Соответственно при t_M образуется большая доля твёрдой фазы, и в двухфазной области наблюдается горизонтальная площадка (рис. 82). Далее состав жидкости изменяется по линии ликвидуса до состава Cu – 99,94 % Pb и при $t_{ЭВТ} = 326\text{ }^{\circ}\text{C}$ весь остаток жидкости кристаллизуется по эвтектическому превращению с образованием кристаллов меди и

стью жидко-твёрдой и твердо-жидкой областей. Соответственно в отливках из подобных составов будет формироваться столбчатая структура при наличии температурного градиента или крупная равноосная без температурного градиента в расплаве.

При заливке сплава Cu – 36 % Pb, состав которого полностью соответствует монотектическому превращению ($\mathcal{J}_1 \rightarrow \text{Cu} + \mathcal{J}_2$), при температуре $t_M = 954^\circ\text{C}$ одновременно образуется большая доля (0,61) твёрдой фазы (кристаллов меди). Весь процесс перехода из жидкого состояния в твёрдое реализуется за счёт разделительной диффузии в жидкой фазе. Это означает, что в широком диапазоне скоростей охлаждения процесс кристаллизации будет равновесным (при $D_{\mathcal{J}} \rightarrow \infty$). Соответственно строение переходной области в различных частях отливки отличается только протяжённостью (рис. 83).

Так как при t_M образуется 0,61 твёрдой фазы, то при данной температуре получается практически плоский фронт кристаллизации. Так как плотность свинца больше плотности меди ($\rho_{\mathcal{J}}^{\text{Pb}} = 10,2 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\mathcal{J}}^{\text{Cu}} = 8,0 \text{ г/см}^3$), то обогащённая свинцом жидкость ($\mathcal{J}_2 = 87\% \text{ Pb}$) скопится на плоской поверхности и не сможет кристаллизироваться, пока состав не изменится до C_0 , т.е. не станет равным Cu – 36 % Pb. Учитывая, что коэффициент температуропроводности значительно больше коэффициента диффузии в жидкой фазе, то за обогащённым слоем начнут образовываться новые произвольно ориентированные кристаллы из исходного состава сплава. Следовательно, макроструктура отливок из сплавов, соответствующих монотектическому равновесию, часто получается равноосной мелкокристаллической.

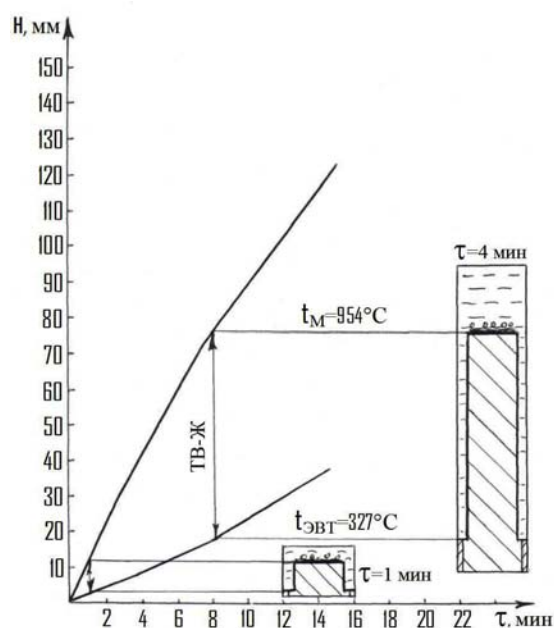


Рис. 83. Перемещение изотерм монотектики (t_M) и эвтектики ($t_{\text{ЭВТ}}$) при внепечном направленном затвердевании отливки из сплава Cu – 36 % Pb и строение переходной области через 1 и 4 мин после заливки

На рис. 84 показана макроструктура в отливках из сплава $\text{Cu} - 36\% \text{Pb}$ (с монотектическим равновесием), полученная после заливки расплава в кокиль (рис. 84, а) и при охлаждении на воздухе в алундовом тигле (рис. 84, б).



а)

б)

Рис. 84. Макроструктура в отливках из сплава $\text{Cu} - 36\% \text{Pb}$ при заливке в стальной кокиль (а) и при охлаждении в алундовом тигле (б), $\times 1,2$

Вопросы к главе

1. Какими методами можно определить протяженность переходной двухфазной области в затвердевающей отливке?
2. Какие принципиальные отличия в строении переходных двухфазных областей наблюдаются в отливках из сплавов $\text{Cu} - 8\% \text{Mn}$ и $\text{Cu} - 10\% \text{Ni}$, и каким образом это отразится на качестве литой заготовки?
3. Какие характерные особенности наблюдаются в строении переходной двухфазной области в отливках из сплавов с эвтектическим и перитектическим равновесиями?
4. В чем состоит отличие микроструктуры сплава от фазового состава сплава?
5. Расскажите о возможных отражениях на качестве литой заготовки механизма расслоения одной жидкой фазы на две жидкие.
6. Какими внешними факторами можно влиять на размеры переходной области в затвердевающей отливке?

Глава 7. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО – УГЛЕРОД И МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВОВ

Самое большое количество исследований и дискуссий относится к построению и уточнению равновесной диаграммы состояния системы железо – углерод. Теоретические и экспериментальные изыскания, начатые Д. К. Черновым* в 1868 году, продолженные Р. Аустеном, Г. К. Сорби, А. Л. Ле-Шателье, Г. Роозебомом, А. Мартенсом, Е. Гейном, А. А. Байковым, Н. Т. Гудцовым и многими другими, не окончились до настоящего времени и будут, безусловно, продолжены в дальнейшем.

Необходимо отметить, что в справочниках, учебниках и текущих публикациях в большинстве случаев приводятся совмещенные диаграммы стабильного и метастабильного состояний систем железо – графит и железо – цементит. Такое совмещение позволяет довольно просто представить наличие в микроструктуре железоуглеродистых сплавов при комнатной температуре при исследовании образцов, полученных с использованием различных изотермических выдержек и скоростей охлаждения, одновременно графита и цементита в металлической основе кристаллов железа (феррита). Таким образом, в температурно-концентрационной области двухкомпонентной системы оказываются три фазы, что противоречит правилу фаз Гиббса. Чтобы преодолеть данное противоречие, считают, что цементит всегда образуется по метастабильной диаграмме (неравновесной), а графит – по стабильной (равновесной).

Однако необходимо всегда иметь в виду, что для любой системы возможно только одно равновесное состояние при заданных внешних условиях (температуре, давлении и т.д.). Тогда как неравновесных состояний и соответственно неравновесных фаз множество. В некоторых случаях неравновесные фазы могут находиться в таком состоянии продолжительное время, и их часто принимают за равновесные.

* Д. К. Чернов (1839 – 1921) – ученый, основоположник металловедения и теории термической обработки стали в России. Открыл критические точки фазовых превращений стали, установил взаимосвязь режимов термической обработки стали с ее структурой и свойствами. Разработал теорию кристаллизации сплавов.

Совмещение на одном графике равновесной и неравновесной диаграмм состояния нельзя считать целесообразным, поскольку это затрудняет использование диаграмм состояния для решения как научных, так и практических вопросов.

На рис. 85 представлен вид полной равновесной диаграммы состояния системы железо – углерод, построенной на основании анализа литературных данных, теоретических и экспериментальных исследований, выполненных в период 1968 – 2009 годов. На рис. 85 указаны также равновесные фазовые составляющие этой системы, которые включают:

- однородный жидкий раствор атомов железа и углерода (Ж);
 - феррит (Ф) – твердый раствор атомов углерода в ОЦК-решетке железа (в данном пособии не проводится разделение на высокотемпературную (δ) и низкотемпературную (α) фазы);
 - аустенит (А) – твердый раствор атомов углерода в ГЦК-решетке железа;
 - графит (Гр) – твердый раствор атомов железа в гексагональной решетке углерода;
 - цементит (Ц) – кристаллическая структура, образованная атомами железа и углерода, близкая к стехиометрическому соотношению Fe_3C .
- Все вышеперечисленные фазы являются равновесными в определенных температурно-концентрационных областях (рис. 85).

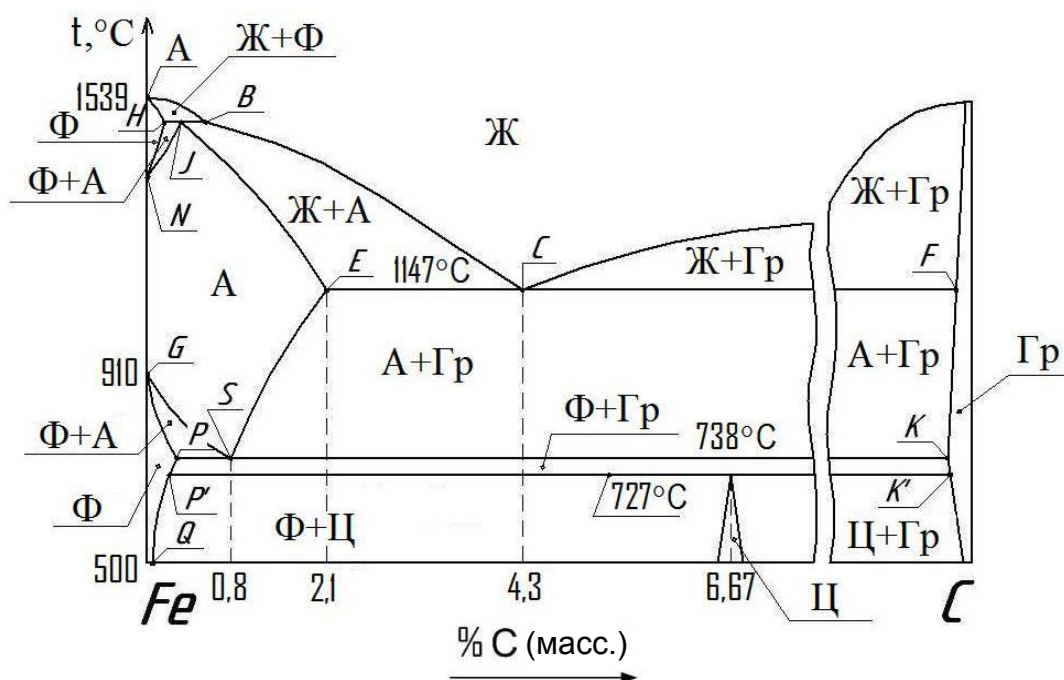


Рис. 85. Полная равновесная диаграмма состояния системы железо – углерод

При высоких скоростях охлаждения образцов из железоуглеродистых сплавов (обычно при охлаждении в воде) образуется неравновесная фаза – мартенсит (M) – твердый раствор атомов углерода в тетрагональной решетке железа.

Для описания микроструктур в образцах из железоуглеродистых сплавов в технической и научной литературе обычно используют специальные термины – ледебурит, перлит, сорбит, бейнит, троостит, которые служат для характеристики дисперсности фазовых составляющих (как равновесных, так и неравновесных). На равновесной диаграмме состояния должны быть названия только равновесных фаз. Представляется некорректным обозначать на равновесной диаграмме состояния одним термином структурные составляющие, состоящие их двух и более равновесных фаз.

Представленная на рис. 85 полная равновесная диаграмма состояния системы железо – углерод позволяет однозначно определить фазовые составляющие, их составы, а при заданном химическом составе сплава и долю каждой фазы при любой температуре. При исследовании микроструктуры образцов железоуглеродистых сплавов необходимо иметь в виду, что объемная доля кристаллов графита будет примерно в четыре раза больше, чем массовая (плотность графита около $2,2 \text{ г/см}^3$), и соответственно занимаемая площадь на шлифе также будет больше массовой пропорционально соотношению плотностей фазовых составляющих.

Наиболее подробно изучены микроструктуры в железоуглеродистых сплавах с содержанием углерода до 6,67 % (массовых). Сплавы с большим содержанием углерода не имеют практического применения. Железоуглеродистые сплавы принято подразделять на стали, т.е. сплавы с содержанием углерода до 2,14 %, и чугуны с содержанием углерода от 2,14 % до 6,67 %. Технические железоуглеродистые сплавы содержат, кроме углерода, также другие компоненты – кремний, марганец, серу, фосфор и т.д. В данном разделе рассматривается фазовое равновесие сплавов двухкомпонентной системы железо – углерод.

Из представленной на рис. 85 равновесной диаграммы состояния следует, что во всех железоуглеродистых сплавах с содержанием углерода до 6,67 % ниже 727°C равновесными фазовыми составляющими являются феррит и цементит. Это равновесие подтверждается образованием цементита при нагреве и выдержке образцов из чистого железа в среде атомарного углерода при температуре до 727°C . По-

следующий нагрев и выдержка железоуглеродистых сплавов в области температур 727 – 738 °С приводит к распаду цементита на феррит и графит по нонвариантному превращению $C \rightarrow \Phi + Gr$. Дальнейшее повышение температуры обеспечивает образование аустенита по нонвариантному превращению $\Phi + Gr \rightarrow A$ при температуре 738 °С.

Если исходный состав сплава содержит 0,8 % С, то феррит и графит полностью исчезают и образуется 100 % аустенита. Если содержание углерода менее 0,8 %, то первоначально образуется двухфазное равновесие $\Phi + A$ в температурно-концентрационной области PSG , а дальнейшее повышение температуры приводит к полному исчезновению феррита и образованию 100 % аустенита (температурно-концентрационная область $SGNJE$). Если исходный состав сплава содержит 0,8...2,14 % углерода, то первоначально образуется аустенит и сохраняется графит. Однако при достижении температур чуть выше линии SE графит полностью исчезает, и образуется 100 % аустенита (так как исходный состав сплава попадает в область аустенита $SGNJE$).

Если исходный состав сплава содержит 2,14...6,67 % углерода, то аустенит и графит будут находиться в равновесии в температурной области 738 – 1147 °С. При этом состав аустенита определяется пересечением коноды с линией SE (от 0,8 до 2,14 % С), а состав графита – с линией KF .

При температуре выше 1147 °С в сплавах с содержанием углерода от 2,14 до 4,3 % в равновесии будут кристаллы аустенита и однородный жидкий раствор (температурно-концентрационная область $SEJB$). В сплавах с содержанием углерода более 4,3 % в равновесии будут кристаллы графита и однородный жидкий раствор.

Равновесные фазы и их массовые доли в сплавах с 3,0 и 5,5 % углерода при различных температурах показаны на рис. 86, а для сплавов Fe – 0,4 % С и Fe – 1,5 % С – на рис. 87.

Необходимо всегда иметь в виду, что на рис. 86, 87 показаны только равновесные фазы, их массовые доли, и при каждой температуре по равновесной диаграмме можно определить состав этих фаз. Чтобы достигнуть равновесного состояния, необходимы длительные изотермические выдержки. При этом, чем ниже будет рассматриваемая температура, тем более продолжительная должна быть выдержка, так как диффузия компонентов уменьшается. Вероятно, в некоторых случаях для достижения равновесия время выдержки может состав-

лять десятки лет. Следовательно, в реальных условиях равновесное состояние часто не достигается, и поэтому при комнатных температурах в образцах выявляются неравновесные фазовые составляющие, которые часто принимают за равновесные.

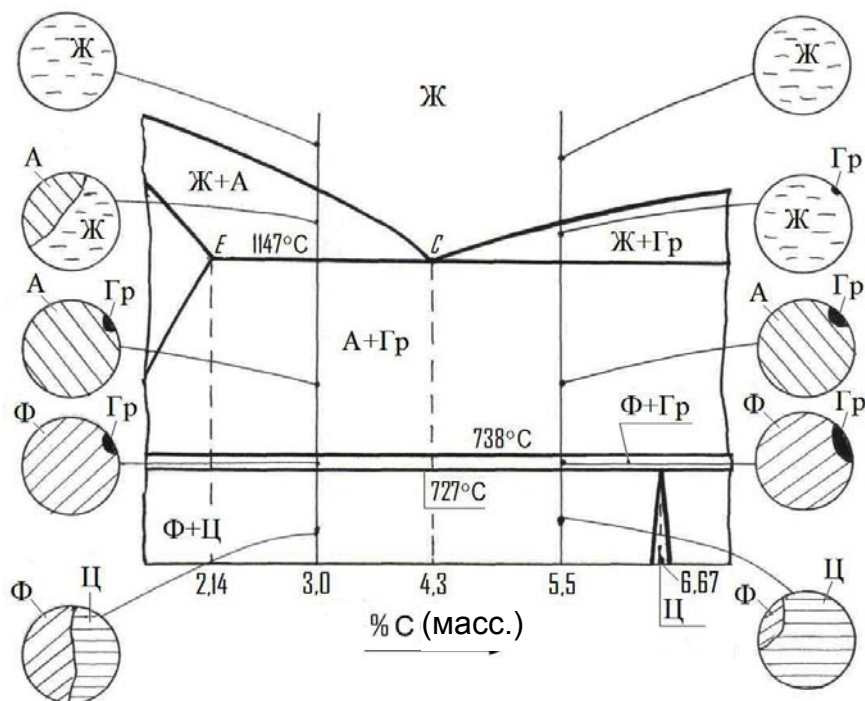


Рис. 86. Часть диаграммы состояния системы железо – углерод и равновесные фазы, и их массовые доли в сплавах Fe – 3 % C и Fe – 5,5 % C при различных температурах

В железоуглеродистых сплавах с содержанием углерода до 6,67 % при комнатной температуре неравновесной фазой является графит. При этом кристаллы графита, образованные при кристаллизации, а также в двухфазных областях $SECFK$ и $P'PKK'$, будут бесконечно долго присутствовать в микроструктуре образцов после охлаждения в двухфазную равновесную область феррита и цементита. Однако, если железоуглеродистые сплавы с содержанием углерода до 2,14 % из области аустенита охлаждать с небольшими скоростями, то в температурно-концентрационной области $P'PKK'$ графит не успевает образоваться, и в образцах всегда выявляются феррит и цементит. Увеличение скорости охлаждения образцов приводит к уменьшению размеров феррита и цементита, т.е. к образованию микроструктуры первоначально перлита, затем сорбита и троостита. Однако вы-

шеперечисленные микроструктуры не имеют никакого отношения к равновесной диаграмме состояния и фазовому равновесию.

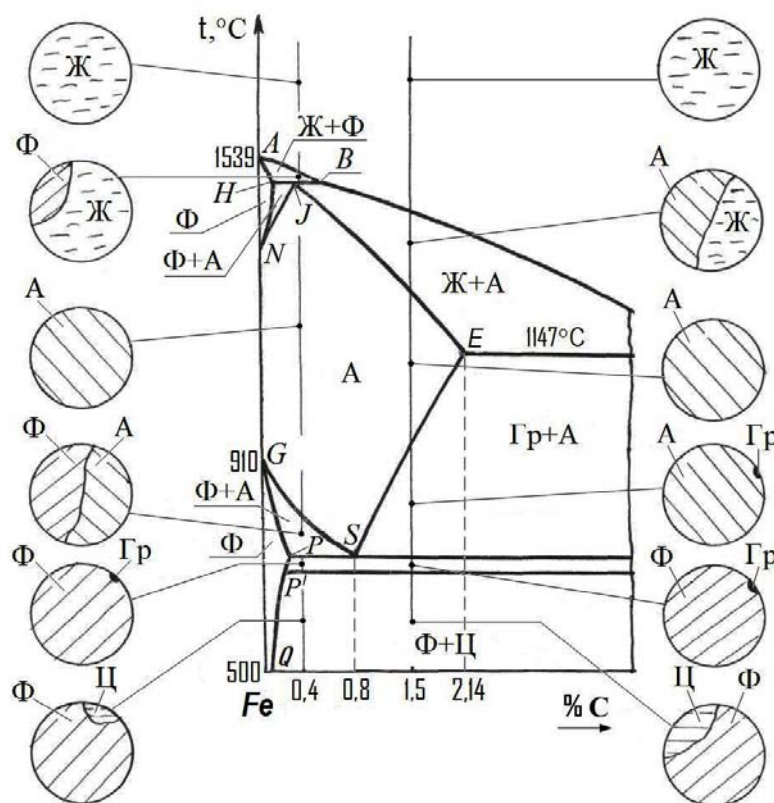


Рис. 87. Часть диаграммы состояния системы железо – углерод и равновесные фазы, и их массовые доли в сплавах Fe – 0,4 % C и Fe – 1,5 % C при различных температурах

В высокоуглеродистых сплавах при содержании углерода от 2,14 до 6,67 % также можно получить цементит при комнатной температуре. Для этого необходимо переохладить расплав ниже 727 °C, тогда непосредственно из жидкой фазы будет образован цементит. Хотя в данных условиях цементит образуется по неравновесному механизму, он будет равновесной фазовой составляющей ниже 727 °C.

Наиболее вероятный механизм образования цементита в высокоуглеродистых сплавах при повышенных скоростях охлаждения можно объяснить неравновесными условиями кристаллизации. Неравновесный процесс кристаллизации в системе железо – углерод можно характеризовать следующими граничными условиями. Диффузия компонентов в твердой фазе при кристаллизации отсутствует ($D_{TB} = 0$), в жидкой фазе диффузия реализуется полностью

($D_{\text{ж}} \rightarrow \infty$), фазовое превращение ГЦК-структуры (аустенита) в ОЦК-структуру и Fe_3C (цементит) также происходит полностью, кристаллы графита образуются частично.

Если выбрать исходный состав сплава, равный $\text{Fe} - 3,5\% \text{C}$ (рис. 88), то его кристаллизация начнется при температуре ликвидуса с образованием аустенита состава $C'_{\text{ТВ}}$ с содержанием углерода примерно 1,5 %. Дальнейшее понижение температуры будет первоначально сопровождаться образованием неоднородных слоев – составов аустенита от точки 1 до точки E (2,14 % C) в соответствии с линией солидуса JE . Состав жидкой фазы будет изменяться по линии ликвидуса от исходного (C_0) до точки C (примерно 4,3 % C). При достижении температуры 1147 °C из-за неравновесной кристаллизации доля жидкой фазы окажется больше, чем это предопределено равновесной диаграммой состояния. Принятые граничные условия не обеспечивают реализацию эвтектического превращения $\text{Ж} \rightarrow \text{A} + \text{Гр}$, и последующее понижение температуры приводит к дальнейшей кристаллизации аустенита и незначительному приросту графита. Состав аустенита определяется продолжением линии солидуса JE , а состав жидкой фазы – продолжением линии ликвидуса BC (рис. 88, пунктирные линии).

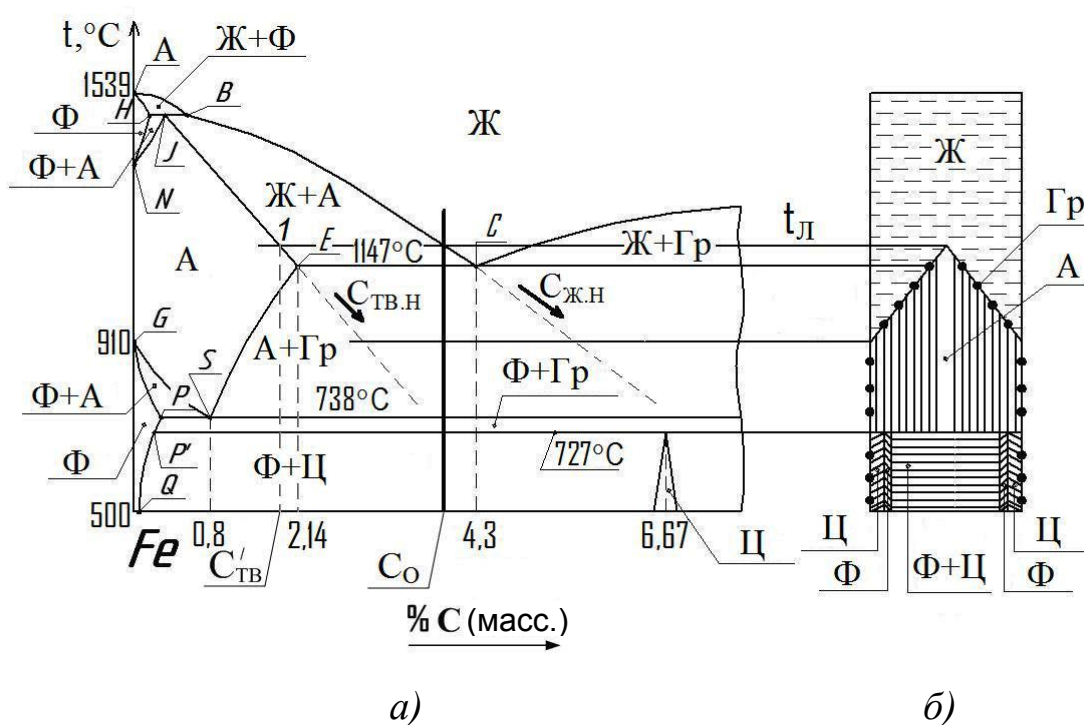


Рис. 88. Часть диаграммы состояния системы железо – углерод (а) и строение переходной области при неравновесной кристаллизации сплава $\text{Fe} - 4,0\% \text{C}$ (б)

Процесс кристаллизации может завершиться при температурах значительно ниже температуры эвтектики. Так, при направленном управляемом затвердевании образца диаметром 10 мм из сплава Fe – 4 % C при скорости 1 мм/мин и температурном градиенте 10 – 12 град/мм общая протяженность двухфазной области составила $h_H = (20 - 22)$ мм (рис. 89). При величине равновесного интервала кристаллизации равного 40 – 45 К (°C) у сплава Fe – 4 % C ширина двухфазной области должна быть

$$h = (t_L - t_{C.P.}) / G = (40 - 45) \text{ град} / (10 - 12) \text{ град/мм} = 3,3 - 4,5 \text{ мм}.$$

Следовательно, процесс неравновесной кристаллизации сплава Fe – 4 % C в исследуемом образце закончился при величине неравновесного интервала, равного $\Delta t_H = G \cdot h_H = (10 - 12) \text{ град/мм} (20 - 22) \text{ мм} = (200 - 264) \text{ К (°C)}$. Таким образом, температура неравновесного солидуса достигла $t_{C.H} = t_L - \Delta t_H = 1180 \text{ °C} - 264 \text{ °C} = 916 \text{ °C}$. При данной температуре последний слой аустенита будет содержать около 3 % углерода.

Дальнейшее понижение температуры не приведет к каким-либо заметным изменениям в микроструктуре до температуры 738 – 727 °C. При температуре ниже 738 °C ГЦК-структура перестраивается в ОЦК-структуру, а при температуре ниже 727 °C образуется цементит. Так как максимальное содержание углерода находится в междендритном пространстве, то доля цементита здесь будет максимальной, а в центре дендритной ячейки – наименьшей (см. рис. 88, 89).

Таким образом, в конечной микроструктуре образца можно выявить следующие фазовые составляющие: цементит, феррит и незначительная доля графита (рис. 89). При этом форма и размеры всех фазовых составляющих будут определяться скоростью охлаждения образца. На рис. 88, б показано строение переходной области и получаемая микроструктура в направленно затвердевающем образце из сплава Fe – 4 % C при неравновесной кристаллизации с принятыми граничными условиями. Представленное графическое строение, естественно, отличается от реального (рис. 89). Во-первых, строение кристалла аустенита будет в виде дендрита. Во-вторых, фазовое превращение аустенита в феррит и цементит реализуется в интервале температур ниже 727 °C. Необходимо также иметь в виду, что при закалке образца в воде для выявления строения переходной области часть аустенита превратится в мартенсит. Все вышеперечисленные обстоятельства существенно осложняют

изучение процесса кристаллизации и выявление образующих фазовых составляющих в железо-углеродистых сплавах. Поэтому фазовая диаграмма железо – углерод является наиболее сложной для изучения процессов кристаллизации.

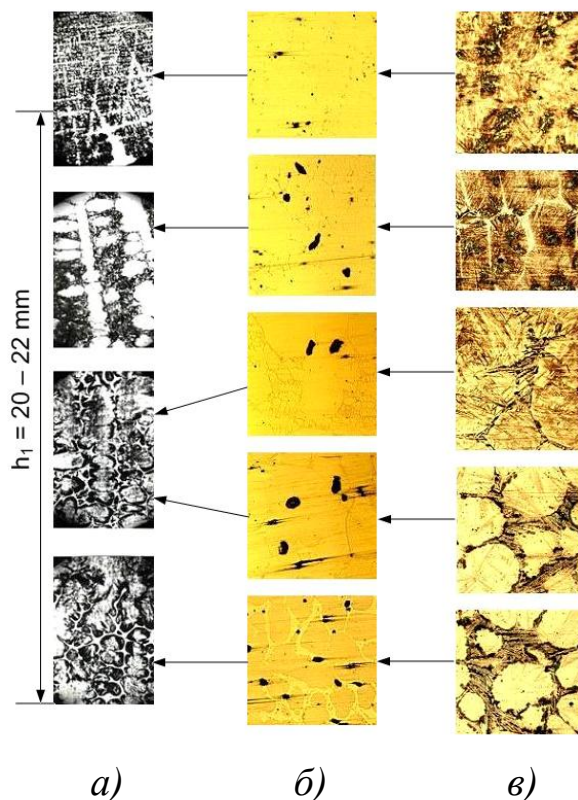


Рис. 89. Общее строение переходной жидко-твердой области в образце из сплава Fe – 4 % C, $\times 20$ (а) и микроструктуры сплава из различных областей; нетравленные образцы (б); травленные образцы (в), $\times 80$

Вопросы к главе

1. Какие равновесные и неравновесные фазовые составляющие имеются в системе железо – углерод?
2. Почему стали характеризуются лучшими механическими свойствами, чем чугуны?
3. Какими фазовыми составляющими и в каких долях предопределены прочностные свойства стали?
4. Для каких изделий целесообразно применять высокоуглеродистые сплавы (чугуны)?

5. Объясните влияние формы графита в микроструктуре образцов на механические свойства.

6. Объясните механизм образования мартенсита и выбор режимов термической обработки в зависимости от состава сплава.

7. В чем заключается отличие фазовой составляющей от микроструктурной? Какие микроструктуры можно определить в железоуглеродистых сплавах? Дать характеристики микроструктуры стали.

8. В чем заключается своеобразный процесс неравновесной кристаллизации в железоуглеродистых сплавах?

9. Объясните механизм и условия образования цементита и графита в чугунах.

10. Можно ли в чугунах перевести кристаллы цементита в кристаллы графита и наоборот. Обоснуйте режимы с использованием равновесной диаграммы состояния.

11. Почему чугуны характеризуются лучшими литейными свойствами, чем стали?

12. Почему железоуглеродистые сплавы с содержанием углерода более 6,67 (% (масс.)) не применяются как конструкционные материалы?

ПРИЛОЖЕНИЕ

МЕЖДУНАРОДНАЯ СИСТЕМА ЕДИНИЦ (СИ)

Измерение представляет собой важнейшую задачу физики и техники. Для измерения необходимо не только располагать нужными измерительными приборами, но и установить соответствующие единицы измерения, которые объединяются в некоторую систему.

В настоящее время повсеместно применяется принятая в 1960 году единая Международная система единиц. На всех языках мира эта система получила сокращённое название СИ, а её единицы называются единицами СИ.

Основные единицы

В Международной системе единиц (СИ) в качестве основных используются следующие семь единиц:

Единица длины	метр	(м)
Единица времени	секунда	(с)
Единица массы	килограмм	(кг)
Единица силы электрического тока	ампер	(А)
Единица температуры	кельвин	(К)
Единица количества вещества	моль	(моль)
Единица силы света	кандела	(кд)

Производные единицы СИ

Все остальные единицы Международной системы представляют собой произведения степеней основных единиц, не содержащие численных коэффициентов, или, иначе говоря, образуются когерентно из основных единиц. Другие единицы являются некогерентными и потому не входят в СИ.

Пример:

Ватт (Вт) – когерентная единица мощности, поскольку $1 \text{ Вт} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^3$, т.е. она выведена без численного коэффициента.

Киловатт (кВт) – некогерентная единица мощности, поскольку $1 \text{ кВт} = 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^3$, т.е. она выведена с помощью численного коэффициента.

Десятичные кратные и дольные единицы

Единицы Международной системы при практическом использовании часто оказываются слишком большими или слишком малыми, поэтому с помощью особых приставок могут быть образованы десятичные кратные и дольные единицы, если это не запрещено в отдельных случаях. Сводка этих приставок дана в табл. П1.

Таблица П1

Множители и приставки к единицам СИ для образования десятичных кратных и дольных единиц

Приставка СИ	Обозначение приставки		Множитель
	международное	русское	
дека	da	да	10^1
гекто	h	г	10^2
кило	k	к	10^3
мега	M	М	10^6
гига	G	Г	10^9
тера	T	Т	10^{12}
пета	P	П	10^{15}
экса	E	Э	10^{18}
деци	d	д	10^{-1}
санти	c	с	10^{-2}
милли	m	м	10^{-3}
микро	μ	мк	10^{-6}
нано	n	н	10^{-9}
пико	p	п	10^{-12}
фемто	f	ф	10^{-15}
атто	a	а	10^{-18}

Существуют некоторые правила использования приставок. Приведём важнейшие из них:

- Единица измерения не может содержать более одной приставки.
- Комбинация сокращённого обозначения приставки и единицы измерения составляет единый символ, который можно возводить в сте-

пень; при этом скобки не применяются. Иными словами, если единица возводится в какую-либо степень, то в ту же степень возводится и десятичная приставка.

- Желательно отдавать предпочтение приставкам, которые соответствуют целочисленным степеням 10^3 (10^{3n}): приставки гекто-, дека-, деци-, санти- следует применять только в тех наименованиях единиц, которые стали традиционными.

- В составных единицах каждая единица может содержать десятичную приставку (если она допустима для этой единицы). Однако необходимо стараться по возможности использовать при расчётах только одну приставку, стоящую в числителе. Приставки единиц измерения следует выбирать таким образом, чтобы численное значение результата лежало в области 0,1 ... 1000.

Единицы с десятичной кратной или дольной приставкой называются некогерентными и не входят в СИ. Однако они также являются законными единицами, например 1 километр (км) = 10^3 м. В табл. П2 приведены важнейшие физические величины, а также их взаимная связь между различными параметрами измерения.

Таблица П2

Единицы измерения важнейших физических величин

Физическая величина	Обозначение	Единица измерения, краткое обозначение, соотношение между единицами	Примечание*
Длина	l, s, r	метр, м	ОЕ
		астрономическая единица, а.е. = $1,49598 \cdot 10^{11}$ м =	(н)
		= 149,598 Гм	
		световой год,	(н)
		св. год = $9,4605 \cdot 10^{15}$ м	
		парсек, пк = $3,0857 \cdot 10^{16}$ м	(н)
		ангстрем, Å = 10^{-10} м	(80)
		икс-единица,	(80)
		икс-ед. = $1,00206 \cdot 10^{-18}$ м	
		морская миля, м. миля =	(огр)
		= 1852 м	

Продолжение табл. П2

Физическая величина	Обозначение	Единица измерения, краткое обозначение, соотношение между единицами	Примечание*
Площадь	A	м^2 ар, а = 10^2 м^2 гектар, га = 10^4 м^2 барн, б = $10^{-28} \text{ м}^2 = 100 \text{ фм}^2$	СИ (80) (н) (80)
Объём	V	м^3 литр, л = $10^{-3} \text{ м}^3 = 1 \text{ дм}^3$	СИ н
Плоский угол	α, φ	радиан, рад = м/м = 1 градус, $1^\circ = 1,745329 \cdot 10^{-2} \text{ рад}$ минута, $1' = 1^\circ/60 =$ $= 2,908882 \cdot 10^{-4} \text{ рад}$ секунда, $1'' = 1'/60 =$ $= 1^\circ/3600 = 0,484814 \cdot 10^{-5} \text{ рад}$	СИ н н н
Телесный угол	Ω	стерадиан, ср = $\text{м}^2/\text{м}^2 = 1$	СИ
Время	t	секунда, с минута, мин = 60 с час, ч = 60 мин = 3600 с сутки, сут = 24 ч = 1440 мин = = 86400 с	ОЕ н н н
Частота	ν	герц, Гц = 1/с	СИ
Частота вращения	n	оборот/секунда, об/с = 1/с об/мин = $1,666667 \cdot 10^{-2} \text{ 1/с}$	(огр) (огр)
Угловая частота	ω	1/с	СИ
Скорость	v	м/с км/ч = 1/3,6 м/с = 0,277778 м/с узел, уз = 1 м. миля/ч = = 0,514444 м/с	СИ н (огр)
Ускорение	a	м/с^2 Гал, Гал = $1 \text{ см/с}^2 = 10^{-2} \text{ м/с}^2$	СИ (80)
Угловая скорость	ω	рад/с = 1/с $^\circ/\text{с} = 1,745329 \cdot 10^{-2} \text{ рад/с}$	СИ н
Угловое ускорение	α	$\text{рад/с}^2 = 1/\text{с}^2$ $^\circ/\text{с}^2 = 1,745329 \cdot 10^{-2} \text{ рад/с}^2$	СИ н

Продолжение табл. П2

Физическая величина	Обозначение	Единица измерения, краткое обозначение, соотношение между единицами	Примечание*
Масса	m	килограмм, кг грамм, г = 10^{-3} кг тонна, т = 10^3 кг атомная единица массы, а. е. м. = $1,66057 \cdot 10^{-27}$ кг карат, кар = 0,2 г = $2 \cdot 10^{-4}$ кг	ОЕ н н (н) (огр)
Плотность	ρ	кг/м ³ кг/дм ³ = т/м ³ = 10^3 кг/м ³ г/см ³ = кг/дм ³ = т/м ³ = 10^3 кг/м ³	СИ КД КД
Сила	F	ньютон, Н = кг · м/с ²	СИ
Вес	G	килограмм-сила, кгс = = 9,80665 Н дина, дин = 10^{-5} Н	80 80
Момент силы	M	ньютон-метр, Н · м = кг · м ² /с ²	СИ
Момент пары сил		кгс · м = 9,80665 Н · м	80
Жесткость	D	Н/м = кг/с ²	СИ
Коэффициент упругости	k	кгс/см = 980,665 Н/м кгс/м = 9,80665 Н/м	80 80
Угловая жёсткость	D^*	Н · м/рад = Н · м = кг · м ² /с ² кгс · м/рад = 9,80665 Н · м/рад	СИ 80
Коэффициент затухания	δ	1/с	СИ
Коэффициент трения	β	кг/с	СИ
Работа	W, A	джоуль, Дж = Н · м = Вт · с = = кг · м ² /с ²	СИ
Энергия	W, E	кгс · м = 9,80665 Дж	80

Продолжение табл. П2

Физическая величина	Обозначение	Единица измерения, краткое обозначение, соотношение между единицами	Примечание*
Количество теплоты	Q	киловатт-час, кВт · ч = = $3,6 \cdot 10^6$ Дж эрг, эрг = 10^{-7} Дж калория, кал = 4,1868 Дж электрон-вольт, эВ = = $1,60219 \cdot 10^{-19}$ Дж л.с. · ч = 0,73549875 кВт · ч = = $2,6477955 \cdot 10^6$ Дж	н 80 80 н (80)
Мощность	P	ватт, Вт = Дж/с = кг · м ² /с ³ кгс · м/с = 9,80665 Вт лошадиная сила, л.с. = = 735,49875 Вт кал/с = 4,1868 Вт ккал/ч = 1,163 Вт	СИ 80 (80) 80 80
Давление	p	паскаль, Па = Н/м ² = кг/(с ² · м) бар, бар = 0,1 МПа = 10^5 Па Торр, Торр = 133,3224 Па кгс/м ² = 9,80665 Па техническая атмосфера, ат = = 1 кгс/см ² = 98,0665 кПа = = $0,980665 \cdot 10^5$ Па физическая атмосфера, атм = = 760 Торр = 101,325 кПа = = $1,01325 \cdot 10^5$ Па Метр водяного столба, м вод. ст. = 0,1 ат = 9,80665 кПа = = $0,980665 \cdot 10^4$ Па	СИ огр 80 80 80 80
Нормальное напряжение	σ	Па = Н/м ² = кг/(с ² · м)	СИ
Модуль упругости	E	кгс/мм ² = $9,80665 \cdot 10^6$ Па	80
Модуль сдвига	G	кгс/см ² = $9,80665 \cdot 10^4$ Па	80

Физическая величина	Обозначение	Единица измерения, краткое обозначение, соотношение между единицами	Примечание*
Поверхностное натяжение	σ	Н/м = кг/с ² дин/см = 1 мН/м = 10 ⁻³ Н/м	СИ 80
Динамическая вязкость	η	паскаль-секунда, Па · с = = Н · с/м ² = кг/(м · с) пуаз, П = 0,1 Па · с сантипуаз, сП = = 1 мПа · с = 10 ⁻³ Па · с	СИ 80 80
Кинематическая вязкость	ν	м ² /с стокс, Ст = см ² /с = 10 ⁻⁴ м ² /с сантистокс, сСт = мм ² /с = = 10 ⁻⁶ м ² /с	СИ 80 80
Импульс	p	Н · с = кг · м/с	СИ
Момент количества движения, угловой момент	L	Н · м · с = кг · м ² /с	СИ
Момент инерции	J	кг · м ²	СИ
Температура по шкале Кельвина	T	кельвин, К градус Кельвина, °К = К	ОЕ 80
Температура по шкале Цельсия	t	градус Цельсия, °С $t = T - T_0$, $T_0 = 273,15$ К	н
Разность температур	ΔT Δt °К	кельвин, К градус Цельсия, °С = К	ОЕ н 80
Количество теплоты	Q	Дж = кг · м ² /с ²	СИ
Теплоёмкость	C	Дж/К = Вт · с/К = Н · м/К = = кг · м ² /(с ² · К)	СИ

Продолжение табл. П2

Физическая величина	Обозначение	Единица измерения, краткое обозначение, соотношение между единицами	Примечание*
Энтропия	S	ккал/К = 4186,8 Дж/К	80
Удельная теплоёмкость	c	Дж/(кг · К) = м ² /(с ² · К) ккал/(кг · К) = = 4186,8 Дж/(кг · К)	СИ 80
Теплопроводность	λ	Вт/(м · К) = кг · м/(с ³ · К) ккал/(м · ч · К) = = 1,163 Вт/(м · К) кал/(см · с · К) = = 418,68 Вт/(м · К)	СИ 80 80
Коэффициент теплообмена	α	Вт/(м ² · К) = кг/(с ³ · К) ккал/(м ² · ч · К) = = 1,163 Вт/(м ² · К)	СИ 80
Коэффициент теплопередачи	k	кал/(см ² · с · К) = = 4,1868 · 10 ⁴ Вт/(м ² · К) Дж/кг = м ² /с ²	80 СИ
Теплота сгорания	H	Дж/кг = м ² /с ²	СИ
Удельная теплота сгорания	q, r	ккал/кг = 4186,8 Дж/кг	80
Давление звука	p	Па = Н/м ² = кг/(м · с ²) мкбар = 0,1 Па	СИ огр
Сила звука	J	Вт/м ² = Дж/(с · м ²) = кг/с ³	СИ
Сила электрического тока	I	ампер, А	ОЕ
Количество электричества, заряд	Q	кулон, Кл = А · с	СИ
Плотность электрического тока	j	А/м ²	СИ

Физическая величина	Обозначение	Единица измерения, краткое обозначение, соотношение между единицами	Примечание*
Поверхностная плотность заряда	σ	$\text{Кл/м}^2 = \text{А} \cdot \text{с/м}^2$	СИ
Электрическое смещение	D	—	—
Электрическое напряжение	U	вольт, $\text{В} = \text{Вт/А} = \text{кг} \cdot \text{м}^2/(\text{с}^2 \cdot \text{А})$	СИ
Электрический потенциал	—	—	—
Электрическое сопротивление	R	$\text{Ом}, \text{Ом} = \text{В/А} = \text{кг} \cdot \text{м}^2/(\text{с}^3 \cdot \text{А}^2)$	СИ
Электрическая проводимость	G	сименс, $\text{См} = 1/\text{Ом} = \text{А/В} = \text{с}^3 \cdot \text{А}^2/(\text{кг} \cdot \text{м}^2)$	СИ
Удельное электрическое сопротивление	ρ	ом-метр, $\text{Ом} \cdot \text{м} = \text{В} \cdot \text{м/А} = \text{кг} \cdot \text{м}^3/(\text{с}^3 \cdot \text{А}^2)$ $\text{Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м} = 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м} = \text{мкОм} \cdot \text{м}$ $\text{Ом} \cdot \text{см} = 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{м}$	СИ КД КД
Удельная электрическая проводимость	σ	$\text{См/м} = 1/\text{Ом} \cdot \text{м} = \text{с}^3 \cdot \text{А}^2/(\text{кг} \cdot \text{м}^3)$	СИ
Электрическая ёмкость	C	фарад, $\text{Ф} = \text{Кл/В} = \text{с}^4 \cdot \text{А}^2/(\text{кг} \cdot \text{м}^2)$	СИ
Напряжённость электрического поля	E	$\text{В/м} = \text{кг} \cdot \text{м}/(\text{с}^3 \cdot \text{А})$ $\text{В/см} = 10^2 \text{ В/м}$ $\text{Н/Кл} = \text{В/м}$	СИ КД СИ

Продолжение табл. 2

Физическая величина	Обозначение	Единица измерения, краткое обозначение, соотношение между единицами	Примечание*
Электрическая постоянная	ε_0	$\Phi / \text{м} = \text{А} \cdot \text{с} / (\text{В} \cdot \text{м}) =$ $= \text{с}^4 \cdot \text{А}^2 / (\text{кг} \cdot \text{м}^3)$	СИ
Напряжённость магнитного поля	H	А/м эрстед, Э = 79,5775 А/м	СИ 80
Магнитный поток	Φ	вебер, Вб = В · с = $= \text{кг} \cdot \text{м}^2 / (\text{с}^2 \cdot \text{А})$ максвелл, Мкс = 10^{-8} Вб	СИ 80
Магнитная индукция	B	тесла, Тл = Вб/м ² = $= \text{В} \cdot \text{с} / \text{м}^2 = \text{кг} / (\text{с}^2 \cdot \text{А})$	СИ
Плотность магнитного потока		гаусс, Гс = 10^{-4} Тл	80
Магнитодвижущая сила	F	ампер, А	ОЕ
Индуктивность	L	генри, Гн = Вб/А = $= \text{кг} \cdot \text{м}^2 / (\text{с}^2 \cdot \text{А}^2)$	СИ
Магнитная постоянная	μ_0	Гн/м = В · с/(А · м) = $= \text{кг} \cdot \text{м} / (\text{с}^2 \cdot \text{А}^2)$	СИ
Поток излучения	Φ_e	Вт = $\text{кг} \cdot \text{м}^2 / \text{с}^3$	СИ
Энергетическая экспозиция	H_e	Дж/м ² = $\text{кг} / \text{с}^2$	СИ
Энергетическая освещённость	E_e	Вт/м ² = $\text{кг} / \text{с}^3$	СИ
Энергетическая сила света	I_e	Вт/ср = $\text{кг} \cdot \text{м}^2 / (\text{с}^3 \cdot \text{ср})$	СИ

Физическая величина	Обозначение	Единица измерения, краткое обозначение, соотношение между единицами	Примечание*
Энергетическая яркость	B_e	Вт/(ср · м ²) = кг/(с ³ · ср)	СИ
Сила света	I	кандела, кд	ОЕ
Яркость	B	кд/м ² стильб, сб = кд/см ² = = 10 ⁴ кд/м ² апостильб, апсб = = 0,318310 кд/м ²	СИ 80 (80)
Световой поток	Φ_0	люмен, лм = кд · ср	СИ
Освещённость	E	люкс, лк = лм/м ² = кд · ср/м ²	СИ
Световая энергия	Q	люмен-секунда, лм · с = = с · кд · ср	СИ
Экспозиция (количество освещения)	H	люкс-секунда, лк · с = = с · кд · ср/м ²	СИ
Экспозиционная доза рентгеновского и γ -излучения	X	Кл/кг = А · с/кг рентген, Р = 2,58 · 10 ⁴ Кл/кг	СИ 80
Поглощённая доза излучения	D	грей, Гр = Дж/кг = м ² /с ² рад, рад = 10 ⁻² Дж/кг = 10 ⁻² Гр	СИ 80
Мощность экспозиционной дозы рентгеновского и γ -излучения	X	А/кг Р/с = 2,58 · 10 ⁻⁴ А/кг	СИ 80

Окончание табл. П2

Физическая величина	Обозначение	Единица измерения, краткое обозначение, соотношение между единицами	Примечание*
Мощность поглощённой дозы излучения	D	Гр/с = Вт/кг = м ² /с ³ рад/с = 10 ⁻² Вт/кг = 10 ⁻² Гр/с	СИ 80
Эквивалентная доза излучения	D_3	бэр, бэр = рад = 10 ⁻² Дж/кг = = 10 ⁻² Гр	О
Активность	A	беккерель, Бк = 1/с кюри, Ки = 3,7 · 10 ¹⁰ Бк	СИ 80
Количество вещества	n	моль, моль	ОЕ
Молярная масса	M	кг/моль	СИ
Молярный объём	V_m	м ³ /моль	СИ
Молярная теплоёмкость	C_m	Дж/(моль · К) = = кг · м ² /(с ² · моль · К)	СИ

*В графе «Примечание» использованы следующие сокращения:

ОЕ – основные единицы

СИ – единицы СИ

КД – десятичные кратные и дольные единицы СИ

н – единицы с неограниченной областью и неограниченным сроком применения

(н) – единицы с неограниченным сроком, но специальной областью применения

огр – единицы с ограниченным сроком применения

(огр) – единицы с ограниченным сроком и специальной областью применения

80 – единицы с ограниченным сроком применения, которые допускались к применению до 1 января 1980 г.

(80) – единицы с ограниченным сроком и ограниченной специальной областью применения, которые допускались к применению до 1 января 1980 г.

О – единица, не определяемая в СИ.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пикунов, М. В. Плавка металлов. Кристаллизация сплавов. Затвердевание отливок : учеб. пособие для вузов / М. В. Пикунов. – М. : МИСиС, 2005. – 416 с. – ISBN 5-87623-141-X.
2. Аносов, В. Я. Основы физико-химического анализа : монография / В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Ю. Я. Фиалков. – М. : Наука, 1978. – 503 с.
3. Бартел, И. Кристаллизация из расплавов : справочник / И. Бартел [и др.] ; пер. с нем. – М. : Metallurgiya, 1987. – 318 с.
4. Баум, Б. А. Металлические жидкости / Б. А. Баум. – М. : Наука, 1979. – 118 с.
5. Белов, Н. А. Диаграммы состояния тройных и четверных систем : учеб. пособие / Н. А. Белов. – М. : МИСиС, 2007. – 354 с. – ISBN 978-5-87623-174-1.
6. Борисов, В. Т. Теория двухфазной зоны металлического слитка / В. Т. Борисов. – М. : Metallurgiya, 1987. – 222 с.
7. Бочвар, А. А. Металловедение : учебник / А. А. Бочвар. – М. : Metallurgizdat, 1956. – 491 с.
8. Воловик, Б. Е. Тройные и четверные системы : учеб. пособие / Б. Е. Воловик, М. В. Захаров. – М. : Metallurgizdat, 1948. – 227 с.
9. Голиков, И. Н. Дендритная ликвация в сталях и сплавах / И. Н. Голиков, С. Б. Масленков. – М. : Metallurgiya, 1977. – 224 с.
10. Гуляев, Б. Б. Литейные процессы / Б. Б. Гуляев. – М., Л. : Mashgiz, 1960. – 413 с.
11. Гуляев, Б. Б. Теория литейных процессов / Б. Б. Гуляев. – Л. : Mashinostroyeniye, 1976. – 213 с.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник / под ред. Н. П. Лякишева. – М. : Mashinostroyeniye, 1996. – Т 1. – 992 с. – ISBN 5-217-02688-X ; 1997. – Т. 2. – 1024 с. – ISBN 5-217-01569-1 ; 1999. – Т. 3. – Кн. 1. – 880 с. – ISBN 5-217-02843-2 ; 2000. – Т. 3. – Кн. 2. – 448 с. – ISBN 5-217-02932-3.
13. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа : справочник / под ред. О. А. Банных и М. Е. Дрица. – М. : Metallurgiya, 1986. – 439 с.

14. Жуховицкий, А. А. Физическая химия : учебник / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М. : Metallurgia, 2001. – 686 с.
15. Захаров, А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем : учеб. пособие / А. М. Захаров. – М. : Metallurgia, 1990. – 239 с.
16. Золоторевский, В. С. Metalловедение литейных алюминиевых сплавов / В. С. Золоторевский, Н. А. Белов. – М. : МИСиС, 2005. – 374 с. ISBN 5-87623-126-6.
17. Кузнецов, В. Д. Кристаллы и кристаллизация / В. Д. Кузнецов. – М. : Гостеортехиздат, 1953. – 404 с.
18. Куманин, И. Б. Вопросы теории литейных процессов : учеб. пособие / И. Б. Куманин. – М. : Машиностроение, 1976. – 213 с.
19. Курдюмов, А. В. Производство отливок из сплавов цветных металлов : учебник / А. В. Курдюмов, М. В. Пикунов, В. М. Чурсин. – М. : МИСиС, 1996. – 502 с.
20. Курц, В. Направленная кристаллизация эвтектических материалов. Получение. Свойства естественных композитов / В. Курц, П. Зам ; пер. с нем. – М. : Metallurgia, 1980. – 272 с.
21. Кухлинг, Х. Справочник по физике / Х. Кухлинг ; пер. с нем. – М. : Мир, 1982. – 519 с.
22. Лившиц, Б. Г. Metalлография : учебник / Б. Г. Лившиц. – М. : Metallurgia, 1990. – 333 с. ISBN 5-229-00474-6.
23. Мазинг, Г. Тройные системы / Г. Мазинг ; пер. с нем. – Л. – М. : ОНТИ. НКТП, 1935. – 142 с.
24. Новиков, И. И. Дендритная ликвация в сплавах / И. И. Новиков, В. С. Золоторевский. – М. : Наука, 1966. – 153 с.
25. Новиков, И. И. Metalловедение : учебник / И. И. Новиков [и др.]. – М. : МИСиС, 2009. – Т. 1. – 490 с. ; Т. 2. – 523 с. – ISBN 978-5-87623-191-8.
26. Петров, Д. А. Двойные и тройные системы : монография / Д. А. Петров. – М. : Metallurgia, 1986. – 255 с.
27. Пикунов, М. В. Кристаллизация сплавов и направленное за-твердевание отливок : монография / М. В. Пикунов, И. В. Беляев, Е. В. Сидоров. – Владимир: Владим. гос. ун-т, 2002. – 212 с. – ISBN 5-89368-272-6.
28. Пикунов, М. В. Metalловедение : учеб. пособие / М. В. Пикунов, А. И. Десипри. – М. : Metallurgia, 1980. – 255 с.

29. Пономарева, К. С. Сборник задач по физической химии : учеб. пособие / К. С. Пономарева, В. Г. Гугля, Г. С. Никольский. – М. : МИСиС, 2007. – 338 с. – ISBN 978-5-87623-172-7.
30. Пржибыл, И. Теория литейных процессов / И. Пржибыл ; пер. с чеш. – М. : Мир, 1967. – 328 с.
31. Раддл, Р. У. Затвердевание отливок / Р. У. Раддл ; пер. с англ. – М. : Машгиз, 1960. – 390 с.
32. Райнз, Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии / Ф. Райнз ; пер. с англ. – М. : Металлургиздат, 1960. – 376 с.
33. Рыжиков, А. А. Теоретические основы литейного производства / А. А. Рыжиков. – М., Свердловск : Машгиз, 1961. – 425 с.
34. Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. – М. : Металлургия, 1970. – 374 с.
35. Саратовкин, Д. Д. Дендритная кристаллизация / Д. Д. Саратовкин. – М. : Металлургиздат, 1953. – 93 с.
36. Свойства элементов : справочник / под ред. М. Е. Дрица. – М. : Руда и металлы, 2003. – Т. 1. – 444 с. ; Т. 2. – 455 с.
37. Сидоров, Е. В. Отливки магнитов с монокристаллической и столбчатой структурами. Теория и практика изготовления : монография / Е. В. Сидоров ; Владим. гос. ун-т. – Владимир : Транзит, 2007. – 165 с. – ISBN 978-5-8311-0308-3.
38. Смитлз, К. Дж. Металлы : справочник / К. Дж. Смитлз ; пер. с англ. – М. : Металлургия, 1980. – 445 с.
39. Спасский, А. Г. Основы литейного производства : учеб. пособие / А. Г. Спасский. – М. : Металлургиздат, 1950. – 319 с.
40. Справочник по чугунному литью / под ред. Н. Г. Гиршовича. – Л. : Машиностроение, 1978. – 757 с.
41. Тыркель, Е. История развития диаграммы железо – углерод / Е. Тыркель. – М. : Машиностроение, 1968. – 279 с.
42. Физическое металловедение / под ред. Р. Кана ; пер. с англ. – М. : Мир, 1967. – Т. 1. – 333 с. ; 1968. – Т. 2. – 490 с. ; 1968. – Т. 3. – 484 с.
43. Флемингс, М. Процессы затвердевания : монография / М. Флемингс ; пер. с англ. – М. : Мир, 1977. – 423 с.
44. Хансен, М. Структуры двойных сплавов : справочник / М. Хансен, К. Андерко ; пер. с англ. – М. : Металлургиздат, 1962. – Т. 1, 2. – 1488 с.

45. Хворинов, Н. А. Кристаллизация и неоднородность стали / Н. А. Хворинов ; пер. с чеш. – М. : Машгиз, 1958. – 391 с.
46. Чалмерс, Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс ; пер. с англ. – М. : Metallurgia, 1968. – 287 с.
47. Шанк, Ф. Структуры двойных сплавов : справочник / Ф. Шанк ; пер. с англ. – М. : Metallurgia, 1973. – 759 с.
48. Штайнберг, С. С. Metallovedenie / С. С. Штайнберг. – Свердловск – М. : Metallurgia, 1952. – 552 с.
49. Эллиот, Р. П. Структуры двойных сплавов : справочник / Р. П. Эллиот ; пер. с англ. – М. : Metallurgia, 1970. – Т. 1. – 454 с. ; Т. 2. – 472 с.
50. Эллиот, Р. П. Управление эвтектическим затвердеванием / Р. П. Эллиот ; пер. с англ. – М. : Metallurgia, 1987. – 347 с.
51. Эмсли, Дж. Элементы : справочник / Дж. Эмсли. – М. : Мир, 1993. – 255 с.

Учебное издание

СИДОРОВ Евгений Васильевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА.
ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ

Учебное пособие

Редактор Е. А. Амирсейидова

Подписано в печать 03.11.11.

Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 13,25. Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.