В. И. МАЗУРА. В. МАЗУР

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ СПЛАЕ





МАЗУР Владислав Иустинович, родился 11.07.1937.

Окончил Ленинградский политехнический институт (1960). Аспи рант Института черной метал. лургии, г. Днепропетровск (1964). Научный руковод. – чл.-корр. АН Украины, проф. Бунин К.П. Киндидат техн. наук (1968), тема дисс. «Генезис и морфология ледебурита»; старший научн, сотрудник (1972). Доктор техн. наук (1922). тема дисс. «Нестационарная 🚥 тектическая кристаллизация в микрогетерогенном расплаве»; профессор (1983). Академик АШН Украины (1996). Заслуженный філь тель науки и техники Украины (1999). Сотрудник Национальной металлургической Академии

Украины с 1976 г. Профессор кафедры материаловедения (1984 – наст. вр.). Основные направления научной и научно-педагогической деятельности: Фазовые равновесия и фазовые превращения. в системах на основе железа, титана и алюминия, преподавение курсов «Металловедение», «Материаловедение», «Физика шели сированного состояния», «Электронная микроскопия», «Перся 🖬 тивные направления в материаловедении», руководство наута исследовательскими работами и аспирантами, организация семи международных конференций ЕИТЕСТІСА (1978-2006) и науное редактирование трудов. Опубликовал более 200 научных тты дов, 20 изобретений, в т.ч. 2 патента США, 1 международнит РСТ. учебник «Фазовые равновесия и фазовые превращения», монососфии «Структура эвтектических сплавов», «Creation of master alloys for Al». Под его руководством защищено 14 кандидатска» диссертаций. Член редколлегий двух научных журналов и учелини совета по присуждению кандидатских и докторских диссертанных

Диссертационная работа по исследованию ледебурите итмачена медалью им. А.Ледебура (Technische Universität Bergekuderma, Freiberg, Germany); разработки в области новых металлокоримических сплавов на основе титана отмечены медалью им. ген. Арнольда (Air Force Research Laboratory, USA).



МАЗУР Александр Шадиславович, родняел 07.05.1961.

Окончил Днепропровской металлургический нётитут (1983). Аспирант этого не института (1983-87). Научный руководитель доктор физ.-мат. наук, проф. Воробьев Г.М. Кайдидат технических наук (1988). Тема диссетации «Закономерности кристаллизации заэвтектических силуминов и их применение в технологии поршневого сплава АК21М2,5H2,5P». Сотрудник Национальной металлургической Академии Украины с 1987 по 2001 г. Младший, старший научный сотрудник кофедры металловедения (1987 - 2001). Ведуший научный сотрудник Технического университета, Хельсинки, Финляндия (2001 - наст. вр.).

Основные натравления научной деятельности: закономерности кристаллизащий и твердофазных превращений в эвтектических. сплавах Ка основе алюминия и титана; разработка новых сплазов на обложе титана. Опубликовал 30 научных трудов, из них 4 изобретския. 1 монография, в т.ч. Isothermal Solidification and Metastable Heterogeneous Equilibrium in Al-21 AFI Alloys (Proc. 2-nd Int. Conf. Al Alloys, Beijing, China, 1990); Stu 👬 🔂 atu Composite Processing by Multy Stage Eutectic Solidihcomon result hift fur Metallkunde, 2004); Структурообразование при термониклирозании новых титановых in situ композитов системы Ti-SI-AI-Zr Фундаментальные ориентиры науки, 2005); О локализованном термодинамическом равновесии в системе AI-SI с микрогетерозенной жидкой фазой (Теория и практика металлургии, 2008); Сплав на основе титана (Патент Украины № 29456, 2008). Принимал участие в выполнении международных научных проектов MPRESS, NADIA.

National Metallurgical Academy of Ukraine

V.I.Mazur, O.V.Mazur

INTRODUCTION TO THE THEORY OF ALLOYS

Dnipropetrovsk 2009 Национальная металлургическая академия Украины

В.И.Мазур, А.В.Мазур

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ СПЛАВОВ

Учебное пособие для студентов металлургических специальностей

Днепропетровск 2009 УДК 669.017.1 (075) ББК 34.2я73 M13

В.И. Мазур, А.В. Мазур

Введение в теорию сплавов. Учебное пособие по дисциплинам «Материаловедение», «Металловедение и термическая обработка металлов». - Д.: Лира ЛТД. 2009. – 264 с.

ISBN 978-966-383-204-3

В учебном пособии рассмотрены основные положения термодинамики равновесного состояния и термодинамики необратимых процессов, проанализированы основные типы диаграмм фазовых равновесий двухкомпонентных систем, изложена методика анализа фазовых переходов с помощью днаграмм фазовых равновесий. приведены примеры микроструктурного анализа сплавов с основными типами структурных составляющих. Даны основные сведения о структуре жидких металлов и сплавов.

Предназначено для студентов и аспирантов всех специальностей. Может быть полезно инженерно-техническим работникам, разрабатывающим новые материалы и технологии.

Ил. 156. Библиограф. 33 назв.

Mazur V.L., Mazur O.V.

Introduction to the theory of alloys. The manual on disciplines "Materials technology", "Physical metallurgy and heat treatment of metals". Dnipropetrovsk: Ed. Lira Ltd. 2009. - 264 p.

In the manual the original aspects of a thermodynamics of equilibrium state and thermodynamics of irreversible processes have been surveyed. The main types of phase equilibriums diagrams of binary systems have been analyzed. The principles of analysis of the phase transformations with the help of the phase equilibriums diagrams are explained. The examples of a structure analysis of alloys with the most important types of structural constituents are given. The main information on the liquid metals and alloys structure is adduced as well.

The manual is intended for the students and post-graduate students of all specialities. It can be useful for the technical-engineer workers developing new materials and technique.

III.: 156. Ref.: 33.

УДК 669.017.1 (075) ББК 34.2я73 ISBN 978-966-383-204-3

© Мазур В.И, Мазур А В., 2009 Ф Мазиг V.I., Mazur O.V., 2009 К 100-летию монографии проф. Н.М. Витторфа «Теорія сплавовъ». СПБ, Февраль, 1909

Введение

Сплавами принято называть материалы, полученные сплавлением лвух или более элементов Периодической системы с металлической и/или неметаллической (направленной) межатомной связью.

К сплавам относятся все горные породы, из которых построена чемная кора. Только в редчайших случаях элементы Периодической системы встречаются в свободном (химически не связанном) состоянии. Из сплавов изготовлено практически все, что когда-либо изготовил человек: здания, машины, приборы, предметы обихода.

В современных условиях научно-технический прогресс требует разработки материалов со все более высокими удельными прочностными свойствами при экстремальных температурах, оптимизации комплекса физико-химических характеристик (тепло- и электропроводность, коррозионная и радиационная стойкость в агрессивных средах при повышенной температуре, способность генерировать, накапливать, кранить и преобразовывать энергию, биологическая совместимость с тканями живых организмов и т.п.). Это стимулирует непрерывный поиск повых металлических, металлокерамических и неметаллических сплавов и технологий их обработки.

Поиск новых материалов методом проб и ошибок, который использовался в предыдущие столетия, полностью себя исчерпал, хотя и нозволил накопить большой фактический материал и дал возможность провести первые обобщения и классификации. Экспериментальное установление взаимосвязи между тепловыми свойствами вещества и инешними условиями опыта привели в конце XIX века к созданию новой универсальной теории, которая получила название «Термодинамика ранновесного состояния». Эта теория не детализировала внутреннее микроскопическое строение вещества, а оперировала микроскопическими свойствами. Применение основных законов гермодинамики в технологической практике дало мощный толчок нухническому прогрессу. Совершенствовались традиционные паровые

вигатели, появились двигатели внутреннего сгорания, реактивные вигатели, материалы для транспортных средств, для изготовления ружия и средств защиты от него. Совершенствовались существующие и азрабатывались новые процессы химической технологии и еталлургии.

Поскольку термодинамика достигла очевидных успехов, с одной гороны, и поскольку в уравнениях термодинамики отсутствовал эраметр времени (рассматривалось лишь равновесное, родолжающееся неограниченно долго, состояние) – с другой, стал одным двусмысленный афоризм «термодинамика не знает времени».

Фундаментальный вклад в развитие термодинамики внесло учение термодинамических потенциалах Дж. Гиббса. Появилась возможность эстроения диаграмм фазовых равновесий, которые в максимально энцентрированном виде вмещают данные о параметрах фазовых вновесий как во всей системе, так и в любом заданном сплаве этой графического істемы. Зрительное восприятие отображения эличественных данных оказалось настолько удобным и эффективным, метод термодинамики получил no предложению **:**O этот роф. А.Б. Млодзеевского (МГУ) даже специальное название [1]. B время еометрическая термодинамика» настоящее OHO эщепринято.

Диаграммы фазовых равновесий в гетерогенных системах сазались очень важным инструментом для анализа и прогнозирования руктурных изменений при изменении температуры и состава сплавов. другой стороны эта информация является определяющей при эработке новых сплавов для работы в более тяжелых условиях, чем ществующие. И, наконец, этой информацией необходимо располагать я выборе технологических параметров той или иной обработки плава: горячей пластической обработки, закалки или отжига, плавления кристаллизации (зонная очистка), диффузионного поверхностного или чьемного изменения состава.

В настоящее время построено несколько тысяч диаграмм стояния для одно-, двух-, трех- и многокомпонентных металлических, рамических, шлаковых, солевых и других систем. Эти диаграммы ставляют золотой фонд современного теоретического периаловедения и физической химии. Наряду с этим в рамках ждународных проектов ведутся интенсивные работы по уточнению ществующих и построению новых диаграмм состояния для ранее исследованных систем.

Вместе с тем применение диаграмм фазовых равновесий для ализа и прогнозирования фазовых переходов все еще испытывает ряд

грудностей. Они обусловлены тем, что исторически диаграммы фазовых равновесий начали создаваться как диаграммы плавкости. Согласно применявшейся методике термического анализа на плоскость «концентрация - температура» наносили положение сингулярных точек. найденных на экспериментальных кривых «температура – время». Таким образом, при охлаждении сплавов геометрическое место самых высокотемпературных точек, соответствующих началу кристаллизации, определялось как линия ликвидус. Геометрическое место точек, соответствующих концу кристаллизации - как линия солидус и т.д. Полученные области на диаграммах плавкости индицировали как области существования вполне определенных фаз.

Развитие геометрической термодинамики привело к тому, что диаграммы плавкости начали трактовать как диаграммы фазовых равновесий. Это дало возможность эффективно применять правило фаз Гиббса, правило отрезков, привело к необходимости различать стабильные и метастабильные для данной системы фазы и фазовые равновесия и т. д.

Такая простая подмена понятий привела к серьезному последствию: линии начала и конца фазового перехода на диаграмме плавкости начали отождествляться с линиями, описывающими параметры фазовых равновесий в данной системе.

Между тем – по определению – «фазовое равновесие» и «фазовое превращение» – взаимно исключающие понятия.

Фазовый переход в термодинамической системе происходит при нарушении условий фазового равновесия, например, при охлаждении сплава ниже температуры фазового равновесия. При этом возникающие градиенты интенсивных термодинамических параметров вызывают необратимые явления – процессы переноса. Например, градиент температуры вызывает перенос тепла, а градиент химического потенциала – перенос массы. Поэтому с точки зрения термодинамики равновесного состояния диаграммы фазовых равновесий принципиально не могут быть применимы к описанию кинетики фазовых переходов.

По-видимому первым обратил внимание на это обстоятельство К.П. Бунин [2]. Он применил метод малых отклонений системы от равновесия считая, что при таких условиях концентрация фаз, до возмущения находившихся в равновесии, после малого переохлаждения будет отличаться от равновесного значения на малую величину. При этом на фазовой границе локальные концентрации фаз близки к равновесным для температуры переохлажденного сплава.

В сущности К.П. Бунин очень близко подошел к основному постулату термодинамики необратимых процессов – принципу

юкальных равновесий. Построенная уже после работ К.П. Бунина ермодинамика необратимых процессов [3], обобщающая понятия закономерностей термодинамики известных лассической — И геобратимых процессов, позволила достаточно строго обосновать юзможность применения диаграмм фазовых равновесий к анализу превращений [4]. Использование принципа локальных **b**азовых завновесий при анализе эволюции системы в поле градиента температур юзволило определить термодинамический стимул превращения радиент концентрации в данных фазах и не только указать направление гроцесса и выявить его лимитирующее звено, но и протестировать сорректность данных фазовых диаграмм в целом.

Закалочно-микроструктурный анализ микроскопической кинетики :ложных фазовых переходов позволил выявить основные этапы формирования структуры в ходе превращения и сопоставить экспериментальные данные с теоретическим прогнозом.

Таким образом представилось возможным замкнуть исследовательский цикл «Термодинамика равновесного состояния – гермодинамика необратимых процессов – закалочно-микроструктурный анализ – стереометрический микроскопический анализ» с целью получения достоверных данных о термодинамических стимулах, движущей силе, микроскопической кинетике фазового перехода и о пространственной структуре продуктов фазового превращения.

Исследованиями последних лет установлено, что жидкая фаза не является простой ареной, на которой разворачиваются события процесса затвердевания, а играет активную роль в формировании особенностей тонкой, микро- и макроструктуры слитка. Жидкая фаза является связующим звеном между твердой шихтой и твердой отливкой. Она передает наследственную информацию от первой ко второй и с помощью жидкофазной обработки можно управлять наследственной информацией. Поэтому строению жидких металлов и сплавов и связи твердого и жидкого состояния уделяется большое внимание в исследованиях днепропетровской научной школы и этой проблеме посвящена отдельная глава книги.

На становление научного уровня днепропетровской научной школы металловедов оказало влияние то счастливое обстоятельство, что формирование научного уровня ее руководителей – К.П. Бунина и Ю.Н. Тарана находилось под влиянием научной идеологии выдающихся ученых, начинавших свой путь в качестве аспирантов проф. Г. Тамманна – Н.М. Витторфа и А.А. Бочвара. Оба они внесли выдающийся вклад в развитие теоретического металловедения – первый в применении метода термодинамического потенциала к анализу фазовых равновесий и фазовых превращений, второй – в разработке основ теории эвтектической кристаллизации.

Научные положения школы базировались на результатах эксперимента высокой надежности, что обеспечивалось такими новыми и порой трудоемкими методиками, как анализ последовательных сечений микроскопического объекта с контролируемой толшиной удаляемого слоя между этими сечениями; закалочно-микроструктурным анализом; избирательным вытравливанием одной из фаз в многофазном сплаве, позволяющим оценивать пространственную морфологию сложного объекта. Экспериментальные результаты, основанные на применении таких методик, широко обсуждаются в этой книге.

Книга написана по материалам лекционных курсов ΠO лисциплинам «Металловедение» «Физика И конденсированного состояния», которые читаются одним из авторов в Днепропетровском институте - Национальной металлургической металлургическом академии Украины (НМетАУ) на протяжении более 30 лет, а также с использованием результатов научно-исследовательских работ. Лаборатории выполненных авторами B новых композиционных Технологическом университете (HUT), материалов НМетАУ, и в г. Хельсинки.

В качестве иллюстративных материалов наряду с оригинальными приведен также ряд микрофотографий из богатейшего архива кафедры «Материаловедение» им. Ю.Н. Тарана, сделанные Т.М. Шпаком под руководством заведующих кафедрой «Металловедение» проф. К.П. Бунина и академика НАН Украины, проф. Ю.Н.Тарана.

Авторы благодарны сотрудникам лаборатории С.В. Капустниковой, А.Ю. Шпортько, С.В. Бондареву за помощь в постановке экспериментов и подготовке книги к изданию, а сотрудникам кафедры – за дискуссию.

Днепропетровск – Хельсинки, февраль, 2009.

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1 Термодинамическая система

Материальное тело, состоящее из достаточно большого числа астиц, фактически или мысленно выделенное нами из кружающей среды, называется системой.

Система, в которой происходит материальный обмен между оставляющими ее частями, называется термодинамической.

Термодинамическая система должна содержать достаточно юльшое число частиц, поскольку макроскопические свойства тела не должны определяться закономерностями движения отдельных настиц, а формируются в результате их совокупного, юллективного движения.

Таким образом, термодинамика рассматривает системы, ключающие лишь макроскопические объекты.

Системы, которые совершенно не взаимодействуют с жружающей средой, называются замкнутыми или изолированными.

Системы, которые не обмениваются с окружающей средой астицами, но взаимодействуют с ней каким-либо иным образом, гапример теплообменом или обменом механической энергией, газываются закрытыми.

Системы, обменивающиеся с окружающей средой частицами, азываются открытыми.

Однородная (гомогенная) система имеет лишь точные пространственные границы, отделяющие ее от окружающей среды.

В неоднородной (гетерогенной) системе наряду с внешними раницами существуют и внутренние, разделяющие несколько иднородных (гомогенных) тел, образующих систему. Гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, на которой скачком изменяются какие-либо свойства, называется фазой.

Пример 1. Система включает две фазы: лед и вода – рис. 1, а. Между ними имеется поверхность раздела, при переходе через которую скачком меняются физические свойства, например, плотность, твердость, текучесть.

Нельзя путать и отождествлять фазы системы с агрегатными состояниями. В то время, как агрегатных состояний всего четыре (твердое, жидкое, газообразное, плазменное), в гетерогенной системе может образоваться гораздо большее число фаз жидких, гвердых и т.д.



Рис. 1. Двухфазные системы:

а – с твердой и жидкой фазами; б – с двумя жидкими фазами

Пример 2. В сосуде имеются две жидкости: вода и масло – рис. 1, б. Система представлена одним агрегатным состоянием – жидким, при этом жидкое агрегатное состояние включает две жидкие же фазы. При переходе через межфазную границу скачком меняется плотность, вязкость, текучесть этих двух жидких фаз.

1.3 Компонент

Всякая система, как гомогенная, так и гетерогенная, образована исходными независимыми веществами – простыми (химическими элементами) или сложными (соединениями химических элементов). Таким образом, компонент – это такая часть системы, содержание которой не зависит от содержания других частей. <u>Пример.</u> В тигле помещен расплав алюминия, в котором растворено несколько процентов меди. В этой системе имеются два компонента: алюминий и медь. Эти два компонента образуют одну жидкую фазу.

Следует учитывать, что если в данной фазе имеется N различных химических элементов, между которыми возможно n химических реакций, то число компонентов в такой фазе равно N-n.

1.4 Термодинамические параметры состояния системы

Состояние системы, находящейся в термодинамическом равновесии, может быть определено совокупностью ее свойств. Все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство системы, называются термодинамическими параметрами. Различают параметры внешние и внутренние.

Внешние термодинамические параметры задаются взаимоотношением внешних тел по отношению К рассматриваемой системе (например, объем системы, напряженность силового поля и т.д.).

Внутренние термодинамические параметры определяются совокупным движением и распределением в пространстве системы входящих в нее частиц (например, плотность, давление, энергия и т.д.).

Любое состояние системы описывается минимум двумя параметрами, один из которых является величиной экстенсивной, а другой – интенсивной.

Значения экстенсивных параметров пропорциональны массе и поэтому обладают свойством аддитивности. Это – объем системы, число ее молей, масса.

Интенсивные параметры описывают специфические свойства системы в данном состоянии и не зависят от массы. Величины их не аддитивны, они могут иметь одно и то же значение для всей системы или изменяться от точки к точке. Это – все молярные и удельные свойства, температура, давление.

Обычно в качестве независимых термодинамических зараметров выбирают интенсивные свойства. Термическое состояние Q системы описывается энтропией S (экстенсивный параметр) и температурой T (интенсивный параметр):

$$Q=TS \tag{1}$$

Аналогично механическое состояние *A* системы характеризуется объемом *V* (экстенсивный параметр) и давлением *p* (интенсивный параметр):

$$A = pV \tag{2}$$

Аналогично *W_i* – химическую энергию *i*-компонента системы можно представить в виде произведения двух параметров: количества молей *i*-компонента – *n_i* (экстенсивный параметр) и его химического потенциала *µ_i* (интенсивный параметр):

$$W_i = \mu_i n_i \tag{3}$$

1.5 Термодинамический потенциал системы

Потенциал Z системы характеризует способность системы произвести полезную работу (передать во внешнюю среду термическую, механическую, химическую или иную энергию). При этом гермодинамический потенциал Z системы уменьшится. В условиях равновесия Z=const. Кроме того, при стабильном равновесии, термодинамический потенциал стремится к абсолютному минимуму, а при метастабильном равновесии – к относительному минимуму.

Например, для чисто механической системы – шара, перекатывающегося по неровной поверхности, гермодинамическим потенциалом Z является потенциальная энергия шара. При изменении положения центра массы шара по высоте на Δh изменение термодинамического потенциала системы

$$\Delta Z = mg \,\Delta h \tag{4}$$

где *m* – масса шара; *g* – ускорение силы тяжести.

В термодинамических системах, использующихся в мегаллургическом производстве, взаимно превращаются несколько видов энергии: механическая, термическая, химическая и др. Это обусловливает усложнение понятия термодинамического отенциала по сравнению с рассмотренным примером чисто неханической системы.

Рассмотрим подробнее, какими энергетическими араметрами будет характеризоваться термодинамический отенциал при различной степени изоляции системы.

<u>Термическая и механическая изоляция (замкнутая</u> <u>истема):</u> *V*-const; *S*=const. Повышение температуры опровождается повышением давления. Термодинамический отенциал определяется уровнем накопленных внутри системы сех видов энергии и носит название внутренней энергии U:

$$U=f(S, V); \quad dU=TdS-pdV \tag{5}$$

Только термическая изоляция системы. Повышение емпературы сопровождается увеличением объема. ермодинамическим потенциалом системы является еплосодержание (энтальпия) *H*:

$$H = f(S, p) = U + pV; \quad dH = TdS + Vdp \tag{6}$$

Только механическая изоляция системы. Произведенная нутри работа (например, взрыв заряда) вызовет повышение авления, но не температуры. Термодинамический потенциал в гом случае будет отличаться от U на величину TS. Он называется свободная энергия Гельмгольца", или изотермно-изохорный отенциал:

$$F = f(T, V) = U - TS; \quad dF = -SdT - pdV \tag{7}$$

Система открытая (нет ни механической, ни термической золяции). Термическим потенциалом в этом случае служит звободная энергия Гиббса", или изотермно-изобарный потенциал:

$$G = f(T, p) = U + pV - TS = H - TS; \quad dG = -SdT + Vdp$$
 (8)

Поскольку, согласно второму началу термодинамики, в зотермно-изобарных системах должно выполняться условие $G \le 0$, то реакции и процессы в них могут проходить при словиях

$$0 < \Delta H < TS; \quad -TS < Q < 0 \tag{9}$$

где $Q = -\Delta H - ($ теплота реакции).

В металлургических конденсированных системах различие между *F* и *G*

$$G = F - pV \tag{10}$$

мало, так как удельный объем конденсированных фаз мал. Еще меньше разница между ΔG и ΔF , так как изменение объема при кристаллизации и твердофазных превращениях обычно не превышает нескольких процентов. Поэтому параметры G и F часто не различают, называя и тот, и другой просто свободной энергией, и обозначают общим символом Z.

Свободная энергия является величиной экстенсивной. В физической химии ее удобно приводить к одному молю вещества:

$$Z = nZ \tag{11}$$

где *n* – число молей; *Z* – мольная свободная энергия.

1.6 Химический потенциал атомов компонентов

Химическим потенциалом *i*-компонента μ , Дж. Гиббс назвал производную

$$\mu_{i} = (\partial U / \partial n_{i})_{S,V,n_{i}} \tag{12}$$

где *S*, *V*, *n*_{*j*} – независимые переменные: соответственно энтропия, объем, число молей компонентов.

Чтобы нагляднее представить себе смысл химического потенциала атомов *i*-компонента, учтем, что, согласно первой фундаментальной термодинамической теореме для открытых систем, полный дифференциал внутренней энергии для случая, когда независимыми переменными являются *S*, *V* и *n_i*,

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^{k} (\partial U / \partial n_j)_{S,V,n_j} dn_j$$
(13)

В этом уравнении все три производные внутренней энергии по независимым параметрам являются обобщенными силами, или факторами интенсивности. Другими словами μ_t в (12) является эктором интенсивности, определяющим процесс эрераспределения числа молей компонентов в системе. Таким эразом, химический потенциал при перераспределении масс импонентов между фазами при фазовом переходе играет ту же эль, что и давление при изменении объема или температура в эоцессе теплообмена.

1.7 Равновесие в гетерогенной системе

Равновесие в многофазной системе наступает при

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} = ... = T^{\Phi};$$

$$p^{\alpha} = p^{\beta} = p^{\gamma} = ... = p^{\phi};$$

$$\mu_{i}^{\alpha} = \mu_{i}^{\beta} = ... = \mu_{i}^{\Phi};$$

(14)

где $\alpha, \beta, \gamma, ..., \phi$ – фазы системы; *i* – индекс компонента. При звенстве температур и давлений во всех точках системы условием звновесия фаз является равенство химических потенциалов гомов компонентов во всех фазах системы:

$$\mu_{i}^{\alpha} = \mu_{i}^{\beta} = ... = \mu_{i}^{\Phi};$$
(15)

1.8 Правило фаз Гиббса

Полученные условия равновесия гетерогенной системы озволяют определить количество фаз, способных одновременно аходиться в равновесии, или число независимых параметров этерогенной системы (число термодинамических степеней вободы системы С), которые можно изменять, не нарушая ее авновесия. Эту задачу решия Дж. Гиббс и ее результат называется равилом фаз Гиббса.

Развернем условие фазового равновесия (15) для каждого эмпонента:

$$\mu_{1}^{\alpha} = \mu_{1}^{\beta} = ... = \mu_{1}^{\phi};$$

$$\mu_{2}^{\alpha} = \mu_{2}^{\beta} = ... = \mu_{2}^{\phi};$$

$$\mu_{k}^{\alpha} = \mu_{k}^{\beta} = ... = \mu_{k}^{\phi}$$
(16)

Как известно, химические потенциалы представляют собой функции температуры, давления и концентрации. Поэтому равенства (16) представляют собой уравнения, связывающие все независимые параметры, определяющие состояние системы. В каждой строке содержится $\Phi - I$ уравнений, а число всех строк – K, следовательно, число всех уравнений равно ($\Phi - I$)K.

В уравнениях (14) не все переменные в действительности Как следует ИЗ математики. независимые. курса число независимых переменных равно разности между числом всех уравнений. Следовательно, переменных И числом число переменных, термодинамических независимых или число степеней свободы системы,

$$C = (K - 1)\Phi + 2 - (\Phi - 1)K = K + 2 - \Phi$$
(17)

В случае, если анализ ведется при постоянном давлении,

$$C = K + I - \Phi \tag{18}$$

Если число термодинамических степеней свободы равно нулю, это означает, что ни один из термодинамических параметров системы, определяющих состояние системы, не может быть изменен без нарушения равновесия.

1.9 Фазовое пространство Гиббса

Условия существования отдельных фаз в данной системе, а также условия сосуществования нескольких фаз (многофазные равновесия) удобно описывать и анализировать с помощью геометрических образов. При этом, согласно основополагающим идеям Дж. Гиббса, каждому отдельному состоянию, в котором находится система, соответствует вполне определенная точка на плоскости или в объеме. В качестве координат этой точки, называемой фигуративной, или нодой, выбирают независимые гермодинамические параметры системы – температуру, давление, энцентрацию. Оказывается, что в такого рода плоском или эехмерном пространстве в некотором интервале изменения зависимых параметров состояния фигуративные точки иисывают одно и то же случайное состояние или даже одну и ту с фазу.

Пример 1. Для однокомпонентной системы фазовое юстранство строится в координатах температура – давление. эгласно приведенной на рис. 2 диаграмме состояния, все агуративные точки, находящиеся выше и левее линии *l-l*, исывают α-состояние системы, в котором устойчива α-фаза. се точки, лежащие ниже и правее линии 1-1, описывают область β-фазы. Граница тойчивости *1-1* этих двух фазовых юстранств описывает условия равновесия двух, α - и β -фаз. В инципе эти условия можно выразить с помощью методов алитической геометрии.



чс. 2. Диаграмма фазовых равновесий в однокомпонентной системе.

Пример 2. В двухкомпонентной системе фазовое остранство строится в координатах давление – температура – нцентрация и представляет собой некоторый объем. Однако в актике металлургического производства процессы чаще всего оисходят при атмосферном или близком к нему давлении. Этому, принимая для простоты давление величиной постоянной, зовое пространство удобно строить в двух координатах: нцентрация – температура.

Как следует из диаграммы состояния, приведенной на рис. 3, фазовое пространство системы A - B разделяется на две области: выше кривой a-c-b – область устойчивости α -фазы и ниже линии a-d-b – область устойчивости β -фазы.



Рис. 3. Диаграмма фазовых равновесий в двухкомпонентной системе А – В.

Нетрудно видеть, что область пересечения α - и β -фазовых пространств (затемнена) образует двухфазную ($\alpha + \beta$) область и описывает условия двухфазного ($\alpha + \beta$) равновесия.

1.10 Методы построения диаграмм состояний

Известные методы построения диаграмм состояния можно разбить на две группы: экспериментальные и теоретические. Все эти методы имеют как достоинства, так и определенные недостатки и ограничения, и наибольшая эффективность достигается при учете результатов как экспериментальных, так и теоретических исследований.

Рассмотрим более подробно экспериментальные методы построения диаграммы состояния.

<u>Метод термического анализа.</u> Исследуемый металл или сплав l (рис. 4) помещают в тигель и вводят в печь 2 с инертной атмосферой. Температура печи поддерживается на заданном уровне с помощью высокоточного электронного регулятора или изменяется по заданному закону с помощью программного устройства. В исследуемый сплав вводят чувствительную термопару 3, оединенную с самопишущим милливольтметром или с блоком амяти компьютера.





При нагреве или охлаждении в достаточно широком нтервале температур в металле или сплаве происходят фазовые ревращения: плавление или кристаллизация; твердофазные оевращения: выделение или растворение избыточной фазы, элиморфные превращения и т.д. Все эти фазовые переходы эпровождаются определенным тепловым эффектом – выделением ти поглощением тенлоты соответствующей реакции.

В ходе эксперимента записывают изменение температуры во эемени. Полученную кривую называют термограммой.

Пример термограммы охлаждения некоторого силава, в тором в заданном интервале температур нет фазовых зевращений, приведен на рис. 5, а, кривая АВ. Если в сплаве юисходит фазовое превращение с выделением скрытой теплоты рехода, например, кристаллизация (рис. 5, а, кривая СЕ), на рмограмме наблюдается задержка охлажления. что вуализируется в виде выступа. Начало фазового перехода пределяется точкой перегиба D на термограмме. Чем больше пловой эффект фазового перехода, тем больше площадь выступа.



Рис. 5. Термограммы сплава: а — кривая АВ – без фазового перехода; кривая CE – с фазовым переходом, начинающимся в точке D; кривая MN – с зубом рекалесценции; б — термограммы охлаждения (1) и нагрева (2) сплава с фазовыми переходами, начинающимися при температурах Т₁ (охлаждение) и Т₂ (нагрев).

Если количество тепла, выделяющегося в ходе фазового перехода, велико, а скорость отвода тепла мала, может произойти остановка охлаждения или даже кратковременный подъем температуры. Тогда на термограмме MN возникает локальный максимум, иногда называемый «зубом рекалесценции».

Таким образом целью термического анализа является установление знака теплового эффекта и температур, при которых этот эффект начинается и заканчивается.

<u>Дифференциальный термический анализ</u>

Если термический эффект фазового превращения мал или нечетко выражен, размыт, определение температуры начала превращения на термограммах вызывает заметные трудности. Их можно преодолеть, если применить дифференциальную схему измерения теплового эффекта.



Рис. 6. Схема установки дифференциального термического анализа: L – образец, 2 – печь, 3 – термопара образца, 4 – эталон, 5 – термопара эталона.

Сущность метода дифференциального термического анализа [TA] заключается в том, что вместе с исследуемым образцом 1 ис. 6) в печь 2 закладывают другой образец 4, приготовленный из еталла или керамики, именуемый эталоном. Материал эталона ибирают таким, чтобы в нем в исследуемом температурном нтервале фазовых переходов не происходило. Теплообмен между эразцом и эталоном минимизирован или отсутствует (тепловой эток между образцом и эталоном Q=0).

Исследование ведут в режиме «нагрев + охлаждение», при ом измеряют изменение во времени сигнала, образованного ізностью термоЭДС обеих термопар. Другими словами меряется разность температур $\Delta T(\tau)$ образца и эталона и времени протяжения эксперимента висимости ОТ или 01 мпературы печи. Кривые ДТА несут информацию о знаке мпературных эффектов и температурах их начала и конца 1c. 7. a.

Важным свойством метода ДТА является возможность элучения температурного эффекта фазового превращения и истом виде (рис. 7, б), что позволяет усилить сигнал до необходимого уровня и анализировать его как функцию температуры.





При этом легко определяются температуры начала, конца и максимума пика соответствующего фазового перехода, а также знака теплового эффекта. Если тепловой эффект выражен неясно, для облегчения нахождения характерных точек на кривой $\Delta T(T)$ (рис. 7, 6) используют кривую первой производной этой функции, которая строится программным обеспечением прибора.

Однако метод ДТА не дает информации о величине теплового эффекта фазового превращения, что не позволяет определять количественные характеристики процесса. В этом заключается существенный недостаток метода ДТА.

<u>Дифференциальная сканирующая калориметрия</u>

Дифференциальная (ДСК) сканирующая калориметрия озволяет получать количественную и качественную информацию физических и химических процессах или об изменении епловых свойств материала образца при нагреве и охлаждении. Іри этом требуется минимальное количество образцов, время минимально, около 30 мин. Образцы нализа также легко риготавливать, могут применяться как твердые, так и жидкие бразцы для исследований в широком температурном интервале гли в изотермических условиях.

Применяют два экспериментальные метода, отличающиеся пособом измерения теплового потока – рис. 8.



Рис. 8. Схема установок дифференциальной сканирующей калориметрии:

 а – по методу теплового потока, б – по методу термокомпенсации.
 1 – образец, 2 – печь, 3 – термопара образца, 4 – эталон, 5 – термопара эталона, 6 – калиброванный теплопровод, 7 – микропечь образца, 8 – микропечь эталона

В первом из них (рис. 8, а), условно именуемом методом геплового потока. при возникновении температурной разницы ΔT между образцом и эталоном в теплопроводе с калиброванным гермическим сопротивлением *R*, возникает мгновенный тепловой

ноток
$$Q = \frac{dT}{R_t}$$
.

Интегральный тепловой поток при изменении температуры образца от T_{μ} до T_{κ} составит:

$$Q = \frac{1}{R_t} \int_{T_m} \Delta T(\tau) d\tau$$
(19)

На рис. 9 показан пример экспериментально построенной кривой ДСК сплава AI-12% Si.





Направление пика при экзотермической реакции указано стрелкой. Как следует из графика процесс плавления сплава имеет индотермический характер.

Температуры начала, конца и максимума пика, а также площадь пика, пропорциональную тепловому эффекту, определяются автоматически с помощью программного обеспечения сканирующего калориметра.

ДСК по методу термокомпенсации (рис. 8, б) имеет сходство с ДТА в том, что термический контакт образца и эталона отсутствует и оба они нагреваются в общей печи. Фундаментальное отличие заключается в том, что тепловой поток, который возник бы между образцом и эталоном, если бы они обменивались теплом, определяется «нуль-методом».

Идея метода заключается в том, что с помощью микропечей образца эталона следящее устройство поддерживает И температурную разницу между образцом и эталоном $\Delta T(\tau) = 0$, энергия, необходимая для компенсации Тепловая разницы температур, возникающей вследствие выделения (или поглощения) теплоты фазового превращения, определяется по изменению электрических параметров микропечи. Поскольку измерять электрические параметры удобнее, чем тепловые, этот метод большую обеспечивает точность измерения и лучшую воспроизводимость результатов, чем в методе теплового потока.

Вид кривой теплового потока при исследовании этим методом аналогичен рис. 9. Однако физический смысл ординаты любой точки на этой кривой заключается в том, что она измеряет скорость поглощения (или выделения) энергии образцом, которая пропорциональна теплоемкости c_p образца. С другой стороны теплоемкость c_p при любой температуре определяет количество тепловой энергии, которая требуется для изменения температуры образца на данную величину $Q = mc_p 4T$. Поэтому, как и в методе теплового потока, здесь тепловой эффект фазового перехода или, другими словами, изменение энтальпии системы Q = -AH (см. формулу (9)) пропорционален площади соответствующего пика кривой ДСК. Из этих данных с помощью уравнения Вант Гоффа можно определить равновесную константу процесса, К:

$$\Delta H = RT^{2}(d \ln K/dT)$$
 (20)

Изменение стандартной свободной энергии Гиббса можно получить следующим образом:

$$\Delta G = -RT \ln K \tag{21}$$

Изменение стандартной энтропии определяется из уравнения:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{22}$$

образом с помощью ДСК Таким можно получить количественные данные о тепловых характеристиках и процесса, и системы. Эти данные, наряду со справочным материалом, имеющимся в базе данных по термодинамическим свойствам веществ. используют для термодинамического различных моделирования фазовых равновесий в системах, по которым такие данные отсутствуют. На базе результатов моделирования строят теоретические диаграммы фазовых равновесий В двух-И многокомпонентных системах. Кроме того появилась возможность термодинамическую устойчивость оценить некоторой метастабильной фазы при данных термодинамических параметрах системы и определить границы устойчивости такой фазы.

другой стороны температуры фазовых переходов, определенные на экспериментальных кривых ДСК, можно использовать для построения диаграмм фазовых равновесий опытным путем. При этом следует принимать во внимание известное соотношение температур начала прямого и обратного процесса (плавления и кристаллизации, растворения и выделения избыточной фазы и т.д.) – рис. 5, б. Как правило, температура фазового перехода находится где-то в промежутке между температурами начала прямого и обратного процессов. Обычно фазового равновесия между температура жидкой И кристаллической фазами ближе к температуре начала плавления при достаточно медленном нагреве, чем к температуре начала кристаллизации.

Для того чтобы преодолеть эту экспериментальную трудность, один и тот же термический эффект определяют при нескольких небольших, все время уменьшающихся скоростях охлаждения. При этом температура эффекта все время изменяется. По результатам измерений строят график в координатах скорость охлаждения – температура фазового перехода. Экстраполируя полученную зависимость на нулевую скорость охлаждения, получают температуру фазового равновесия, которую наносят на диаграмму состояния. **Пример.** При скоростях охлаждения 100, 50, 25 и 10 град/мин получены кривые охлаждения (рис. 10).



Рис. 10. Зависимость температуры фазового перехода от скорости охлаждения

Coc	гавляем таблицу:				
	Скорость охлаждения,	\mathbf{V}_{1}	V2	V3	V4
	град /мин	100	50	25	10
	Температура фазового перехода, °С	644	649	652	657

По данным таблицы строим график зависимости $T_{d_{i},n} = f(V_{ox_i})$

Как следует из графика (рис. 11), экстраполяция на нулевую скорость дает значение температуры фазового равновесия твердой и жидкой фаз $T_p = 660$ °C. По справочнику физических величин находим, что эта точка соответствует температуре фазового равновесия для чистого алюминия.

Затем ту же процедуру повторяют при добавлении к первому компоненту (в нашем примере – к алюминию) второго компонента. например кремния.

Интервалы концентраций, через которые готовят исследуемые сплавы, выбирают такими, чтобы получить достаточную частоту точек на диаграмме состав – температура.



Рис. 11. Нахождение температуры фазового равновесия по температурам фазовых переходов

<u>Другие физические методы</u>

Для уточнения диаграммы состояния, полученной методом пермического анализа, целесообразно применять такие методы физического исследования, которые дают возможность связать с гемпературой изменение какого-либо структурно-чувствительного например электропроводности, свойства сплава, плотности, нязкости. Фазовый переход устанавливается по наличию какойлибо характерной (сингулярной) точки на соответствующей температурной зависимости данного свойства: резкого излома, Пример использования температурной экстремумов Т.Д. И шинсимости плотности для определения температуры плавления кристаллического германия и кремния приведен на рис. 12.

Ковалентные межатомные связи кристаллического германия и кремния при плавлении металлизируются, при этом их илотность возрастает. Видно, что процесс плавления германия и происходит при постоянной температуре T_{nx} .

Передко применяют рентгеноструктурные исследования именения типа упаковки атомов при различных температурах.



Рис. 12. Влияние температуры *T* на плотность *d* германия и кремния. Из графика следует, что при превышении температуры выше некоторого значения плотность германия и кремния скачкообразно увеличивается. Это и есть температура плавления этих веществ

В последнее время в связи с развитием высокотемпературной электронной микроскопии наблюдают фазовые переходы непосредственно в тонком слое металла при контролируемом нагреве и охлаждении.

Особую значимость приобрел закалочно-микроструктурный метод изучения фазовых превращений. Он заключается в том, что образец исследуемого сплава нагревают до строго определенной температуры, а затем подвергают резкому охлаждению в воде. О начале фазовых превращений судят по изменению микроструктуры части или всего образца – рис. 13.

Закалка полужидкого слитка от заданной температуры зафиксировала две структурные области: область жидкой фазы, существовавшей до момента закалки (серые пятна с тончайшей дифференцировкой белой и черной фаз) и область сравнительно крупных белых и черных кристаллов, выросших в медленно охлаждавшемся расплаве до момента закалки.



13. Определение температуры начала кристаллизации двухфазного плава с помощью закалочно-микроструктурного анализа (200^x)

Иски температуру закалки повысить, количество крупных ористеллов уменьшится и при некоторой достаточно высокой точноратуре закалки на микрофотографии можно наблюдать лишь онистивно кристаллы на фоне почти сплошной серой структурной почти, соответствующей жидкой фазе. Это и есть температура почта кристаллизации сплава.

Пененьзование концентрационной зависимости свободной энергии двухкомпонентного сплава

изышой интерес и практическую ценность для построения состояния двойных сплавов представляют состояния свободной энергии.

Рассмогрим вначале случай полного отсутствия взаимной в портмости компонентов *A* и *Б*.

Сотраситрационная зависимость свободной энергии в отпосенная к одному молю (G), будет изображена в этом срямой линией (рис. 14).

объясняется тем, что сплав состоит из двух фаз, при прих чистыми компонентами, и свободная энергия смеси про аддитивной функцией свободных энергий каждой про при в смеси.



Рис. 14. Концентрационная зависимость свободной энергии для смеси кристаллов *А* и *Б*

В случае полной смешиваемости компонентов их взаимное растворение происходит самопроизвольно, что может осуществляться лишь при условии понижения свободной энергии сплава.

Поэтому кривая зависимости свободной энергии сплавов должна лежать ниже алдитивной прямой $G_A G_B$ (рис. 15).



Рис. 15. Концентрационная зависимость свободной энергии твердого раствора

Из изложенного следует, что при ограниченной взаимной растворимости компонентов кривая свободной энергии занимает

промежуточное положение и в концентрационной области твердых растворов обращена выпуклостью в направлении уменьшения *G*.

Проанализируем более подробно этот случай.

Кощентрационная зависимость кривой мольной свободной шергии такой системы показана на рис. 16.

Как было установлено ранее, кривая мольной свободной твертии системы лежит ниже аддитивной прямой (пунктир на рис 16). Покажем, почему точки M и N общей касательной к прикой G соответствуют пределам взаимной растворимости въмнонентов в твердых растворах α и β .



Fit 16. Концентрационная зависимость свободной энергии в системе с ограниченной растворимостью компонентов в твердых фазах

Рассмотрим однофазный раствор, отвечающий составу K. Ольная свободная энергия системы G_k определяется ординатой Предноложим теперь, что сплав состава K распался на две Опны составов K^d и K^{dl} .

Легко видеть, что выигрыш мольной свободной энергии в спом случае составит величину *КК*₁. Поскольку этот процесс эспечивает понижение свободной энергии системы, он будет эниппься и проходить самопроизвольно.

Олнако в точке K₁ он не завершится, так как при дальнейшем развиле исходного сплава на две фазы составов соответственно M и у суммарная мольная свободная энергия системы дополнительно
понизится и достигнет величины G_L . Поскольку, как следует из рис. 16, дальнейшее понижение мольной свободной энергии системы невозможно, образование при температуре T_I (рис. 17) двух фаз: α (состава c_M) и β (состава $c_{\Lambda'}$) приведет систему в стабильное состояние.



Рис. 17. Построение границ фазовых областей в двухкомпонентной системе

Следует отметить, что точки *M* и *N* в общем случае не совпадают с минимальными значениями мольной свободной энергии α-и β-фаз.

При понижении температуры системы до T_2 кривая мольной свободной энергии деформируется таким образом, что общая касательная проходит уже через точки P и Q. При этом $c_P < c_M$ и $c_Q > c_N$, что свидетельствует об уменьшении взаимной растворимости компонентов при понижении температуры.

Продолжим эксперимент и проведем через точки P', M' и им подобные линию $P'M' \dots T_{\mathcal{B}}$, а через точки Q', N' и им подобные – полно $Q'N' \dots T_{\mathcal{A}}$. В результате получим области существования и и β -фаз в данной системе. Пересечение фазовых областей α и β днет область совместного существования α - и β -фаз.

Контрольные вопросы и задания

- Сформулируйте сущность основных термодинамических понятий: система, компонент, фаза. Приведите примеры.
- 2. Что изменится в фазовом пространстве Гиббса для данной системы, если ввести в рассмотрение еще один независимый параметр состояния, например, напряженность электромагнитного поля?
- 3. Физическая сущность понятия "термодинамический потенциал системы".
- 4. Что такое свободная энергия системы и каковы ее разновидности?
- 5. Сущность понятия "химический потенциал". Можно ли отнести это понятие к сплаву в целом, к молю его вещества, к атому, к фазе?
- 6. Роль химического потенциала при диффузии.
- 7. Что такое выравнивающая диффузия? Каковы ее закономерности?
- 8. Что такое восходящая диффузия?
- 9. Условия равновесия фаз и чистых компонентов в данной системе.
- 10. Выведите уравнение для определения степени свободы системы.
- 11. Как изменится степень свободы системы при данных условиях, если подвергнуть ее мощному у-излучению?
- 12. Какие методы построения диаграмм фазового равновесия вам известны?
- 13. Сколько фаз в бикристаллическом образце чистого железа?
- 14. Сколько фаз в поликристаллическом образце твердого раствора углерода в α-железе?
- 15. Какие Вы знаете методы построения диаграммы состояния?
- 16. Чем объяснить характер кривизны (выпуклостью книзу) концентрационной зависимости свободной энергии в двойном сплаве?
- 17. В каком случае эта зависимость прямолинейна?

- 18. В чем сущность простого термического анализа процесса фазового превращения?
- 19. Как подключаются термопары при ДТА? С какой целью?
- 10. Какие варианты ДСК Вам известны? Чем они отличаются?
- И Какие характеристики фазового превращения можно измерить с помощью ДСК?
- Как с помощью температур фазового превращения получить температуру фазового равновесия?
- Какую информацию дают исследования температурных зависимостей структурно-чувствительных свойств?

ГЛАВА 2. АНАЛИЗ ДИАГРАММ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В Двойных системах

Анализ диаграмм фазовых равновесий приводится в целях установления:

- фазового состава сплава данной концентрации при заданной температуре;
- равновесной концентрации фаз при данных условиях;
- соотношений масс или объемов фаз, находящихся в равновесии при заданных условиях;
- степени свободы системы при данных условиях;
- предельных растворимостей атомов компонентов в данной фазе.

Рассмотрим подробнее методику проведения анализа на диаграммах фазовых равновесий каждого типа.

2.1 Диаграммы состояния с неограниченной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах

2.1.1 Двухкомпонентная система

Рассмотрим обусловленность взаимных положений фигуративных точек на фазовой диаграмме и кривых мольных свободных энергий чистых компонентов и соответствующих двойных силавов системы A - 5 (рис. 18).

Точка плавления чистого компонента A (точка 5, рис. 18, б) находится на пересечении кривых мольных свободных энергий жидкой (5-1) и твердой (5-2) фаз этого компонента. Аналогично находится точка плавления 6 компонента Б.

Полученные точки проектируем на температурную осн диаграммы фазовых равновесий (рис. 18, а) и получаем точки T_A п T_B соответственно.

Затем находим на рис. 18, б величины мольных свободных энергий твердой и жидкой фаз чистых компонентов при температуре *T*₁. Они определяются как точки 2, 1, 3, 4 пересечения

спответствующих кривых свободных мольных энергий $Z_{\mathcal{H}}^{A}, Z_{\mathcal{H}}^{B}, Z_{\mathcal{H}}^{B}, Z_{\mathcal{H}}^{B}$ с изотермой T_{I} . Спроектируем полученные четыре точки на ось свободных энергий диаграммы G = f(c) -рис. 18, в.



Рис. 18. Связь кривых термодинамического потенциала компонентов, концентрационной зависимости свободной энергии фаз с элементами диаграммы состояния в системе А – Б

Через точки $G_A^{\sigma}, G_A^{\mathcal{H}}, G_B^{\sigma}, G_B^{\mathcal{H}}$ на рис. 18, в проведем кривые чочыных свободных энергий твердой и жидкой фаз двойных «Плавков в предположении, что однозначно известен профиль «ривых.

Согласно уравнению (16) равновесие твердой и жидкой фаз масти ается при равенстве химических потенциалов атомов компонентов, образующих эти фазы: $\mu_A^a = \mu_A^{\mathcal{K}}$ и $\mu_B^a = \mu_B^{\mathcal{K}}$. По пому, чтобы найти величины равновесных концентраций сосуществующих фаз при $T = T_I$, достаточно в соответствии с уравнением (12) произвести графическое дифференцирование, т.е. найти общую касательную к кривым G^{α} и $G^{\mathcal{K}}$. Точки касания определят концентрации фаз α и \mathcal{K} , находящихся в равновесии. Спроектировав эти точки на изотерму T_I фазового пространства диаграммы состояния (рис. 18, а), получим точки L_I и S_I , принадлежащие, как видно на рисунке, кривым ликвидус и солидус соответственно.

Если повторить изложенное для $T = T_1$ построение для множества других температур T_2 , T_3 , ..., T_n можно показать, что семейства точек L_2 , L_3 , ..., L_n и S_2 , S_3 , ..., S_n дадут кривые ликвидус и солидус.

Рассмотрим теперь более подробно некоторые геометрические зависимости на диаграмме состояния (рис. 19).

Выберем сплав *I*, состав (концентрация компонента *Б*) которого будет описываться длиной отрезка *A*4. При изменении температуры фигуративная точка (нода) будет скользить по прямой *1-2-3-4*.

Как видно на рис. 19, фазовое пространство диаграммы состоит из трех фазовых областей: двух однофазных (области жидкой фазы и α -твёрдого раствора) и одной двухфазной (\mathcal{K} + α).



Рис. 19. Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов в жидкой и твердой фазах

Таким образом, при $T = T_I$ сплав I находится в жидком состоянии (устойчива жидкая фаза), при T_3 и T_4 – в твердофазном (устойчива α -фаза). При $T = T_2$ сплав I находится в двухфазном состоянии \mathcal{K} + α .

Для определения равновесного состава фаз α и \mathcal{K} , находящихся в равновесии, через точку 2 проведем изотерму до пересечения с ветвями линий ликвидус и солидус. Этот отрезок $\mathcal{E}^{T}\mathcal{I}^{H}$ в геометрической термодинамике называется конодой.

Составы фаз, находящихся в равновесии при $T = T_2$, пределятся абсциссами точек 2^{*I*} и 2^{*II*}: состав твердой α -фазы – презком $\overline{Ac_{\alpha}}$ или отрезком $\overline{T_22^{I}}$, жидкой фазы – отрезком $\overline{Ac_{\mathcal{H}}}$ отрезком $\overline{T_22^{II}}$.

С помощью коноды можно определить и соотношение масс находящихся в равновесии при данной температуре. Это листся c помощью несложного правила, иногда преимущественно в учебниках старых изданий) называемого ишплом рычага. Суть его в следующем: соотношение масс фаз OIII пропорционально отношению отрезков коноды, на порые делит коноду фигуративная точка, соответствующая пісниву сплава.

Например, при $T = T_2$ соотношение масс твердой и жидкой находящихся в равновесии, обратно пропорционально

протношению отрезков $2^{1}2$ и 22^{11} т.е. $\frac{m_{a}}{m_{\mathcal{K}}} = \frac{22^{11}}{2^{1}2}$.

Гаким образом, для определения соотношения масс фаз сталу ст пользоваться шкалой массовых процентов.

Итак,
$$\frac{m_a}{m_{\mathcal{K}}} = \frac{\overline{22^{II}}}{2^{I}2}, \quad \frac{m_a}{m_a + m_{\mathcal{K}}} = \frac{\overline{22^{II}}}{2^{I}2^{II}}, \quad \frac{m_{\mathcal{K}}}{m_a + m_{\mathcal{K}}} = \frac{\overline{22^{I}}}{2^{I}2^{II}}.$$

Определение вариантности (степени свободы) системы

Для анализа степеней свободы системы при постоянном давлении пользуются формулой (18).

Следовательно, для однофазного состояния двухкомпонентной системы (когда в равновесии находится одна фаза – α или жидкая) C=2+1-1=2. Система двухвариантна.

Если в равновесии находятся две (\mathcal{K} + α) фазы, C=2+l-2=l и система моновариантна.

В случае равновесия трех фаз C=0 (система не имеет степеней свободы, она нонвариантна).

Определение предельной растворимости атомов компонентов в фазах

Под предельной растворимостью атомов компонентов в фазах системы понимают максимальную или минимальную (или и максимальную, и минимальную) концентрации атомов компонентов в данной фазе, при которых сплав находится еще в однофазном состоянии.

Например, предельная (максимальная) растворимость атомов *Б* в α -фазе на рис. 19 определится линией $T_A - 2^l - T_E$. В самом деле, увеличение концентрации атомов *Б* сверх этой величины (например, для $T=T_2$ сверх c_{2^l}) смещает фигуративную точку вправо, в область двухфазного (\mathcal{K} + α) состояния.

С другой стороны, предельная (в данном случае минимальная) концентрация атомов \mathcal{B} в жидкой фазе определится, линией $T_{\mathcal{B}} - 2^{ll} - T_A$, так как уменьшение ее сдвигает фигуративную точку левее этой линии и приводит сплав в двухфазное состояние. Эта же линия может быть описана как линия предельной (максимальной) растворимости компонента A в жидкой фазе, так как дальнейшее увеличение концентрации компонента A в жидкости вызывает образование "осадка" – кристаллов α -фаны, т.е. приводит систему в двухфазное состояние.

Линии предельной растворимости в двухкомпонентных системах называют линиями сольвус.

<u>2.2 Днаграммы фазовых равновесий в системах с</u> ограниченной растворимостью компонентов в твердых фазах

Ограниченная растворимость компонентов в твердых фазах существенно усложняет вид диаграммы состояния. В простейшем случае это обусловлено существованием как минимум трех фаз: мидкой и двух твердых растворов – на базе компонентов A и B. Естественно, что равновесие этих трех фаз в двухкомпонентной системе имеет нонвариантный характер и в зависимости от особенностей электронной структуры атомов компонентов и соотношения величин энергии парных взаимодействий атомов (r_{A-A} , ε_{A-B} , ε_{B-B}) может приводить к реализации ноцвариантных – эвтектического либо перитектического, либо же тектического – типов равновесий.

Рассмотрим подробнее особенности соответствующих жиграмм состояний.

Для Диаграмма состояния с эвтектическим равновесием фаз

Рассмотрим взаимное расположение кривых изобарнопермического потенциала для фаз системы при температуре Г_i (рис. 20, б).

Общие касательные к кривым для α , β и жидкой фазы ият через точки l^{I} и l^{II} (равновесие $\mathbb{X} \leftrightarrow \alpha$) и через точки l^{III} (равновесие $\mathbb{X} \leftrightarrow \beta$). Проектируя указанные точки на регствующие ветви кривых ликвидус и солидус, получим ентрации фаз, находящихся в равновесии при $T = T_1$.

При $T = T_E$ общая касательная $2^I - E - 2^{II}$ ко всем трем кривым риго-изотермического потенциала показывает, что все три паходятся в равновесии. Точки касания указывают рисспые концентрации каждой фазы: $c_{2^I} - для \alpha$ -фазы; $c_{2^{II}}$

ны // -фазы и с_F – для жидкой фазы.

При $T = T_3 < T_E$ кривая изобарно-изотермического потенциала для жидкой фазы находится выше, чем аналогичные кривые для твердых α - и β -фаз, что свидетельствует о неустойчивости жидкой фазы при низких температурах.

Общая касательная $\beta' - \beta''$ к кривым для α - и β -фаз указывает, что обе фазы находятся в равновесии, причем α -фаза имеет состав $c_{3'}$, а β -фаза $-c_{3''}$. Полезно заметить, что любое изменение составов α - и β -фаз автоматически выводит систему из состояния равновесия, поскольку провести общую касательную к кривым изобарно-изотермического потенциала для α - и β -фаз иначе, чем через точки β' и β'' , нельзя.



Рис. 20. Связь кривых концентрационной зависимости изобарноизотермического потенциала с диаграммой состояния с трехфазным равновесием эвтектического типа

Другими словами, для выполнения условий фазового равновесия (15)

 $\mu_A^a = \mu_A^\beta$ $\mu_B^a = \mu_B^\beta$

при $T = T_3$ (см. рис. 20) составы α - и β -фаз должны соответствовать точкам 3' и 3''.

Как следует из хода кривых сольвус – линий предельной растворимости компонентов в α – и β – фазах изменение температуры может существенно влиять на равновесную концентрацию фаз – рис. 21, б. Максимальная концентрация пвердых растворов, как правило, соответствует эвтектической температуре. В случае пренебрежимо малой растворимости компонентов в твердых фазах диаграмма состояния приобретает инд, показанный на рис. 21, а. В этом случае говорят, что эвтектика (A+B) образована почти чистыми компонентами.



Рис. 21. Диаграммы состояния с эвтектическим равновесием фаз: *а* – при отсутствии растворимости компонентов в твердых фазах (гипотетическая);

b – с ограниченной растворимостью компонентов в твердых фазах

В некоторых системах, включающих металлический вмпонент и компонент с типично ковалентными связями, шример, Al - Si, максимальная растворимость атомов металла в четаллическом компоненте обнаруживается при более высокой вмпературе (c_l), чем эвтектическая (c_2) – рис. 22.



Рис. 22. Ретроградный eta –солидус в системе Al-Si

В этом случае говорят, что имеет место ретроградная воримость и, соответственно, ретроградный β – солидус.

Концентрации фаз, находящихся в равновесии, и их удельные ичества (объемы или массы) определяют в соответствии с эдикой, рассмотренной ранее для случая диаграммы состояния ограниченной взаимной растворимостью.



23. К определению равновесных концентраций фаз и соотношения. структурных составляющих

Конкретизируем это для рассматриваемой диаграммы ояния с эвтектическим равновесием (рис. 23). Для сплава ава I равновесное состояние при $T=T_I$ характеризуется двумя ими: жидкой фазой состава I' (сокращенная запись: \mathcal{K}_{e}) и β

юй состава $I''(\beta_{\mathcal{L},H})$. Соотношение масс фаз:

$$\frac{m_{\mathcal{K}}}{m_{\beta}} = \frac{11^{II}}{11^{I}} \cdot \frac{m_{\mathcal{K}}}{m_{\mathcal{K}} + m_{\beta}} = \frac{11^{II}}{1^{I}1^{II}}.$$

При эвтектической температуре ($T = T_2 = T_E$) в трехфазном нонвариантном равновесии участвуют a_{e_2} , \mathcal{K}_{e_E} , β_{e_2}

Соотношение масс фаз в эвтектике:

$$\frac{m_{\alpha}}{m_{\beta}} = \frac{E2^{II}}{E2^{I}} : \quad \frac{m_{\alpha}}{m_{\alpha} + m_{\beta}} = \frac{E2^{II}}{2^{I}2^{II}}.$$

Соотношение первичных кристаллов β -фазы и эвтектической составляющей:

$$\frac{m_{\beta_l}}{m_{(\alpha+\beta)}} = \frac{\overline{E2}}{22^{ll}}$$

Иногда говорят о степени эвтектичности слитка. При этом имеют в виду долю эвтектической составляющей в объеме слитка. Для сплава 1 степень эвтектичности (ε) выражается пропорцией

$$\varepsilon = \frac{m_{(\alpha+\beta)}}{m_{\beta_l} + m_{(\alpha+\beta)}} = \frac{22^{ll}}{E2^{ll}}$$

Из изложенного следует, что степень эвтектичности приближается к единице при приближении состава сплава I к c_i .

2.2.2 <u>Диаграмма состояния с перитектическим равновесием</u> фаз

Условием равновесия фаз на обсуждаемой диаграмме (рис. 24) является равенство химических потенциалов атомов компонентов в соответствующих фазах (15).

Для $T = T_I$ имеем равновесие $\beta \leftrightarrow \mathcal{K}$;

другими словами, $\mu_A^{\beta} = \mu_A^{\mathcal{H}} \ \mu_B^{\beta} = \mu_B^{\mathcal{H}}$



Рис. 24. Связь кривых концентрационнои зависимости изобарноизотермического потенциала с диаграммой состояния с трехфазным равновесием перитектического типа

Геометрически это проявляется в том, что кривые изобарне изотермического потенциал β - и жидкой фазы имеют общув касательную в точках l' и l'', описывающих равновесных концентрации фаз:

$$\beta_{c_{1''}} \leftrightarrow \mathcal{K}_{c_{1'}}$$

Следует обратить внимание на то, что кривая изобарно изотермического потенциала α -фазы располагается выше, че кривые для β - и жидкой фаз. Это свидетельствует о пеустойчивости α -фазы при высокой температуре T_I .

При $T = T_2$ в сплавах, составы которых лежат в интервале концентраций $c_{2'} - c_{2''}$ осуществляется трехфазное нонвариантное равновесие перитектического типа: $\mathcal{K} + \beta \leftrightarrow \alpha$.

Равновесные концентрации фаз определяются, как всегда, из теловия (15):



геометрическая интерпретация которого дана на рис. 24, в.

Кривые изобарно-изотермического потенциала для всех трех имеют общую касательную в точках $c_{2'}$, $c_{2''}$, $c_{2''}$. Таким образом, можно уточнить запись фазового равновесия

$$\mathcal{K}_{c_{2'}} + \beta_{c_{2'''}} \leftrightarrow \alpha_{c_{2''}}$$

В сплавах, составы которых располагаются левее точки 2^{I} и правее точки 2^{III} , при $T = T_2$ будут осуществляться однофазные миновесия жидкой и β -фазы соответственно.

При $T = T_3$ в зависимости от концентрации сплава будут влизовываться одно- или двухфазные равновесия:

0≤с<с₁: в равновесии жидкая фаза;

 $c_{3'} \le c \le c_{3''}$: двухфазное равновесие $\mathcal{K}_{c_{3'}} \leftrightarrow a_{c_{3''}}$ (см. рис. 24, г);

 $c_{3^{II}} < c < c_{3^{III}}$: однофазное равновесие (α -фаза);

 $c_{3^{III}} \leq c \leq c_{3^{IV}}$: двухфазное равновесие $a_{c_{3^{III}}} \leftrightarrow \beta_{c_{3^{IV}}}$ Ісм. рис. 24, г);

 $c > c_{\gamma^{IV}}$: однофазное равновесие (β -фаза).

Следует отметить, что при изменении состава сплава и интервале двухфазных равновесий изменяются доли фаз при неизменности их равновесных концентраций при данной температуре.

2.3 Диаграммы состояний с полиморфизмом компонентов

2.3.1 Однокомпонентная система

В однокомпонентной системе, как известно, условнем равновесия α - и β -фаз является равенство свободной энергии этих фаз:

$$Z_{\alpha} = Z_{\beta}$$

Поэтому изменение взаимного расположения этих кривых при различном давлении (рис. 25, 6 – г) определяет положение границ фазовых областей на соответствующей диаграмые состояния (рис. 25, а). Равенство в точке $l^{I} Z_{I'} = Z_{\alpha}$ (рис. 25, 6) обусловливает равновесие газообразной и твердой α -фазы при l^{P}_{α} С увеличением давления эта точка скользит по линии l-2, поэтому последняя описывает условия равновесия газообразной и α -фазы

В точке 2^{ℓ} (см. рис. 25, в) осуществляется равенство велични свободной энергии трех фаз: газообразной и кристаллических: α и β . Это определяет на рис. 25, а точку 2 виж условие трехфазного равновесия.

Фазы α- и β-полиморфные модификации изучасновня компонента. Они отличаются типом **УПАКОВКИ АТОМОВ В** кристаллической решетке. Рассуждая аналогично, найдем (ом рис. 25, г), что точка β' – условие равновесия $\alpha \leftrightarrow \beta$ при $P_{1,0}$ описывает термодинамические точка 3 параметры нори фазовом пространстве диаграммы состояния равновесия В 23 Естественно, что линия, включающая отрезок продолжающая его, описывает условие равновесия $\alpha \leftrightarrow \beta$ кна различных Р и Т.

Заметим, что как следует из рис. 25, а при $P = P_3$ осуществляется еще одно фазовое равновесие: $\beta \leftrightarrow \Gamma$. Оно наступает при $T = T_4$.





Степени свободы системы распределяются следующим разом. В однофазной области C=2, система двухвариантна. На нии двухфазного равновесия C=1, система моновариантна. В не грехфазного равновесия система нонвариантна, C=0. Таким ном, в рассматриваемом случае четырехфазное равновесие ниможно, так как тогда система должна была бы иметь нимельную степень свободы.

2.3.2 <u>Двухкомпонентная диаграмма состояния с</u> полиморфизмом одного компонента

Ha рис. 26. приведена а диаграмма – состояния c полиморфизмом компонента А. Твердый α-раствор на бан низкотемпературной модификации А имеет ограниченнукі область устойчивости. Высокотемпературная модификация А. изоморфна структуре кристаллической решетки компонента Б. Энобусловило образование *β*-твёрдого раствора во всем интернов концентраций - от 0% Б до 100% Б.



Рис. 26. Взаимное расположение кривых изобарно-изотермического потенциала и фазовых областей диаграммы состояния с полиморфизмом компонента А

Условие равновесия фаз определяется, как и в рассмотренных диаграммах, из условия равенства химичества потенциалов атомов компонентов в каждой из фаз. П чистности, равновесие $\mathcal{K} \leftrightarrow \beta$ при $T = T_I$ (рис. 26, а) челистся из условия

$$\mu^{\mathcal{K}}_{A}=\mu^{\beta}_{A};\,\mu^{\mathcal{K}}_{B}=\mu^{\beta}_{B},$$

что графически интерпретируется в виде общей касательной в раным G_{β} и G_{\star} (рис. 26, б) в точках l^{μ} и l^{μ} . Аналогично чтоя условия равновесия $\alpha \leftrightarrow \beta$ при $T = T_2$: общая плыная к кривым G_{α} и G_{β} (рис. 26, в) дает концентрации фаз в $C_{\mu}n$.

По этого находятся точки 2^{t} и 2^{tt} на фазовом пространстве c – примы состояния.

Анплогичные построения можно сделать для любой другой пературы и таким образом построить кривые $T_A - l^H - T_5$ илус), $T_A - l^I - T_5$ (солидус), а также $T_A^I - 2^I$ и $T_A^I - 2^{II} - I^{II} - I_5$ и предельной растворимости компонентов Б и A в α - и β к соответственно.

Инаграмма состояния с эвтектондным равновеснем фаз

1 сли в двухкомпонентной системе полиморфны оба инстра, то в качестве одного из вариантов возможна правиля трехфазного равновесия эвтектоидного типа (рис. 27,

У тановление концентрации фаз при двухфазном равновесии Ж при данной температуре, например $T = T_I$, позволяет точек $c^{\mathcal{H}}$ и c^{γ} , точек собой кривые ликвидус и солидус встственно.

Нахождение точек I^{III} и I^{IT} общей касательной к кривым G_{γ} (рис. 27, б) и связь их с точками равновесных концентраций I^{\prime} и I^{III} в фазовом пространстве диаграммы состояния истью аналогично процедуре, описанной в 2.3.2. Полезно исть внимание, что кривая G_{α} располагается значительно выше, чем G_{ω} и $G_{\mathcal{H}}$, т.е. что изобарно-изотермический потенциал α -фазы гораздо выше, чем γ - и жидкой фаз при данной температуре T_I . Следовательно, при T_I ни при каких концентрациях α -фаза не может быть устойчива.



Рис. 27. Взаимное расположение кривых изобарно – изотермического потенциала и фазовых областей диаграммы состояния с эвтектоидным равновесием фаз

Для того чтобы α -фаза была термодинамически устойчива, необходимо понизить температуру. При $T = T_2$ (рис. 27, в) неустойчивой является уже жидкая фаза, так как ее изобарноизотермический потенциал превышает энергию α - и γ -фаз. Кривые G_{α} и G_{γ} имеют общую касательную, т.е. $\mu_{A} = \mu_{A}'$ и $\mu_{B}^{\alpha} = \mu_{B}'$, и это показывает, что при данной температуре T_2 обе фазы находятся в равновесии при условии, что α -фаза имеет концентрацию $c_{\alpha I}$, а β -фаза – $c_{\alpha II}$ (см. рис. 27, а).

При изменении температуры равновесные концентрации α и γ -фаз изменяются по кривым $T_A^{\ I} - 2^I$ и $T_A^{\ I} - 2^{II}$ соответственно.

Как следует из рис. 27, г, при понижении температуры до $T = T_3$ в равновесии будут находиться три фазы: $\alpha \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \beta$, причем условие равенства химических потенциалов атомов компонентов во всех трех фазах налагает ограничение на составы фаз. Они должны соответствовать величинам $C_{3'}, C_{3''}$ и $C_{3'''}$ для α -, γ - и β -фаз.

При дальнейшем понижении температуры, например до $T = T_4$, кривые $G_{\mathcal{H}}$ и G_{γ} располагаются существенно выше кривых G_{α} и G_{β} и общей касательной к этим последним (рис. 27, д). Это обстоятельство делает термодинамически неустойчивыми фазы γ и \mathcal{K} .

Как и в предыдущих случаях, общая касательная к кривым G_{α} и G_{β} (геометрически интерпретирующая равенство $\mu_{A}^{\beta} = \mu_{A}^{\beta}$) демонстрирует фазовое равновесие $\alpha \leftrightarrow \beta$ с равновесными концентрациями c_{AI} и c_{AII} соответственно.

2.3.4 Днаграмма состояния с перитектоидным равновесием фаз

Рассмотрим другой тип диаграммы состояния с полиморфизмом обоих компонентов, а именно случай, когда температура равновесия полиморфных модификаций одного из компонентов, например A, ниже, чем температура равновесия трех твердых фаз (α , β и y), – рис. 28. При $T = T_I$ в системе в зависимости от состава данного сплава возможно одно из трех однофазных равновесий: \mathcal{K} ($0 \le c < c_{1'}$); $\gamma(c_{1''} < c < c_{1'''})$; β ($c_{1''} < c \le 100\%$ Б) – или одно из двух двухфазных: $\mathcal{K} \leftrightarrow \gamma$ (интервал $c_{1'} - c_{1''}$) либо $\gamma \leftrightarrow \beta$ (интервал $c_{1''} - c_{1'V}$).

Как и в предыдущем случае, концентрации фаз при двухфазном равновесии определяются графическим дифференцированием концентрационных функций изобарноизотермического потенциала и приравниванием величин производных:

$$\frac{\partial G_{\mathcal{K}}}{\partial c} = \frac{\partial G_{\gamma}}{\partial c}$$

или, что то же самое, $\mu^{\mathcal{H}} = \mu^{\gamma}$.

Таким образом, полная запись двухфазных равновесий, возможных в системе при *T*₁, представится в виде

$$\mathcal{K}_{c_{1'}} \leftrightarrow \gamma_{c_{1''}} : \gamma_{c_{1''}} \leftrightarrow \beta_{c_{1''}}$$

При $T = T_2$ в зависимости от концентрации сплава в системе возможно одно из двух однофазных равновесий: $\gamma \quad (0 \le c < c_{2'})$ либо $\beta \quad (c_{2'''} < c < 100\% 5)$, или трехфазное равновесие $\gamma \leftrightarrow \alpha \leftrightarrow \beta$ (интервал концентраций $c_{2'} - c_{2'''}$). Как следует из результатов графического дифференцирования (рис. 28, в), составы фаз в трехфазном равновесии определятся следующим образом: $\gamma_{c_{2'}} \leftrightarrow \alpha_{c_{2''}} \leftrightarrow \beta_{c_{2'''}}$

При $T = T_3$ в системе возможны три однофазных и два двухфазных равновесия.

Запишем их в полной форме с указанием интервала концентраций, в которых они реализуются:

 $\gamma: 0 \le c < c_{2^l};$





Рис 28 Взаимное расположение кривых изобарно-изотермического потенциала и фазовых областей диаграммы состояния с перитектоидным равновесием фаз

<u>Замечание</u>. Формальная запись трехфазных равновесий не дает информации о том, какого именно типа это равновесие: эвтектоидное или перитектоидное. Для конкретизации этого в некоторых случаях удобно применять следующие формы записи:

 $\gamma_{c_{3''}} \leftrightarrow a_{c_{3'}} + \beta_{c_{3'''}}$: эвтектоидное (см. рис. 27, а); $\gamma_{c_{2'}} + \beta_{c_{2'''}} \leftrightarrow a_{c_{3''}}$: перитектоидное (см. рис. 28, а).

<u>2.3.5 Диаграмма состояния с полиморфизмом обоих</u> компонентов, равновесием эвгектического типа и отсутствием растворимости в твердых фазах

Вид диаграммы состояния с равновесием эвтектического типа и отсутствием растворимости в твердых фазах приводился ранее (см. рис. 21, а). В рассмотренном случае эвтектика образуется кристаллами почти чистых компонентов (A+ Б). Полиморфизм компонентов усложняет геометрию диаграммы состояния. Это усложнение заключается в том, что в твердофазной области диаграммы появляются две изотермы: 1-1, проходящая через точку T_{4}^{\prime} равновесия полиморфных модификаций компонента $A - A_{\alpha}$ и A_{μ} , и 2-2, проходящая через точку T_{5}^{1} равновесия полиморфных модификаций компонента $E - E_{\beta}$ и E_{δ} .

В соответствии с общим правилом определения фазового состава данной фазовой области диаграммы, например области, заключенной внутри четырехугольника *1-1-2-2*, через интересующую нас фигуративную точку, например точку φ , проводим коноду. Линии сольвуса, с которыми пересекается сонода, укажут на фазовый состав области. В рассматриваемом глучае линии сольвуса совпадают с вертикалями чистых юмпонентов. Поэтому фигуративная точка φ .

Аналогично определяется фазовый состав в любых других бластях диаграммы состояния.

Рассмотрим вариантность системы в различных областях диаграммы состояния на рис. 29.



Рис. 29. Диаграмма состояния с полиморфизмом компонентов, отсутствием растворимости в твердых фазах и равновесием эвтектического типа

Выше линии ликвидус $T_A E T_B$ устойчива жидкая фаза. Согласно правилу фаз Гиббса, здесь вариантность системы C=2. В фазовых областях $\mathcal{K}+A_{y}$ и $\mathcal{K}+\mathcal{B}_{b}$, где в равновесии находятся две фазы, C=1. На линии эвтектического равновесия, проходящей через точку E, в равновесии находятся три фазы ($\mathcal{K} \leftrightarrow A_{y} + \mathcal{B}_{b}$) и система нонвариантна (C=0). В двухфазных областях, лежащих ниже эвтектической изотермы, в равновесии находятся следующие фазы: $A_{y} + \mathcal{B}_{b}$; $A_{a} + \mathcal{B}_{b} = \mathcal{A}_{a} + \mathcal{B}_{b}$. Согласно правилу фаз, в этих областях система моновариантна (C=1).

Определим теперь вариантность системы, состояние которой описывается фигуративной точкой T, лежащей на изотерме $T = T_A^I$. Формально можно было бы утверждать, что поскольку выше T_I^I система имеет фазовый состав $A_a + B_b$, а ниже T_I^I фазовый состав $A_a + B_b$, на изотерме $T = T_A^I$ в равновесии будут три фазы: A_a, A_a и B_b , и, следовательно, вариантность системы будет нулевой. Однако конкретизация физической сущности ситуации, имеющей место при $T = T_A^I$, показывает, что такой формальный анализ приводит к ошибочному заключению. В самом деле, при $T = T_A^I$ имеет место равновесие полиморфных модификаций чистого компонента A, а изотерма l-l, проходящая через T_A^I показывает, что изменение концентрации второго компонента B в сплаве никоим образом не влияет на температуру этого равновесия, поскольку в компоненте A атомы E не растворяются.

Таким образом, равновесие полиморфных модификаций A_{α} и A_{α} есть событие, относящееся лишь к компоненту A, на изменение его термодинамических параметров добавки атомов E никакого влияния не оказывают. По этой причине на изотермах 1-1 и 2-2 система моновариантна, как если бы здесь находились в равновесии две фазы: A + E. Добавим, что результаты термического анализа полностью подтверждают справедливость сделанного вывода.

2.3.6 Диаграмма состояния с экстектическим равновесием фаз

Для реализации диаграммы состояния такого типа необходимо, чтобы температура равновесия полиморфных модификаций одного компонента была выше точки плавления другого.

Кроме того, добавление атомов второго компонента *Б* должно понижать температурную устойчивость твердых растворов α и γ на базе низко- и высокотемпературной модификаций компонента *A* - рис. 30.

Пользуясь заранее известными концентрационными зависимостями изобарно-изотермического потенциала для разных емператур (рис. 30, б – г), определим локальные концентрации раз, находящихся в равновесии при данной температуре (рис. 30,). Для этого, как и ранее, для нахождения условия равенства имических потенциалов фаз применим графическое ифференцирование.



Рис. 30. Диаграмма состояния с ограниченной растворимостью компонентов в твердых фазах, экстектическим и эвтектическим трехфазными равновесиями и ее связь с кривыми изобарноизотермического потенциала фаз

Как следует из рис. 30, б, при T_I кривая изобарноизотермического потенциала α -фазы находится выше тех же кривых для γ и жидкой фаз. Это свидетельствует о том, что при T_I α -фаза термодинамически неустойчива и в равновесии участвовать не может.

Минимальными значениями изобарно-изотермического потенциала при $T = T_1$ обладают две фазы: γ и \mathcal{K} . Как следует из рис. 30, б, в равновесии эти фазы могут находиться лишь тогда,

когда их концентрации, определяемые точками касания, составят $c_{1/}$ для γ -фазы и $c_{1//}$ – для жидкой фазы.

Таким образом, для $T = T_I$ полная запись фазового равновесия должна быть следующей: $\gamma_{c_{,I}} \leftrightarrow \mathcal{K}_{c_{,II}}$.

При $T=T_2 < T_1$ кривые изобарно-изотермического потенциала располагаются таким образом (рис. 30, в), что оказывается возможным провести касательные к каждой паре кривых (G_{α} и G_{γ}) и (G_{γ} и G_{κ}). То, что эти касательные не совпадают, показывает, что в системе при $T=T_2$ могут реализоваться два двухфазных ($\alpha \leftrightarrow \gamma$ и $\gamma \leftrightarrow \mathcal{K}$), а не одно трехфазное ($\alpha \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \mathcal{K}$) равновесие.

Таким образом, в зависимости от концентрации сплава при $T = T_2$ могут реализоваться следующие однофазные и двухфазные равновесия:

Состав	Фазовое равновесие
$0 \le c \le c_{2'}$	α
$c_{2'} \leq c \leq c_{2''}$	$a_{c_{2'}} + \gamma_{c_{2''}}$
$c_{2^{11}} < c < c_{2^{111}}$	Ŷ
$c_{2^{HI}} \leq c \leq c_{2^{IV}}$	$\gamma_{c_{2^{\prime\prime\prime}}} + \mathcal{K}_{c_{2^{\prime\prime\prime}}}$
c > c _{2^{1V}}	Ж

При $T = T_3$ (рис. 30, г) касательные к кривым G_{α} , G_{γ} и $G_{\mathcal{K}}$ слились в одну, что свидетельствует о равенстве химических потенциалов атомов компонентов в каждой фазе: $\mu^{\alpha} = \mu^{\gamma} = \mu^{\mathcal{K}}$, че. имеем трехфазное нонвариантное равновесие: $T_{c_{\alpha}} \leftrightarrow T_{c_{\alpha}H} \leftrightarrow \mathcal{K}_{c_{\alpha}H}$ Концентрационный интервал, в котором это равновесие реализуется, составит $c_{3'} - c_{3'''}$. Как следует из рис. 30, г, границы интервала определяются точками 3' и 3''' -начала и конца общей касательной. При $T = T_3$ однофазные равновесия возможны в интервалах концентраций:

Состав	Фазовое равновесие		
$c_{3'} > c > 0$	α		
$c > c_{3'''}$	ж		

При $T=T_{J}$, согласно рис. 30, д возможны два однофазных и одно двухфазное равновесие

Состав	Фазовое равновесие		
$c \leq c_{4'}$	α		
$c_{4'} \leq c \leq c_{4''}$	$a_{c_{4'}} + \mathcal{K}_{c_{4''}}$		
c>c_4"	ж		

Фазовое равновесие эвтектического типа $\mathcal{K} \leftrightarrow \alpha + \beta$ обсуждалось ранее и здесь не рассматривается.

2.4 Диаграммы состояний с промежуточными фазами

Промежуточные фазы образуются в результате химического взаимодействия между атомами компонентов, если в сплаве имеется определенное соотношение этих компонентов. Принято подразделять промежуточные фазы на две группы. Если состав максимума промежуточной фазы на диаграмме c - T совпадает со стехиометрической формулой, такую фазу относят к дальтонидам. В случае, если имеется заметное отклонение от стехиометрии, фаза относится к бертоллидам.

зрения устойчивости промежуточных С точки фаз их способу зэличают по плавления или диссоциации. Если зомежуточная фаза плавится без изменения состава юнгруэнтно), иногда говорят, что такая промежуточная фаза меет открытый максимум M_I (рис. 31, а).



Рис. 31. Диаграммы состояния с промежуточными фазами A_m6_m плавящимися конгруэнтно (а) и инконгруэнтно (б)

В случае плавления фазы по перитектической реакции (с зменением состава, инконгрузнтно) полагают, что максимум M₂, а диаграмме скрыт, он строится путем пересечения политермы экстраполированной эстава фазы С ветвью ликвидуса, ринадлежащей данной промежуточной фазе (рис. 31, б). В оследнее время в связи с детализацией термодинамического нализа систем с промежуточными фазами большое внимание деляется термической устойчивости соединения A_mE_n. Полагают), что весьма устойчивое соединение вблизи точки плавления не иссоциирует и в точке максимума не имеет общей касательной к 5еим ветвям ликвидуса (и солидуса) – рис. 32, а.

Твердые фазы γ_1 и γ_2 получаются путем растворения в слинении атомов А и Б, имеющих, в общем случае, различное **тектронное** строение. Это приведет К тому, что эисталлохимические параметры растворов 7 И 72 могут казаться существенно различными, и в этом случае мы должны ассматривать <u> ү</u> и у, как две различные фазы. При этом рединение A_m Б_n играет роль компонента, разделяющего систему -Б на две подсистемы: А-А_тБ_n и А_тБ_n -Б. По этой причине

равновесие стехиометрического соединения $A_m E_n$ со своей жидкой фазой анализируют как равновесие в однокомпонентной системе.



Рис. 32. Форма максимума соединения *А_тБ_а* при отсутствии диссоциации в жидкой фазе (а) и с некоторой диссоциацией (б)

В случае некоторой диссоциации соединения в области предплавления обе ветви кривых ликвидус и солидус имеют общую касательную в точке M (рис. 32, б). Максимум M сдвинут по отношению к стехиометрической формуле $A_m E_n$. Эти признаки, свидетельствующие о меньшей жесткости системы межатомной связи в частично диссоциированном соединении, позволяют считать одной фазой твердые растворы, образующиеся по обе стороны от стехиометрического состава.

Рассмотрим равновесие недиссоциирующего соединения $A_m E_n$ с жидкой фазой в точке M_1 (см. рис. 31, а). Так как это соединение рассматривается как компонент, то при данной температуре оно характеризуется некоторым значением изобарноизотермического потенциала. Следовательно, в системах $A - A_m E_n$ и $A_m E_n - E$ жидкие фазы будут иметь кривые изобарноизотермического потенциала в виде дуг, обращенных выпуклостью к оси состава (рис. 33).

Заметим, что поскольку левая и правая кривые $G_{\mathcal{K}}$ принадлежат к различным системам $A - A_m \mathcal{E}_n$ и $A_m \mathcal{E}_n - \mathcal{E}$, проводить общую касательную к ним нельзя.

Указанные рассуждения относятся не только к фазовым равновесиям соединения и жидких растворов, но применимы и к равновесиям соединения с твердыми растворами, так как с термодинамической точки зрения принципиальной разницы между пими нет.



Рис. 33. Концентрационная зависимость изобарно-изотермического потенциала жидкой фазы в системе с недиссоциирующим соединением А.,Б.

Рассмотрим более детально диаграмму состояния с сонгрузнтно плавящимся недиссоциирующим соединением рис. 34).



Рис. 34. Диаграмма состояния с конгруэнтно плавящимся недиссоциирующим соединением и равновесием эвтектического и перитектического типа

Соединение $A_m E_n$ рассматриваем как компонент, делящий истему A-E на две подсистемы: $A-A_m E_n$ и $A_m E_n-E$. Если точка лавления компонента A лежит выше температуры трехфазного авновесия, в котором участвует твердый раствор γ_1 на базе соединения (компонента) $A_m B_n$ и жидкой фазы, то такое трехфазное равновесие будет эвтектического типа. В противном случае ($A_m B_n - B$) трехфазное равновесие перитектическое.

Таким образом в обеих подсистемах при $T > T_u$ в равновесии жидкая фаза. При $T = T_u$ ($T_u > T_i > T_b$) в равновесии две фазы: \mathcal{H}_{C_M} и $A_m \mathcal{B}_n$. Поскольку в точке M система состоит из одного компонента – $A_m \mathcal{B}_n$, степень свободы определяется по формуле $C = K + 1 - \Phi = 1 + 1 - 2 = 0$, т.е. система нонвариантна. В сплавах иных составов K = 2; $\Phi = 1$ (в равновесии одна жидкая фаза) и C = 2 + 1 - 1 == 2. Применяя методику исследований фазовых равновесий, использованную ранее, установим: при $T = T_1$:

0 < c < c ₁ '	а (состав фазы равен составу сплава)	
$c_{1'} \leq c \leq c_{1''}$	$a_{r_{1'}} + \mathcal{K}_{r_{1''}}$	
$c_{1''} < c < c_{1'''}$	Ж (состав фазы равен составу сплава)	
$c_{1^{//}} \leq c \leq c_{1^{/V}}$	$\gamma_{1c_{1}} + \mathcal{K}_{c_{1}}$	
$c_{\mathbf{i}^{IV}} < c < c_{A_m \mathcal{B}_n}$	у ₁ (состав фазы равен составу сплава)	
$c_{A_m \mathcal{B}_n} < c < c_1^{\psi}$	γ ₂	
$c_{1^{V'}} \leq c \leq c_{1^{V7}}$	$\gamma_{2c_{1}\nu} + \mathcal{K}_{c_{1}\nu\tau}$	
$c > c_{1^{VI}}$	ж	

При $T = T_2$ (только для подсистемы $A - A_m E_n t$:

0 <c<c<sub>2¹</c<c<sub>	α (состав фазы равен составу сплава)
$c_{2'} \leq c \leq c_{2'''}$	$\mathcal{K}_{c_{2^{\prime\prime}}} \leftrightarrow a_{c_{2^{\prime}}} + \gamma_{1c_{2^{\prime\prime\prime}}}$

c_111 < c < c_A_6.	γ ₁ (состав	фазы	равен	составу
- <i>m</i> n	сплава)			

При $T = T_{J}$ (только для подсистемы $A_{m} \mathcal{E}_{n} - \mathcal{E}$):

$A_m \mathcal{B}_n < c < c_{3^l}$	γ ₂ (состав фазы равен составу сплава)
$c_{3'} \leq c \leq c_{3''}$	$\gamma_{2c_{3'}} + \mathcal{K}_{c_{3''}} \leftrightarrow \beta_{c_p}$
$c > c_{3''}$	Ж (состав фазы равен составу сплава)

Проанализируем диаграмму состояния с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением (рис. 35).



Рис. 35. Связь кривых концентрационной зависимости изобарноизотермического потенциала с параметрами трехфазного равновесия с участием инконгруэнтно плавящегося соединения

Инконгруэнтно плавящееся соединение А_mБ_n, образующее у-твёрдый раствор, в точке максимума М участвует в трехфазном нонвариантном перитектическом равновесии, анализ которого практически не отличается от того, который был выполнен в п. 2.2.2. Особенностью диаграммы концентрационной зависимости кривых изобарно-изотермического потенциала фаз, входящих в равновесие, является прохождение общей касательной к кривым $G_{\mathcal{K}}$ и G_{β} через точку $G_{A_E_}$, ордината которой соответствует величине изобарно-изотермического потенциала соединения А_тБ_n. Проецируя затем полученные точки касания (см. рис. 35, б) на изотерму $T = T_{I_1}$ соответствующую температуре перитектического равновесия, получим концентрации фаз, находящихся B равновесии при $T = T_I$. Методика анализа остальных двухфазных и трехфазного (эвтектического) равновесий описана ранее и здесь не детализируется.

2.5 <u>Диаграммы состояний с ограниченной растворимостью</u> компонентов в жидких фазах

Ограниченная растворимость атомов компонентов приводит к явлению расслоения первоначально однородной жидкой фазы аналогично тому, как ограниченная растворимость атомов компонентов в твердой фазе стимулирует распад этой фазы на две иные или выделение в ней кристаллов другой избыточной фазы.

Второй причиной, вызывающей процессы расслоения в первоначально однородных фазах (жидких и твердых), является существенное неравенство энергий парных взаимодействий атомов компонентов в новых условиях, например при понижении температуры. Так, в системе A-E возможно образование следующих пар атомов: A-A, A-E и E-E. Если взаимодействие каждой пары атомов характеризуется некоторой энергией \mathcal{E}_{1-k} , и \mathcal{E}_{k-k} то при их неравенстве в некоторой температурно-концентрационной области может возникнуть соотношение типа

$$\varepsilon_{A-A} \gg \varepsilon_{A-B} > \varepsilon_{B-B} \tag{23}$$
При этом атомы сорта A объединяются более сильными связями, чем в других парах и стремятся обособиться в устойчивые группы. Это является первым условием расслоения жидкой фазы.

Если энергия теплового движения соседних атомов, пропорциональная температуре (kT), не в состоянии разрушить связи A-A, то такие группы будут расти вплоть до макроскопических размеров. Таким образом, второе условие расслоения фазы можно выразить следующим образом:

$$\varepsilon_{A-A} >> kT,$$
 (24)

где k – постоянная Больцмана.

Проанализируем изменение формы кривой изобарноизотермического потенциала при расслоении жидкой фазы (рис. 36).



Рис. 36. Расслоение первоначально гомогенной жидкой фазы на две жидкие фазы

Для сплава состава / в исходном состоянии (первоначально омогенная жидкая фаза) изобарно-изотермический потенциал G ординатой точки К. Если в пределится сплаве случайно бразуются жидкофазные области с концентрациями, итличающимися от состава *I*, например составов K_{1}^{\prime} и $K_{1}^{\prime\prime}$, общая еличина изобарно-изотермического потенциала такой системы удет равна ординате точки К, меньшей, чем в исходном Следовательно, такое случайное остоянии. изменение онцентрации, произошедшее, например, по флуктуационному

механизму, окажется энергетически выгодным, так как позволит уменьшить свободную энергию Гиббса всей системы в целом.

Естественно заключить, что такой самопроизвольный процесс будет продолжаться до тех пор, пока прямая $K_1^{\prime} - K_1^{\prime\prime}$ не займет предельного положения $K_2^{\prime} - K_2^{\prime\prime}$. При этом изобарноизотермический потенциал системы получит минимальное значение, соответствующее ординате точки K_2 . Равновесный состав обеих вновь образовавшихся жидкофазных областей составит $c_2^{\prime\prime}$ и $c_2^{\prime\prime\prime}$. Поэтому учитывая, что радиус кривизны кривой свободной энергии Гиббса в этом интервале концентраций направлен в сторону отрицательных значений G, третье условие расслоения жидкой фазы в области сплавов с концентрациями от $c_2^{\prime\prime}$ до $c_2^{\prime\prime\prime}$ можно выразить как

$$\partial^2 G \,/\, \partial c^2 < 0 \tag{25}$$

Несмешиваемость атомов компонентов в жидком состоянии приводит в различных системах к нескольким типам диаграмм состояния.

2.5.1 <u>Диаграмма состояния с монотектическим равновесием</u> фаз

Рассматривая диаграмму состояния с монотектическим равновесием фаз, можно заключить, что она является аналогом диаграммы состояния с эвтектическим равновесием, где одна из твердых фаз заменена на жидкую (рис. 37, а).

При $T = T_I$ кривая изобарно-изотермического потенциала жидкой фазы имеет два относительных минимума (рис. 37, б), что служит энергетическим стимулом расслоения на две равновесные жидкие фазы составов c_{1III} и c_{1III} . Проецируя указанные концентрации на изотерму $T = T_I$ (см. рис. 37, а), получим точки 1^{III} и 1^{III} , через которые проходит кривая верхнего ликвидуса $2^{III} - 1^{III} - 2^{IIII}$ (иначе говоря – купол несмешиваемости жидкой фазы).



Рис. 37. Взаимное расположение кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала фаз с параметрами фазовых равновесий на диаграмме состояния с монотектическим равновесием

С кривой G_{α} кривая $G_{\mathcal{K}}$ (см. рис. 37, б) имеет общую асательную 1' - 1'', что дает возможность определить положение очек 1' и 1'' на изотерме T_{I} (см. рис. 37, а).

Таким образом, при $T = T_{l}$ имеем:

при <i>с</i> < <i>с</i> ₁ /	α
$c_{1'} \leq c \leq c_{1''}$	$a_{c_{1^{i}}} + \mathcal{K}_{c_{1^{i^{\prime}}}}$

$c_{1''} < c < c_{1'''}$	Ж,
$c_{1^{///}} \leq c \leq c_{1^{/V}}$	$\mathcal{H}_{1c_{1^{///}}} + \mathcal{H}_{2c_{1^{///}}}$
$c > c_{1^{/V}}$	Ж,

Проанализируем характер фазовых равновесий при $T = T_2$. Как следует из рис. 37, в, кривые изобарно-изотермического потенциала α и \mathcal{K} фаз располагаются таким образом, что можно провести общую касательную и к G_{α} , и к обоим минимумам $G_{\mathcal{K}}$. Это свидетельствует о трехфазном равновесии $\alpha_{c_{\mathcal{M}}} \leftrightarrow \mathcal{K}_{1c_{\mathcal{M}}} \leftrightarrow \mathcal{K}_{2c_{\mathcal{M}}}$.

Проецируя точки касания на рис. 37, в на изотерму $T = T_2$ (см. рис. 37, а), получаем параметры нонвариантного трехфазного монотектического равновесия:

 $\mathcal{K}_{1c_{2^{ll}}} \leftrightarrow \mathcal{K}_{2c_{2^{lll}}} + \alpha_{c_{2^{l}}}$

Заметим, что в "чистом" виде это равновесие реализуется лишь в точке $2^{\prime\prime}$. В домонотектических и замонотектических составах ($c_{2^{\prime}} - c_{2^{\prime\prime}}^{\prime\prime}$ и $c_{2^{\prime\prime}}^{\prime} - c_{2^{\prime\prime\prime}}^{\prime\prime}$ соответственно) при $T > T_2$ присутствуют фазы α и \mathcal{K}_2 соответственно, но это не меняет трехфазного характера равновесия.

Таким образом, при $T = T_2$:

лри <i>с < с</i> ₂ /	α (состав фазы равен составу сплава);
$c_{2^{\prime}} \leq c \leq c_{2^{\prime \prime \prime}}$	$\mathcal{H}_{1\mathcal{C}_{2^{//}}} \leftrightarrow \mathcal{H}_{2\mathcal{C}_{2^{///}}} + \alpha_{\mathcal{C}_{2^{/}}}$
$c > c_{2'''}$	Ж (состав фазы равен составу сплава).

При $T = T_3$, как следует из расположения кривых G_a и $G_{\mathcal{K}}$, возможно одно двухфазное и два однофазных равновесия:

c < c ₃ /	α (состав фазы равен составу сплава);
$c_{3'} \le c \le c_{3''}$	$a_{c_{3^i}} + \mathcal{H}_{2c_{3^{ii}}}$
$c > c_{3''}$	Ж₂ (состав фазы равен составу сплава).

В заключение укажем, что кривая $2^{''}-1^{'''}-2^{'''}-2^{'''}$ называется верхним ликвидусом, кривая $T_1-1^{''}-2^{''}-2^{''}-3^{''}-$ нижним ликвидусом, кривая $T_1-2^{'}-3^{''}$ солидусом. Таким образом, кривая верхнего ликвидуса отделяет однофазную жидкофазную область от двухфазной жидкофазной области.

2.5.2 Диаграмма состояния с синтектическим равновесием фаз

Как следует из рис. 38, а, диаграмма состояния с нонвариантным трехфазным равновесием синтектического типа геометрически подобна диаграмме состояния с равновесием перитектического типа, где твердая фаза заменена жидкой.

Но поскольку с гермодинамической точки зрения между жидкой и твердой фазами нет принципиального различия, то естественно, что анализ фазовых равновесий в этих двух системах также сходен. При $T = T_I$ кривая изобарно-изотермического потенциала жидкой фазы имеет два относительных минимума (рис. 38, б).

Как следует из соображений, приведенных ранее (см. разд. 2.5), расслоение первоначально (при $T > T_u$) гомогенной жидкости на две жидкие фазы – \mathcal{H}_{1c_1} и $\mathcal{H}_{2c_1 \mu}$ уменьшает свободную. энергию Гиббса системы на величину ΔG (рис. 38, б). Это значит, что процесс гетерогенизации (разделения на несколько фаз) жилкости приволит систему к равновесному состоянию



Рис. 38. Влияние расположения кривых изобарно-изотермического потенциала на параметры фазовых равновесий на диаграмме состояния с равновесием синтектического типа

При $T=T_2$ как следует из рис. 38, в устанавливается трехфазное равновесие $\mathcal{K}_{1e_2} \leftrightarrow a_{e_2} / \cdots \rightarrow \mathcal{K}_{2e_2} / / \cdots$. Перенос точек 2^l и 2^{lll} на изотерму $T=T_2$ (рис. 38, а) позволяет наметить границы купола несмешиваемости или ветвь верхнего ликвидуса $2^l - 1^l - M - 1^{ll} - 2^{lll}$.

При $T=T_3$ (рис. 38, г) в зависимости от состава сплава возможны три однофазных и два двухфазных равновесия. В самом деле, на участке $0 < c < c_3$, минимальное значение изобарноизотермического потенциала соответствует левой ветви кривой $G_{\mathcal{K}}$, что определяет равновесие жидкой фазы; при $c_{3'} \leq c \leq c_{3'}$ При $T=T_3$, как следует из расположения кривых G_a и $G_{\mathcal{H}}$, возможно одно двухфазное и два однофазных равновесия:

c <c31< th=""><th>α (состав фазы равен составу сплава);</th></c31<>	α (состав фазы равен составу сплава);
$c_{3'} \le c \le c_{3''}$	$a_{c_{3'}} + \mathcal{K}_{2c_{3''}}$
c>c _{3''}	Ж ₂ (состав фазы равен составу сплава).

В заключение укажем, что кривая 2'' - 1''' - 1'' - 2'''называется верхним ликвидусом, кривая $T_1 - 1'' - 2'' - 2''' - 3''$ нижним ликвидусом, кривая $T_1 - 2' - 3'$ солидусом. Таким образом, кривая верхнего ликвидуса отделяет однофазную жидкофазную область от двухфазной жидкофазной области.

2.5.2 Диаграмма состояния с синтектическим равновесием фаз

Как следует из рис. 38, а, диаграмма состояния с нонвариантным трехфазным равновесием синтектического типа геометрически подобна диаграмме состояния с равновесием перитектического типа, где твердая фаза заменена жидкой.

Но поскольку с термодинамической точки зрения между жидкой и твердой фазами нет принципиального различия, то естественно, что анализ фазовых равновесий в этих двух системах также сходен. При $T = T_I$ кривая изобарно-изотермического потенциала жидкой фазы имеет два относительных минимума (рис. 38, б).

Как следует из соображений, приведенных ранее (см. разд. 2.5), расслоение первоначально (при $T > T_u$) гомогенной жидкости на две жидкие фазы – \mathcal{K}_{1c_1} , и \mathcal{K}_{2c_1} , уменьшает свободную. энергию Гиббса системы на величину ΔG (рис. 38, б). Это значит, что процесс гетерогенизации (разделения на несколько фаз) жилкости приволит систему к равновесному состоянию



Рис. 38. Влияние расположения кривых изобарно-изотермического потенциала на параметры фазовых равновесий на диаграмме состояния с равновесием синтектического типа

При $T=T_2$ как следует из рис. 38, в устанавливается трехфазное равновесие $\mathcal{M}_{1e_{2^{\prime}}} \leftrightarrow a_{e_{2^{\prime\prime}}} \leftrightarrow \mathcal{M}_{2e_{2^{\prime\prime}}}$. Перенос точек 2^{t} и $2^{t/t}$ на изотерму $T=T_2$ (рис. 38, а) позволяет наметить границы купола несмешиваемости или ветвь верхнего ликвидуса $2^{t}-1^{t}-M-1^{t''}-2^{tt''}$.

При $T=T_3$ (рис. 38, г) в зависимости от состава сплава возможны три однофазных и два двухфазных равновесия. В самом деле, на участке $0 < c < c_{3'}$, минимальное значение изобарноизотермического потенциала соответствует левой ветви кривой $G_{\mathcal{K}}$, что определяет равновесие жидкой фазы; при $c_{3'} \leq c \leq c_{3'}$ минимальное значение энергии сплава соответствует касательной 3'-3'', что свидетельствует о двухфазном равновесии $\mathcal{K}_{1c_{3'}} \leftrightarrow a_{c_{3''}}$. Рассуждая аналогично, определяем в интервале $c_{3''} - c_{3'''}$ равновесие α -фазы; в интервале $c_{3'''} - c_{3'''}$ двухфазное равновесие $a_{c_{3''}} \leftrightarrow \mathcal{K}_{2c_{3''}}$, а при $c > c_{3'''}$ однофазное равновесие \mathcal{K}_2 .

2.6 Диаграммы состояний с равновесием метастабильных фаз

Стабильные фазы в данной системе обладают абсолютной термодинамической устойчивостью, обеспечиваемой минимальнс возможным значением изобарно-изотермического потенциала. В отличие от них метастабильные фазы отличаются относительной устойчивостью и с течением времени (несколько секунд или несколько лет) самопроизвольно распадаются на стабильные фазы.

Образование метастабильных фаз, как правило, эффект кинетический. Он связан либо с особой "подготовкой" структуры исходной материнской фазы, либо с кинетическими затруднениями при зарождении и росте кристаллов стабильных фаз. Например, большая скорость охлаждения жидкой фазы определяет малый временной интервал для процесса роста кристаллов \mathcal{L} , и в то же время малая величина коэффициента диффузии компонента \mathcal{L} в жидкости не дает возможности обеспечить достаточно полную диффузию атомов \mathcal{L} к центрам кристаллизации. При этом кинетически выгодным будет рост кристаллов соединения $A_m \mathcal{L}_n$ с меньшей концентрацией в нем атомов \mathcal{L} .

Рассмотрим фазовые равновесия в системе *А*-Б с участием стабильных и метастабильных фаз (рис. 39).

При $T = T_i$ взаимное расположение кривых $G_a = G_{M}$, а также величины изобарно-изотермических потенциалов соединений γ и δ даны на рис. 39, б. При этих условиях в системе возможно, в частности, стабильное нонвариантное трехфазное равновесие, $a_{c_1} \leftrightarrow c_E \leftrightarrow c_1 m$ что и отражено графически на диаграмме состояния (рис. 39, а). Однако при $T = T_i$, возможно равновесие с участием и фазы δ . При этом жидкая фаза должна иметь состав c_1 (рис. 39, б).



Рис. 39. Связь кривых концентрационной зависимости изобарноизотермических потенциалов стабильных и метастабильных фаз с параметрами фазовых равновесий

Но поскольку угол наклона касательной $I^{\prime\prime}-I^{\prime\prime}$ больше, чем касательной $E-I^{\prime\prime\prime}$ (рис. 39, б), химический потенциал (напомним, что $\mu = \frac{\partial G}{\partial c}$) жидкой фазы в равновесии $\mathcal{K}_{c_1\prime\prime} \leftrightarrow \delta$ будет больше,

чем в равновесии $\mathscr{K}_{c_E} \leftrightarrow \gamma$. Поэтому равновесие $\mathscr{K}_{c_1''} \leftrightarrow \delta$, реализующееся при большем энергетическом уровне системы, будет термодинамически невыгодным, или метастабильным. Следовательно, отрезок l'' - K экстраполированной линии δ ликвидуса есть элемент диаграммы метастабильных равновесий в

системе А-Б.

При $T = T_2$ расположение кривых изобарно-изотермических потенциалов а -фазы и переохлажденной жидкости и величина G. таковы, что оказывается возможным провести общую касательную к G_{α} , $G_{\mathcal{W}}$, проходящую через G_{δ} (точка 2["] на рис. 39, в). Спроецируем точки касания на изотерму $T=T_2$ (рис. 39, а) и найдем концентрации фаз, находящихся в метастабильном равновесии при T_{2} . Отметим. во-первых, увеличение растворимости компонента Б в α - фазе и, во-вторых, расположение точки 2' (рис. 39, а) на экстраполированной в область низких температур ветви α -солидуса. Точка E' попадает на пересечение экстраполированных ветвей кривых α - и δ ликвидуса с изотермой $T=T_2$.

Таким образом, получен участок диаграммы метастабильных равновесий с участием метастабильной (в интервале $c_{1'} - c_{1''}$) фазы δ .

Подводя итоги, отметим особенности диаграмм метастабильных равновесий:

1. Если в системе *А-Б* в равновесии с α -фазой могут находиться стабильная γ - и метастабильная δ -фазы, то в метастабильном равновесии α -твёрдый раствор будет иметь расширенную ($\Delta c = c_{2'} - c_{1'}$) область гомогенности и казаться по отношению к стабильному равновесию "пересыщенным".

2. Если в системе A-B возможны стабильное и метастабильное равновесия эвтектического типа с участием α -фазы, жидкости и третьей, стабильной либо метастабильной фазы, то метастабильное трехфазное нонвариантное равновесие эеализуется при более низких, чем стабильное, температурах.

3. Применять правило фаз необходимо раздельно для стабильного и метастабильного равновесий. Суммировать количество фаз, участвующих и в стабильном, и в метастабильном равновесиях, нельзя.

2.7 Фазовые равновесия в наносистемах

Гетерогенными термодинамическими наносистемами принято называть такие объекты, в которых частицы выделений избыточной фазы имеют радиус порядка $(1...10^2)$ нм = $(1...10^2)^{-9}$ м. Полагают, что в этом случае суммарная площадь поверхности раздела α/β настолько велика, что количество атомов, прилегающих к поверхности раздела будет равно количеству атомов, находящихся в объеме фаз. Схема микроструктуры сплава с наночастицей показана на рис. 40, а атомная структура наночастиц показана на рис. 106 и 108.

Поскольку векторы сил поверхностного натяжения направлены по касательной к поверхности раздела фаз, то вся поверхность в целом оказывает стягивающее воздействие на частицу, в результате чего внутри частицы радиуса R давление больше, чем у частицы с плоскими поверхностями раздела (R_{m}).

Таким образом, если в α -матрице имеется частица β -фазы с радиусом кривизны R (рис. 40), то изменение давления в β -фазе относительно α -матрицы согласно уравнению Лапласа составит

$$\Delta P = P^{\beta} - P^{\alpha} \frac{2\sigma}{R}$$
(26)

Рис. 40. Схема микроструктуры двухфазного сплава

Заметим, что при $R \to \infty$ давление выравнивается, т.е. $P^{\alpha} = P^{\beta}$ Повышение давления внутри частицы может достигать значительных величин. Так для капли воды по данным проф. Фридрихсберга [6] при $R = 10^2$ нм $\Delta P = 15$ ат, а при R = 10 нм $\Delta P = 150$ ат.

Такое повышение давления в малой частице (нередко капиллярным давлением) приводит называемое К DOCTV термодинамического потенциала системы. Действительно, B соответствии с уравнением (8) для открытой термодинамической изменение свободной системы энергии Гиббса составляет dG = -SdT + VdP и при конечной величине суммарного объема V частиц β-фазы величина VdP вносит существенный вклад в повышение свободной энергии.

Графически ситуацию можно представить с помощью рис. 41.



Рис. 41. Влияние величины радиуса кривизны на положение кривой свободной энергии β -фазы

Для случая, когда межфазная граница плоская ($R \to \infty$) общая касательная занимает положение 1-1'. Точки $c_{R=0}^{\alpha}$ и $c_{R=0}^{\beta}$ описывают равновесные концентрации α - и β -фаз.

Переход к наносистеме вызывает рост G_{β} и общая касательная занимает положение 2-2'. При этом равновесные концентрации фаз описываются точками c_R^{α} и c_R^{β} .

рис. 41 Как видно ИЗ в наносистемах равновесная α-фазы больше, концентрация чем системах В С микроскопическими частицами *в*-фазы. Следует подчеркнуть, что повышение концентрации α-фазы такое имеет именно равновесный характер и не является признаком пересыщения а -твёрдого раствора как иногда ошибочно считают.



Рис. 42. Влияние радиуса кривизны межфазной поверхности на положение линий предельной растворимости

Haдиаграммах фазовых равновесий В наносистемах увеличение равновесной концентрации α -фазы на границе с β напочастицей выражается B сдвиге линии предельной растворимости В -компонента в а-фазе вправо по отношению к предельной растворимости положению линии В макро- и микросистемах. Сдвиг этот тем больше, чем меньше R_R - рис. 42. Аналогично можно показать и сдвиг вправо линии предельной растворимости А -компонента в β -фазе.

Следует отметить, что различие значений равновесной концентрации α -фазы на границе с кристалликами β -фазы с разной кривизной (т.е. химическая неоднородность α -фазы) вызывает диффузионные потоки атомов компонентов в этой фазе, что может привести к растворению наночастиц.

Более подробно это изложено в главе 3.

2.8 Гипотетические диаграммы фазовых равновесий

В заключение обзора диаграмм фазовых равновесий в двухкомпонентных системах приведем еще две диаграммы, возможность существования которых не опровергается принципами геометрической термодинамики.

Идеи, заложенные в эти диаграммы, были предложены проф. Н.М. Витторфом, учеником проф. Густава Таммана, в фундаментальной монографии [7].

Первая из них иллюстрируется факсимильной копией фиг. 97 и 98 из этой книги (рис. 43). Согласно Витторфу «теплота разложения химического соединения может превзойти теплоту плавления его кристаллов (т.е. компонентов – авт.), которые вследствие этого начнут растворяться в жидком сплаве, состав последнего одновременно будет приближаться к составу соединения (фиг. 98), а поэтому кривая плавкости повернет в сторону прямой состава m_1m_2 (фиг. 97, участок *cd*), и, если темп диссоциации не замедлится, нижняя ее часть встретит эту прямую и, следовательно, кривая плавкости сомкнется». В результате в фазовом пространстве диаграммы состояния образуется область устойчивости кристаллической промежуточной фазы, ограниченная со всех сторон жидкофазной областью.



Фиг. 98.

Реконструкция фазовой диаграммы с замкнутой областью устойчивости промежуточной фазы приведена на рис. 44, а.

Поскольку составы высокотемпературного ү¹ и низкотемпературного ү соединений одинаковы, можно полагать, что их разделение произошло под действием термохимических стимулов, оговоренных проф. Н.М. Витторфом.

Дополнительная мотивация этого явления может быть получена из рассмотрения структурных изменений жидкой фазы при ее нагреве и охлаждении.





Рис. 44. Диаграмма фазовых равновесий с замкнутой областью устойчивости промежуточной фазы у¹

Как следует из сообщения академика РАН И.Н. Фридляндера с сотр. в системе Al – Cr с инконгруэнтно плавящимся соединением обнаружено явление квазиперитектичности жидкой фазы. Оно заключается в том, что при определенной температуре в жидкой фазе скачкообразно меняется ближний порядок. Эта гемпература находится путем экстраполяции линии понвариантного перитектического равновесия в жидкофазную область.

На рис. 44, б температуры структурных перестроек жидкой фазы обозначены пунктирной линией. Становится понятным, что vстойчивое равновесие у⇔Ж может сохраняться лишь до тех пор, пока будет сохраняться равенство химических потенциалов компонентов в жидкой фазе и соединении. Как только под параметров влиянием хаотизации ближнего порядка (координационное число и радиусы координационных сфер) в ходе структурной перестройки при температуре Тр такое равенство хим. потенциалов нарушится, термодинамическое равновесие также нарушится и кристаллическое γ ↔ Ж соединение расплавится. Поскольку структурные перестройки происходят в интервале температур, потеря устойчивости **УЗКОМ** кристаллического соединения также будет локализована в узком температурном интервале.

Таким образом, несмотря на кажущуюся на первый взгляд экзотичность диаграммы на рис. 44, термодинамический анализ не выявляет оснований для ее запрета.

Вторая идея проф. Н.М. Витторфа заключается в возможности образования на фазовой диаграмме замкнутой области устойчивости жидкой фазы – рис. 45.

Это может иметь место, когда температуры плавления компонентов значительно превышают температуру плавления промежуточной фазы.

Если кривые ликвидус обоих компонентов имеют выраженный ретроградный характер, они могут пересечься (рис. 46, в). При этом в точках пересечения устанавливаются два трехфазные равновесия: $\mathbb{X}_1 \leftrightarrow \alpha + \beta$ (эвтектического типа) и $\alpha+\beta \leftrightarrow \mathbb{K}_2$. Тип последнего равновесия неизвестен в настоящее время. Однако поскольку не имеется термодинамических причин запрета этого типа равновесия можно полагать, что его поиск в реальных сплавах залачей будущих также является исследователей.



Фиг. 94.





Рис. 46. Генезис фазовой диаграммы с замкнутой низкотемпературной областью жидкой фазы

2.9 Анализ сложной диаграммы состояния

Анализ сложных диаграмм состояния выполняется с различными целями, такими, как:

 I) индицирование фазового состава как отдельных фазовых областей, так и всей диаграммы в целом;

2) поиска возможных ошибок во вновь построенных диаграммах;

 поиска новых технологических решений в сложных системах.

Анализ сложных диаграмм состояния целесообразно проводить в такой последовательности.

 Анализ термодинамической природы компонентов (мономорфность, полиморфность), температурные интервалы устойчивости полиморфных модификаций (если они есть), индицирование полиморфных модификаций.

2) Индицирование областей твердых растворов на базе чистых компонентов или их модификаций.

3) Индицирование областей промежуточных фаз. Определение типа промежуточных фаз и температурноконцентрационных границ их устойчивости.

4) Индицирование двухфазных областей на диаграмме состояния. Определение температурно-концентрационных границ их устойчивости.

5) Индицирование трехфазных равновесий. Определение их типа, равновесных фаз, концентрационных границ.

6) Проверка корректности диаграммы.

Проанализируем гипотетическую диаграмму состояния, на которой представлены различные типы фазовых равновесий рис. 47.

1. Для определения возможности существования полиморфных модификаций компонентов прежде всего необходимо найти их точки плавления. Они, как правило, определяются как точки пересечения самых высокотемпературных линий предельной растворимости (линий ликвидус) с политермами чистых компонентов. Последние изображаются вертикальными линиями, проходящими через точки 0% Б и 100% Б. Обозначим их как T_A и T₅ – рис. 48.

Если компонент мономорфен, то между точкой его плавления и температурной точкой T=0 политерма компонента не имеет иных точек пересечения с линиями предельной растворимости. В нашем случае это компонент Б. Что касается компонента А, то внутри указанного температурного интервала имеются еще 3 точки. Обозначим их как T₁, T₂ и T₃ – рис. 48. Это точки равновесий полиморфных модификаций компонента А. Обозначим их как A_a , A_c , A_δ и A_c . Температурные интервалы устойчивости этих иодификаций заключены между точками их равновесий. Таким эбразом находим, что компонент А полиморфен; он имеет 4 полиморфные модификации A_a , A_c , A_δ и A_c .

2. Затем индицируем области твердых растворов на базе толиморфных модификаций компонентов.

Вначале заметим, что эти области выглядят как треугольники или многоугольники, одна сторона которых образована иолитермой кристаллического компонента (Б) или ее частью, если юмпонент полиморфен (А). Области твердых растворов индицируются по имени полиморфной модификации. Так область вердого раствора на базе модификации A_{α} обозначается как -твёрдый раствор или просто α . Аналогично индицируются стальные области твердых растворов: γ , δ и ϵ .

3. Далее определяем области промежуточных фаз. Они зображены на диаграмме в виде многоугольников (в случае ольшой растворимости атомов компонентов в промежуточных изах) либо в виде вертикальных линий (если это соединение иксированного состава). Первый тип промежуточных фаз ринято обозначать, как и твердые растворы, греческими буквами, горой тип – химической формулой, если это возможно.



Рис. 47. Сложная диаграмма фазовых равновесий, которая предлагается для индицирования

Таким образом находим, что на диаграмме имеются две промежуточные фазы с областью гомогенности (т.е. с областью растворимости атомов компонентов): τ и λ . Первое соединение плавится инконгруэнтно (т.е. с изменением состава), второе – конгруэнтно.

Кроме того имеем еще три фазы фиксированного состава: $A_m E_n$; $A_p E_k$; $A_s E_t$. Примером соединения такого типа можег служить фаза Al₂O₃ в системе Al-O.

4. Области двухфазного равновесия располагаются между однофазными областями. Они индицируются с помощью коноды.



1с. 48. Сложная диаграмма состояния с индицированными фазовыми областями

Для этого внутри индицируемой области ставим точку (ноду) атем через нее проводим изотерму (коноду) до пересечения ее с ниями предельной растворимости.

Фазовый состав индицируемой области определится как има индексов фазовых областей, в которые упирается своими щами конода.

Например. двухфазная область, расположенная между юфазными областями δ и ε должна быть проиндицирована как ;, что и отражено на диаграмме. Между жидкофазными вастями \mathcal{K}_1 и \mathcal{K}_2 расположен двухфазный купол с фазовым тавом $\mathcal{K}_1 + \mathcal{K}_2$. Между соединениями $A_m \mathcal{E}_n$ и $A_p \mathcal{E}_k$ находим васть двухфазного равновесия $A_m \mathcal{E}_n + A_p \mathcal{E}_k$. 5. Как следует из правила фаз Гиббса трехфазные равновесия в двухкомпонентной системе являются нонвариантными, т.е. каждое из них устанавливается при определенной для каждого равновесия и неизменной температуре. Это значит, что трехфазные равновесия на диаграмме изображаются изотермой. Перемещаясь от левого края этой коноды вправо фиксируем, какие однофазные области касаются линии трехфазного равновесия. Например, область б-твёрдого раствора касается четырех изотерм. Самая верхняя из них касается последовательно (слева направо): δ , ε и M_1 -областей. Следовательно эта изотерма индицирует трехфазное равновесие $\varepsilon \leftrightarrow \delta + M_1$ экстектического типа.

Аналогично находим три остальных равновесия: $\mathfrak{M}_1 \leftrightarrow \delta^+ \tau$ эвтектического типа, $\tau \leftrightarrow \delta^+ \lambda$ эвтектоидного типа и $\delta^+ \lambda \leftrightarrow \gamma$ перитектоидного типа.

6. Проверка корректности диаграммы состояния позволяет выявить и затем устранить ошибки в ее построении. Эти ошибки могут иметь следующее происхождение.

Если диаграмма строится студентом с учебной целью по словесному ее описанию, возможны ошибки, вызванные недостаточно полным описанием или таким описанием, где умышленно не дается та часть информации, которая должна быть получена студентом из других соображений, например, на основе правила фаз Гиббса.

При экспериментальном построении фазовой диаграммы для неизвестной ранее системы возможны фазовые равновесия, расположенные при близких температурах. При этом не исключены случаи, когда одну или несколько фаз относят к фазовому равновесию, в котором фактически участвуют иные фазы. В этом случае возможна констатация четырех- или даже пятифазного равновесия. Естественно, что для двухкомпонентной системы это заключение ошибочно, и оно должно быть исправлено более тщательными измерениями.

2.10 Типичные ошибки, встречающиеся при построении диаграмм состояния

Приводим перечень наиболее часто встречающихся ошибок на диаграммах состояния и пути их исправления.

На рис. 49 изотерма по линии СВ разделяет две фазовые области с одинаковым фазовым составом. По этой причине ее существование лишено смысла и она должна быть удалена.



Рис. 49. Двухкомпонентная диаграмма состояния с типичными ошибками

На изотерме DPEF в равновесии находятся 4 фазы: α, β, γ и жидкая. Это противоречит правилу фаз Гиббса, т.к. в этом случае степень свободы системы равна –1. Это лишено смысла.

Исправление диаграммы в этой области должно заключаться по различным температурам разнесении B эвтектического $(\mathcal{K} \leftrightarrow \gamma + \beta)$ и перитектического $(\gamma + \mathcal{K} \leftrightarrow \alpha)$ равновесий. Этот случай часто имеет место тогла. когда эвтектическая и перитектическая температуры данной В системе близки И экспериментально их трудно различить.

На линии KL имеются следующие ошибочные построения.



Рис. 50. Та же диаграмма, что и на рис. 49, но после исправлений

— Эта линия обозначает эвтектоидное равновесие, при котором степень свободы системы должна быть равна 0, т.е. линия должна быть изотермой. Но в нашем случае она не горизонтальна, это ошибка. Исправление заключается в том, что линия должна проходить через точку эвтектоидного равновесия Е' $\beta \leftrightarrow \alpha + \beta$ параллельно оси концентраций.

— В точке К линии предельной растворимости РК и МК пересекаются таким образом, что их экстраполированные ветви (показаны пунктиром) попадают в однофазную α – область. Это неверно, т.к. по обе стороны экстраполированного участка находится одна и та же фаза и фактически мы имеем ситуацию ту же, что и с линией СВ. Способ исправления показан на рис. 50. Кривизна линий предельной растворимости в окрестностях точки К должна быть обращена выпуклостью в сторону однофазной области α -твёрдого раствора. Правильная кривизна линий предельной растворимости D.

— В точке E^{I} линии $FE^{I}N$ и KL имеют общую касательную. Это неверно, т.к. линии предельной растворимости эвтектоидных фаз в этом случае невозможно экстраполировать в область устойчивости двух твердых фаз. Другими словами в такой системе невозможно получить пересыщение высокотемпературной фазы на границе с низкотемпературными сразу обоими компонентами, без чего эвтектоидное превращение в принципе невозможно. С другой ланной системе химические свойства стороны атомов в компонентов очень различаются, поскольку компоненты образуют диаграмму с ограниченной растворимостью в фазах, непрерывного ряда твердых растворов нет и сопряженности линий предельной растворимости быть не может. Правильный ход линий предельной растворимости в окрестности точки E^{I} показан на рис. 50.

— Совпадение точки L с политермой (вертикалью) компонента Б вынуждает трактовать ситуацию таким образом, что при данной температуре в самом компоненте в равновесии находятся две фазы, образованные этим компонентом. В чистом компоненте в равновесии при некоторой температуре могут находиться лишь его полиморфные модификации, как в точке N. Поэтому вывод о полиморфизме в точке L ошибочен, а построение в этой точке неверно. Исправление весьма простое: необходимо расположить область ограниченной растворимости между точкой L и политермой чистого компонента, как это сделано на рис. 50.

Часто на диаграммах состояния встречается ограниченная область промежуточной фазы, проиндицированная в нашем случае как ω. Указанное на рис. 49 построение ошибочно, т.к. оно противоречит правилу чередования количества фаз. Действительно, если перемещаться по изотерме от точки а вправо указано стрелкой), то имеем чередование следующих фазовых областей: α (одна), α +Б (две), α + ω (две), ω (одна), ω +Б (две), α +Б две), Б (одна). Поскольку при переходе через линию предельной застворимости число фаз должно меняться на l, легко найти эшибку в построении – это граница между двумя двухфазными ибластями α+Б и α+ω. Исправление показано на рис. 50. В трехфазное циаграмму введено равновесие $\alpha + \gamma \leftrightarrow \omega$ еритектоидного типа с температурой трехфазного равновесия. лизкой к точке К. Это еще одна мотивация исправления хода ривой KL путем проведения двух близко лежащих линий KL и "L'.

Контрольные вопросы и задания

- С помощью диаграммы состояния сплавов с неограниченной растворимостью атомов компонентов в жидкой и твердой фазах определите равновесные концентрации фаз в данном сплаве при заданной температуре; долю по массе твердой фазы при тех же условиях.
- Определите вариантность той же системы (п.1) в жидкофазной области; в твердофазной области; на линии ликвидус; на линии солидус; в двухфазной области.
- 3. Определите предельную растворимость обоих компонентов во всех фазах при данной температуре.
- Начертите разновидности диаграмм состояния с эвтектическим равновесием фаз и охарактеризуйте признаки различия.
- 5. Определите предельные растворимости обоих компонентов в системе с эвтектическим типом равновесия при: $T > T_{\mathfrak{P}}$, $T = T_{\mathfrak{P}}$, $T < T_{\mathfrak{P}}$.
- 6. Определите фазовый состав данного сплава при заданной температуре в диаграммах по п. 4.
- 7. Напишите условия равновесия фаз при различных температурах в заданных сплавах в диаграммах по и. 4.
- Как вычислить степень эвтектичности структуры заданного сплава эвтектического типа?
- 9. Напишите условия трехфазного равновесия перитектического типа.
- 10. Какие параметры изменятся в системе, если преобразовать диаграмму состояния с равновесием эвтектического типа в диаграмму с равновесием перитектического типа?
- 11. В чем заключается явление полиморфизма в чистых металлах и в двойных сплавах?
- 12. Сформулируйте условие равновесия трех полиморфных модификаций в чистом металле.
- Возможно ли равновесие трех полиморфных модификаций в чистом металле с жидкой фазой; с газообразной? Ответ обоснуйте.
- 14. Какое максимальное количество твердых растворов на базе полиморфных модификаций компонентов может

быть в равновесии в двухкомпонентной системе? Давление в системе может изменяться.

Напишите условие нонвариантного равновесия в системе с эвтектоидным типом фазовых равновесий. Давление в системе неизменно.

Напишите условия нонвариантного равновесия в системе с перитектоидным типом фазовых равновесий. Давление в системе неизменно.

Какие типы фазовых равновесий возможны в системах с эвтектоидным равновесием фаз; с перитектоидным равновесием фаз?

Определите равновесные составы и относительное количество фаз в сплавах данного состава при заданной температуре в системах с эвтектоидным (перитектоидным) равновесием фаз.

Преобразуйте диаграмму состояния, показанную на рис. 29 таким образом, чтобы на базе полиморфных модификаций обоих компонентов появились твердые растворы с ограниченной областью гомогенности.

Напишите условие нонвариантного экстектического равновесия фаз.

Проанализируйте равновесные концентрации фаз в трехфазном равновесии в системе с экстектическим равновесием фаз.

Сконструируйте диаграмму состояния двухкомпонентной системы, включающую два соединения, одно из которых плавится конгруэнтно, а другое – инконгруэнтно.

В чем особенность анализа вариантности системы, включающей соединение, плавящееся конгрузнтно?

Какие типы трехфазных равновесий возможны в системах с расслоением жидкой фазы? В чем их сходство и в чем различие?

Обоснуйте термодинамическую возможность расслоения жидкой фазы.

Напишите условия равновесия фаз при нонвариантном монотектическом равновесии.

Проанализируйте возможность только одного трехфазного монотектического равновесия в данной системе.

- 28. Определите возможность только одного трехфазного синтектического равновесия в данной системе.
- 29. Определите концентрационные интервалы сплавов в системе с расслоением жидкой фазы, в которых возможны лишь одно- и двухфазные равновесия (одно-, двух- и трехфазное равновесия).
- 30. Напишите условия равновесия фаз при нонвариантном синтектическом равновесии.
- 31. Чем определяется метастабильность данной фазы при заданных условиях?
- 32. Может ли в данной системе одна и та же стабильная фаза участвовать в метастабильных равновесиях с фазами, стабильное равновесие с которыми невозможно? Как при этом изменятся ее термодинамические характеристики?
- 33. В половинчатом чугуне при комнатной температуре обнаружили три фазы: две стабильные (α-твёрдый раствор и графит) и одну метастабильную (соединение Fe₃C). Определите вариантность системы в этих условиях.

ГЛАВА 3. АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ С ПОМОЩЬЮ ДИАГРАММ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

3.1 Применение принципов термодинамики необратимых процессов к анализу фазовых переходов в реальных системах

Основные классической положения термодинамики. рассмотренные предыдущих разделах, описывают B возникающие в системе при закономерности. установлении равновесия. При этом, как подчеркивалось ранее, любая точка системы характеризуется постоянными температурой и давлением. Гетерогенная система, помимо этого, характеризуется равенством химического потенциала атомов данного компонента во всех фазах,

Отличительной особенностью основных законов термодинамики является отсутствие в них параметра времени и производных независимых параметров состояния по времени. Это состояния равновесия обладают свойством И понятно: не изменяться до тех пор, пока внешние условия неизменны. Именно поэтому классическая термодинамика, рассматривающая лишь равновесные. статические ситуации, не лает возможности проведения физико-химического анализа процессов фазовых переходов и является, по существу, термостатикой.

B десятилетия были предприняты последние многочисленные построения термодинамики попытки необратимых процессов. В настоящее время развивается несколько подходов к описанию динамики процесса фазовых переходов. В используются разные по своей природе пространства них представлений. Одно из них – фазовое пространство Гиббса – обсуждалось ранее. Возможны и другие виды пространства представлений - пространство "событий", пространство "импульса и энергии", пространство "состояний", пространство "состояний и энергии" и др. Часть этих пространств – скалярные, другие – векторные. Эволюция системы при фазовом переходе описывается единственной траекторией некоторой фигуративной точки. Параметры траектории задаются конкретными условиями процесса.

Одно из важнейших направлений развития термодинамики необратимых процессов базируется на последних достижениях макроскопической теории явлений переноса [3]. К этим достижениям относят феноменологические (т.е. экспериментально установленные) законы:

закон теплопроводности Фурье $I = -\kappa \ grad T$ ($\kappa > 0$) о пропорциональности теплового потока градиенту температуры;

закон диффузии Фика $l = -D \ grad \ c$ (D > 0) о пропорциональности потока атомов компонента градиенту концентрации;

закон Ома $j = -\sigma \ grad \ \varphi$ о пропорциональности плотности тока *j* градиенту потенциала φ ;

закон Ньютона $F = -\eta$ grad *u* о пропорциональности силы внутреннего трения *F* градиенту скорости *u* и т.д.

Причины, вызывающие необратимые явления, носят название "силы" и обозначаются через X_i (i = 1, 2, ...): градиент температуры, градиент концентрации и т.д. Количественные характеристики необратимых явлений, вызываемых силами X_i , называются "потоками" I_i (i = 1, 2, ...) поток теплоты, поток диффундирующих атомов и т.д.

Физические потоки представляют собой скорости изменения соответствующих параметров состояния (температуры, концентрации и т.д.).

Как видим, в термодинамике необратимых процессов параметр "скорость" учитывает фактор времени.

Основываясь на законах классической термодинамики и явлений переноса, термодинамика необратимых процессов базируется на трех основных принципах.

1. Состояние локально равновесных частей системы определяется основным уравнением термодинамики для квазистатических процессов (см. уравнение (13)):

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i$$
(35)

Общее изменение энтропии системы аддитивно складывается из изменений в отдельных ее частях. Локальная скорость возникновения энтропии имеет вид $\sigma = \sum I_i X_i$, где I_i – поток; X_i – сила.

2. Поток *I_i*, вызванный действием сил *X_k*, пропорционален этим силам:

$$I_{i} = \sum_{k=1}^{n} L_{ik} X_{k} \quad (i = 1, 2, ..., n)$$
(36)

Коэффициенты L_{ik} называют кинетическими.

3. При соответствующем выборе потоков *I*, и сил *X*_i матрица кинетических коэффициентов является симметричной (соотношение взаимности Онзагера):

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n) \tag{37}$$

Это означает, что если градиент температуры вызывает градиент концентрации, то и градиент концентрации при некотором процессе вызывает градиент температуры.

Приведенные три принципа термодинамики необратимых процессов образуют самосогласованную систему уравнений для определения сопряженных потоков I_i и сил X_i .

фазовых переходов с помощью принципов Анализ термодинамики необратимых процессов базируется прежде всего понятии локального равновесия. Известно, что на время установления термодинамического равновесия растет С увеличением размера системы. Поэтому можно считать, что в малых макроскопических объемах равновесие устанавливается значительно раньше, чем между этими объемами. Из этого следует, что хотя система в целом и не находится в равновесии, в небольших частях равновесие уже установилось при ee определенных параметрах: температуре, давлении, химическом потенциале атомов компонентов. При этом важно, чтобы в малых частях системы было еще множество частиц, а также чтобы отклонения от равновесия были малыми.

Конкретизируем эти положения на примере рассмотрения фазового перехода $a \rightarrow \beta$. Зная исходный состав материнской фазы $a c_1^a$ при температуре T_l , а также равновесные концентрации обеих фаз c_2^a и c_2^β при температуре T_2 (находятся по диаграмме состояния), можно найти направление и величину потока диффузии атомов компонентов. Для этого полагаем, что равновесные значения концентраций для фаз a и β при T_2 (температуре фазового перехода) установились только в малых объемах этих фаз, примыкающих к фазовой границе a / β .

Поскольку процесс фазового перехода продолжается небольшое время, очевидно, что участки материнской α - фазы, удаленные от границы α / β , еще не успели изменить концентрацию.

Таким образом, в предположении, что диффузия в системе является выравнивающей и с учетом знака неравенства $c_1^a >< c_2^a$ появляется возможность определить направление диффузии атомов компонента \mathcal{B} в α -фазе, а вычислив grad c (в предположении, что известна величина D при данной T_2) – определить величину диффузионного потока I атомов компонента \mathcal{B} .

При этом возможны два случая.

1. Диффузионный поток *I* атомов компонента *Б* в α -фазе направлен к границе α / β (β -фаза построена в основном из атомов компонента *Б*). Возникающее здесь пересыщение α -фазы атомами *Б* приведет к перемещению α / β границы вглубь α -фазы, т.е. приведет к росту кристаллов β -фазы.

2. Диффузионный поток *I* атомов компонента *Б* в α -фазе направлен от границы α / β . В результате состав α -фазы на границе α / β обеднится по отношению к равновесному. Для поддержания равновесия атомы *Б* из β -фазы будут переходить в α -фазу до тех пор, пока равновесная концентрация α -фазы на межфазной границе не восстановится. Естественно, что это приведет к частичному растворению кристаллов β -фазы. Описанная схема анализа фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ позволяет не только определить стимулирующий направленную диффузию атомов компонентов градиент концентрации как движущую силу процесса, но и прогнозировать конечный результат процесса (растворение или выделение β -фазы).

3.2 Кристаллизация твердых растворов. Дендритная ликвация

Рассмотрим процессы, проходящие при охлаждении жидкой фазы в системе с неограниченной растворимостью компонентов в жидкой и твердой фазах (рис. 51).

При $T = T_1$ сплав состава I находится в жидкофазном состоянии: \mathcal{K}_{C_1} При охлаждении сплава до $T = T_2$ устанавливается фазовое равновесие $\mathcal{K}_{C_2} \leftrightarrow a_{C_2}$.



Рис. 51. К анализу кристаллизации твердых растворов

При дальнейшем охлаждении до $T = T_3$ равновесное состояние нарушается. Если переохлаждение $\Delta T = T_2 - T_3$ больше, нем некоторое критическое, необходимое для зарождения и роста сристаллической фазы, то в системе идет реакция

$$\mathcal{K}_{c_3} \to \mathcal{K}_{c_{2''}} + \alpha_{c_{3'}}$$

В связи с установлением равновесной концентрации фаз для $T = T_3$ лишь на фазовых границах, в жидкой фазе устанавливается перепад концентраций: вдали от растущего кристалова α -фазы

жидкость имеет состав c_3 , а на границе с α -фазой – состав $c_{3''}$, причем $c_3 > c_{3''}$ (рис. 52, а). Перепад $\Delta c = c_3 - c_{3''}$ вызовет лиффузионный поток атомов Б в жидкой фазе из глубины жидкости к фронту кристаллизации α -фазы и поток атомов A в обратном направлении.



Рис. 52. Изменение концентрации компонента Б в ходе роста кристаллов α -твёрдого раствора
Следует подчеркнуть, что к фронту кристаллизации α -фазы нодводятся атомы компонента *Б*, повышающие (как следует из рис. 51) температуру плавления α -фазы. Такое увеличение "тугоплавкости" приводит к затвердеванию жидкой фазы, т.е. к росту кристалла α -фазы. При выравнивании концентрации в объеме жидкой фазы диффузия прекращается и рост α кристалла приостанавливается. Устанавливается двухфазное равновесие $\alpha_{c,3} \leftrightarrow \mathcal{H}_{c,3}$, причем доля α -фазы определяется из

пропорции:

$$\frac{m_c}{m_c + m_w} = \frac{\overline{33^{\prime\prime}}}{\overline{3^{\prime}3^{\prime\prime}}}$$

При последующем понижении температуры до $T = T_4$ в жидкости состава c_{2ll} продолжается рост кристаллов α . Движущей силой этого процесса является выравнивающая жидкости вследствие диффузия – B возникновения перепада концентрации Б, определяемого компонента отрезком $\exists c = c_{3''} - c_{4''}$, где $c_{3''}$ - концентрация расплава вдали от растущих кристаллов; $c_{a''}$ – то же на фронте α -фазы. Процесс будет идти до тех пор, пока состав жидкости повсеместно не достигнет величины c_{AH} . За это время образуется новый слой а -кристалла, имеющий состав С,

Последние порции жидкости затвердевают при $T = T_5$, при этом на фазовой границе ее концентрация достигнет $c_{5''}$, а последний слой кристалла α -фазы приобретет состав c_5 . Сравнивая концентрацию последовательных слоев кристалла α -фазы, установим, что $c_{3'} > c_{4'} > c_5$. т.е. при переходе от центральных слоев к периферийным концентрация компонента \mathcal{E} уменьшается.

Поскольку по первоначальному условию процесс идет достаточно быстро, выравнивающая диффузия в твердой фазе не

успевает пройти и в затвердевшем слитке внутри кристаллов α - фазы концентрационная неоднородность сохраняется.

Итак, в результате неравновесной кристаллизации образуются кристаллы α-твёрдого раствора, отличающиеся химической неоднородностью. Это явление называется дендритной, или внутрикристаллической, ликвацией.

Заметим, что если компонент \mathcal{B} не повышает температуру плавления α -твёрдого раствора, как в рассмотренном случае, а понижает ее, то характер химической неоднородности в α -кристаллах меняется на обратный, т.е. на периферии кристалла концентрация компонента \mathcal{B} больше, чем в центре.

В неравновесной условиях. кристаллизации, когда температура и концентрация не успевают выровняться по всему объему сплава, происходит искажение первоначальной формы кристаллического зародыща - у него в ходе роста начинают опережать элементы С наибольшей кривизной межфазной ребра вершины. Они поверхности И получают развитие, в результате преимущественное чего возникает дендритная форма роста кристалла – рис. 55.



Рис. 53. Фрагмент диаграммы состояния системы А--Б, в которой линии ликвидус и солидус условно спрямлены. Это допущение справедливо для небольших концентраций с примесного компонента Б. В этом случае можно определить тангенс *т* угла наклона линии ликвидус.
Коэффициент распределения есть отношение концентраций твердой и жидкой фаз и в данном случае он меньше 1.

Различают два фактора, способствующих дендритному росту: концентрационный и температурный. Рассмотрим их совместное влияние на примере системы А-Б, в которой компонент Б понижает температуры ликвидус и солидус – рис. 53.

Теория конституционного переохлаждения базируется на допущении, что в жидкой фазе перед движущимся со скоростью *v* фронтом кристаллизации устанавливается распределение концентрации

 $c = c_0 [1 + (1 - k) / k \exp(-vx / D)], \qquad (38)$

где c_o - исходная концентрация сплава I; k – коэффициент распределения; D – коэффициент диффузии; v – линейная скорость продвижения фронта кристаллизации; x – расстояние от фронта кристаллизации до некоторой точки в расплаве.



Рис. 54. Образование конституционного переохлаждения ΔT в расплаве перед движущимся фронтом кристаллизации: экспоненциальная кривая зависимости температуры ликвидус T_A от распределения концентрации

компонента Б вблизи фронта проходит выше, чем фактическая температура расплава, обусловленная температурным градиентом G в жидкой фазе. Это значит, что жидкая фаза переохлаждена на величину ΔT относительно температуры ликвидус в данной точке на расстоянии х от фронта

Поскольку температура ликвидус подчиняется, согласно ис. 53, зависимости $T_{\pi} = T_o - mc$, то подставив сюда значение с з (38) получим:

$$T_n = T_o - mc_o [1 + (1 - k) / k \exp(-vx / D)]$$
(39)

С другой стороны теория теплопередачи устанавливает, что вблизи фронта кристаллизации в жидкой фазе устанавливается линейное распределение температуры:

$$T = T_a^0 + G x , \qquad (40)$$

где T_{A}^{o} - температура ликвидус на фронте кристаллизации $T_{A}^{o} = T_{o} - mc_{o} / k$



Рис. 55. Последовательные стадии роста дендритного кристалла (А.А.Бурбелко)

Поскольку любой случайно образовавшийся выступ на юверхности фронта кристаллизации немного опережает своих юседей, он, попадая в более переохлажденный расплав, получает юлее благоприятные условия для роста. Скорость его родвижения в расплав увеличивается и он превращается в цендритную ветвь первого порядка. Аналогично любой выступ на истви первого порядка по этим же причинам превращается в ветвь кторого порядка. Так формируется система дендритных ветвей при юсте кристалла в неравновесных условиях.

Более подробно микроскопическая кинетика роста дендрита зассмотрена на рис. 55.

У кристаллического зародыща с огранкой, близкой к кубу, ыстрее всего растут элементы с наибольшей кривизной лежфазной поверхности, т.е. вершины куба. Поэтому дендритные етви первого порядка отрастают в направлении диагоналей куба в трехмерном пространстве - в направлении пространственных иагоналей <111>). Равномерное распределение примесного юмпонента Б в жидкой фазе, которое символизирует светло-серый рон рисунков, сменяется повышенной концентрацией Б вблизи ронта кристаллизации и в междуветвиевых промежутках. На это казывает более темный цвет жидкой фазы, который тем темнее, ем ближе к поверхности раздела Ж.К. Привлекает внимание юнкуренция при росте соседних ветвей: одни из них первыми растают в расплав, при этом соседние ветви выклиниваются и грекращают рост. Сравнивая первый кадр с последним можно аключить, что при свободном росте дендрита его контур еометрически подобен контуру зародыша.

Когда затвердевание слитка завершается, возникает зеренная труктура слитка – рис. 56.

Каждое зерно образовано дендритными ветвями одного ендрита. Границы зерен, как видно на рис. 56, а. неровные, они формировались в результате конкуренции соседних дендритов, астущих навстречу один другому.



Рис. 56. Микрофотографии сплава со структурой твердого раствора, 200* (Т.М.Шпак)

На рис. 56, а наблюдается ясно выраженная дендритная ликвация; промежутки между ветвями дендритов отличаются травимостью от самих ветвей, что обусловлено различием содержания компонента Б. Привлекает внимание своеобразие зёренной структуры, в которой одно зерно образовано одним дендритом. На рис. 56, б показан однородный твердый раствор того же сплава; внутри зерен ликвация отсутствует. Она устранена диффузионным отжигом, т.е. нагревом до температур, близких к температуре плавления, при которых диффузионные процессы проходят очень быстро и эффективно выравнивается химический состав ветвей дендритов и межветвиевых промежутков. Различная обусловлена травимость соседних зерен разной кристаллографической ориентацией их кристаллических решеток.

3.3 Эвтектическая коисталлизация

В зависимости от состава сплавы системы A-B могут испытывать как эвтектическую кристаллизацию (интервал $c_{4'} \le c \le c_{4''}$), так и кристаллизацию по типу твердых растворов $(c < c_{4'} \ u \ c > c_{4''})$. Рассмотрим здесь лишь кристаллизацию сплавов эвтектического типа, поскольку кристаллизация твердых растворов проанализирована в предыдущем разделе.

Проанализируем фазовые превращения в доэвтектическом сплаве / при понижении температуры (рис. 57).

При $T = T_I$ в равновесии находится жидкая фаза \mathcal{M}_C

При $T = T_2$ наступает двухфазное равновесие $\mathcal{H}_{c_2} \leftrightarrow a_{c_2}$



Рис. 57. К анализу кристаллизации эвтектических сплавов

При $T = T_3 = T_2 - \Delta T_1$ (где ΔT_1 – переохлаждение, при котором зарождаются и растут кристаллы α -фазы) осуществляется фазовый переход $\mathcal{K}_{C_3} \rightarrow \alpha_{C_3'} + \mathcal{K}_{C_2''}$

Этот процесс продолжается и при дальнейшем понижении, температуры вплоть до T_4 . При этом состав кристаллов изменяется по линии $3^{I} - 4^{I}$, а состав жидкой фазы на границе с α -фазой – по глинии $3^{II} - E$.

При $T = T_4$ когда температура сплава достигает изотермы трехфазного эвтектического равновесия $\mathcal{K}_{C_1} \leftrightarrow a_{C_2} + \beta_{C_2}$, в

сплаве существуют две фазы: первичные кристаллы *а*-твёрдого раствора и эвтектическая жидкость (рис. 58, а).

При $T = T_5 = T_4 - \Delta T_2$, (где ΔT_2 – переохлаждение, псобходимое для зарождения и роста эвтектической составляющей) происходит собственно эвтектическая кристаллизация: $a_I + \mathcal{K}_{C_F} \rightarrow a_I + (a + \beta)_{3BT}$:

Для определения движущей силы процесса определим перепады концентраций в каждой фазе и пути диффузионных потоков атомов компонентов.

Распределение равновесных локальных концентраций на межфазных границах приведено на рис. 58, б.



Рис. 58. Структурные составляющие и локальные диффузионные потоки в сплаве состава / (микроскопическая картина) концентраций.

Концентрация жидкой фазы на границе с β -фазой изменяется по линии $T_b E$, а при переохлаждении – по экстраполированной в область низких температур ветви этой линии и при температуре T_5 составит величину $c_{5'''}$. Аналогично концентрация жидкости на границе с α -фазой при $T=T_5$ определяется точкой 5'''.

С другой стороны, концентрация твердых α - и β -фаз в контакте с жидкостью при изменении температуры изменяется по линиям солидус и при температуре T_5 определится точками пересечения с изотермой $T = T_5$ экстраполированных ветвей солидус, а именно: состав α -фазы на границе с жидкостью будет равен $c_{5''}$ а β -фазы на границе с жидкостью будет равен $c_{5''}$ а β -фазы на границе с жидкостью – $c_{5''}$. На границе α / β состав фаз будет: α -фазы – $c_{5''}$. β -фазы – $c_{5''}$. Удаленная от фазовых превращений невозмущенная жидкость будет сохранять тот же состав, который она имела на предыдущем этапе рассмотрения, при эвтектическом равновесии, т.е. $c_{5''}$.

Имея картину распределения концентраций на межфазных границах и в невозмущенной материнской фазе, определим направление диффузионных потоков атомов компонентов.

Для жидкой фазы справедливо неравенство



При выравнивании перепада концентраций возникнут диффузионные потоки атомов компонента \mathcal{L} , направление которых указывают знаки неравенства, если отождествлять их со стрелками: >=->. Нанесем направление диффузионных потоков на микроскопическую картину (рис. 58, б). Из анализа ситуации следует, что к фронту кристаллизации β -фазы направлены два диффузионных потока атомов \mathcal{L} : вдоль фронта кристаллизации фаз

кристаллизации α-фазы (тангенциальная или ближняя диффузия) и нормально к двухфазному фронту кристаллизации, исходящий из участков невозмущенной жидкости (нормальная или дальняя диффузия).

Следует подчеркнуть, что потоки атомов *A* идут в обратном направлении и при дальней, и при ближней диффузии и направлены к микроучасткам жидкости перед фронтом кристаллизации *α*-фазы.

Таким образом, микрообъемы расплава перед фронтом кристаллизации α -фазы оказываются пересыщенными компонентом A, а перед фронтом кристаллизации β -фазы – компонентом \overline{b} .

Вместе с тем обратим внимание и на диффузионный отвод атомов примесного компонента из микрообъемов расплава, в который врастает фаза на основе данного компонента: избыток атомов Б является вредным для роста а-фазы; этот избыток отводится к фронту кристаллизации β -фазы, где используется как строительный материал. Аналогичное можно сказать и об атомах A: их избыток в расплаве перед фронтом кристаллизации β -фазы тормозил бы рост последней, если бы не отводился к фронту α-фазы. Таким образом, при кристаллизации совместной кристаллизации α - и β -фаз возникает кооперация: атомы, являющиеся вредной примесью для одной фазы, отводятся при тангенциальной диффузии к фронту кристаллизации другой фазы, где являются полезным строительным материалом. Поскольку, согласно первому закону Фика, диффузионный поток при выравнивающей диффузии / пропорционален градиенту концентрации $\frac{\partial c}{\partial x} \left[I = -D \frac{\partial c}{\partial x} \right]$ то вследствие весьма малых расстояний, на которые осуществляется ближняя диффузия, величина градиента $\frac{\partial c}{\partial x}$ на фронте кристаллизации эвтектики оказывается достаточно большой, что определяет существенный тангенциальной (ближней) диффузии вклад потока в материальный баланс процесса кристаллизации. Этот вывод

111

Было установлено, что при одном и том же переохлаждении расплава линейная скорость роста эвтектического пакета фаз на порядок превысила скорость роста изолированных кристаллов тех же фаз.

Наряду с жидкой фазой перепады равновесных концентраций возникают и в твердых фазах. Так в α -фазе (см. рис. 58, б) имеем $c_{5''} > c_{5'}$, т.е. атомы примеси отводятся от фронта кристаллизации α -фазы вглубь ее, а к фронту доставляются атомы строительного материала – компонента A. Аналогично для β -фазы: $c_{5''} < c_{5''}$. Под влиянием этого перепада возникает диффузионный поток атомов δ , направленный к фронту кристаллизации β -фазы. В обратном направлении движутся атомы примесного компонента A.

Таким образом, диффузионные потоки и в твердых фазах способствуют процессу эвтектической кристаллизации. Однако интенсивность диффузии в твердых фазах на несколько порядков ниже, чем в жидкой, и потому вклад этих потоков незначителен.

В конечном итоге затвердевший сплав *I* имеет структуру, схематически показанную на рис. 58, в. В поле зрения микроскопа различаются две структурные составляющие: первичные кристаллы α -фазы и эвтектическая составляющая ($\alpha + \beta$) вокруг них.

На рис. 59 показана микроструктура эвтектического сплава неэвтектического состава с первичным кристаллом α -фазы, вокруг которого сформировалась двухфазная ($\alpha + \beta$) эвтектика. Эвтектическое зерно наследует форму кубического α -кристалла, оно имеет вид конверта, кромки которого (одна из них указана стрелкой) параллельны кромкам кристалла. Вокруг данного эвтектического зерна расположены соседние зерна.

Поскольку все эвтектические зерна двухфазные, границы между ними выражены менее четко, чем в случае твердых растворов, как на рис. 56.



Рис. 59. Формирование эвтектического зерна на первичном (базовом) кристалле (100[×])

В отличие от рассмотренного случая при затвердевании сплава состава // первичные кристаллы не образуются.

При $T = T_E$ выполняется условие для эвтектического трехфазного равновесия $\mathcal{K}_{c_E} \leftrightarrow \alpha_{c_{4'}} + \beta_{c_{4''}}$, но реально в сплаве присутствует лишь жидкая фаза.



Рис. 60. Схема микроструктуры сплава состава II (см. рис. 57): а – образовалась при кооперативном (совместном, парном) росте; б – образовалась при некооперативном (раздельном) росте

Для осуществления эвтектического превращения жидкость необходимо переохладить на величину $\Delta T_2 = T_E - T_5$ При этом зарождаются и растут кристаллы α - и β -фаз. Если α - и β -фазы имеют общий фронт кристаллизации, возникают кооперативные структуры, характеризующиеся тонко перемежающимися ответвлениями кристаллов обеих фаз – рис. 60, а; 61, а. Как

ускоренном охлаждении.

В системах с неметаллическими компонентами, например в органических веществах (азобензол – пиперонал, камфора – нафталин и др.), а также в металлических системах при очень медленном охлаждении наблюдают также и конгломератную структуру эвтектики. При ее образовании превалирующий вклад осуществляют потоки дальней (нормальной) диффузии, и кристаллы α - и β -фаз растут в значительной мере автономно – рис. 61, б.



Рис. 61. Микроструктура эвтектики белого чугуна, которая образовалась как продукт кооперативного (а) и раздельного (б) роста эвтектических фаз (200^{*})

Линейная скорость роста эвтектики в этом случае гораздо ниже, чем при кооперативном росте.

Фазовые переходы при охлаждении сплава состава ІІІ (см. рис. 57) во многом аналогичны рассмотренным для сплава І. $T = T_6$ черты процесса. При Обсудим вначале сходные ликвидус) возникает (температура двухфазное равновесие $\mathcal{K}_{c_6} \leftrightarrow \mathcal{B}_{c_{eff}}$ жидкофазном При этом сплав находится В состоянии, поскольку условий для зарождения твердой фазы не было.

При переохлаждении на величину $\Delta T_3 = T_6 - T_7$, как и в сплаве *I* зарождаются и растут первичные кристаллы. Однако для сплава *III* это первичные кристаллы β -фазы (рис. 62, а). Величины

кристаллов α - и β -фаз, неравны. Как правило, величина $\varDelta T$ больше для той фазы, которая отличается большей долей направленности системы межатомных связей. Например, карбиды металлов зарождаются при большем переохлаждении, чем твердые растворы на базе тех же металлов.

При $T = T_4$, когда температура достигает изотермы трехфазного эвтектического равновесия $\mathcal{K}_{C_E} \leftrightarrow a_{C_4} + \beta_{C_4''}$ сплав имеет двухфазное строение $\mathcal{K}_{C_E} + \beta_{C_4''}$, причем β -кристаллы образовались на предыдущем этапе охлаждения.

В результате дальнейшего охлаждения до температуры ниже эвтектической T_E зарождается и растет эвтектика $(\alpha + \beta)$. Микроскопическая картина диффузионных потоков при росте эвтектики в сплаве *III* ничем принципиально не отличается от картины в сплаве *I*, рассмотренной ранее, и поэтому здесь не повторяется.



Рис. 62. Этапы кристаллизации сплава состава III (см. рис. 57)

Обратим внимание на различие микроструктуры сплавов составов *I*, *II* и *III*, затвердевших при кооперативном росте эвтектики. Сопоставляя рис. 58, а, 60, а и 62, б прежде всего отметим, что различие микрокартины каждого сплава обусловлено первичными кристаллами. Если в сплаве *I* (рис. 58, а) первичные кристаллы α -фазы изображены светлыми квадратиками (сечение

11

-фазы (рис. 62, б) выросли в виде дендритов с округлыми ветвями. В сплаве // первичных кристаллов вообще нет (рис. 60, а). Все эти особенности согласуются, как было изложено ранее, с диаграммой состояния (рис. 57).

Привлекает внимание тождественность структуры эвтектической составляющей во всех трех сплавах; на всех микроснимках она имеет вид конверта с отрастающими от центра во все стороны светлыми и темными пластинками α - и β - фазы.

Более внимательное изучение рис. 58, а и рис. 62, б приводит к установлению еще одной закономерности. Оказывается, что в сплаве состава I (рис. 58, а) эвтектика зарождается и растет на первичных кристаллах α -фазы, а в сплаве *III* (рис. 62, б) эвтектические зерна (или, как их еще называют, колонии) растут отдельно от первичных кристаллов β -фазы, как бы не замечая их.

В этом заключается еще один фундаментальный принцип эвтектического превращения – принцип невзаимного зарождения фаз. Он сводится к тому, что если в системе A-B эвтектика образована фазами α и β с различной кристаллохимической природой, то не каждая из фаз способна зародить на себе другую, а следовательно, и эвтектику при достаточно большом переохлаждении M_2 . Этой способностью обладает лишь фаза с большей долей направленных межатомных связей. Например, в паре твердый раствор на основе металла и карбид последняя фаза будет зарождающей.

Заметим также, что фаза с большей долей направленных межатомных связей более склонна к росту в виде ограненных кристаллов. Это также согласуется с рис. 58, а и рис. 62, б.

Таким образом, в сплаве состава ///, где в жидкости образовались первичные кристаллы незарождающей β -фазы, эвтектика вынуждена зарождаться в жидкости отдельно от β -фазы и их рост взаимно не обусловлен. Наблюдения показывают, что в этом случае в центре эвтектического зерна находится небольшой кристаллик зарождающей α -фазы, который играет роль базового кристалла.

MALE VERSION DECKENTERNA CILIZBUB

Металлографическое изучение структуры металлических сплавов начали Сорби и Мартенс в 1890-х – 1900-х годах с помощью весьма несовершенных микроскопов, обладавших посредственной разрешающей способностью и не позволявших получать микроснимки с достаточно большим увеличением. Первые результаты исследований структуры эвтектических сплавов были получены в работах К. Бенедикса в 1904 – 1907 гг. Поскольку и методические, и инструментальные возможности приборного обеспечения того времени были весьма ограничены, выводы делались скорее на базе интуиции, чем по результатам детальных микроморфологических исследований.

В качестве примера приведем иллюстрации из работы Бенедикса, посвященной изучению структуры эвтектики белого чугуна – рис. 63.

Понятно, что с помощью микроснимков такого посредственного качества можно судить лишь об общих характеристиках сплава – наличии и типе первичных кристаллов, относительной доле эвтектической составляющей структуры сплава в зависимости от его химического состава, общем виде эвтектики.

Однако для суждения о физико-химической природе и о микроморфологии эвтектики этих данных было явно недостаточно. К тому же сведения о термодинамических свойствах сплавов эвтектического типа, например, контактном плавлении, также отсутствовали.

Именно к этому периоду становления металлографии как науки относится распространенное кое-где и ныне суждение о том, что эвтектика – это механическая смесь мельчайших кристалликов двух фаз. Это утверждение сформировалось на основе «очевидного» – глядя на перемежающиеся участки светлой и темной фаз проще всего сделать именно такой вывод.

Процитируем выдержку из монографии проф. Н.М. Витторфа «Теория сплавов в применении к металлическим системам» (1909).

Гравление 4¹⁰ спиртовымъ растворомъ инкриновон ъвелоты.



Вълый чугупъ, 4,07 С. Преобладаотъ звтектика В', Упелич. 78. фия. 7.

Іздалії чутупь, 1.21 — С. Павстилчатью кристаля, эвтек В Мислан, 78. Фил. 4.

Рис. 63. Фотокопия иллюстраций к работе К. Бенедикса о структуре белого чугуна в сплавах Fe-C (1904)

«... Ponsot доказал при помощи микроскона, что криогидраты KMnO₄ и K₂Cr₂O₇ содержат кристаллы этих солей, а Offer нашел, что теплоты растворения в воде криогидратов и механических смесей того одинаковы, т.е. те же состава И другие R энергетическом отношении тождественны. После того, как явления замерзания солевых растворов были поняты, Guthrie в 1884 году установил верное отношение и к эвтектическим сплавам металлов; с тех пор взгляд на эвтектику, как на очень тонкую механическию смесь, постепенно завоевывал себе права гражданства и в настоящее время может считаться общепризнанным» (курсив авт.).

Однако этот взгляд не выдерживает критики прежде всего по термодинамическим соображениям.

Во-первых, если бы кристаллы обеих фаз составляли действительно механическую смесь, компоненты которой характеризуются полным отсутствием химического две параллельные линии, начинающиеся в точках плавления обои компонентов – рис. 64. На самом деле на диаграммах состояни эвтектических сплавов линии ликвидус и солидус понижаются увеличением содержания примесного компонента, чт свидетельствует об уникальном свойстве эвтектических сплавов контактном плавлении.

Во-вторых, поскольку Offer приготавливал тонкодисперснуя кристалликов эвтектических фаз смесь путем дроблени сравнительно больших кусков этих фаз и смешивания полученны однофазных порошков в ступке, то в результате он получи развитую двухфазную поверхность раздела, на которой контактны физико-химические явления происходили точно так же, как и н поверхности раздела этих же фаз в криогидрате, полученно замерзанием водного раствора. Отсюда понятна энергетическа тождественность этих двух объектов исследования. Но поскольку этом изящном опыте в качестве компонентов системы были взят не невзаимодействующие фазы, которые составили бы истиннут фазы смесь. с механическую a эвтектическим типо взаимодействия, то суждение экспериментатора об эвтектике как механической смеси являлось ошибочным.



Рис. 64. Диаграмма состояния термодинамической системы, компоненты которой образуют механическую смесь

Второй предпосылкой появления гипотезы о механическо смеси с дискретными частицами эвтектических фаз являето построение пространственной модели строения эвтектики г единичным сечениям металлографического шлифа. при этом возможны принципиальные ошибки.

На рис. 65 приведена микроструктура эвтектического сплава которого была Cd-Sn, медленная кристаллизация прервана полузатвердевшего слитка быстрым охлаждением в воде. Благодаря этому можно уверенно различить поверхность фронта кристаллизации двухфазной эвтектики и сделать суждение о форме эвтектического зерна в целом. Одни сферической эвтектические зерна имеют в разрезе точечную форму сечений темной эвтектической фазы, другие – в виде линий, радиально расходящихся из общего центра.

Понятно, что пространственная структура эвтектического зерна может быть описана сферической моделью, в которой в белой матричной фазе размещены радиально расходящиеся волокна (или стержни) темной фазы, выросшие из одного центра.



Рис. 65. Эвтектические зерна в сплаве Cd—Sn (100x). Темная эвтектическая фаза имеет поперечное сечение в виде точек в одних зернах (белые стрелки) или радиально расходящихся полос (черные стрелки) — в других зерна плоскостью разреза, ориентированной перпендикулярно направлению роста волокон, как это схематически показано пунктирной линией на рис. 65.

Естественно, что эвтектика Cd-Sn с радиально-волокнистой морфологией не может быть примером механической смеси эвтектических кристалликов двух фаз, поскольку темная эвтектическая фаза образует не дискретные частицы, а радиально разветвленные дендритные ветви этой фазы.

Разветвленные дендритные ветви ковалентной эвтектической фазы в сплаве Al-Si хорощо выявляются, если эвтектическую алюминиевую фазу с металлическими межатомными связями удалить избирательным травлением – рис. 66.



Рис. 66. Параллельные волокна кремниевой фазы, растущие из общего центра. Сплав Al–21,5 %Si. Алюминиевая матрица эвтектики удалена избирательным травлением, это позволило обнажить генетические связи между отростками кремниевой фазы. Эвтектика в этой системе долгое время считалась примером отдельного класса эвтектик с дискретными частицами второй фазы. Растровая электронная микроскопия (3000^x) можно лишь на основе анализа пространственного строения эвтектического зерна.

Это делают с использованием комбинации следующих методов исследования:

- последовательных переполировок шлифа с контролируемой толщиной удаляемого слоя;
- анализа трех взаимно-перпендикулярных сечений, ориентированных по главным кристаллографическим направлениям базового кристалла эвтектического зерна;
- растровой электронной микроскопии эвтектического зерна с удаленной матричной фазой.

Днепропетровской научной школой на протяжении более 50 лет проведены детальные стереометрические исследования большого количества эвтектических сплавов, отличающихся различием физико-химической природы эвтектических фаз. На этой основе предложена система классификации эвтектических сплавов.

Классификация эвтектических сплавов проводится по нескольким параметрам.

По степени кооперативности роста эвтектических фаз:

- кооперативные, формирующиеся при превалировании ближней, или тангенциальной, диффузии; микроструктура их представлена тесно перемежающимися ответвлениями эвтектических фаз.
- конгломератные, формирующиеся при превалировании дальней, или нормальной, диффузии; микроструктура их представлена конгломератом автономно зародившихся и выросших зерен эвтектических фаз.

По микроморфологии эвтектики (рис. 67):

- пластинчатые; ответвления эвтектических фаз образуют пакет чередующихся пластин – рис. 67, а;

- форме стержней распределены в матрице другой фазы рис. 67, б;
- глобулярные; глобулярные кристаллы одной из эвтектических фаз распределены в матрице другой фазы – рис. 67, в;
- -игольчатые; кристаллы одной из эвтектических фаз в форме неправильных игл распределены в матрице другой фазы рис. 67, г.



Рис. 67. Типы микроструктуры эвтектических зерен: а – пластинчатая; б – стержневая; в – глобулярная; г – игольчатая

микроморфологическим признакам Классификация по работ Шайля длительное основе время эвтектики на мировой литературе. Однако работами использовалась В иепропетровской школы металловедов – эвтектистов было показано, что игольчатой микроморфологии с изолированными частицами дискретной фазы, примером которой Шайль приводил пвтектику силуминов и серых чугунов, на самом деле не названных существует. Эвтектика системах представляет В отростки кристалла ковалентной фазы разветвленные распределенные в металлической матрице. Выделение игольчатой морфологии в отдельную группу – это ошибка типичная пространственного строения одиночным интерпретации по неориентированным сечениям.

Ниже приводятся примеры стереоморфологического анализа интектических зерен в различных сплавах, выполненного авторами.

3.3.2 Строение эвтектики в системе Bi-Sn

Эвтектический сплав этой системы отличается очень низкой температурой плавления (139 °C), хорошей тепло- и электропроводностью и поэтому служит базой для разработки низкотемпературных припоев для пайки компонентов электро- и радиотехнических приборов.

Эвтектика системы Bi-Sn долгое время служила «типичным» примером «двухфазной механической смеси» в технической и учебной литературе.

Для выявления стереоморфологии этой эвтектики провели анализ последовательных сечений одного и того же эвтектического зерна плоскостями, параллельными плоскости (001) базового кристалла висмута – рис. 68. Этот кристалл растет в виде почти кубического ромбоэдра с одним из углов при вершине 87°.



Рис. 68. Стереомикроанализ эвтектики в системе Bi—Sn: а – г – последовательные сечения, параллельные плоскости (001)Bi (100^{*}); д – рост дендрита олова по поверхности базового дендрита висмута (400^{*})

кристалла. Собственно эвтектическая кристаллизация начинается, когда на поверхности базового кристалла висмута зарождается (или прививается как на рис. 68, д), вторая эвтектическая фаза – олово. Дендрит этой фазы разрастается по поверхности базового кристалла. Затем начинается совместный рост обеих фаз в поперечном направлении [001] Ві. Как видно из рис. 68, б – г участки эвтектики, выросшие на соседних гранях базового кристалла, разделены светлой висмутовой прослойкой.

В дальнейшем она играет роль базового кристалла для тех участков эвтектики, которые растут вне проекции соответствующей грани.

При этом морфология участков эвтектики, отрастающих как от кристалла, так и от его секториальных границ, ничем не отличается.

Эти закономерности схематически представлены на структурной схеме рис. 69.



Рис. 69. Последовательные этапы роста эвтектики в системе Bi–Sn: а – рост поверхностного дендрита олова на гранях базового кристалла висмута; б – образование двухфазной сетки Bi+Sn и начало роста эвтектики; в – рост эвтектики Bi+Sn, базирующейся на гранях базового кристалла и на его секториальных границах

<u>3.3.3 Строение эвтектики в системе Fe-C (метастабильное</u> <u>равновесие)</u>

Белый чугун является одним из важнейших литейных сплавов. Повышение его служебных свойств возможно лишь на

основе целенаправленного изменения фазового состава и микроструктурных характеристик.

Изучение его микроструктуры началось еще в начале прошлого века. Большой вклад в выяснение закономерностей формирования эвтектики белых чугунов внес А. Ледебур, в честь которого впоследствии эвтектика белого чугуна была названа ледебуритом.

Ледебурит как двухфазная эвтектика четко проявляет несколько основных этапов образования и роста. Эти этапы в той или иной степени воспроизводятся и в других эвтектических системах. Рассмотрим их подробнее.

На рис. 70 зафиксирован начальный этап формирования эвтектики. Он заключается в том, что на базовом кристалле цементита (широкая светлая пластина) зарождается и растет вторая эвтектическая фаза – твердый раствор на основе ГЦК железа, именуемый аустенитом. Она растет по поверхности цементитного кристалла в виде плоского дендрита с взаимноперпендикулярными ветвями (рис. 70).



Рис. 70. Рост плоского дендрита аустенита по поверхности базового кристалла цементита (100^{*}). В центре дендрита видна черная точка – центр зарождения дендрита

Поперечные разрезы ветвей дендрита на рис. 70 имеют вид темных овалов – рис. 71. Поскольку поверхность цементитного кристалла не идеально плоская, а имеет вид ступенчатой террасы, то появление аустенита на данной ступеньке возможно не только иследствие зарождения, но также и как результат прививки неточкой дендрита, выросшего на соседней ступеньке.

Таким образом на всей поверхности базового кристалла цементита может расти один или несколько дендритов аустенита. Это очень важное заключение, поскольку оно дает основание сделать вывод об отсутствии множественного зарождения аустенита как второй фазы эвтектики.

Следует отметить, что зарождение эвтектики в общем случае происходит не на любом кристалле, первым образовавшемся в расплаве. Зарождает эвтектику та из двух или более эвтектических фаз, которая имеет более прочные межатомные связи, т.е. та фаза, межатомные связи которой имеют большую долю ковалентности: это карбиды, бориды, нитриды, интерметаллические соединения. Гсли эвтектика образована одной из названных фаз и твердым раствором на основе металла, то зарождающей фазой выступает соединение (промежуточная фаза). Твердый раствор эвтектику не зарождает. В этом заключается важный принцип эвтектического структурообразования – принцип невзаимного зарождения фаз.



Рис. 71. Начальные этапы формирования ледебуритной эвтектики на базовом кристалле цементита. Сечение плоскостью (010) цементита (200^{*}). Правый (на снимке) край цементитного кристалла врастает в эвтектическую жидкость. Левее на его поверхности появляются дендритные ветви аустенита (темные овалы поперечных сечений). В левой части снимка от поверхности цементитного кристалла отрастает двухфазная эвтектика Для выяснения закономерностей эвтектического превращения /добно применить анализ последовательных сечений одного и того ке участка эвтектической колонии с целью построения ее пространственной модели. При этом важно точно идентифицировать кристаллографические направления базовой разы – цементита. Для этого медленно затвердевщий слиток раскалывают по плоскости (001) цементита.



Рис. 72. Серия последовательных сечений ледебуритной эвтектики плоскостью, параллельной (001) цементита (70^x)

тем плоскость скола шлифуют и полируют до тех пор, пока в оскость металлографического шлифа не начиет выходить

новерхность раздела цементита с аустенитом – рис. 72. После этого идентифицируют направление [010] цементита. Обычно это не вызывает проблем, поскольку именно в этом направлении растут пластинчатые ответвления цементита – рис. 72, е – и (в верхней части поля зрения).

Рост лендритов аустенита хорошо виден на серии последовательных переполировок на рис. 72, а - г. Здесь светлое базового поверхность цементитного кристалла. поле Гемнотравящиеся округлые ветви аустенита разрастаются по цементиту, постепенно занимая все большую часть поля верхнего микроснимка (рис. 72, а - г). Затем наступает следующий этап совместный рост пакета обеих эвтектических фаз (цементита и аустенита) по поверхности аустенитного дендрита в направлениях [010] и [001] цементита.

Сравнивая изменение сечений с каким-либо запоминающимся структурным мотивом (выделено кружком) при переходе к более удаленным от базового кристалла сечениям можно судить о характере изменения микроморфологии (т.е. микростроения) эвтектики. Например о том, что по мере удаления от базового кристалла эвтектика огрубляется, что свидетельствует о некотором замедлении скорости роста.

Однако важнейший вывод из анализа последовательных сечений заключается в следующем. Поскольку структурный мотив данного микроучастка сохраняется в общих чертах при переходе от первого к последнему сечению это означает непрерывность эвтектических фаз во всей толщине эвтектического зерна. Другими словами множественное зарождение эвтектических фаз на фронте кристаллизации отсутствует. Это делает распространенную гипотезу об эвтектике как механической смеси кристаллов двух фаз несостоятельной.

Эвтектика ледебурита имеет пластинчатую структуру на фронте продольного роста и стержневую на фронте поперечного роста. Другими словами, если при продольном росте в расплав врастает двухфазный пакет пластин цементита и аустенита, то в результате поперечного роста формируется эвтектика, включающая цементитную матрицу и проросшие в ней стержни аустенита, которые берут начало от ветвей аустенитного дендрита, выросшего на поверхности базового цементитного кристалла. Кружком отмечен участок эвтектики с характерным структурным мотивом. При переходе от сечения к сечению можно проследить за изменением структуры участка при поперечном росте эвтектики. Аналогичную процедуру можно выполнить для любого другого участка эвтектики.

Найденные закономерности в максимально концентрированном виде показаны на рис. 73.

Здесь характерные микрофотографии сопоставлены с трехмерными структурными моделями, ориентированными относительно главных кристаллографических направлений цементита.

В левой части микроснимка и модели I растут пластинки цементита. Правая часть занята дендритными ветвями аустенита.



Рис. 73. Последовательные этапы роста ледебурита (а — модель, б микроснимки). Участки эвтектики, образовавшиеся на ступенчатой поверхности базового кристалла, конкурируют в ходе роста и это приводит к образованию ячеистой субструктуры эвтектики. Как видно на микрофотографиях пластинчатое строение имеет лишь головная часть Вторая позиция показывает уже сформировавшуюся эвтектику. При этом та часть эвтектики, которая базируется на двухфазном пластинчатом пакете, продолжает расти в виде пластин, в то время, как рост эвтектики на базе двухфазной сетки (дендритные ветви аустенита и межветвиевые прожилки цементита) приводит к формированию стержневой морфологии. На третьей модели и микроснимке показан заключительный этап роста эвтектики.

Следует отметить, что пластинчатая структура непрерывно преобразуется в стержневую, что иллюстрируется средней частью модели 3. Темная аустенитная пластина расчленяется на стержни при поперечном росте. В сущности здесь происходит дендритное разветвление эвтектической пластины в стержни под влиянием примесей с коэффициентом распределения меньше 1.

Более подробно закономерности дендритного роста рассмотрены в разделе «Кристаллизация твердых растворов».

Головная часть ячейки воспроизводит пластинчатое строение при продольном росте.

Результаты многочисленных детализированных микроструктурных исследований сведены в стереометрическую модель ледебурита – рис. 74.



Рис. 74. Пространственная модель эвтектики ледебурита

Базовый кристалл растет слева направо, а последовательность этапов формирования эвтектики располагается в обратном направлении, так что справа видна свободная поверхность пластинчатого дендрита цементита, а в левой части – окончательно сформировавшаяся эвтектика.

Следует обратить внимание на то, что эвтектика образовалась на обеих (верхней и нижней) гранях базового кристалла.

3.3.4 Строение эвтектики (α+CuAl₂) в системе AI-Cu

Ранее на примерах систем Bi-Sn и Fe-C были рассмотрены особенности эвтектического структурообразования на базовых кристаллах, имеющих гранную форму роста с высокой (Bi) и со значительно меньшей степенью симметрии (Fe₃C).

В некоторых случаях базовый кристалл эвтектической колонии (зерна) формируется в виде трехмерного дендрита с округлыми ветвями. В этом случае эвтектическая колония также образуется в виде трехмерного дендрита с округлыми ветвями.

Для изучения строения эвтектики (α+CuAl₂) в системе Al-Cu рассмотрим микроструктуру эвтектических колоний в сплаве, медленная кристаллизация которого была прервана быстрым охлаждением полузатвердевшего слитка в воде – рис. 75.

Поперечные сечения округлых дендритных ветвей базового кристалла в виде темных овалов расположены в центральной части снимков на рис. 75, а и б и на стереометрической модели (рис. 75, в). Вокруг них видны эвтектики ободки обеих эвтектических фаз, выросших при сравнительно медленном охлаждении. Остальное пространство СНИМКОВ имеет тонкодифференцированную структуру, которая образовалась в момент закалки и которая поэтому символизирует жидкую фазу, существовавшую непосредственно перед закалкой.

Две правые ветви дендрита $CuAl_2$ на рис. 75, а не имеют светлых ободков, следовательно они врастают непосредственно в эвтектическую жидкость. Вокруг третьего овального сечения ветви уже виден ободок α -фазы в виде светлого пунктира. Это значит, что по поверхности базового дендрита $CuAl_2$ как на подкладке начинается рост дендритных ветвей α –фазы. Это хорошо видно в правой части структурной схемы, рис. 75, в.

При переходе к сечениям дендритных ветвей, расположенных левее, фиксируются следующие этапы роста эвтектики - образование двухфазной сетки, а затем все более утолщающегося звтектического ободка. Ha рис. 75, б эвтектические ободки уже сомкнулись, но все эвтектическое зерно разделения сохраняет признаки на отдельные ячейки, сформировавшиеся на отдельных ветвях базового дендрита.



Рис. 75. Закалочно-микроструктурный анализ структуры и этапов образования эвтектики (α+CuAl₂) в системе Al–Cu : a – 300^{*}, б – 100^{*}, в – схема

Таким образом, несмотря на различие кристаллохимической природы кристаллов базовых фаз в рассмотренных случаях, общие закономерности и последовательность эвтектического структурообразования остаются неизменными.

3.3.5 Строение эвтектики (β+TisSis) в системе Ti-Si

Эвтектические сплавы на основе титана разработаны с целью получения новых конструкционных материалов для изготовления деталей двигателей внутреннего сгорания и газовых турбин, работающих при высоких температурах в условиях динамических нагрузок и агрессивной среды. Их служебные свойства зависят от структурных характеристик эвтектической составляющей сплава. Поэтому изучение строения эвтектики в системе Ti-Si представляет большой интерес.

Эвтектика в этой системе образована двумя фазами: β -твердым раствором на базе титана и силицидом титана Ti_5Si_3 , β -кристаллы растут в виде трехмерных дендритов с округлыми ветвями. Силицидная фаза образует гранные кристаллы в виде удлиненных гексагональных призм. Поперечные последовательные сечения силицидного кристалла показаны на рис. 76, а – в, а продольный разрез на рис. 76, г.

Как видно из рис. 76, а – в вокруг первичного кристалла силицида титана образовался двухфазный эвтектический ободок, в целом повторяющий огранку кристалла. Это свидетельствует о гом, что первичный (т.е. кристаллизующийся первым в заэвтектических сплавах) кристалл зарождает на себе эвтектику и поэтому является для нее базовым.

Внутри кристалла имеются области, включающие две эвтектические фазы. Ключ к пониманию их происхождения дает рис. 76, г. Нижний торец кристалла имеет несплошность в виде удлиненной области, параллельной оси гексагональной призмы.

Это типичные признаки дендритного разветвления базового кристалла. Особенностью морфологии таких дендритов с сильной анизотропией сил межатомной связи является преимущественный рост призмы в направлении [0001] Ti₅Si₃.









Рис. 76. Поперечные последовательные сечения базового кристалла Ti₅Si₃ а – в (300^x), его продольное сечение (г) (200^x). Вокруг поверхности базового кристалла растет двухфазная β+Ti₅Si₃ эвтектика. На микроснимке (г) заметно веерообразное искривление направления роста стержней эвтектического силицида

В ходе дендритного роста от вершин гексагональной призмы берут начало стержневые отростки гексагональной огранки с тенденцией к всерообразному искривлению – см. микрофотографии на рис. 76 и схему на рис. 77.



Рис. 77. Схема разветвления кристалла Ti₅Si₃, первоначально росшего в форме гексагональной призмы: преимущественный рост получают элементы внешней огранки с большой кривизной поверхности раздела – ребра и вершины. Каждое ребро формирует ответвление в виде стержня с гексагональной огранкой

На рис. 78 показана стержневая составляющая эвтектической структуры.



Рис. 78. Темные дендриты β-Ті (указаны стрелками) отрастают от поверхности базового силицидного кристалла, где вместе с силицидом они сформировали двухфазное основание эвтектики. В ходе дальнейшего роста образовался двухфазный веерообразно разветвленный пакет обеих фаз. Растровая электронная микроскопия (500[×]) Стержни эвтектического дендрита силицида отрастают от базового кристалла и образуют веерообразно разветвленный пакет. Там же видны темнотравящиеся разрезы ветвей дендрита β-Ti, выросшие на гранях базового кристалла.

В заключение приведем стерсометрическую модель эвтектического зерна (колонии) в системе Ti-Si – рис.79.



Рис. 79. Трехмерная модель и последовательные этапы развития эвтектической колонии в системе Ti–Si

Базовый кристалл силицида титана Ti₅Si₃ растет слева направо, а этапы формирования эвтектической структуры показаны в обратной последовательности – справа налево. Первыми врастают в эвтектический расплав стержнеобразные ветви силицидного дендрита. Затем по поверхности силицидной призмы растет плоский дендрит β-Ti (на схеме – темного цвета). На прогяжения последующих этапов формируется стержневая эвтектика (условно представленная на правой и нижчей гранях
кристалла) либо эвтектика с ледебурито-подобной структурой, включающая силицидную матрицу и разветвленный в ней трехмерный дендрит β-Ті (верхняя и левые грани).

Важно подчеркнуть, что стержневая эвтектика отличается от ледебуритообразной тем, матричную что имеет фазу. образованную В -твердым раствором на базе титана. Это определяет большую ее пластичность как конструкционного твердость, лучшую обрабатываемость материала, меньшую давлением. Вместе с тем эвтектика с силицидной матрицей имеет большую износостойкость и жаропрочность. Это следует учитывать при разработке технологии этого сплава.

<u>3.3.6 Строение эвтектики (Zn+MgZn₂) в системе Mg-Zn</u>

В заключение кратко рассмотрим уникальную микроструктуру и механизм кристаллизации в системе Mg–Zn.

Как обычно проанализируем ориентированные относительно главных кристаллографических осей базовой интерметаллидной фазы MgZn₂ разрезы – поперечные (рис. 80, а – г) и продольный (д).

Если внимательно проследить 38 начальным витком гексагональной спирали в центре микроснимков (а - г) можно видеть, что он вращается при переходе от нервого кадра к последнему. Это свидетельствует о том, что рост эвтектики в продольном направлении происходит на винтовой дислокации (позиция Д на схеме). Такая дислокация показана на схеме в позиции Г. Ступенька дислокации декорируется второй фазой Zn и это обеспечивает постоянное самовоспроизводство двухфазного Рис. 80, д дислокационного холмика роста. иллюстрирует продольный кристалла MgZn₂. Края paspes базового имеют дендритное разветвление, гексагональной призмы характерное для этих кристаллов (позиции Б и В на схеме). От правого верхнего края призмы берет начало конический двухфазный рулон. Об этом свидетельствует тот факт, что продольная ось рулона также проходит через эту точку.

Дислокационный механизм роста эвтектики обеспечивает большую скорость роста в направлении [0001] MgZn₂. Этим объясняется го, что спиральные структуры часто обнаруживаются в слитках, затвердевших при повышенных скоростях охлаждения.



Рис. 80. Стереоморфология спиральной эвтектики в сплаве Mg-Zn: последовательные сечения эвтектики плоскостью, перпендикулярной оси [0001] базового кристалла MgZn₂ (a – r), 1260^{*}; стрелкой указано продольное сечение базового кристалла MgZn₂ (д), 1300[×]; стереометрическая модель эвтектического зерна, образовавшегося на конце дендритной ветви базового кристалла, имеющего вид гексагональной призмы

Гаким образом, детальные стереоморфологические сследования эвтектических колоний в системах с различной ристаллохимической природой эвтектических фаз показали, что целом эвтектика представляет собой взаимно проросшие ветви ендритов обеих эвтектических фаз.

Дендритное разветвление кристалла данной фазы бусловлено влиянием атомов второго компонента, выступающего качестве примеси с критической концентрацией, описываемой оложением соответствующей крайней точки эвтектической зотермы диаграммы состояния.

Представление об эвтектике как механической смеси энчайших кристалликов эвтектических фаз является еадекватным природе эвтектик и не может рассматриваться даже эк альтернативная гипотеза.

3.3.7 Влияние термокинетических параметров на геометрические характеристики эвтектического зерна

Важнейшими геометрическими характеристиками зтектической структуры являются: величина эвтектического рна, величина эвтектической ячейки и дифференцировка этектической структуры.

Эвтектическим зерном принято называть двухфазное Бразование, зародившееся и выросшее на базе одного центра, в честве которого выступает кристалл базовой фазы. Чем больше базовой фазы зарождается эисталлов В переохлажденном больше образуется эвтектических сплаве, тем зерен И. едовательно, тем меньше величина эвтектического зерна. певшего вырасти до столкновения со своими соседями.

Как известно, скорость зарождения кристаллов в среохлажденном расплаве контролируется величиной среохлаждения. Чем больше переохлаждение, тем большее пичество кристаллов в единице объема зарождается в жидкой изе.

В свою очередь переохлаждение расплава определяется, в сновном, двумя факторами.

Важнейшим из них является чистота расплава. Атомы примесных элементов попадают в сплав при легировании, из атмосферы печи и материала тигля. Сплавы промышленной чистоты содержат большое количество примесей. поэтому вероятность гомогенного зарождения практически равна нулю. f етерогенное зарождение происходит на кристаллической подложке. кристаллографические параметры которой удовлетворяют принципу ориентационного И размерного соответствия П. Данкова. Поэтому чтобы увеличить число центров зарождения и тем уменьшить размер эвтектического зерна нередко добавляют B. расплав специально порошки тугоплавких соединений, отвечающих принципу П. Данкова.

Вторым фактором, определяющим переохлаждение расплава, а, следовательно, и величину зерна эвтектики, является скорость охлаждения в температурном интервале кристаллизации.





На рис. 81 приведена зависимость переохлаждения расплава от скорости охлаждения для сплава Pb Sn [8]. Как следует из графика она имеет линейный характер, причем линия функциональной зависимости начинается при переохлаждении около 0,3 К. Это и есть пороговое, или критическое, значение тереохлаждения ΔT , при котором начинается эвтектическая сристаллизация в сплаве Pb–Sn данной чистоты.

Естественно, что для других систем пороговое переохлаждение будет иным. Его величина определяется, прежде исего, величиной энтропии плавления ΔS_{пл} кристаллов втектических фаз, скоростью охлаждения, типом подложки и истотой расплава.

Второй важной геометрической характеристикой втектической структуры есть дифференцировка эвтектических заз λ .

Этому параметру уделяют большое внимание в теории и рактике эвтектической кристаллизации поскольку он определяет соответствии с уравнением Холла-Петча (44) (см. раздел 3.9.2) се прочностные и пластические свойства эвтектики и поэтому южет использоваться для оптимизации технологического роцесса.



Рис. 82. Уменьшение дифференцировки λ эвтектической колонии e+Fe₃C при резком увеличении скорости продвижения эвтектического фронта: а - микроструктура (500°), б – пространственная схема

Дифференцировкой эвтектической колонии λ является расстояние между соседними стержнями или пластинами разветвленной фазы. Оно определяется линейной скоростью фронта эвтектической кристаллизации. На рис. 82 представлен результат закалочного эксперимента со сплавом Fe-C. Часть эвтектики с дифференцировкой λ_1 , которая росла с малой скоростью V₁, занимает нижнюю часть микроснимка и схемы. Момент охлаждения полужидкого сплава в воде указывается линией (на микроснимке) или плоскостью (на схеме), на которой резко уменьшается дифференцировка эвтектики от λ₁ до λ₂. Уменьшение дифференцировки эвтектики достигается путем разветвления стержней твердого раствора (темная фаза) до величины λ₂, которая обеспечивает диффузионную переброску атомов компонентов на фронте роста для создания пересыщения, достаточного для совместного роста обеих фаз в новых условиях. обстоятельство определяет жесткую функциональную Это зависимость дифференцировки эвтектики от линейной скорости продвижения двухфазного фронта кристаллизации:

$$\lambda^n V = K \tag{41}$$

где n – ноказатель, учитывающий кристаллохимическую природу эвтектических фаз, K –константа. Для многих систем $K=10^{-10}...10^{-11}$ см³/с.

Кроме того теория [8] дает:

$$\Delta T^2 / V = K_1 \tag{42}$$

Или

$$\Delta T \lambda = K_2 . \tag{43}$$

На рис. 83 показано влияние скорости роста на параметр λ эвтектической структуры. Зависимость (41) для различных сплавов, построенная в логарифмических координатах, графически представлена семейством прямых с одинаковым угловым коэффициентом. Это свидетельствует о том, что эвтектики во всех системах кристаллизуются по одному и тому же диффузионному механизму, включающему два диффузионных потока нормальной (дальней) и тангенциальной (ближней)

диффузии, причем при изменении скорости роста вклад каждой из них меняется.



Рис. 83. Зависимость дифференцировки эвтектики от линейной скорости роста двухфазного фронта кристаллизации для различных эвтектических сплавов [8]

В заключение продемонстрируем результаты эксперимента по изучению структурного механизма изменения дифференцировки эвтектики в соответствии с изменившейся скоростью роста. Объектом исследования служили тонкие пленки сплава Al--Cu эвтектического состава, затвердевшие на воздухе. Малая толщина пленки (менее 1 мкм) позволила исследовать их в трансмиссионном электронном микроскопе без дополнительного у гонения. Это дало возможность выявить все генетические связи между фазовыми составляющими сплава, которые в массивных слитках обычно скрыты большим объемом металла, и построить пространственную модель структурных переходов.

На электронной микрофотографии (рис. 84, а) показан участок эвтектики, затвердевший в условиях волнообразного изменения скорости роста с небольшой амплитудой. На участке ускорения роста пластины 0 фазы (СиАЬ) узонялись, при замедлении – утолщались. Одновременно изменялась лифференцировка эвтектики путем разветвления θ -пластины или срастания соседних θ -пластин по схеме $1 \leftrightarrow 2$ (б), $2 \leftrightarrow 3$ (в), ..., n \leftrightarrow n+1 (г).



Направление движения эвтектического фронта

Рис. 84. Структурный механизм изменения дифференцировки эвтектики в условиях волнообразного изменения линейной скорости роста (а – 35 000^{*}). Светлая фаза – α -твердый раствор меди в кристаллической решетке алюминия; темная – θ -фаза. Белыми стрелками указаны места разветвления пластин θ -фазы по схеме: б – 1 → 2; в – 2 → 3; г – 4 → 5

процессе перестройки нескольких Участие соседних B ө -фазы пластин ведущей распределяет изменение целом участке движущегося дифференцировки фронта на кристаллизации: росших ло разветвления, пластин. n трансформируются после него в (n+1). Такое распределенное разветвление эвтектических фаз (n-n+l) и является тем актом изменения структуры фронта кристаллизации, который путем незначительных изменений геометрических параметров фронта позволяет привести его в соответствие с новыми диффузионными этом проявляется способность эвтектической условиями. B системы к самоорганизации.

3.4 Перитектическое превращение

Перитектическое превращение $\alpha + \mathcal{K} \rightarrow \beta$ в "чистом" виде существляется лишь в сплаве состава *I* (рис. 85). В сплавах иных онцентраций (в интервале $c_{4I} - c_{4II}$), при низкой температуре месте с β -фазой – продуктом перитектического превращения – одержатся избыточные кристаллы α -фазы (доперитектические плавы составов $c_{4I} - c_{4I}$), либо участки β -фазы, образовавшиеся з жидкой фазы (составы $c_4 - c_{4II}$). Сплавы концентраций $1 < c < c_{4I}$ и $c_{4II} < c < 100\%$ Б перитектического превращения не спытывают.

Рассмотрим сущность и кинетику перитектического ревращения подробнее (рис. 85).



Рис. 85. К анализу перитектического превращения

В сплаве состава *l* при $T = T_1$ в равновесии находится жидкая 13а. При $T = T_2$ устанавливается двухфазное равновесие $c_2 \leftrightarrow a_{c_2}$. При этом сплав находится в жидкофазном состоянии, исталлы твердой фазы отсутствуют. При переохлаждении сплава же T_2 на некоторую величину $\Delta T_1 = T_2 - T_3$, необходимую для варождения и роста кристаллов α -фазы, проходит реакция $\mathcal{K}_{C_3} \to \mathcal{K}_{C_{2ll}} + a_{C_{2l}}$. Реакция идет до тех пор, пока относительное

количество твердой фазы не достигнет значения $\frac{m_{\alpha}}{m_{\alpha} + m_{\mathcal{H}}} = \frac{33''}{3'3''}$

Схематически микроструктура сплава в этом состоянии показана на рис. 86, а. При понижении температуры масса твердой фазы увеличивается, достигая при $T = T_d$ относительной доли $\frac{44''}{44''}$, а ее концентрация изменяется по линии 3' - 4'.

При $T = T_4$ устанавливается трехфазное перитектическое равновесие $a_{c_4 \ell} + \mathcal{K}_{c_4 \ell \ell} \leftrightarrow \beta_{c_4}$. При этом сплав имеет двухфазное строение $\mathcal{K}_{c_4 \ell \ell} + a_{c_4 \ell \ell}$.

При переохлаждении сплава ниже T_4 на величину $\Delta T_2 = T_4 - T_5$, достаточную для зарождения и роста кристаллов β -фазы, идет перитектическая реакция $\mathcal{K}_{c_A II} + a_{c_A I} \rightarrow \beta_{c_A}$.

Концентрационная обстановка при $T = T_5$ дана на рис. 86, б. Состав α- и β-фаз на общей границе описывается точками 5¹ и 5/11 соответственно. Напомним. что они нахолятся как пересечение линий предельной растворимости для α- и β-фаз с изотермой $T = T_5$ (рис. 85). Состав жидкой фазы на границе с β -фазой описывается точкой 5¹¹¹, лежащей на линии β-ликвидус, а границе с *а*-фазой – точкой 5¹¹, лежащей на на экстраполированной в область низких температур линии аликвидус. Состав удаленных от реакционной зоны объемов жидкости сохраняется таким, каким он был на предыдущем этапе время перитектического равновесия, рассмотрения, во т.е. $c_{5'} = c_{4''}$ Составы α - и β -фаз на границе с жидкой фазой определяются соответственно точкой 5'', лежащей на экстраполированной в область низких температур ветви α -солидуса, и точкой $5'^{V}$, лежащей на линии β -солидуса.

Для определения направления диффузионных потоков в зоне перитектической реакции составим концентрационные неравенства для каждой фазы.



Рис. 86. Диффузионные потоки атомов Б при перитектическом превращении в сплаве состава I (см. рис. 85)

Напомним, что сравнение с этой целью концентраций двух точек сплава, лежащих по разные стороны от фазовой границы, недопустимо.

Итак, для жидкой фазы: Суч Суш

для α -фазы: $c_{z'} < c_{z''}$;

для β -фазы: $c_{5^{//}} < c_{5^{//}}$.

Нанесем в соответствии с этими неравенствами направление диффузионных потоков атомов компонента Б во всех трех фазах.

При этом помним, что потоки атомов А будут иметь обратное направление. Интенсивность диффузионных потоков при выравнивающей диффузии, согласно первому закону Фика, пропорциональна градиенту концентрации $\frac{\partial c}{\partial x}$. Из рис. 86, б и рис. 85 следует, что наибольшей интенсивностью будет обладать поток $c_{VII} \rightarrow c_{5^{VI}}$. Здесь максимальна разность концентраций $(c_{5^{VII}} - c_{5^{VII}})$ и минимальна длина диффузии – от границы β / \mathcal{K} к границе $\alpha \neq \mathcal{K}$. Два других диффузионных потока $c_{q^{\prime\prime}} \rightarrow c_{q^{\prime\prime}}$ и $c_{SVII} \rightarrow c_{SV}$ вследствие большого расстояния, на которое осуществляется переброска атомов (величина $\frac{\partial c}{\partial x}$ мала), будут давать небольшой вклад в кинетику процесса.

Итак, наиболее интенсивный отвод атомов Б от границы β / \mathcal{K} к границе α / \mathcal{K} и диффузия атомов A в обратном направлении повышает в жидкости на фронте β -фазы концентрацию атомов A, увеличивающих "тугоплавкость" В -фазы (это следует из хода кривой β -солидус $T_{E} = 5^{IV} - 4$). Такое пересыщение жидкости атомами А способствует росту кристаллов В -фазы подобно тому, как диффузия атомов Б, повышающих температуру плавления а -фазы (рис. 51 и 52), способствует росту кристаллов а-твёрдого раствора. Вместе с тем интенсивный подвод атомов Б к границе а /Ж интенсифицирует растворение а-фазы путем обогащения окружающего раствора атомами Б и обеднения его атомами А. В принципом Ле-Шателье система соответствии С стремится уменьшить изменения, происходящие с ней в результате внешнего воздействия, т.е. уменьшение концентрации атомов А в жидкой фазе на границе \mathcal{K} / α будет компенсироваться растворением α -фазы.

Что касается направления диффузионных потоков в твердых фазах, то, как следует из рис. 86, б, и в α -, и в β -фазе

устанавливаются диффузионные потоки атомов *Б*, направленные к границе α/β . Создаваемое таким образом пересыщение α -фазы атомами *Б* создает предпосылки для перекристаллизации $\alpha \rightarrow \beta$. При этом кристаллы β -фазы растут в виде ободка по поверхности α -кристаллов – рис. 87.



Рис. 87. Микроскопическая кинетика перитектического превращения на свободной поверхности сплава Fe-C. [9]



Рис. 88. Микроструктура сплава Fe-C с большим (а) и малым (б) содержанием остаточной высокотемпературной (в соответствии с рис. 85) α -фазы. 300^x. (К.П. Бунин, Т.М. Шпак)

Вначале (а) в жидкой фазе (Ж) появляются ветви дендритов α -фазы (см. диаграмму на рис. 85). Затем на α -поверхности появляются ободки β -фазы, которые утолщаются в результате роста как в жидкую, так и в направлении β -фазы. Между α - и β -фазой образуется прослойка жидкости (b). Количество жидкой фазы уменьшается: каналы с жидкостью сужаются, а ее уровень понижается. На поверхности твердых фаз появляется микрорельеф (b, c), обусловленный кристаллографическим направлением атомных плоскостей [9].

Таким образом, перитектическое превращение $\alpha + \mathcal{K} \rightarrow \beta$ осуществляется за счет диффузии атомов компонентов в жидкой и твердых фазах. Однако интенсивная диффузия охватывает недостаточно большие объемы расплава. Этим обстоятельством объясняется малая скорость процесса в целом.

Как следует из результатов металлографического анализа при скоростях, применяемых в практике металлургического производства, в конечной структуре наряду со стабильной β -фазой находится некоторое количество α -фазы, не являющейся стабильной для данного сплава при низких температурах – рис. 88.

Остатки кристаллов высокотемпературной α -фазы, частично претерпевшие перитектическое превращение, расположены внутри серых зерен низкотемпературной β -фазы.

Рассмотрим особенности кристаллизации сплавов, имеющих состав, отличный от сплава *I*.

В сплаве состава *II* (рис. 89) зарождение и рост в жидкости кристаллов α -фазы ничем не отличается от рассмотренного ранее и здесь не конкретизируется. По достижении изотермы $T = T_4$ устанавливается перитектическое равновесие $\mathcal{K}+\alpha \leftrightarrow \beta$. При этом сплав имеет двухфазное строение. При $T = T_5 = T_4 - \Delta T_2$ проходит перитектическое превращение: $\mathcal{K}+\alpha \rightarrow \alpha+\beta$, причем, в отличие от сплава *I* в сплаве *II* низкотемпературная α -фаза является уже стабильной. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что реакцию $\mathcal{K}+\alpha \rightarrow \alpha+\beta$ нельзя понимать упрощенно, как если бы β -фаза кристаллизовалась из жидкости, а α -фаза в реакции не участвовала.



Рис. 89. К анализу перитектического превращения в сплавах неперитектического состава

Действительно, на рис. 89 видно, что в исходном состоянии, перед началом перитектической реакции доля α-фазы составляет

$$\frac{m_a}{m_a + m_{\mathcal{K}}} = \frac{\overline{55^{V/}}}{5^{1/5}} \approx 90\%.$$

После завершения реакции при $T = T_5$ доля α -фазы составит

$$\frac{m_a}{m_a + m_\beta} = \frac{55'''}{5'5'''} \approx 30\%$$

Это значит, что примерно 60% α -фазы, образовавшейся при охлаждении сплава ниже температуры ликвидус, при перитектическом превращении перекристаллизовалось в β -фазу.

Естественно, что при охлаждении сплава ниже T_5 в связи с изменением предельных растворимостей компонентов в α - и β фазах соотношение фаз меняется. Например, при $T = T_6$

$$\frac{m_a}{m_a + m_{fl}} = \frac{66^{1/1}}{6^{1/6}} \approx 20\%.$$

В заперитектическом сплаве состава /// микроскопическая кинетика процесса перитектического превращения может принципиально отличаться от описанной ранее для сплава состава *I*. Особенно велика вероятность такого отличия в сплавах, составы которых достаточно близки к точке 4^{II} . Это обусловлено тем обстоятельством, что в этих сплавах, в том числе и в сплаве *Ш*, при $T = T_5$ количество α -фазы невелико, в связи с чем увеличивается вероятность зарождения кристаллов β -фазы в жидкости и дальнейшего их автономного роста.

Для того чтобы оценить влияние автономного роста β -кристаллов на скорость процесса перитектического превращения, рассмотрим наряду с уже обсуждавшейся (рис. 90, б) еще две возможные ситуации:

- β -фаза зарождается и растет в зоне диффузионного влияния кристаллов α -фазы, не имея, однако, с ней твердофазной границы (рис. 90, а);

- автономное зарождение и рост β -фазы в расплаве (см. рис. 90, б).



Рис. 90. Диффузионные потоки в жидкой фазе при зависимом (а) и автономном (б) росте кристаллов *β* -фазы

Несмотря на то, что концентрация каждой данной фазы на определенной границе, установленная с помощью рис. 89 (для рис. 90, а, б) и рис. 85 (для рис. 86, б), неизменна, различие во взаимной удаленности кристаллов α - и β -фаз обусловливает различие концентрационных градиентов $\frac{\partial c}{\partial x}$ в жидкой фазе, а следовательно, и различие в интенсивности диффузионных

потоков I $(I = -D\frac{\partial c}{\partial x})$. Из этого следует, что скорость перитектического превращения будет тем меньше, чем более удалены кристаллы α - и β -фаз, т.е. чем меньше вероятность зарождения и последующего роста кристаллов β -фазы на α -подложке.

Заметим, что в сплавах с концентрацией $c > c_{4''}$ (рис. 89) вероятность зарождения β -фазы на α -подложке равна нулю и сплавы этого концентрационного интервала кристаллизуются по типу твердых растворов (разд. 3.2).

3.5 Экстектическое преврашение

Между экстектическим и перитектическим превращениями имеется важное сходство. Оно заключается в том, что в обоих при понижении температуры сплава случаях ниже точки трехфазного равновесия происходит плавление (растворение) высокотемпературной фазы - твердого раствора. Различие в кинетике этих процессов обусловлено тем, что после прохождения превращения экстектического сплав все содержит еше жидкофазные области. Для полного завершения затвердевания необходимо провести еще эвтектическое либо перитектическое превращение (рис. 91).



Рис. 91. К анализу экстектического превращения

Заметим, что экстектическое превращение в этой системе возможно в интервале концентраций $c_{AI} - c_{AII}$.

Проанализируем фазовые переходы в сплаве состава I (рис. 91) при его охлаждении от температуры $T = T_I$.

При $T = T_1$ имеем жидкофазное состояние.

При $T=T_2$ двухфазное равновесие: $\mathcal{K}_{c_2} \leftrightarrow T_{c_3}$.

При $T = T_3 = T_2 \ \Delta T_1$ равновесие нарушается и в жидкой фазе зарождаются и растут кристаллы γ -фазы: $\mathcal{K}_{C_3} \to \mathcal{K}_{C_{2/l}} + \gamma_{C_{3/l}}$.

При дальнейшем понижении температуры состав γ -кристаллов на границе γ / \mathcal{K} изменяется по линии солидус 3' - 4, состав жидкой фазы на границе \mathcal{K} / γ – по линии ликвидус 3'' - 4''

Заметим, что при $T=T_4$, когда температура достигает изотермы трехфазного экстектического равновесия $\gamma_{C_4} \leftrightarrow a_{C_4 I} + \mathcal{K}_{C_4 II}$, количество жидкой фазы, контактирующей с γ -фазой, близко к нулю.

При охлаждении сплава до $T = T_5 = T_4 - \Delta T_2$, где ΔT_2 переохлаждение, достаточное для зарождения и роста кристаллов α -фазы, начинается экстектическое превращение $\gamma \rightarrow \alpha + \mathcal{K}$.

Поскольку к моменту трехфазного равновесия у -фаза занимала почти 100% объема слитка, будем рассматривать ее как материнскую (рис. 92, а). Предположим также, что у -фаза однородна по составу, т.е. что дендритная ликвация в ходе ее кристаллизации не возникла.

При определении равновесных концентраций на фазовых границах применим методику, использовавшуюся ранее. Состав жидкой фазы на границах \mathcal{K}/α и \mathcal{K}/γ опишется точками 5^{11} и 5^{1} соответственно, они лежат на кривых α - и γ -ликвидус. Составы α - и β -фаз на границах α / \mathcal{K} и γ / \mathcal{K} определяются точками 5^{1} и

 5^{III} , лежащими на кривых α - и γ -солидус. Состав γ -фазы невозмущенной описывается точкой 5. Состав α - и γ -фаз на общей фазовой границе определится точками, лежащими на экстраполированных в область низких температур кривых предельной растворимости компонента *Б* в α -фазе и в γ -фазе.



Рис. 92. Структурные переходы при экстектическом превращении в сплавах составов / и // : а – исходное состояние; б – образование α -кристаллов; в – появление жидкой фазы на границе α/γ; г – диффузионные потоки при экстектическом превращении

Процесс превращения экстектического начинается следующим образом. При Т=Т5 кристаллы у-фазы имеют состав c₄ = c₅. При данной температуре у-фаза такого состава по отношению к двухфазному равновесию $a_{C_{c'}} + \gamma_{C_{c'}}$ является неустойчивой: она пересыщена компонентом А на величину 5- 5^{IV} . Это пересыщение снимается в результате образования внутри кристаллов тонких пластинчатых прослоек α -фазы состава $c_{r''}$. В соответствии с рис. 91 состав у -фазы на границе у/а достигнет значения $c_{e^{IV}}$ (рис. 92, б). Удаленные от границы γ/α участки γ -фазы по-прежнему будут иметь состав c_5 . Поскольку $c_{5V} > c_5$, возникает поток выравнивающей диффузии: атомы Б отводятся от границы у/а вглубь у-фазы, а атомы А подводятся из у-фазы к границе. Создающееся пересыщение у -фазы атомами А вызывает рост α-кристаллов.

Однако при $T=T_5$ α -фаза состава $c_{5''}$ пересыщена компонентом \mathcal{E} относительно своей равновесной концентрации при двухфазном равновесии $a_{C_{5'}} \leftrightarrow \mathcal{K}_{C_{5''}}$ на величину 5'-5''. Одновременно и γ -фаза состава $c_{5''}$ пересыщена компонентом \mathcal{E} относительно своей равновесной концентрации при двухфазном равновесии $\gamma_{C_{5''}} \leftrightarrow \mathcal{K}_{C_{5''}}$ на величину 5'''-5''. Пересыщение обеих α - и γ -фаз снимается после появления на межфазной α/γ границе участков жидкой фазы, имеющей на границе с α -фазой состав $c_{5''}$, а на границе с γ -фазой – состав $c_{5''}$.

Определим перепады концентраций:

для жидкой фазы $C_{S^{VI}} > C_{S^{VI}}$;

для α - фазы: $c_{\zeta II} \ge c_{\zeta I}$;

для у-фазы: с <с.

Неравенство концентраций компонентов во всех трех фазах на различных межфазных границах вызывает выравнивающую диффузию. Существенным моментом, на который следует обратить внимание, является то обстоятельство, что к межфазным границам y / \mathcal{K} и $y / \mathcal{K} / \alpha$ переносятся атомы *Б*.

Особенно интенсивным оказывается поток на трехфазную границу, поскольку из-за небольших расстояний между границами

 γ/α и γ/\mathcal{K} величина $\frac{\partial c}{\partial x}$ здесь максимальна.

Как следует из рис. 91, пересыщение у-фазы атомами компонента Б приведет к ее плавлению. В связи с этим понятно, что особенно интенсивно процесс роста жидкой фазы будет происходить на трехфазной границе.

Процесс экстектического превращения завершается после полного плавления γ -кристаллов, установления равновесных концентраций α - и жидкой фаз $a_{C_{sf}}$ и $\mathcal{K}_{C_{sff}}$ при следующем соотношении фаз:

$$\frac{m_a}{m_a + m_{\mathcal{H}}} = \frac{55^{V/}}{5^{1}5^{V/}}.$$

Несмотря на то, что экстектическое превращение закончилось, сплав находится в двухфазном состоянии ($\alpha + \mathcal{K}$).

При дальнейшем понижении температуры состав α -фазы ізменяется по линии α -сольвус $4^{I} - 6^{I}$, а состав жидкости – по іинии ликвидус $4^{II} - 6^{II}$.

При $T = T_6$ наступает трехфазное эвтектическое равновесие:

$$\mathcal{K}_{C_{\mathcal{L}}} \leftrightarrow \alpha_{C_{\mathcal{L}}} + \beta_{C_{\mathcal{L}}}$$

В этих условиях сплав по-прежнему имеет двухфазное троение $\mathcal{K}^+ \alpha$.

При понижении температуры до T=T- происходит эвтектическая кристаллизация жидкости состава $c_{6''}$. Процесс эвтектической кристаллизации жидкости рассмотрен в разд. 3.3 и здесь не конкретизируется.

В сплаве состава *II* экстектическое превращение происходит по тому же механизму, что и в сплаве *I*. Отличие в микроскопической картине обусловлено увеличением количества α -фазы. Действительно, если в сплаве *I* при *T*=*T*₅ в равновесных условиях доля α -фазы определялась как $m_{\alpha}/(m_{\alpha} + m_{\pi}) = 55^{VI}/5^{I}5^{VI} \approx 0.5$, то в сплаве *II* при тех же условиях $m_{\alpha}/(m_{\alpha} + m_{\pi}) = a5^{VI}/5^{I}5^{VI} \approx 0.8$.

Естественно, что после эвтектической кристаллизации жидкой фазы при $T=T_{T}$, в сплаве состава II количество эвтектической составляющей в объеме затвердевшего слитка будет соответственно ниже, чем в сплаве состава I.

Рассмотрим особенности экстектического превращения в сплаве состава III, политерма которого лежит правее точки 5^{IV}.

При $T > T_8$ в равновесии находится жидкая фаза.

При $T = T_8$ наступает двухфазное равновесие $\mathcal{K}_{c_B} \leftrightarrow \gamma_{c_oI}$.

При $T = T_x - \Delta T_I$, где ΔT_I – переохлаждение, необходимое для зарождения и роста *у*-фазы, происходит образование *у*-кристаллов.

При дальнейшем понижении температуры вплоть до T_5 количество *у*-фазы увеличивается, состав кристаллов на границе с жидкостью меняется по линии *у*-солидус, а жидкой фазы на границе с *у*-фазой – по линии *у*-ликвидус.

При $T=T_4$ наступает экстектическое трехфазное равновесие $\gamma_{C_4} \leftrightarrow \alpha_{C_{4'}} + \mathcal{H}_{C_{4''}}$, во время которого сплав имеет двухфазное строение $\gamma_{C_4} + \mathcal{H}_{C_{4''}}$.

При охлаждении сплава до $T=T_5$ происходит экстектическое превращение. Схема микроскопической картины в исходном состоянии показана на рис. 93, а.

При $T=T_5$ жидкая фаза состава $c_{5^{V}}$ пересыщена компонентом *А* на величину $5^{V} - 5^{VI}$ относительно равновесной концентрации жидкой фазы в двухфазном равновесии $a_{C_{e^{I}}} \leftrightarrow \mathcal{K}_{C_{e^{VI}}}$



Рис. 93. Структурные переходы при экстектическом превращении в сплаве состава /// (см. рис. 91): а – исходное состояние; б – схема диффузионных потоков в ходе трехфазной реакции; в – конечное состояние

В результате этого в жидкой фазе зарождаются и растут ристаллы фазы, построенной на базе компонента *A*, α-фазы (см. рис. 93, б). Вероятнее всего, что зарождение α -фазы произойдет на поверхности γ -кристаллов, так как именно расплав, прилегающий к поверхности γ -кристаллов, в максимальной степени обогащен компонентом A ($c_{eVI} > c_{eVI}$).

Определим перепады концентраций компонентов в фазах. В с 3^{vii} жидкой фазе: с с с

B a- ϕ ase: $c_{5'} < c_{5''}$; B γ - ϕ ase: $c_{5'''} < c_{5'''}$.

B соответствии перепадами направление этими C диффузионных потоков в фазах показано на рис. 93, б. При анализе их следует обратить внимание на отвод от фронта кристаллизации α-фазы компонента Б (и подвод компонента А – строительного материала для кристаллической решетки α-фазы). Так создаются благоприятные условия для роста кристаллов а -фазы. С другой стороны, подвод атомов Б к поверхности раздела Ж/у увеличивает здесь пересыщение жидкости атомами Б, что в соответствии с ходом кривых у -солидус и у -ликвидус уменьшает температуру плавления у -фазы. Таким образом, на границе Ж/у у -фаза будет растворяться.

Итак, при экстектическом превращении в сплаве III в жидкой фазе происходит одновременный рост кристаллов α -фазы и растворение кристаллов γ -фазы. Этот процесс будет продолжаться до полного растворения кристаллов γ -фазы, до установления равновесных концентраций α - и жидкой фаз: $a_{C_{aff}}$ и $\mathcal{K}_{C_{aff}}$ при

котором соотношение масс фаз достигнет величины $\frac{m_a}{m_w} = \frac{65^{VI}}{5^I 6}$.

В ходе дальнейшей изотермической выдержки (если сплав помещен в термостат) в системе никаких изменений не происходит.

При свободном остывании тигля со сплавом двухфазное равновесие нарушается, в расплаве продолжается рост а

-кристаллов, их состав меняется по линии 5' - 6', состав жидкой фазы – по линии $5^{VI} - 6^{II}$.

При $T = T_6$, осуществляется трехфазное равновесие эвтектического типа $\mathcal{K}_{C_6''} \leftrightarrow a_{C_6'} + \beta_{C_6'''}$. При этом сплав имеет двухфазное строение $a_{C_6'} + \mathcal{K}_{C_6''}$ При дальнейшем понижении температуры сплава до $T = T_7 - T_6 - \Delta T$ происходит эвтектическая кристаллизация жидкой фазы (как это было проанализировано в 3.3.).

3.6 Кристаллизация промежуточных фаз

<u>3.6.1 Кристаллизация промежуточной фазы, плавяшейся</u> конгрузитно

Как следует из рис. 94, кристаллизация сплава, состав которого в точности соответствует точке *M*, не сопровождается изменением концентраций жидкой и твердой фаз.



Рис. 94. К анализу процесса кристаллизации промежуточной фазы у, плавящейся конгруэнтно



Рис. 95. Термограмма процесса кристаллизации сплава состава / (см. рис. 94): I – охлаждение расплава; II – кристаллизация; III – охлаждение твердого сплава; ΔТ –переохлаждение сплава

В этом смысле кристаллизация промежуточной фазы, плавящейся конгруэнтно, ничем не отличается от кристаллизации чистого металла в однокомпонентной системе. Поэтому при анализе вариантности системы следует помнить, что соединение $A_m E_n$ в системе A-E рассматривается как компонент, подразделяющий систему на две отдельные подсистемы.

Таким образом, при p=const следует пользоваться формулой (18) и для точки $M: C=K+1-\Phi=l+l-2=0$.

Это значит, что кристаллизация сплава состава *I* будет происходить при постоянной температуре. Постоянство температуры будет сохраняться до тех пор, пока не закристаллизуются последние порции жидкой фазы (рис. 95).

<u>3.6.2 Кристаллизация промежуточной фазы, плавяшейся</u> инконгрузнтно

Процесс кристаллизации промежуточной фазы, плавящейся инконгруэнтно (рис. 96), в значительной мере аналогичен затвердеванию β -твёрдого раствора при перитектической кристаллизации (см. рис. 85).

При $T = T_I$ - в равновесии жидкая фаза состава c_I .

При $T=T_2$ - двухфазное моновариантное равновесие $\mathcal{K}_{c_2} \leftrightarrow \beta_{c_2}$



Рис. 96. К анализу процесса кристаллизации промежуточной γ -фазы, плавящейся инконгруэнтно

При $T = T_3 = T_2 - \Delta T_1$ равновесие нарушается и начинается моновариантный процесс кристаллизации β -фазы: $\mathcal{K}_{c_3} \to \mathcal{K}_{c_{3H}} + \beta_{c_{3H}}$.

При $T=T_{4}$ в сплаве, который имеет двухфазное строение $\mathcal{K}_{c_{4} l l} + \beta_{c_{4} l}$ осуществляется нонвариантное равновесие перитектического типа $\mathcal{K}_{c_{4} l l} + \beta_{c_{4} l} \leftrightarrow \gamma_{c_{4} l}$.

При $T = T_5^- T_4 - \Delta T_2$ происходит изотермический процесс перитектической кристаллизации *у* -фазы: $\mathcal{K} + \beta \rightarrow y$.

Распределение равновесных концентраций фаз на фазовых границах в соответствии с рис. 96 показано на рис. 97.

Составим концентрационные неравенства.

Для жидкой фазы:

Для у -фазы: $c_{5''} < c_{5'}$; для β -фазы: $c_{5''} > c_{5'}$.

В жидкой фазе наиболее интенсивный диффузионный поток будет проходить вблизи трехфазной границы $\beta / \gamma / \mathcal{K}$,



Рис. 97. Структурные переходы при кристаллизации *у* -фазы (см. рис. 96)

так как здесь в члене $\frac{\partial c}{\partial x}$ величина x наименьшая, и следовательно, градиент концентрации будет наибольшим. Отвод атомов Б от β -фазы на границе \mathcal{K}/β и подвод их к границе \mathcal{K}/γ , а атомов A в обратном направлении – на границу \mathcal{K}/β понижают температуру ликвидус β -фазы и стимулируют ее плавление при данной температуре $T=T_5$.

Подвод атомов *A* на границу β / γ в β -фазе способствует перекристаллизации $\beta \rightarrow \gamma$ (в соответствии с ходом кривых сольвуса двухфазной области $\beta + \gamma$ на рис. 97).

Наконец, подвод атомов *Б* в жидкой фазе к поверхности раздела \mathcal{K}/γ (см. рис. 97) повышает температуру начала и конца кристаллизации γ -фазы и при данной $T=T_5$ способствует кристаллизации γ -фазы.

Изотермический процесс перитектической кристаллизации у -фазы завершается после затвердевания последних порций жидкой фазы. Обычно при достаточно медленном охлаждении к этому времени полностью растворяются кристаялы β -фазы. Однако при ускоренном охлаждении диффузионные потоки в твердых фазах не успевают внести достаточно существенный вклад и в полностью затвердевшем сплаве содержится некоторое количество нестабильной (для низких температур) *β*-фазы.

Следует обратить внимание на то, что при перитектической кристаллизации промежуточных фаз нередко образуются мелкие превращение происходит трешины. Если при высоких фазе растворено температурах, когда в жидкой большое количество кислорода, происходит внутреннее окисление этих грещин и в процессе последующей пластической обработки (ковка, прокатка) они не завариваются. Условием возникновения таких трещин является достаточно большое различие в плотности упаковки атомов β - и γ -фаз: перитектическое соединение γ должно иметь более плотно упакованную кристаллическую решетку, чем В-фаза.

Вторым условием появления трещин является образование на поверхности β -фазы сплошной оболочки γ - фазы. При этом нарушается эффективный контакт β -фазы с жидкостью и предотвращается заполнение жидкостью образующихся трещин (микропустот) – своеобразных усадочных раковин.

3.7 Процессы кристаллизации с расслоением жидкой фазы

3.7.1 Монотектическое превращение

Монотектическому превращению предшествует расслоение первоначально гомогенной жидкой фазы \mathcal{K} на две жидкости – \mathcal{K}_{I} и \mathcal{K}_{2} .

В сплаве состава / (рис. 98) гомогенной жидкости соответствует точка /. При $T=T_2$ в сплаве / устойчива жидкая фаза \mathcal{K}_2 , отличающаяся от \mathcal{K} упаковкой атомов и составом.

При $T = T_3$ устанавливается трехфазное монотектическое равновесие:

$$\mathcal{K}_{2_{c_3}} \leftrightarrow \mathcal{K}_{1_{c_{3'}}} + \beta_{c_{3''}}$$

При $T = T_J = T_J - \Delta T$, где ΔT – переохлаждение, необходимое для зарождения и роста кристаллов β -фазы, происходит

монотектическое превращение. Для выяснения стимулов превращения составим концентрационные неравенства в фазах при *T*=*T*₄ (см. рис. 98).



Рис. 98. К анализу монотектического превращения

Для фазы Ж₂: с₄^{V №}

Для фазы $\mathcal{K}_{l}: c_{4^{II}} > c_{4^{I}};$ для фазы $\beta: c_{4^{III}} > c_{4^{II}}.$

Таким образом, в фазе \mathcal{K}_{I} осуществляется диффузионная переброска атомов *Б*-компонента на границу \mathcal{K}_{I}/β . Пересыщение жидкой фазы \mathcal{K}_{I} атомами *Б* способствует росту кристаллов β -фазы (рис. 99).

В фазе \mathcal{K}_2 идет диффузия атомов *Б* к поверхности раздела \mathcal{K}_2/β . Создающееся здесь пересыщение жидкой фазы атомами *Б* стимулирует рост кристалла β -фазы.

Как следует из рис. 99, обе жидкие фазы на поверхности раздела $\mathcal{K}_{1}/\mathcal{K}_{2}$ обедняются атомами *Б*. Возникающее в связи с этим пересыщение атомами *А* вызывает в соответствии с ходом ветви $N-3^{I}-4^{II}$ кривой верхнего ликвидуса фазовый переход $\mathcal{K}_{2}\rightarrow\mathcal{K}_{I}$.



Рис. 99. Диффузионные потоки в фазах при монотектическом превращении

Таким образом, совокупность элементарных превращений $\mathcal{K}_1 \rightarrow \beta$, $\mathcal{K}_2 \rightarrow \beta$ и $\mathcal{K}_2 \rightarrow \mathcal{K}_1$ на различных фазовых границах обеспечивает монотектическое превращение с участием всех трех фаз— $\mathcal{K}_1, \mathcal{K}_2$ и β .

Обратим внимание на то, что изотермическая выдержка при $T=T_4$ не приводит к полному затвердеванию сплава. В соответствии с диаграммой состояния (см. рис. 98) при $T=T_4$ рост β -фазы будет происходить до тех пор, пока доля β -фазы не

достигнет величины
$$\frac{m_{\beta}}{m_{\beta} + m_{\mathcal{H}_1}} = \frac{4^{/}4}{4^{/}4^{V//}}$$

При $T=T_5$, когда достигается изотерма эвтектического равновесия $\mathcal{K}_{1c_E} \leftrightarrow a_{c_5l} + \beta_{c_5ll}$, сплав имеет двухфазное строение $\mathcal{K}_{1c_E} + \beta_{c_{5ll}}$.

Дальнейшее понижение температуры приводит к эвтектической кристаллизации жидкости состава c_{E} , Закономерности эвтектического превращения рассмотрены в разд. 3.3. Морфология монотектического сплава отличается хаотическим скоплением кристаллов одной из фаз, распределенных в матрице другой – рис. 100.

Светлая матрица образована богатой медью фазой. Богатая свинцом темная фаза – это затвердевшие капли жидкости Ж₂ (см. рис. 49), не претерпевшие эвтектического превращения.



Рис. 100. Микроструктура литого монотектического сплава Си–Рb [10]. (100[×])

3.7.2 Синтектическое превращение

Как и в сплавах монотектического типа, в сплавах синтектического типа трехфазному превращению предшествует расслоение первоначально гомогенной жидкой фазы (при $T > T_2$) на две жидкие: \mathcal{K}_I и \mathcal{K}_2 (рис. 101). Расслоение жидкой фазы имеет существенно размытый характер, поэтому линия верхнего ликвидуса в окрестности точки 2 в значительной мере условна.

При $T = T_3$ температура достигает изотермы синтектического равновесия $\mathcal{H}_{1c_{2l}} + \mathcal{H}_{2c_{2ll}} \leftrightarrow \gamma_{c_3}$.

При охлаждении сплава до $T = T_4 = T_3 - \Delta T$, где ΔT – переохлаждение, необходимое для зарождения и роста у -фазы, равновесие нарушается и начинается синтектическое превращение $\mathcal{K}_1 + \mathcal{K}_2 \rightarrow \gamma$.

Направление диффузионных потоков атомов компонентов определим с помощью диаграммы состояния (рис. 101). Для этого составим неравенства концентраций компонентов в каждой фазе: в фазе \mathcal{K}_{I} : $c_{4^{II}} > c_{4^{I}}$; в фазе \mathcal{K}_{2} : $c_{4^{VI}} < c_{4^{VI}}$; в фазе γ : $c_{4^{II}} < c_{4^{IV}}$.



Рис. 101. К анализу синтектического превращения

Обратим внимание, что в результате диффузии атомов компонентов в жидких фазах к γ -кристаллу подводятся атомы *Б*-компонента на границе \mathcal{K}_{I}/γ и атомы *А*-компонента на границе \mathcal{K}_{2}/γ - рис. 102, а.

В соответствии с ходом кривых фазовых равновесий с участием фаз \mathcal{K}_{I} и \mathcal{K}_{2} (см. рис. 101) пересыщение жидкости атомами *Б* на границе \mathcal{K}_{I}/γ стимулирует рост γ -кристалла состава $c_{4''}$, а пересыщение жидкости атомами A на границе $\mathcal{K}_{2'}$ вызовет рост γ -кристалла состава $c_{A'V}$.

Таким образом, в кристалле возникает два граничащих участка с резко отличающимися концентрациями $c_{4^{///}}$ и $c_{4^{///}}$ (рис. 102, б).

Если различие концентраций невелико, эти участки будут разделяться субграницей, сформировавшейся в виде плоских скоплений дислокаций – продукта релаксации напряжений в кристаллической решетке, возникших из-за различия параметров кристаллических решеток у -твёрдых растворов атомов *A* и *Б*.



Рис. 102. Диффузионные потоки атомов компонентов при синтектическом превращении

Если разность $\Delta c = c_{4^{IV}} - c_{4^{III}}$ достаточно велика, возможно образование больщеугловой границы, разделяющей два твердых раствора – γ_1 и γ_2 .

Следует подчеркнуть, что поверхности, субграницы и границы будут наследовать поверхность, образованную перемещением линии трехфазной границы $\mathcal{K}_{1}/\mathcal{K}_{2}/\gamma$ при перемещении фронта кристаллизации γ -фазы в расплаве (указано пунктиром на рис. 102, б).

3.8 Распад пересыщенных твердых растворов

<u>3.8.1</u> Распад пересыщенного твердого раствора с выделением избыточной фазы

Возможны два пути достижения пересыщенного состояния а -твёрдого раствора, образованного на базе кристаллической решетки компонента *A*.

Если в изотермических условиях ($T=T_{l}$, рис. 103) образец со структурой *а* -твёрдого раствора насыщать с поверхности атомами *Б*, то после образования перепада концентрации этих атомов на поверхности и в глубине образца устанавливается диффузионный поток атомов *Б* от поверхности к центральной зоне образца. По истечении некоторого времени поверхностный слой *а*-твёрдого раствора оказывается насыщенным, а затем и пересыщенным атомами *Б*. Величина пересыщения Δc_1 в данной точке образца определится разностью действительной концентрации c_2 и равновесной c_{1l} для $T=T_l$.



Рис. 103. Способы достижения пересыщенного состояния *α* -твёрдого раствора

Возможен и второй путь достижения пересыщенного состояния α -твёрдого раствора. При понижении температуры образца от T_1 до T_3 (см. рис. 103) фактическая концентрация α -твёрдого раствора не меняется ($c_1 = c_2$), но изменится

равновесная предельная растворимость компонента *Б* в α -твёрдом растворе. В рассматриваемом случае она в соответствии с ходом кривой сольвус $(l^{l}-3^{l})$ составляет $c_{3^{l}} < c_{3}$. Пересыщение α -твёрдого раствора атомами *Б* составит, таким образом, величину $\Delta c_{2} = c_{3} - c_{2^{l}}$.

Обладая повышенным значением изобарно-изотермического потенциала, пересыщенный α -твёрдый раствор неустойчив, и система стремится перейти в новое состояние с пониженной величиной свободной энергии Гиббса. Это достигается в результате структурных изменений в α -твёрдом растворе.

Возможны два случая. В первом из них в кристаллической решетке α -твёрдого раствора образуются кристаллические зародыши β -фазы. Если величина зародыша больше некоторого критического значения, он растет и образует кристаллы β -фазы. В противном случае зародыш неустойчив и растворяется.

Рассмотрим особенности этого процесса (рис. 104).





При $T = T_1$ устойчив *а*-твёрдый раствор.

При $T=T_2$ устанавливается двухфазное равновесие $a_{c_2} \leftrightarrow \beta_{c_2}$
При $T = T_3 - \Delta T$, где ΔT - переохлаждение, необходимое для зарождения и роста кристаллов β -фазы, имеем $\alpha_{c_3} \to \alpha_{c_3} + \beta_{c_3}$.

Количественное соотношение фаз при $T = T_3$:

$$\frac{m_a}{m_\beta} = \frac{3 3'}{33''}$$

Понижение температуры сплава до $T=T_{a}$ приводит к дальнейшему росту кристаллов β -фазы, увеличению их доли в сплаве; при этом равновесная концентрация фаз на границе α / β устанавливается соответственно c_{all} и c_{al}

Как видно на рис. 105, при $T=T_4$ установилась концентрационная неоднородность обеих фаз. Если участок β -фазы, сформировавшийся при $T = T_3$ на границе β/α , имеет локальную концентрацию $c_{3'}$, то слой β -фазы, образовавшийся при $T=T_4$ на границе β/α , имеет состав $c_{4'} > c_{3'}$. Перепад концентрации $\Delta c = c_4 - c_5$ вызовет диффузионный поток атомов \mathcal{E} в β -фазе, направленный от границы β/α .



Рис. 105. Диффузионные потоки при распаде α -твёрдого раствора

Аналогично определим направление диффузионных потоков в α -фазе. Если сплав достаточно долго выдерживали при $T=T_3$, то концентрация α -фазы по всему объему образца выровнялась и составила c_{2H} .

В противном случае α -фаза в объемах, удаленных от поверхности α / β , имеет состав $c_3 = c_2$.

На границе α/β α -фаза имеет состав $c_{4''}$. Перепад концентрации атомов *Б* в α -фазе $\Delta c = c_{3''} - c_{4''}$ (или $c_3 - c_{4''}$) вызовет диффузионный поток атомов *Б* в α -фазе (см. рис. 105). Пересыщение α -твёрдого раствора на границе α/β атомами компонента *Б* согласно диаграмме состояния должно привести к росту кристаллов β -фазы, что и требовалось показать.

Подчеркнем две особенности рассмотренного механизма распада пересыщенного *а*-твёрдого раствора.

 При возникновении перепада концентраций атомов компонентов в данной фазе развязывается выравнивающая диффузия, уменьшающая градиент концентрации.

2. Возникновение зародышей β -фазы сопровождается образованием межфазной границы α/β , на которой скачком меняются такие термодинамические свойства фаз, как плотность (удельный объем), теплоемкость, концентрация и др. Резко меняется и тип кристаллической решетки, причем нередко сопряжение решеток α - и β -фаз отсутствует. В этом случае говорят, что граница α/β некогерентна.

На рис. 106 приведены результаты электронномикроскопического исследования процесса старения сплавов Al-Mg-Sc и Al-Sc при температуре 300 °C.

Для облегчения ориентировки в величине увеличения микроскопа в левом нижнем углу снимков показана масштабная линейка. С ее помощью находим, что выдержка сплава при 300 °С в течение 0,5 часа приводит к образованию частиц выделений размером около 2 нм (размер области с устойчивым дальним порядком указан стрелками). Внутри выделения наблюдаются ряды, причем на расстоянии 2 нм вмещаются 6 рядов.



Рис. 106. Трансмиссионные электронные микрофотографии высокого разрешения, показывающие этапы формирования частиц избыточной фазы Al₃Sc в сплаве Al-Mg-Sc, состаренном при 300 °C в течение: а – 0,5 час, б – 5 час, в – 1040 час, г – частица в сплаве, состаренном при 300 °C в течение 350 час [11]

Отсюда получим, что расстояние между двумя соседними рядами составляет приблизительно 0,3 нм или 3 Å, что близко к межатомным расстояниям в кристалле Al₃Sc. Следовательно на микрофотографии показана упаковка атомов в частице избыточной фазы Al₃Sc.

С увеличением времени выдержки при температуре старения размер частиц увеличивается.

Измеряя линейные размеры (с учетом ИΧ увеличения нетрудно электронного микроскопа) построить график зависимости диаметра частиц от времени выдержки. С учетом выдержки, использовавшейся продолжительности каждом В эксперименте, лля. построения графика избираем полулогарифмическую систему координат – рис. 107.

В этой системе координат график зависимости выражен прямой линией. Это значит, что линейная скорость роста частиц при старении наибольшая в начальный момент старения. С течением времени рост частиц замедляется тем сильнее, чем больше время выдержки.



Рис. 107. Влияние времени выдержки при старении сплава Al-Mg-Sc на диаметр выделений избыточной фазы Al₃Sc. График построен по данным рис. 106

Например, для увеличения диаметра частицы с 2 до 5 нм (примерно вдвое) требуется 4,5 часа, а с 5 до 10 нм – 1035 часов. Это объясняется тем, что по мере роста частиц избыточной фазы пересыщение твердого раствора уменьшается, что вызывает ослабление диффузионных потоков атомов того компонента, которым пересыщен твердый раствор, в данном случае атомов Sc.

Рис. 108 дает представление о некоторых закономерностях формирования кристаллографических соотношений кристаллических решеток матрицы и выделения.

Микрофотография на рис. 108, а демонстрирует однообразную ориентировку по [010] и [100] матричного алюминиевого твердого раствора выделений частиц избыточной фазы.



Рис. 108. Образование наночастиц при старении сплава Al-Mg-Si [12]. Трансмиссионная электронная микроскопия: а – ориентированное по [010] и [100] алюминиевого твердого раствора выделение частиц избыточной фазы; b – элекронограмма; с – наночастица выделения в матрице

Это свидетельствует о решающей роли кристаллической решетки матрицы в зарождении и росте частиц выделений.

Несмотря на множественное зарождение частиц выделений, их кристаллическая решетка сохраняет однообразную ориентировку относительно решетки матрицы.

Это хорошо видно на электронограмме (рис. 108, b), на которой наряду с мощными рефлексами алюминиевого твердого раствора видны слабые рефлексы избыточной фазы с малоугловой Причина разориентировкой. малоугловой разориентировки микрофотографии раскрывается помошью С атомным C. разрешением (рис. 108, с). На ней фиксируются периодические нарушения сопряжения кристаллических решеток матрицы и сопряжения выделения. Области разделены дислокациями несоответствия, простирающимися от поверхности раздела вглубь объема частицы. Поскольку частица еще небольшая (34 нм) длина дислокации соизмерима с размером частицы. Это является важным свидетельством того, что поверхностные явления на границе раздела нанофаз определяют не только граничные, но и объемные процессы формирования атомного строения наночастиц.

3.8.2 Изоморфный распал пересыщенного твердого раствора

Известен, однако, и второй вариант распада пересыщенного а-твёрдого раствора – изоморфный распад. Рассмотрим более подробно особенности этого процесса (рис. 109).



Рис. 109. К анализу изоморфного распада α -твёрдого раствора

Первоначально гомогенный α -твёрдый раствор при температуре T_I обладает изобарно-изотермическим потенциалом G_{θ} (см. рис. 109, б). Любое отклонение состава какого-либо

микроучастка сплава I от величины c_0 понижает свободную энергию Гиббса системы. В самом деле, образование областей с концентрацией, например, $c_{1'}$ и $c_{1''}$ уменьшает свободную энергию до величины $G_I < G_0$. Положение касательной $2^I - 2^{II}$ соответствует предельной величине $\Delta G_{max} = G_0 - G_2$. При этом концентрации областей α -твёрдого раствора составят $c_{2'}$ и $c_{1''}$.

Как видим, важнейшей особенностью процесса является возникновение в первоначально однородном твердом растворе (рис. 110, а) областей, отличающихся концентрацией (см. рис. 110, б), но изоморфных исходной фазе. Такой процесс возможен только при условии, что энергия взаимодействия между одноименными атомами больше, чем между разноименными: $\varepsilon_{\delta\delta} > \varepsilon_{A\delta}$. При этом возникает восходящая диффузия, приводящая к увеличению концентрационного градиента в сплаве (см. рис. 110, в).



Рис. 110. Возникновение и развитие концентрационной неоднородности в α-твёрдом растворе

В отличие от выравнивающей диффузии, здесь в уравнении первого закона Фика принимают коэффициент диффузии D отрицательным. Микрообласти α_1 и α_2 с отличающейся концентрацией твердого раствора возникают, таким образом, в результате перераспределения атомов компонентов в пространстве α -твёрдого раствора при сохранении общего состава сплава. Этим обусловлена пространственная периодичность в расположении областей a_1 и a_2 .

Важно подчеркнуть, что до тех пор, пока $\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} < 0$ (см. рис. 109, б), когерентность границы a_1/a_2 сохраняется (см. рис. 110, в). В этом состоянии система не находится в равновесии, так как значения химических потенциалов атомов компонентов в фазах a_1 и a_2 не равны – касательные к точкам перегиба 1' и 1'' (см. рис. 109, б) не совпадают. Более того, в соответствии с ходом кривой G = G(c) на рис. 109, б энергетически выгодно увеличение концентрации областей a_1 и a_2 до величин $c_{2'}$ и $c_{2''}$. При этом происходит нарушение когерентности на границе a_1/a_2 (см. рис. 110, г) и образуются две фазы: $a_{1C_{af}}$ и $a_{2C_{aff}}$.

При изменении температуры от T_u до $T < T_1$ условию $\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} < 0$ соответствуют концентрации областей a_1 и a_2 , изменяющиеся по ветвям кривой 1' - M - 1'', называемой спинодалью, а процесс изоморфного распада $\alpha \rightarrow a_1 + a_2$, описываемый кривой 1' - M - 1'', называется спинодальным. Подчеркнем еще раз, что существенным признаком спинодального распада является когерентность границы a_1/a_2 . При дальнейшем увеличении перепада концентраций до величины $\Delta c = c_{2''} - c_{2'}$ когерентность границы нарушается и процесс выходит за рамки спинодального.

Окончательная структура сплава I при $T=T_I$ представляет собой закономерно чередующиеся области a_1 и a_2 , в виде пластин, кубов, параллелепипедов или иных тел с небольшой разориентацией кристаллических решеток, зависящей от различия концентраций, а следовательно и параметров кристаллической ячейки a_1 и a_2 – рис. 111.



Рис. 111. Изоморфный (спинодальный) распад α → α₁ + α₂ в сплаве Fe-C. На фоне серой матрицы различаются узкие светлые полосы, однообразно ориентированные по направлению диагонали снимка

3.9 Полиморфные превращения

Движущие силы, механизм и кинетика полиморфного превращения в значительной мере различаются в зависимости от того, насколько сходны или различны упаковки, концентрация, термодинамическая устойчивость материнской и дочерней фаз.

<u>3.9.1 Полиморфное превращение в сплавах с близкими</u> концентрациями материнской и дочерней фаз

Механизм и кинетика превращения зависят также от скорости охлаждения сплава, определяющей возможность и степень завершенности диффузионных процессов. Рассмотрим вначале особенности механизма и кинетики полиморфного превращения при достаточно медленном охлаждении.



Рис. 112. К анализу полиморфного превращения в сплаве с близкими концентрациями α-и β-фаз

При $T = T_I$ в равновесии находится β -твёрдый раствор на базе высокотемпературной модификации компонента *A* (рис. 112).

При $T = T_2$ устанавливается двухфазное равновесие $\beta_{c_2} \leftrightarrow a_{c_3}$

При $T = T_3 = T_2 = \Delta T$, где ΔT – переохлаждение, необходимое для зарождения и роста кристаллов α -фазы внутри зерен β - фазы, $\beta_{C_3} \rightarrow a_{C_{2'}} + \beta_{C_{2''}}$. При происходит превращение этом значительную роль играет различие в плотности упаковок атомов в кристаллических решетках α- и β-фаз. Если дочерняя α-фаза имеет более рыхлую упаковку, чем β -фаза, то появление внутри зерен β-фазы кристаллов α-фазы с большим удельным объемом повлечет увеличение давления на границе α/β . При достаточно изобарно-изотермического большом величина давлении потенциала (см. уравнение (8)) системы в этом состоянии может увеличиться настолько, что выигрыш АС благодаря образованию новой а-фазы перекроется и это приведет к прекращению реакции.

Если же атомная упаковка α -фазы более плотная, чем упаковка β -фазы, единственным процессом, лимитирующим скорость полиморфного превращения, является скорость диффузии.

Распределение концентраций компонентов в фазах при $T = T_3$ показано на рис. 113. В соответствии с рисунком $c_{3^{II}} > c_3$. Такой перепад концентраций атомов компонентов вызывает диффузионные потоки в β -фазе атомов E от границы β / α вглубь кристаллов β -фазы, атомов A – на границу β / α .

Возникающее здесь пересыщение β -твёрдого раствора атомами *A* в соответствии с рис. 112 способствует дальнейшему росту *а*-кристаллов вглубь β -фазы. Этот процесс при *T*=*T*₃ будет продолжаться до выравнивания концентраций в β -фазе.

При этом
$$\frac{m_{\alpha}}{m_{\alpha} + m_{\beta}} = \frac{33''}{3'3''}$$



Рис. 113. Диффузионные потоки при полиморфном превращении (диффузионный механизм)

С понижением температуры от T_3 до T_4 количество α -фазы увеличивается, а β -фазы – уменьщается; при этом состав α -фазы на границе α/β изменяется по линии сольвус $3^I - 4$, а состав β -фазы на границе β/α – по линии $3^{II} - 4^{II}$. При достаточно медленном охлаждении от T_3 до T_4 состав α и β -фаз по объему каждой из них отличается незначительно и при $T=T_4$ количество β -фазы близко к нулю.

При $T = T_5$ в равновесии находится α -твёрдый раствор на базе низкотемпературной модификации компонента A.

При весьма быстром охлаждении сплава от T_1 до T_5 диффузионное перераспределение атомов компонентов между фазами сплава ввиду кратковременности процесса произойти не другой стороны, при низкой температуре Т₁ может. C диффузионная подвижность атомов значительно меньше, чем при более высоких (например, при $T = T_3$ -) температурах. По этим причинам при $T = T_5$ фиксируется нестабильная для этой температуры β-фаза исходного состава 🗽 . По отношению к двухфазному $\alpha \leftrightarrow \beta$ равновесию при $T=T_5$ она будет пересыщена компонентом А на величину $\Delta c = c_{e''} - c_5$, что обусловит повышение свободной энергии Гиббса в системе на некоторую величину ΔG . В реальных системах переохлаждение $\Delta T = T - T_2$ может достигать нескольких десятков, а иногда и сотен градусов, поэтому термодинамический стимул ДС полиморфного перехода может достигать значений, превышающих в пересчете на один атома. B этих условиях атом энергию активации скачка осуществляется кооперативное (т.е. массовое) перемещение атомов из положения узлов β-решетки в узлы α-решетки. Этот процесс двумя факторами: во-первых, малым, облегчается менее межатомного, расстоянием перемещения данного атома и, вовторых, близостью концентраций α - и β - фаз. Вследствие этого процесс идет с большой скоростью, иногда достигающей скорости сплаве. Однако развивающееся при этом звука в ланном межфазное напряжение, возникающее из-за различий в удельных объемах α - и β -фаз, быстро тормозит превращение и в структуре при $T = T_5$ можно обнаружить большое количество сплава нестабильной β -фазы – рис. 114.

В металлофизике такой механизм полиморфного превращения называют сдвиговым или мартенситным.

В связи с тем, что сдвиговый процесс наиболее легко происходит лишь по определенным кристаллографическим

плоскостям и направлениям β - фазы, кристаллы α -фазы, образующиеся в сплаве, проявляют закономерную ориентировку в пределах β -зерен (рис. 114).

Если по технологическим соображениям необходимо получить как можно большее количество α-фазы, нередко применяют дополнительную обработку холодом.



Рис. 114. Структура сплава, претерпевшего полиморфное β → α превращение по сдвиговому механизму: а – схема, б – микроструктура сплава Fe-C, 500^{*} (К.П. Бунин, Т.М. Шпак)

Для этого детали из сплава помещают, например, в сосуд с жидким азотом. При этом пересыщение остаточных кристаллов β . -фазы компонентом A увеличивается и превращение $\beta \rightarrow \alpha$ завершается практически полностью.

3.9.2 Эвтектоидное преврашение

Если составы материнской и дочерней фаз при полиморфном превращении различаются весьма существенно, избыточное количество компонента, содержащегося в небольших концентрациях в низкотемпературной фазе, выделяется в составе второй низкотемпературной фазы на базе низкотемпературной полиморфной модификации второго компонента. При этом возможны два типа превращений: эвтектоидное и перитектоидное. Рассмотрим закономерности эвтектоидного превращения (рис. 115). В исходном состоянии при $T = T_I$ сплав состава I имеет структуру однородного γ -твёрдого раствора концентрации c_1 . При $T = T_2$, когда устанавливается трехфазное эвтектоидное равновесие $\gamma_{C_2} \leftrightarrow a_{C_2I} + \beta_{C_2II}$, сплав все еще сохраняет однофазное состояние.

Напомним, что трехфазное равновесие характеризуется равенством химических потенциалов атомов компонентов во всех трех фазах и не определяется тем обстоятельством, имеются ли фактически все три фазы в данный момент в сплаве, или нет. Равновесие нарушается при охлаждении сплава ниже $T=T_2$



Рис. 115. К анализу эвтектоидного превращения

При $T = T_3 = T_2 - \Delta T$, где ΔT – переохлаждение, необходимое для зарождения и роста кристаллов α - и β -фаз, происходит эвтектоидное превращение $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$.

Эвтектоидные α - и β -фазы зарождаются и растут, как правило, в виде пакетов чередующихся пластин, отрастающих от межзеренной γ/γ границы – рис. 116. Распределение концентраций на межфазных границах и в глубине кристаллов материнской γ -фазы показано на этом рисунке.

Запишем концентрационные неравенства для всех трех фаз.

На рис. 118 приведена кинограмма перлитного превращения сплаве Fe-C, полученная методом термоэмиссионной ктронной микроскопии.



Рис. 118. Микроскопическая кинетика перлитного превращения в сплаве Fe—C [13]

На рис. 118, а зерно материнской γ -фазы 1 имеет двойниковую область 2, отделенную границей раздела. Фронт эвтектоидного (перлитного) превращения указан двумя белыми стрелками. Отчетливо видна двухфазная (α +Fe₃C) структура перлитного зерна, занимающего левый верхний угол микроснимка. На последующих кадрах кинограммы (б, в) зафиксировано продвижение эвтектоидного фронта вглубь зерна γ -фазы 1, а на рис. 118, г фронт превращения в левой своей части пересек двойниковую границу. Затем фронт перлитного превращения продвигается по двойниковой части γ -зерна 2 (рис. 118, д).

На последнем кадре (д) процесс эвтектоидного превращения в рассматриваемом зерне полностью завершился. Интересно отметить различие микроморфологии перлита, обусловленное различной кристаллографической ориентацией двойников 1 и 2. Это свидетельствует об активной роли материнской у-фазы в формировании структуры перлитной колонии.

Интересно отметить встречную миграцию границы нижнего зерна γ -фазы, обусловленную началом процесса рекристаллизации (указано стрелкой на рис. 118, е).

При анализе микроморфологии перлита нередко возникает вопрос о пространственном строении кристаллов Fe₃C.

Это связано с решением вопроса о том, имеется ли повторное зарождение частиц Fe₃C на фронте перлитного превращения, либо кристаллы этой фазы непрерывны от момента зарождения и до конца роста. Рис. 119 иллюстрирует непрерывность кристаллов Fe₃C. Как следует из микроснимка эвтектоидный цементит растет в виде разветвленного пластинчатого дендрита, в промежутках между ветвями которого прорастает матричная α-фаза эвтектоидной колонии.

Перлитные колонии в сплавах Fe-C, полученные распадом высокотемпературной фазы в ходе медленного охлаждения, как правило имеют строение пластинчатого пакета – рис. 120, а.

Однако судить о пространственном строении этого пакета по единичным разрезам нельзя. Проблема легко решается методом растровой электронной микроскопии образцов с удаленной избирательным травлением матричной фазой – рис. 120, б. Непрерывность пластин перлитного цементита выявляется визуально.



Рис. 119. Дендритные ветви перлитного цементита. Трансмиссионная электронная микроскопия, реплика [13]. 32 000[×]

прочностью, Пластинчатый перлит высокой отличается твердостью и износостойкостью. Однако если такие свойства например, если деталь такой структурой нежелательны, С обработке дальнейшей резанием, пластинчатую подлежит структуру необходимо преобразовать в зернистую – рис. 120, в. Это достигается методом термоциклирования, т.е. многократным нагревом до температуры чуть выше эвтектоидного равновесия, при которой цементитные пластины начинают растворяться, с последующим охлаждением до температуры ниже эвтектоидного которой цементитная превращения. при фаза подрастает. В результате сплошность цементитных пластин нарушается и они преобразуются в обособленные в металлической матрице зерна с округлым контуром - рис. 120, в.



Рис. 120. Микроморфология продуктов эвтектоидного превращения: а – в – система Fe–C: а – сечение перлитных колоний плоскостью шлифа (200^{*}, световая микроскопия); б – пространственное строение перлитной колонии с удаленной матричной фазой (растровая электронная микроскопия, 500^{*}); в – зернистый цементит перлитного зерна (500^{*}); г – эвтектоидные зерна в сплаве Ti-Al (400^{*}); а – в – К.П. Бунин, Т.М. Шпак

Известен и другой способ грануляции пластинчатого цементита – отжиг предварительно продеформированного образца. В ходе отжига происходит фрагментирование пластин цементита по местам локализации дефектов кристаллической структуры, привнесенных предыдущей пластической деформацией.

Обе структурные разновидности (пластинчатая и зернистая) продуктов эвтектоидного превращения наблюдаются и в других системах с эвтектоидным превращением. Например, в сплаве системы Ti-Al в эвтектоидных зернах содержатся кристаллы интерметаллической фазы как пластинчатой, так и зернистой формы – рис. 120, г. Механические, технологические и иные служебные свойства зависят не только от микроморфологии эвтектоида, но и от его геометрических характеристик, например, от величины эвтектоидного зерна, размера кристаллитов эвтектоидных фаз, расстояния между пластинками или зернами второй фазы.

В обобщенном виде эти зависимости выражаются уравнениями Холла-Петча:

$$\sigma_{\gamma} = \sigma_0 + k_{\gamma} d^{-2} \tag{44}$$

где: σ_y – прочностное свойство сплава с данным размерным параметром микроструктуры, например, предел текучести, предел прочности, твердость, трещиностойкость;

d – характерный размерный параметр эвтектоида: размер эвтектоидной колонии, межпластинчатое (или межзеренное) расстояние, размер эвтектоидной ячейки;

*k*_V - константа Холла-Петча.

Величина зерна эвтектоидной колонии зависит от величины зерна исходной материнской фазы, которая претерпевает превращение в ходе охлаждения. Поэтому в качестве технологического параметра регулировки зерна эвтектоидной колонии можно выбрать время выдержки сплава при температуре выше температуры эвтектоидного равновесия.

В ходе этой изотермической выдержки зерно растет путем рекристаллизации и задача сводится к подбору температуры и времени выдержки данного сплава.



Рис. 121. Зависимость предела прочности, предела текучести и относительного удлинения сплава Ti-Al от размера зерна эвтектоидной колонии [14]

Регулировка межпластинного расстояния производится подбором скорости охлаждения в температурном интервале ниже температуры эвтектоидного равновесия.

3.9.3 Пепитектондное превращение

Если температура равновесия полиморфных модификаций одного из компонентов ниже, чем температура трехфазного равновесия твердых растворов, реализуется диаграмма состояния с равновесием перитектоидного типа. Сплавы, находящиеся в концентрационном интервале трехфазного равновесия, претерпевают перитектоидное превращение (рис. 122).

Рассмотрим структурные переходы при охлаждении сплава состава I от температуры T_I .

При $T = T_1$ в равновесии находится у -твёрдый раствор.

При $T = T_2$ осуществляется двухфазное равновесие $\rightarrow \beta_{c_{2}}$

При $T = T_3 = T_2 - \Delta T_1$, где ΔT_1 – переохлаждение, необходимое арождения и роста кристаллов β -фазы: $\gamma_{c_3} \rightarrow \beta_{c_3/l} + \gamma_{c_3/l}$.

Дальнейшее охлаждение сплава до $T = T_4$ приводит к ичению доли β -фазы и уменьшению доли γ -фазы. При $T = T_4$

ношение масс фаз выражается пропорцией $\frac{m_{e}}{m_{B}} = \frac{44^{H}}{44^{H}}$.

Состав у-фазы на границе γ/β будет изменяться по линии 4¹, а состав β -фазы на границе $\beta/\gamma = по$ линии $3^{H}-4^{H}$

Изотерма при $T = T_4$ отвечает равенству химических іциалов атомов компонентов в трех фазах: α , β и γ , и стеризует трехфазное равновесие $\gamma_{c_4} + \beta_{c_4} \leftrightarrow a_{c_4}$

гектоидного типа.

При $T=T_2-T_4-\Delta T_2$, где ΔT_2 – переохлаждение, необходимое зарождения и роста α -фазы, происходит перитектоидное защение $\gamma + \beta \rightarrow \alpha$. Рассмотрим подробнее особенности этого есса.



Рис. 122. К анализу перитектоидного превращения

Непосредственно перед зарождением кристаллов α-фазы в случае весьма медленного охлаждения соотношение исходных фаз

выражается пропорцией $\frac{m_{\gamma}}{m_{\beta}} = \frac{55^{VI}}{5^{II}5}$.

После зарождения α -кристаллов равновесные концентрации всех фаз на границах раздела даются точками пересечения изотермы $T = T_5$ с линиями сольвуса (или их экстраполированными в область метастабильных состояний ветвями) (см. рис. 122 и 123).

Запишем концентрационные неравенства:

для α -фазы: $c_{5^{VV}} < c_{5^{V}}$; для β -фазы: $c_{5^{VII}} > c_{5^{VI}}$; для у

-фазы: с_{sn} > с_s



Рис. 123. Распределение концентраций на границах раздела и диффузионные потоки при перитектоидном превращении

Перепады концентраций обусловят установление диффузионных потоков атомов компонентов при выравнивающей диффузии, показанные на рис. 123. Рассмотрим концентрационную ситуацию в *у*-фазе на границе *у*/*а* (точка с₋₁).

В этот микроучасток у -фазы доставляются атомы \mathcal{B} как ближним (от границы γ/β), так и дальним (от точки $c_{5'''}$)

циффузионными потоками. Создающееся в результате этой циффузии пересыщение у -твёрдого раствора атомами компонента 5 стимулирует появление здесь фазы, более богатой компонентом 5 при $T = T_5$, т.е. α -фазы. С позиций геометрической ермодинамики это эквивалентно смещению фигуративной точки 1а изотерме $T=T_5$ (рис. 122) из положения 5¹ вправо, т.е. в область ($\gamma + \alpha$).

Таким образом, создаются термодинамические стимулы ерекристаллизации у → α.

На фазовой границе β / α (точки $c_{5^{VII}}$ и $c_{5^{V}}$) происходит твод атомов *Б* и подвод атомов *A* к обеим фазам, лежащим по обе гороны фазовой границы β / α . Пересыщение обеих фаз атомами эмпонента *A* по отношению к равновесным значениям $c_{5^{VII}}$ и *у* (рис. 122) стимулирует рост α -фазы, содержащей больше эмпонента *A*, чем β -фаза. Таким образом, на границе β / α идет азовый переход $\beta \rightarrow \alpha$.

Важно отметить кооперативный характер перитектоидной закции. Он проявляется в двух обстоятельствах. Во-первых, эксимальная скорость процесса осуществляется на трехфазной / β / γ границе (рис. 123), что обусловлено максимальной личиной градиента концентрации - в первом законе Фика. -вторых, ускорение процесса массопереноса во всех фазах лизи трехфазной границы автоматически вызывает ускорение ста α -фазы вглубь β -фазы на двухфазной α / β -границе, скольку потоки вблизи трехфазной границы ускоряют падение нцентрации компонента δ вблизи двухфазной α / β границы.

В сплавах, концентрация которых лежит в интервале $c < c_4$ перитектоидная реакция идет по механизму, нественно не отличающемуся от описанного. Количественные зличия обусловлены большей долей у-фазы перед началом юждения α -кристаллов, чем в сплаве состава *I*. При весьма стром охлаждении в этих сплавах возможно сохранение при

комнатной температуре некоторого количества метастабильной (при низкой температуре) β -фазы.

Однако в сплаве состава Π при комнатной температуре (например, $T = T_6$) β -фаза уже не является метастабильной, поскольку фигуративная точка 6 лежит внутри двухфазной ($\alpha + \beta$) области. Равновесные составы фаз определяются точками 6^l и 6^{ll} для α - и β -фазы соответственно, а их соотношение – пропорцией

$$\frac{m_a}{m_\beta} = \frac{\overline{66^{II}}}{\overline{6^I 6}}.$$



Рис. 124. Перитектоидные ободки низкотемпературной фазы, образовавшиеся при быстром охлаждении тонкой пленки алюминиевого сплава (3000^{*}). Остатки высокотемпературной светлой фазы внутри ободка показывают, что перитектоидная реакция не успела завершиться

На рис. 124 приведена микроструктура поперечного сечения тонкой пленки сплава на основе алюминия, полученной путем спинингования, т.е путем размазывания тонкой струи расплава медным диском, вращающимся со скоростью 30 000 об/мин.

Микроскопическая картина выглядит следующим образом. В алюминиевой матрице распределены кристаллы интерметаллической фазы. Они имеют оболочку по периферии, которая на микрофотографиях выглядит как темный ободок с тенденцией к гексагональной огранке. Это продукт перитектоидной реакции, которая не успела завершиться вследствие высокой скорости охлаждения.

3.10 Грануляция

Многофазные сплавы в процессе технологических переделов подвергаются неоднократному нагреву и охлаждению - в ходе кристаллизации, термической или термо-механической обработки, эксплуатации. Фазовые составляющие этих сплавов отличаются термо-физическими свойствами и, в частности, коэффициентом термического расширения. Поэтому при нагреве или охлаждении, существенными скоростями, особенно с в них возникают внутренние напряжения. Кристаллическая решетка одних фаз испытывает растягивающие напряжения, другие фазы находятся в сжатом состоянии. Эти напряжения могут релаксировать (т.е. уменьшаться) путем прохождения элементарных актов пластической деформации - образования и движения в поле напряжения единичных дислокаций. При движении дислокации различные консервативные встречают узлы (инородные включения, границы зерен, межфазные границы, субграницы) и тормозятся. Так образуются дислокационные скопления и, в частности, дислокационные границы.

Выход дислокационной границы на границу межфазную наряду с векторами межфазного поверхностного натяжения $\sigma_{\alpha\beta}$ выводит и вектор поверхностного натяжения $\sigma_{\beta\beta}$, действующий по дислокационной границе – рис. 125, а.



Рис. 125. Эволюция пластинчатого кристалла β –фазы с субграницей (на рис. 125, а, б указана пунктиром)

Это нарушает механическое равновесие тройной точки. В условиях достаточной диффузионной подвижности атомов трехфазная точка начинает смещаться в направлении дислокационной границы в β – фазе (рис. 125, б).

Равновесие восстанавливается, когда векторная сумма сил поверхностного натяжения становится равной 0, т.е. когда угол θ при вершине векторного треугольника начинает удовлетворять условию

$$\sigma_{\beta/\beta} = 2\sigma_{\alpha/\beta}\cos\frac{\theta}{2} \tag{44}$$

Так образуется «шейка» на кристалле β –фазы. Вместе с тем на первоначально плоской поверхности границы (радиус кривизны $R \rightarrow \infty$) образуются выпуклые (по отношению к β -фазе) участки, отличающиеся радиусами кривизны R_1 меньше I мкм.

В соответствии с рис. 42 это стимулирует перераспределение равновесных концентраций β -фазы на межфазной границе с разной кривизной, а именно: на плоской границе – c_{\pm}^{β} , на выпуклой – c_{\pm}^{β} , причем c_{\pm}^{β} Это неравенство локальных равновесных концентраций вызовет поток выравнивающей диффузии атомов компонента Б в β –фазе, направленный от участков с выпуклой поверхностью раздела к участкам с плоской поверхностью (рис. 125). Атомы компонента А диффундируют в обратном направлении.

Поскольку максимальная кривизна межфазной поверхности находится в точке тройного стыка именно сюда направлена основная часть диффузионного потока атомов компонента А. Возникающее локальное пересыщение β –фазы компонентом А стимулирует локальное фазовое превращение $\beta \rightarrow \alpha$, в результате чего тройной стык продвигается по дислокационной границе вглубь β –фазы.

Процесс продолжается до тех пор, пока части кристалла β – фазы не окажутся разделенными перешейком α – фазы (рис. 125, в).

Поскольку в результате локальных фазовых превращений β→α первоначально пластинчатые кристаллы β -фазы превращаются в зерна (гранулы), весь процесс в целом называется грануляцией.

Грануляцией широко пользуются для преобразования структуры пластинчатого перлита в эвтектоид с зернистым цементитом (см. 3.9.2 и рис. 120, в).

C другой стороны грануляция армирующей фазы в композиционных материалах (естественно образовавшихся, таких, как эвтектика или эвтектоид, или искусственных, в которых армирующая фаза в виде проволочной сетки или пластин тугоплавких металлов вносится специально) может ограничить ресурс работы соответствующей детали в условиях высоких температур и напряжений. Это обусловлено тем, что при диффузионном делении волокон упрочняющей фазы на отдельные композит теряет свое основное преимущество частицы анизотропию свойств, обеспеченную ориентацией пучка волокон армирующей фазы в направлении действия максимальной нагрузки.

3.11 Сфероидизация

В подавляющем большинстве случаев многофазные сплавы отличаются большим разнообразием размеров и формы кристаллов фазовых составляющих. Межфазная граница в таких сплавах включает участки с различной кривизной. Радиусы кривизны межфазной границы могут изменяться от бесконечно большой величины (в случае плоской границы) до нанометров (в начальные моменты распада пересыщенных твердых растворов). Как было показано ранее (см. разд. 2.7) матричная фаза, в которой распределены частицы других фаз с таким широким набором радиусов кривизны, содержит участки, характеризующиеся также широким набором локальных равновесных концентраций на этих границах.

Рассмотрим на простейшей модели (рис. 126), к каким эволюциям структуры приведет развязывание диффузионных процессов.

Предположим, что сплав имеет α -матрицу, в которой содержится кристалл β –фазы. Межфазная граница имеет две

характерные кривизны на участках с плоской поверхностью $(R \rightarrow \infty)$ и скругленные радиусом R_2 углы.

В соответствии с рис. 42 различие кривизны межфазной поверхности β/α вызовет различие локальных равновесных концентраций β – фазы, указанных на рис. 126, а, причем $c_{\infty}^{\beta} < c_{2}^{\beta}$.



Рис. 126. Диффузионные процессы при сфероидизации

Количественно влияние радиуса кривизны межфазной поверхности на равновесную концентрацию определяют с помощью формулы Томсона

$$c_R = c_{\infty} \exp\left(\frac{A}{R}\right) \tag{45}$$

где А – постоянная.

Из (45) следует, что увеличение кривизны межфазной поверхности приводит к экспоненциальному росту локальной равновесной концентрации.

Возвращаясь к рис. 126, а находим, что развязывание выравнивающей диффузии путем нагрева сплава до температуры $T = T_1$ приводит к образованию диффузионного потока атомов компонента Б в β –фазе от участков с большой кривизной межфазной поверхности к участкам с плоской границей. Диффузионный поток атомов A будет направлен в обратном направлении. Обеднение угловых участков кристалла атомами Б и обогащение атомами A вызовет нарушение локального равновесия на криволинейной межфазной границе. В соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна система должна реагировать так, чтобы уменьшить изменения. Поэтому часть кристалла β -фазы растворится и локальное равновесие восстановится. Это снова восстановит диффузионный поток и процесс будет длиться до тех пор, пока не исчезнет термодинамический стимул – неравенство локальных концентраций в β -фазе.

Анализ локальных равновесных концентраций α -фазы на межфазной границе β/α с различной кривизной приводит к аналогичным результатам.

Действительно, поскольку в соответствии с рис. 126 локальные равновесные концентрации матричной α –фазы на границе с плоской и криволинейной поверхностью раздела β/α связаны неравенством $c^{\alpha} < c_{2}^{\alpha}$, диффузионный поток атомов Б будет направлен от криволинейной границы к плоской. Это обеднит матрицу атомами Б и будет стимулировать растворение углов кристалла, т.е. их скругление. На плоской границе раздела β/α α -фаза будет пересыщена атомами сорта Б, что повлечет локальное продвижение межфазной границы в сторону α -фазы, т.е. локальный рост кристалла β -фазы.

Таким образом диффузионные потоки и в α -фазе, и в β -фазе направлены так, что оба они стимулируют процесс сфероидизации кристаллов β -фазы.

Обычно в реальных процессах для полной сфероидизации времени не хватает, и в структуре сплава наблюдаются уже не остроугольные или круглые, а кристаллы со скругленными до R₁ углами – рис. 126, б.

3.12 Коалесценция в твердом состоянии

Структура многофазных сплавов характеризуется большим многообразием размеров кристаллов фаз, выделившихся в матричной фазе. Это объясняется различием времени зарождения и скорости роста этих кристаллов, вызванным разнообразием температурно-концентрационных условий в различных микрообъемах сплава. Проанализируем эволюцию структуры такого сплава в предположении, что форма кристаллов сферическая.

Если в исходном состоянии при температуре T_1 (см. рис. 42) имеются два кристалла β -фазы радиусами R₁ и R₂ (рис. 127), локальные равновесные концентрации α -фазы на границе с кристаллами β -фазы составят соответственно c_1^{α} и c_2^{α} . Различие этих концентраций описывается неравенством $c_1^{\alpha} < c_2^{\alpha}$. Это вызовет поток выравнивающей диффузии атомов компонента \mathcal{E} в α -фазе, направленный от малой частицы к большой. Отвод атомов \mathcal{E} от межфазной границы малой частицы вызовет локальное обеднение α -фазы атомами \mathcal{E} . В соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна термодинамическая система будет противодействовать этому изменению таким образом, чтобы его ослабить, т.е. восстановить локальную концентрацию α -фазы.



Рис. 127. Диффузионные процессы при коалесценции

Это реализуется за счет перехода части атомов \mathcal{L} из β -фазы, которая построена, в основном, из этих атомов, в α -фазу. В результате произойдет локальное растворение кристалла β -фазы.

У границы с крупной частицей α -фаза обогатится атомами *Б*, что приведет к пересыщению твердого раствора и выведет систему из локального равновесия. Возврат к локальному равновесию достигается локальным ростом крупного β -кристалла.

Многократное воспроизводство этих двух элементарных актов растворения и роста приведет к тому, что мелкие частицы будут растворяться, а крупные – расти. В результате мелкие частицы исчезнут и образуется двухфазная структура с одинаковыми по размеру кристаллами β - фазы.

Процесс эволюции двухфазной структуры, который заключается в росте крупных частиц β-фазы за счет растворения мелких называется коалесценцией.

В реальных сплавах при повышенной температуре, обеспечивающей развязывание диффузии, процессы грануляции, сфероидизации и коалесценции проходят одновременно.

Для конкретизации нашего представления об этом рассмотрим рис. 128.



Рис. 128. Эволюция структуры ледебурита (γ-Fe)+Fe₃C в эвтектическом сплаве Fe-C (а – исходное состояние) в ходе выдержки при температуре 980 °C в течение: 6 – 48; в – 200 час (100^x)

На рис. 128, а показана ледебуритная эвтектика втектического белого чугуна в системе Fe-C.

Как следует из анализа пространственной структуры едебурита (рис. 74) эвтектика образована цементитной матрицей на рис. 128 – светлая фаза), в которой проросли пластины или круглые волокна твердого раствора на основе железа (темная наза).

Следовательно в исходном состоянии все сечения темной зазы представляют собой сечения пластинчатых или волоконных етвей одного дендрита железного твердого раствора. При переходе к рис. 128, б можно видеть, что волокна темной фазы расчленились (т.е. прошли гранулирование) и в большинстве своем сфероидизировались.

Пластины темной фазы гранулированы частично, что может быть объяснено недостатком времени для диффузионного переноса, обеспечивающего полную грануляцию. Однако края относительно больших областей темной фазы скруглены, что свидетельствует об одновременном прохождении процесса сфероидизации.

На рис. 128, в диаметр сечений округлых областей темной фазы значительно больше, чем на рис. 128, б. Следовательно имеет место процесс коалесценции зерен темной фазы. Вместе с тем продолжается процесс грануляции и сфероидизации.

Сравнение скорости структурных изменений в ходе высокотемпературной выдержки эвтектического (рис. 128) и доэвтектического (рис. 129) сплавов показывает, что уже после 48-часовой выдержки (рис. 129, б) произошла сфероидизация и коалесценция тонкоразветвленных эвтектических фаз. Массивные ветви первичных дендритов у-Fe имеют структурные признаки начала грануляции, о чем свидетельствуют тонкие прослойки цементита между полиэдрическими фрагментами дендритной ветви.



Рис. 129. Эволюция структуры доэвтектического сплава Fe-C (а – исходное состояние) в ходе выдержки при температуре 980 °C в течение: б – 48, в – 96 и г – 200 час (100^{*})

Через 96 час коалесценция эвтектических фаз практически завершилась. Через 200 час никаких качественных изменений не произошло. Основная особенность микроскопической кинетики в доэвтектическом сплаве состоит в том, что после коалесценции эвтектических фаз произошла огранка их зерен. На рис. 129, в, г зерна светлой и темной фаз выглядят в виде полиэдров с числом сторон, приближающимся к 6. О том, что каждый полиэдр – это отдельный кристалл со своей кристаллографической ориентацией, а не фрагменты одной дендритной ветви свидетельствует рис. 130.

Тепловое травление шлифа окрашивает цементит в темный цвет, интенсивность которого зависит от кристаллографической ориентировки сечения каждого зерна.



Рис. 130. Микроструктура доэвтектического сплава Fe-C после выдержки в течение 200 час при 980 °C (800[°]). Тепловое травление шлифа

Различие окраски двух соседних зерен выявляет и различие их кристаллографической ориентации.

Огранка зерен обеих фаз (чего нет на рис. 128) вызвана их укрупнением по сравнению с зернами эвтектического сплава. Повидимому при таких размерах зерна вклад поверхностной (зернограничной) составляющей свободной энергии уже не играет столь важной роли, как на стадии сфероидизации эвтектических ветвей и зерна принимают компактную полиэдрическую форму.

Другое важное отличие кинетики процесса в доэвтектическом сплаве – это скорость структурных изменений, которая вероятно на порядок выше, чем в эвтектическом сплаве. Причина этого заключена в количественном соотношении фазовых составляющих в обоих сплавах. Напомним, что матричной фазой ледебурита является цементит Fe₃C. Поэтому в ходе высокотемпературной выдержки диффузионные потоки вынуждены проходить по этой фазе, которая ввиду сильных гетеродесмичных межатомных связей отличается низким коэффициентом диффузии. В доэвтектическом сплаве объемная доля твердого раствора на базе γ-железа с металлическими межатомными связями составляет около 30%. Это интенсифицирует диффузию атомов внедрения (углерода) и ускоряет процессы структурных изменений в сплаве в целом.

3.13 Коалесценция кристаллической фазы в контакте с жидкой фазой

B бурным двигателестроения, развитием СВЯЗИ С приборостроения и других отраслей техники, требующих фасонных штампованых деталей высокой точности широко распространяется технология штамповки применением С полужидкого сплава. Такое состояние сплава достигается нагревом температур межкритического интервала до (т.е. до его температуры, находящейся между ликвидусом и солидусом). При нагреве сплава немного выше солидуса, например, выше происходит эвтектической плавление температуры, только Дендриты составляющей. эвтектической первичных фаз оказываются разделенными прослойкой жидкой фазы, количество которой зависит от степени эвтектичности сплава. Поскольку процесс штамповки происходит за счет расходования полужидкого сплава из тигля большого объема, время выдержки полужидкого сплава может быть довольно большое и это ставит вопрос о сущности структурных изменений в сплаве и об оценке скорости таких изменений, поскольку коалесценция кристаллической фазы может привести к расслоению сплава на два слоя - твердый и жидкий.

Коалесценцию дендритов твердого раствора на основе титана изучали на примере сплава Ti-Si-Al-Zr доэвтектического состава.

Литой стержень этого сплава нагревали плазменной струей аргоно-дуговой горелки. После оплавления конца стержня и сбрасывания лишнего расплава мощность нагрева уменьшали и поддерживали лишь тонкий слой расплава, удерживаемый на торце стержня силами поверхностного натяжения. По истечении 30 с торец стержня закалили в воде.

Микроструктура исходного литого слитка приведена на рис. 131, а. Твердый раствор на основе титана затвердел в виде дендритов. Эвтектика разветвленных (Ti+Ti₅Si₃) в виле темнотравящейся структурной составляющей располагается ветвями дендритов. После выдержки в полужидком между состоянии в течение 30 с и фиксации полученной структуры избыточной кристаллической фазы путем закалки в воде дендриты твердого раствора исчезли и их место заняли глобули этой же фазы.



Рис. 131. Изменение стуктуры сплава Ti-Si-Al-Zr после выдержки в полужидком состоянии в течение 30 с: а – литое состояние; б – после закалки в воду (100[×])

Сравнение полученной структуры с рис. 128 и 129 позволяет сделать вывод о том, что в ходе выдержки в полужидком состоянии произошла сфероидизация и коалесценция дендритных ветвей твердого раствора. В результате величина зерна, которая на рис. 131, а совпадала с размерами дендрита, на рис. 131, б соответствует размеру одной глобули. Это позволяет прийти к парадоксальному выводу, что коалесценция дендритных ветвей кристаллической фазы в жидкой приводит к уменьшению зерна этой кристаллической фазы.

Однако сравнение времени выдержек при коалесценции в твердом и полужидком состоянии показывает огромное ускорение коалесценции в присутствии жидкой фазы. Объяснение этому состоит в том, что в жидкой фазе скорость диффузионных потоков на порядок – два превосходит скорость диффузии в твердых фазах.

3.14 Рекристаллизация

Рекристаллизацией называется термически активируемый процесс роста одних зерен за счет других зерен этой же фазы в однофазных или многофазных сплавах. В результате на месте мелкозернистой структуры образуется более крупнозернистая; в отдельных случаях в конечной структуре может остаться несколько зерен-гигантов, занимающих весь объем образца. Движущей силой процесса является уменьшение свободной энергии системы в ходе очищения внутреннего объема дефектов кристаллической структуры зерен от (объемная составляющая свободной энергии) либо уменьшения суммарной поверхности межфазных межзеренных и/или границ (поверхностная составляющая).

В мономорфных металлах и низколегированных сплавах рекристаллизация является единственным практически важным способом регулирования зеренной структуры и уровня прочностных и пластических свойств.

Исходная мелкозернистая структура может образоваться в результате следующих структурных превращений.

1. После возврата (отдыха и полигонизации) холоднодеформированных металлов и сплавов. При этом развязывается термически активируемое движение дислокаций рис. 132.
Если одна дислокация встречает другую с таким же по модулю вектором Бюргерса, но обратным знаком, происходит их взаимное уничтожение или аннигиляция.

В результате многократного повторения такого элементарного акта в дислокационных ячейках уменьшается плотность не только линейных, но и точечных дефектов кристаллической структуры.



Рис. 132. Термически активируемое скольжение дислокации, указанной крупной стрелкой на рис. а при нагреве фольги электронным лучом в трансмиссионном электронном микроскопе. Через 30 сек дислокация заняла положение, указанное такой же стрелкой на рис. б. Следы движущейся дислокации на верхней и нижней поверхности фольги в виде двух параллельных линий указаны мелкими стрелками В отдельных ячейках образуются зародыши рекристаллизации, т.е. новые зерна с малой плотностью дефектов, отделенные от деформированной матрицы высокоугловой (Т) либо малоугловой (L) границей – рис. 133.



Рис. 133. Зародыши рекристаллизации в холоднодеформированном никеле. Трансмиссионная электронная микроскопия [15]

Возможно также объединение соседних субзерен с благоприятной взаимной разориентировкой – рис. 134.

Впервые процесс объединения соседних субзерен экспериментально зафиксирован в работе [16].



Рис. 134. Эволюция субзеренной структуры в сплаве Fe-Si, наблюдаемая непосредственно в трансмиссионном электронном микроскопе [16]

Используя нагрев образца Fe-3% Si в трансмиссионном электронном микроскопе и проводя последовательную съемку одного и того же места образца при различных температурах и выдержках автор обнаружил коалесценцию соседних субзерен, сопровождавшуюся исчезновением дифракционного контраста между ними.



Рис. 135. Предполагаемый механизм объединения соседних субзерен [17]:

а – исходное состояние; б – поворот кристаллической решетки правого субзерна; в – рассыпание субграницы СН; г – выравнивание субграниц ВСD и IHG путем их миграции

Это свидетельствовало об установлении одинаковой кристаллографической ориентации в каждом из коалесцировавших субзерен и исчезновении малоугловых границ – рис. 134, б – в.

Последующий термодинамический и кинетический анализ процесса, проведенный в работе [17], также подтвердил возможность поворота кристаллической решетки субзерен (рис. 135) с последующим исчезновением субзеренной границы.

Миграция дислокационных границ субзерен и коалесценция субзерен обеспечивают их рост и неизбежное увеличение угловой разориентировки с соседними субзернами. Это приводит к формированию высокоугловых границ и трансформации субзерен в мелкие зерна, ограниченные высокоугловыми границами.

процесса зафиксировано рис. 136. на Начало этого Малоугловые границы (указаны белыми стрелками) образованы дислокационными сетками, по обе стороны которых практически контраста. дифракционного Высокоугловые нет изменения система параллельных полос визуализируются как границы экстинкции и указаны черными стрелками. Привлекает внимание, что высокоугловые границы еще не образуют замкнутых контуров, формирования стадия следовательно, начальная это первичной рекристаллизованных зерен В процессе рекристаллизации.

В дальнейшем высокоугловые границы удлиняются и образуются контуры границ зерен.



Рис. 136. Малоугловые границы после полигонизации (белые стрелки) и начало формирования высокоугловых границ между группами субзерен (черные стрелки)

2. Мелкозернистая структура может образоваться также и в результате грануляции дендритных ветвей в однофазных сплавах либо структурных элементов (пластин, стержней) многофазных сплавов, таких, как эвтектических, перитектических, эвтектоидных и др. Эти процессы рассмотрены ранее и здесь не детализируются.

3. Сверхпластическая деформация с большой степенью деформации (экструзия, обратное прессование, волочение) также приводит к формированию мелкозернистой структуры. При этом наряду с обычным механизмом пластической деформации за счет дислокационного скольжения реализуется механизм зернограничного проскальзывания и миграции зерен. Скорость переползания и аннигиляции дислокаций при определенных размерах зерна может возрасти настолько, что станет соизмеримой с общей скоростью деформации [18].



Рис. 137. Зеренная структура ниобия после сверхпластической деформации гидроэкструзией при 20 °С. Трансмиссионная электронная микроскопия

Несмотря на большую степень деформации дислокации в зернах либо отсутствуют, либо наблюдаются единичные дефекты в объеме зерна – рис. 137. Контраст на границах зерен подтверждает, что это не субзерна с малоугловой разориентацией, а соседние зерна с высокоугловой разориентировкой кристаллических решеток.

4. После кристаллизации аморфных сплавов в твердом состоянии также образуется мелкозернистая структура разориентированных зерен.

Дальнейшая эволюция структуры в процессе нагревания проходит в несколько этапов, которые подразделяют следующим образом. При нагреве деформированного металла вначале происходит первичная рекристаллизация. Температура начала первичной рекристаллизации в соответствии с правилом А.А. Бочвара составляет (0,3 – 0,4) Т_{пл}, где Т_{пл} – абсолютная температура плавления данного металла или сплава.

В ходе этого процесса аннигилируют линейные дефекты кристаллической структуры, внесенные деформацией, что приводит к уменьшению объемной составляющей свободной энергии системы. Мигрирующие границы зерен взаимодействуют с неподвижными дислокациями, что способствует аннигиляции последних. Иногда говорят, что движущаяся граница «выметает» дислокации.

Первичная рекристаллизация заканчивается, когда последнее деформированное зерно исчезает. В результате первичной рекристаллизации образуется однородная мелкозернистая структура.

3.14.1 Собирательная рекристаллизация

Отличительной особенностью зеренной структуры металлов и однофазных сплавов, в которых происходит собирательная рекристаллизация, является быстрый рост небольшого числа зерен, образовавшихся при первичной рекристаллизации – рис. 138.

Поэтому важнейшей структурной особенностью частично рекристаллизованного сплава Fe-Si является небольшое количество очень крупных зерен, окруженных мелкими зернами, сформировавшимися в процессе первичной рекристаллизации. Важно отметить, что крупные зерна имеют вид многоугольников с очень большим, по сравнению с мелкими зернами. числом сторон причем, чем больше величина крупного зерна, тем больше сторон оно имеет.

Второй особенностью структуры такого состояния сплава является тенденция к образованию углов в 120° между границами зерен в точке тройного стыка. Именно такие углы образуются в том случае, когда точка тройного стыка находится в механическом равновесии, т.к. векторная сумма сил поверхностного натяжения в точке стыка трех межзеренных границ равна нулю.



Рис. 138. Рост крупных зерен сплава Fe-Si в ходе собирательной рекристаллизации (а) (Э.Н. Погребной). Привлекает внимание дугообразный изгиб границ больших зерен по направлению к их центру, а также тенденция к образованию угла в 120° между границами в точке тройного стыка (200°);

б – силы поверхностного натяжения на краях дугообразной границы имеют векторную равнодействующую, направленную внутрь малого соседнего зерна (600[×]) Поскольку в случае плоских межзеренных границ угол при вершине крупного зерна-многоугольника составляет немного меньше, чем 180° приближение к равновесию точки тройного стыка возможно лишь при уменьшении этого угла до 120°. Это приводит к локальному искривлению межзеренной границы в окрестности тройного стыка так, как это показано на рис. 138, б, который является увеличенным фрагментом микроструктуры рис. 138, а (указан стрелкой). Однако изогнутая межзеренная граница не может оставаться в механическом равновесии, т.к. векторная сумма сил поверхностного натяжения σ_1 и σ_2 , приложенных к данной межзеренной границе на противолежащих вершинах, не равна нулю – рис. 138, б.

Для доказательства этого перенесем векторы σ_1 и σ_2 по линиям действия пересечения построим ИХ ДО ИХ И равнодействующий вектор $\sigma_1 + \sigma_2$. Как следует из приведенной схемы равнодействующая сила стремится стянуть межзеренную границу в сторону малого зерна-соседа. Такое перемещение границы приведет к росту большого зерна за счет соседнего мелкого, причем, чем больше углы при вершинах крупного зерна приближаются к 180°, тем быстрее идет процесс «поедания» мелких зерен крупным соседом. Другими словами, чем крупнее зерна образуются в окружении мелких соседей, тем больше скорость миграции границ быстрее зерен И проходит собирательная рекристаллизация.

Таким образом, один из важнейших механизмов собирательной рекристаллизации реализуется путем миграции границ крупных зерен в сторону мелких. Движущая сила процесса – неуравновешенность сил поверхностного натяжения на границах зерен и в точке тройного стыка.

Рассмотрим еще один вариант микроскопической кинетики процесса собирательной рекристаллизации. Он связан с явлением исчезновения межзеренных границ. Микроскопическая картина этого процесса показана на рис. 139.

Как следует из микроснимка почти все зерна в поле зрения не имеют сплошного замкнутого контура. Некоторые участки границы, указанные стрелками, либо исчезли полностью, либо проявляются в виде слабого пунктира.

Для выяснения сущности структурных изменений при собирательной рекристаллизации провели исследование этого процесса в сплаве Fe-Si с помощью термоэмиссионного электронного микроскопа EF6 (K.Zeiss, Jena).

Изображение строили в электронах термоэмиссии, которые излучала нагретая до температуры выше порога термоэмиссии поверхность исследуемого образца. Для повышения электронной яркости объекта при низких температурах поверхность образца напыляли в вакууме оксидом бария.



Рис. 139. Рассыпающиеся границы в сплаве Fe-Si, 100^x [20]

Изменение структуры исследуемого объекта в ходе нагрева его в интервале температур 730 – 900 °С зафиксировано на рис. 140.

Для суждения о перемещении границ зерен целесообразно использовать реперные точки, которые остаются неподвижными относительно поверхности образца. Например вблизи нижней границы зерна 6 на рис. 140, а видны две темные точки – микропоры, оставшиеся от вытравленных частиц неметаллических включений. Их положение не меняется до конца нагрева (рис. 140, е), где они уже выглядят как две светлые точки на границе зерен 9 и 10.

Изменение электронно-оптического контраста обусловлено поверхностной миграцией BaO в микропоры и усилением термоэмиссии этих точек. Аналогичную роль выполняет микрорельеф, образовавшийся после травления границ зерен. Изображение границ зерна 6 на рис. 140, а имеет слабый контраст, но по мере миграции в образовавшийся тальвег молекул ВаО контраст увеличивается и сохраняется на рис. 140, д и е ужс после того, как межзеренная граница ушла из своего первоначального положения в результате миграции.

Наиболее интересно наблюдать за изменением электроннооптического контраста какого-либо зерна в тот период, пока его границы неподвижны. Изменение его электронной яркости однозначно связано в данном случае только с изменением кристаллографической ориентации поверхности зерна.

Микрорельеф от границ мелких зерен, отчетливо видимый на рис. 140, а - в, не совпадает с границами зерен на рис. 140, а. Это свидетельствует о том, что на месте многочисленных мелких зерен холоднодеформированного металла в ходе нагрева от 20 до 730 °С образовались более крупные зерна, т.е моменту, уже К зафиксированному первичная рис. 140, уже произошла а рекристаллизация.

Проследим за эволюцией семи зерен 1 – 7. С учетом различия в электронной яркости зерен 1 и 2, 3, 5, 7 можно сделать вынод о существенной высокоугловой разориентации на межзеренных границах 1/2, 1/7, 1/5 и 2/3 и близких ориентациях зерен 5 и 7; 3 и 5. При нагреве от 750 до 800 °С зерно 3 начинает темнеть и при температуре 850 °C его электронная яркость становится неотличимой от яркости зерна 2. Так же эволюционирует и зерно 5. В то же время электронная яркость зерна 1 не изменилась (рис. 140, г). Это свидетельствует о том, что в зернах 3 и 5 установилась та же кристаллографическая ориентация, что и в зерне 2.

В ходе дальнейшего повышения температуры на объединившаяся группа зерен ведет себя как единое новое керно: его левая граница мигрирует в тело зерен 4 и 6 (на рис.140, 1) Новое положение левой границы зерна 5 на рис. 140, д отмечено стрелкой В. На месте зерен 4 и 6 образовалось второе новое керно 9. Его граница с третьим новым зерном 10 отмечена лиумя нижними стрелками А. Граница между зернами 5 и 8 (рис. 140, 1) на следующем рис. 140, д имеет два контура, что объясняется ве движением во время экспонирования кадра при съемке.



Рис. 140. Эволюция микроструктуры сплава Fe-Si при нагреве образца в камере эмиссионного электронного микроскопа до температуры: а – 730; 6 – 750; в – 800; г – 850; д, е – 900 °C. Углубления от микропор и рельеф, оставшийся от старых границ, заполняется мигрирующими частицами ВаО. Эти детали микрорельефа могут служить реперными точками, от которых отсчитывается расстояние, на которое мигрировали границы данного зерна (400[×])

Таким образом на рис. 140 зафиксировано 2 типа эволюции зеренной структуры:

- в интервале 750 – 850 °С – межзеренные границы неподвижны, изменяется лишь контраст между зернами; это – «доворот» кристаллографической ориентации нескольких окружающих зерен до ориентации некоторого базового зерна;

- миграция наружного контура объединенного зерна при дальнейшем повышении температуры от 850 до 900 °C.

Таким образом исследование кинетики рекристаллизации *in* situ в интервале температур 730 – 900 °C позволяет сделать вывод, что стадия собирательной рекристаллизации реализуется в интервале 730 – 850 °C путем «доворота» кристаллографической ориентировки соседних зерен до ориентировки некоторого базового зерна и исчезновения межзеренной границы между ними, что приводит к объединению этой группы зерен.

Если общий тезис о том, что собирательная рекристаллизация реализуется путем слияния зерен уже не вызывает сомнения, то в отношении механизма этого процесса пока нет единого мнения.

Так в [19] полагали, что уничтожение межзеренных границ происходит в результате аннигиляции дефектов кристаллической структуры.

В работе [20] установлено, что при рекристаллизации зерен электротехнической стали происходит рассыпание неподвижных межзеренных границ (на рис. 139 указано стрелками), при этом плотность дефектов кристаллической структуры в новом зерне существенно ниже, чем в его окружении.

Однако проблема согласования кристаллографических ориентаций соседних, вначале разориентированных, зерен решена не была.

Исходя из общих соображений можно постулировать, что исчезновение высокоугловых границ зерен может происходить при формировании двух или нескольких зерен с одинаковой кристаллографической ориентировкой.

При образовании соседних зерен с особой разориентировкой (рис. 141), когда на межзеренной границе совпадают лишь некоторые узлы кристаллической решетки двух зерен, зернограничная плотность дефектов кристаллической структуры существенно понижается по сравнению с обычной границей и тогда границы с особой разориентировкой при травлении могут не визуализироваться либо травиться как субграницы – на рис. 139, а указано левой и средней стрелками.

Согласно Кану [23] такая разориентировка благоприятствует примесей закреплению атомов замещения на дефектах. несовпадения и блокирует миграцию границ. Однако подвижность дислокационных малоугловых И других – границ остается достаточно высокой. Поэтому основные акты структурообразования определяются движением дислокационных границ.



Рис. 141. Схема несовпадения узлов двух зерен оцк решетки: а – при развороте вокруг [110] на 50,5° не совпадает 1 из 11 узлов [21]; при развороте вокруг [111] на 38° [22]; стрелками указано направление границы

Следовательно, остается актуальным поиск таких дислокационных границ, прохождение которых по телу зерна обеспечивало бы поворот его кристаллической решетки на большие углы, причем зона несовпадения узлов обеих решеток растягивалась бы на большие расстояния. В работе [24] по-видимому впервые найдена и идентифицирована такая граница в эпитаксиальном бикристалле золота – рис. 142.

зернограничными образована Она дислокациями, сформировавшимися результате распада незакрепленных B движущихся дислокаций с полными векторами Бюргерса на сегменты с вектором Бюргерса a/10 <310>. В этом случае углы близкие критическому $\Theta_{\kappa} = 36.9^{\circ}$, разориентировок, к обеспечиваются простым перемещением дислокационной сетки АБВ.



Рис. 142. Дислокационная структура (а) и схема дислокационной высокоугловой границы АБВ (б) в бикристалле золота при разориентации зерен на угол около 36° [24]

Аналогичное явление было зафиксировано в лаборатории авторов при исследовании рекристаллизации ОЦК ниобия, подвергнутого гидроэкструзии – рис. 143.

Перемещение дислокационной границы (указана стрелкой) в пределах одного зерна изменяет кристаллографическую ориентировку части этого зерна, о чем свидетельствует смена дифракционного контраста.



Рис. 143. Изменение дифракционного контраста по обе стороны дислокационной границы

3.14.2 Вторичная рекристаллизация

Ha рекристаллизации вторичной стадии В крупно-кристаллической структуре образуются зерна-гиганты. Получение такой структуры оправдано, когда она обеспечивает формирование некоторых специальных свойств материала. Например в крупнозернистой электротехнической стали, гле размер зерна достигает величины в 1 – 2 см, резко уменьшаются потери на перемагничивание сердечника трансформатора или электродвигателя, повышается коэффициент чем полезного действия этих устройств.

Вторичная рекристаллизация начинается при температуре более высокой, чем температура собирательной рекристаллизации.

В рассмотренном ранее эксперименте стадия вторичной рекристаллизации зафиксирована на рис. 140, д, е. Она начинается при T>850 °C.

Дальнейшая миграция границ 9/10 и 5/10 зафиксирована на рис. 140, е стрелками С. В нижней части снимка появляется новое зерно 11, край которого можно видеть в нижнем левом углу рис. 140, д.

Интересная особенность миграции границ выявляется из сопоставления положения границ зерен 5, 6, 9 и 10 на рис. 140, г – е. Левая граница зерна 5 (рис. 140, г) на рис. 140, д сместилась влево, в сторону зерна 9. Однако на рис. 140, е граница 5/9 уже сместилась вверх. Аналогично ведет себя и граница 3/4: если на рис. 140, г она движется влево, в сторону зерна 4, то на рис. 140, д она сместилась уже вправо как граница нового зерна 9. Таким образом зафиксирован возвратно-поступательный характер миграции межзеренной границы.

Визуально обнаружена также существенная неравномерность движения межзеренных границ. Как правило активную роль играет лишь одна сторона зеренного полигона. Ее движение, вначале очень медленное, в течение 3 – 5 с ускоряется и заключительная стадия миграции осуществляется скачком. В новой позиции эта часть контура межзеренной границы уже играет консервативную роль, она тормозит миграцию смежных сторон полигона, в своем движении они «тянут» ее за собой.

Таким образом движение границы может иметь возвратнопоступательный характер, что свидетельствует о более сложной природе движущей силы процесса, чем постулированная в гипотезе о равнодействующей сил поверхностного натяжения.

В целом процесс миграции межзеренных границ имеет мерцательный характер, он локализуется в различных местах поля зрения микроскопа. Частота мерцаний пропорциональна температуре.

<u>3.14.3</u> Влияние технологических факторов на величину зерна в рекристаллизованном сплаве

Размер зерна в рекристаллизованном металле или сплаве существенно влияет не только на физические свойства, как

указывалось ранее, но и на такие важные механические характеристики, как прочность, пластичность, сопротивление ударным нагрузкам и стойкость против теплосмен в широком интервале температур.

Температура рекристаллизационного отжига является важнейшим технологическим параметром. С увеличением температуры выдержки ускоряется диффузия и самодиффузия, что интенсифицирует процессы роста зерен – рис. 144, а. Из графика следует, что размер зерен в техническом алюминии увеличивается экспоненциально с ростом температуры. Такой же характер имеет и температурная зависимость коэффициента самодиффузии.



Рис. 144. Влияние температуры (а) и времени выдержки (б) на величину рекристаллизованного зерна технического алюминия (а) и никеля (б) [25]

На рис. 144, б показано влияние времени отжига на размер зерна в никеле при различных температурах. Видно, что рост зерен наиболее быстро происходит в начале отжига. С течением времени скорость роста зерен уменьшается и размер зерна стабилизируется.

Третьим важным фактором, определяющим скорость роста зерен. является предварительная холодная пластическая Рассмотрим рис. 145, деформация. на котором приведены диаграммы рекристаллизации для технического алюминия (а) и электролитического (**б**), представляющие железа собой зависимость размера зерна рекристаллизованного металла от предварительной температуры отжига степени И холодной деформации.



Рис. 145. Диаграммы рекристаллизации: а – алюминий (99,6%), холодная прокатка + отжиг, 2 ч; б – железо электролитическое, холодное осаживание + отжиг [26]

Из диаграмм следует, что у каждого металла имеются свои индивидуальные особенности кинетики рекристаллизации. Вместе с тем видны и общие закономерности. С повышением температуры отжига увеличивается размер зерна. В области малых деформаций ри высоких температурах скорость роста зерен резко величивается. Такие деформации называют критическими. В гличие от железа алюминий имеет вторую зону критических еформаций в области высоких деформаций. Если технические ребования к металлу или сплаву не предусматривают получения рупнозернистой структуры в отожженном металле, следует збегать при холодной деформации (прокатке, штамповке и т.д.) олучения суммарной критической степени деформации.

Известно, что чистые и особо чистые металлы после екристаллизационного отжига имеют крупнозернистую икроструктуру, в то время, как в металлах технической чистоты и рекристаллизация проходит значительно плавах медленнее. примеси, особенно ледовательно нерастворимые. играют микроскопической чачительную роль В кинетике екристаллизации. Обычно это связывают с выделением в таких плавах мелкодисперсных включений различных фаз, которые эрмозят либо блокируют движение дислокаций и межзеренных раниц при повышенных температурах.

Контрольные вопросы и задания

- Сформулируйте сущность основных термодинамических понятий: система, компонент, фаза.
- 2. Сформулируйте основные положения термодинамики необратимых процессов.
- Назовите этапы анализа фазовых переходов с помощью диаграмм фазовых равновесий.
- 4. Закономерности процесса кристаллизации неоднородных твердых растворов.
- 5. Как уменьшить химическую, неоднородность затвердевающего твердого раствора?
- 6. Какова движущая сила процесса кристаллизации твердого раствора?
- 7. В чем сущность эвтектической кристаллизации?
- 8. В чем причина одновременной кристаллизации двух фаз в эвтектическом расплаве?
- 9. Охарактеризуйте концентрации фаз на межфазных границах при эвтектической кристаллизации.
- Укажите пути ближней и дальней диффузии при эвтектической кристаллизации. Сравните интенсивность этих диффузионных потоков.
- 11. В чем проявляется кооперативный характер эвтектической кристаллизации?
- 12. В чем особенности кристаллизации сплавов доэвтектического и заэвтектического составов?
- 13. В чем сущность перитектического превращения?
- 14. Охарактеризуйте концентрации фаз на межфазных границах при перитектическом превращении.
- 15. Укажите пути ближней и дальней диффузии при перитектическом превращении.
- 16. Какова роль диффузионных потоков в твердых фазах при перитектическом превращении в жидкой фазе?
- Охарактеризуйте различие диффузионных ситуаций при зарождении третьей фазы на материнской твердой фазе и вдали от нее при перитектическом превращении.
- 18. В чем сущность экстектического превращения?

- 19. Охарактеризуйте концентрации фаз на межфазных границах при экстектическом превращении.
- 20. Перечислите этапы экстектического превращения.
- 21. Может ли исчезнуть жидкая фаза к концу экстектического превращения?
- 22. В чем проявляется кооперативный характер экстектического превращения?
- 23. Охарактеризуйте основные диффузионные потоки при экстектическом превращении.
- 24. Как классифицируются промежуточные фазы по способу плавления; по составу?
- 25. Чем характеризуется процесс кристаллизации промежуточной фазы, плавящейся конгруэнтно? Инконгруэнтно?
- 26. Укажите составы фаз на межфазных границах при кристаллизации обоих типов промежуточных фаз.
- 27. Какие типы фазовых переходов сопровождаются расслоением жидкой фазы?
- 28. Охарактеризуйте значения линий диаграммы состояния в системе с монотектическим равновесием фаз.
- 29. В чем сущность монотектического превращения?
- 30. Может ли исчезнуть жидкая фаза к концу монотектического превращения?
- 31. Какова движущая сила монотектического превращения?
- 32. Каким процессам может предшествовать монотектическое превращение?
- 33. В чем сущность синтектического превращения?
- 34. В чем сходство и в чем различие процессов синтектического и монотектического превращений?
- 35. Может ли исчезнуть жидкая фаза к концу синтектического превращения?
- 36. Какова движущая сила синтектического превращения?
- 37. В чем проявляется явление полиморфизма?
- 38. Укажите основные типы фазовых переходов, вызванные полиморфизмом компонентов.
- 39. Какие механизмы полиморфных переходов Вам известны?
- 40. В чем сущность процесса грануляции?
- 41. Каковы движущие силы грануляции?
- 42. Как происходит коалесценция в твердом состоянии?

- 43. От чего зависит скорость процесса коалесценции?
- 44. В чем особенности коалесценции кристаллов в жидкой фазе?
- 45. Как изменяется равновесная концентрация на межфазной границе с разной кривизной?
- 46. Как подразделяется процесс рекристаллизации в зависимости от температуры выдержки?
- 47. В чем сущность первичной рекристаллизации?
- 48. В чем сущность собирательной рекристаллизации?
- 49. Каковы механизмы осуществления собирательной рекристаллизации?
- 50. Каким образом происходит рассыпание межзеренной границы?
- 51. В чём сущность вторичной рекристаллизации?
- 52. Для чего используют вторичную рекристаллизацию?

ГЛАВА 4 СТРОЕНИЕ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Как следует из материалов гл. 1 жидкие фазы отличаются прежде всего скачком каких-либо свойств на границе раздела между ними. Такое различие объясняется прежде всего особенностями внутреннего строения отдельных фаз и характером атомного взаимодействия составляющих их частиц. Последний определяется типом связи между частицами.

обшей Из курса химии известны следующие тилы межчастичных связей в жидком веществе: водородные связи (вода, спирты, органические кислоты), молекулярные связи (бензол, расплавленные парафины), ионные связи (расплавы окислов, сульфидов. водные растворы солей, кислот. шелочей). металлические связи (расплавленные металлы и сплавы).

Рассмотрим важнейшие закономерности атомного строения металлических расплавов.

4.1 Параметры ближнего порядка жидкой фазы

В отличие от кристаллической фазы жидкая фаза не имеет дальнего порядка упаковки атомов, выражающегося в образовании в кристалле определенных плоскостей и направлений.

Количественными характеристиками, описывающими упаковку атомов в данной жидкой фазе, являются координационное число К и радиус координационной сферы г. Это – параметры ближнего порядка данной жидкости при заданных условиях. Рис. 146 дает представление об этих параметрах.

случайном распределении атомов произвольно Если в выбрать любой из них, то вокруг него всегда можно описать некую сферу, к которой будут близки центры колебаний наибольшего числа ATOMOR. Такая сфера называется координационной. Ближайшая выбранному к атому считается первой координационной. За ней размещена вторая и т.д. Среднее число атомов, входящих в первую координационную сферу, называют первым координационным числом. Оно может не быть целым, поскольку не все атомы точно попадают на поверхность первой координационной сферы. Не смотря на случайное распределение

атомов в пространстве радиус первой координационной сферы, как средняя величина, определяется вполне достоверно.



Рис. 146. Первая и вторая координационные сферы случайной упаковки атомов в жидкой фазе

В пределах нескольких координационных сфер имеется ближняя координация атомов или ближний порядок.

Если проанализировать изменение плотности упаковки атомов р в зависимости от радиуса, можно обнаружить, что функция p(r) испытывает волнообразное изменение, причем максимальные значения функции будут совпадать с радиусами первой, второй и т.д. сфер. Характерной особенностью функции является быстрое затухание амплитуды волн. Эта функция является функцией радиального распределения атомов (ФРРА) в данной жидкости и она может быть определена количественно с помощью дифракции рентгеновских, элекгронных либо нейтронных пучков.

Первичная информация получается в виде функции интенсивности излучения I от угла рассеивания – рис. 147. Однако она не дает прямой информации о распределении атомов в жидкости.

Зависимость $\rho(r)$ получают методом Фурье-преобразования из графиков $I = I(\sin \theta / \lambda)$ с использованием формулы Цернике-Принса

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty (\frac{l}{Mf^2} - 1) \sin srdsdr \qquad (46)$$



Рис. 147. Кривая интенсивности рассеянного рентгеновского излучения (а) и соответствующая ей ФРРА (б) для чистого золота [27]

где $s = 4\pi \sin \vartheta / \lambda$ - фактор рассеяния; f – фактор когерентного рассеяния; l - интенсивность.

Радиальная функция атомного распределения представляется в виде зависимости 4πr² ρ от r – puc. 147, б.

Обычно $0 \le \rho \le 2\rho_o$, где $\rho_o =$ средняя плотность атомов для всего расплава. Если г меньше атомного диаметра, $\rho(r) \to 0$, при $r \to \infty \ \rho(r) \to \rho_0$. При промежуточных значениях г кривая $4\pi r^2 \rho$ осциллирует около $4\pi r^2 \rho_o$, которая на рис. 147, б представена в виде параболы. Среднее координационное число на первой координационной сфере определяется площадью под первым максимумом на кривой радиального распределения (на рис. 147, б выделено пунктирной кривой), а средний радиус координационной сферы – абсциссой первого максимума.

Если в твердой фазе металл отличается плотнейшей упаковкой (например, золото), то в жидкой фазе он, как правило, ее сохраняет. Это иллюстрируется рис. 147, а. Максимумы на кривой интенсивности находятся над наиболее интенсивными линиями кристаллических порошков этого металла. Радиус первой координационной сферы кристаллического золота почти совпадает с первым максимумом на кривой радиального распределения. Радиусы второй, третьей и четвертой координационных сфер кристалла охватываются вторым максимумом на кривой радиального распределения.



Рис. 148. Кривая интенсивности для жидкого германия [28]

Рентгенографические исследования расплавов Sb, Sn, Ga, Bi, Si кривой $I(\sin \vartheta / \lambda)$ побочного Ge. показали наличие на максимума, расположенного на правой ветви главного максимума. Положение побочного максимума близко к интенсивным линиям рентгенограммы кристаллического германия. Следовательно, при плавлении кристаллов с частично или полностью ковалентными связями структура кристаллического состояния полностью не исчезает. При плавлении таких элементов с рыхлой упаковкой со структурой, возникать упаковки характерной для ΜΟΓΥΤ упаковки, соответствующие кристаллической фазы, И более плотному расположению атомов. Так возникает представление о двухструктурной жидкости. Согласно ему в жидком состоянии сохраняется определенная доля ковалентной или гомеополярной связи. Определенные островки такой структуры могут разделяться атомами с металлической связью. Естественно, что обе структуры будут различаться как по координационным числам, так и по радиусам координационных сфер.

<u>4.2 О неоднородности атомного строения жилких металлов и сплавов</u>

Современные представления о строении жидких металлов и сплавов базируются результатах на многочисленных экспериментальных работ, посвященных изучению физикосвойств (плотность, расплавов химических Вязкость. поверхностное натяжение, электропроводность, светимость) и закономерностей рассеяния в них рентгеновских, электронных и Результаты первых экспериментов, нейтронных пучков. полученные в частности, в известных работах Принса, Стьюарта, Данилова, Хендуса в теоретическом аспекте были обобщены в основополагающих работах Я.И. Френкеля [29].

В этих работах прежде всего было отвергнуто представление о том, что жидкости являются такими же бесструктурными, как газы, и отличаются от них лишь плотностью. Несмотря на то, что обладают рядом свойств, жилкости присущих газам, они обнаруживают характеристики. также И такие которые свойственны твердым телам. Как отмечал еще Френкель, различие между твердым и жидким телом не является глубоким: твердые тела обладают текучестью, а жидкие – упругостью на сдвиг. При плавлении типичных металлов их объем, концентрация носителей тока и параметры ближнего порядка меняются незначительно. Скрытая теплота плавления гораздо меньше скрытой теплоты испарения; теплоемкость тела при плавлении почти не меняется.

Жидкости могут выдерживать значительные растягивающие усилия (до 10 МПа). Френкель рассматривал плавление как результат дезорганизующего влияния теплового движения атомов. Скачкообразный характер плавления как превращения первого рода по классификации Эренфеста он объяснил «кооперативным эффектом», выражающимся в том, что процесс разупорядочения облегчается по мере уменьшения остающейся степени порядка. Поскольку скорости частиц в жидкости сохраняют равновесное распределение, характеризуемое законом Максвелла, то согласно общим принципам статистической механики лаже R термодинамически устойчивой системе должны наблюдаться флуктуации скоростей.

По этой причине в металлической жидкости в однокомпонентной системе различаются флуктуации двух типов:

флуктуации плотности (гомофазные) и флуктуации, соответствующие ближнему порядку какой-либо другой фазы (гетерофазные). Время «оседлой» жизни флуктуации может быть оценено по формуле [29]:

$$\tau = \tau_0 \exp(U / kT), \tag{47}$$

где то - период колебания флуктуации;

U- энергия активации скачка;

k- постоянная Больцмана.

Полагают, что для тепловых флуктуаций $\tau_0 = 10^{-10} - 10^{-11}$ с. Радиусы флуктуаций составляют 1 – 10 нм.

Принципиально важным является то обстоятельство, что дырочной теории плавления Френкеля согласно микрообласти кристаллоподобные фазовых флуктуаций металлической системе отличаются большей плотностью атомной упаковки, чем разупорядоченная зона расплава, в которой распределены флуктуации. Это вызвало жизни много к квазикристаллических Характерной моделей жидкости. ИХ особенностью является то, что степень разупорядоченности оценивалась произвольно, а квазикристалличность жидкости сильно преувеличивалась.

Таким образом уже в простых металлических жидкостях возникает иерархия частиц, обусловленная различием их скоростей.

При переходе к более сложным жидкостям неравноправие частиц усиливается.

В работах Дутчака Я.И., Арсентьева П.П., Ершова Г.С., Глазова В.М. показано, что при плавлении полупроводников металлизируются: существенно связи межатомные электропроводность жидкого кремния увеличивается в 20 раз, а жидкого германия – в 11 раз. При этом плотность возрастает у кремния на 10 %, у германия – на 4,75 % (см. рис. 12). Вместе с тем в жидкой фазе сохраняются отдельные микрообласти с рыхлой упаковкой. характерной атомной для ковалентных кристаллических фаз. Другими словами различие в типе межатомных связей в расплаве в случае плавления ковалентных электронной структуры кристаллов вызвано различием

взаимодействующих атомов и в этом случае оно имеет более ярко выраженный характер, чем в случае плавления металлических кристаллов.

Между этими двумя крайними случаями имеется множество промежуточных. Это учел Стьюарт в своей сиботаксической модели жидкости. Сиботаксисы по Стьюарту – это атомные группировки, не имеющие резко очерченных границ, причем преимущественная ориентация внутри их постоянно изменяется. Время их жизни зависит от концентрации и температуры. однокомпонентной жидкости они динамичны очень И флуктуациям соответствуют Френкеля. Однако в многокомпонентной жидкости сиботаксисы представляют собой устойчивые образования, стабилизированные более более сильными внутренними связями. Энергетика межатомных связей жизни сиботаксисов. Более определяет время сильные межатомные связи обеспечивают им большую величину и большее время жизни (период релаксации). Это объясняется большей устойчивостью сиботасиса против разрушения под действием ударов соседних атомов, проиходящих из-за теплового их движения.

В сложной системе может возникнуть несколько типов сиботаксисов. В этом случае наибольший период релаксации имеет тот тип сиботаксисов, который отличается наибольшей энергией связи между образовавшими его атомами.

В настоящее время атомные группировки, образовавшиеся вследствие энергетической иерархии атомов расплава, принято называть кластерами.

Образование кластеров можно рассматривать как начальный момент микрорасслоения первоначально гомогенной жидкости при понижении температуры. Термодинамичесий аспект этого вопроса исследован Борелиусом.

Если система состоит из двух подсистем А и Б, где индексы А и Б могут обозначать а) различные электронные состояния одного и того же атома (например, с направленной или с металлизированной связью) либо б) различные компоненты системы, то вследствие энергетической иерархии частиц возможны следующие варианты. 1. Если все три парные потенциала межатомного взаимодействия близки ($\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = \epsilon_{AB}$) то сортность атомов мало отражается на структуре и свойствах расплава. При этом в температурно-концентрационной зоне, где свободная энергия жидкости меньше свободной энергии твердой фазы устойчива жидкая фаза.

2. Если реализуется преимущественное взаимодействие односортных атомов A ($\epsilon_{AA} \gg \epsilon_{bb} > \epsilon_{Ab}$), то при условии, что $\partial^2 G / \partial c^2 < 0$ (см. рис. 109) возникает восходящая диффузия атомов сорта A, которая приводит к возникновению микрообластей, обогащенных этими атомами, иначе говоря к образованию кластеров типа A. В предельном случае это явление может привести к макрорасслоению и образованию слоя жидкой фазы, состоящей из атомов сорта A.

Поскольку электронные конфигурации атомов, входящих в парное взаимодействие, зависят и от ближнего окружения, то величины ϵ_{AA} , ϵ_{55} и ϵ_{A5} обнаруживают функциональную зависимость от стехиометрии ближних координационных сфер. Этот фактор может препятствовать неограниченному росту кластеров. С другой стороны кластеры относительно устойчивы к размытию их тепловым движением окружающих их атомов, так как $\epsilon_{AA} >> kT$. В этом случае кластеры имеют, говоря словами Френкеля, «атермическое» происхождение, т.е. представляют собой «термодинамически устойчивые образования, не возникающие и не исчезающие спонтанным образом, как результат флуктуаций, связанных с тепловым движением» [29].

Следующую, более высокую ступень упорядочения B представляют которые жидкие кристаллы, жидкости, характеризуются малой степенью порядка в расположении центров масс молекул, и гораздо большим порядком в их ориентации [30]. структуры жидких кристаллов при нагревании Изменение происходит в два этапа. Вначале они из кристаллического переходят в жидкокристаллическое состояние, что соответствует обычному плавлению твердых тел. Дальний порядок теряется, хотя сохраняется определенная упорядоченность молекул. При последующем нагревании ориентационный этот порядок устраняется и в конечном итоге образуется одноструктурная жидкость. Естественно, что при небольших перегревах время жизни одной макромолекулы или «жидкого кристалла» весьма велико.

Более детальное рассмотрение этих общих положений применительно к конкретным системам вскрывает весьма сложную и нередко противоречивую картину, обрисовывающую современное состояние экспериментальных исследований.

4.3 Температурная зависимость физических свойств расплава

Температурная зависимость плотности заэвтектического жидкого сплава Al-Si показана на рис. 149.



Рис. 149. Влияние температуры нагрева на плотность жидкого сплава Al-20,5 % Si

Как видно из графиков кривые плотности, полученные как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения расплава,

определенных разрывы сплошности при претерпевают температурах. Эти разрывы сопровождаются скачкообразным изменением плотности, причем величина скачка значительно Второй точность измерения. важный превышает эффект экспериментальный заключается R TOM. что соответствующие ветви кривых нагрева И охлаждения не совпадают, то есть расплав демонстрирует гистерезис плотности.

Измерение температурной зависимости вязкости жидкого кобальта, проведенное с применением прецизионной методики, показало, что в интервале температур 1590 – 1600 °C также обнаруживается скачок этой функции – рис. 150, а. Для оценки влияния погрешности измерения на достоверность экспериментального результата авторы [31] на том же рисунке привели температурную зависимость нестабильности вязкости, численно равную среднеквадратичному отклонению значения вязкости для массива точек, нормированное на ее среднее значение – рис.150, б.



Рис. 150. Температурная зависимость вязкости жидкого кобальта (а) и ее нестабильности (б) [31]

Не смотря на то, что в температурном интервале вблизи скачка вязкости ее температурная нестабильность возрастает, все же величина скачка вязкости в несколько раз превосходит возможную ошибку измерения и это свидетельствует о высокой надежности результатов эксперимента. На политерме вязкости жидкого железа наблюдаются уже два скачка вязкости – при температурах вблизи 1590 и 1645 °C – рис. 151.



Рис. 151. Политерма вязкости жидкого железа [31]

В правом верхнем углу рисунка приведена величина доверительного интервала. Как видим, его величина значительно меньше зафиксированного экспериментального эффекта.

Таким образом, величина, количество скачков физических свойств и их температурная локализация зависят от индивидуальных свойств объекта исследования – жидкого металла или сплава.

Для изучения природы температурного гистерезиса, зафиксированного на рис. 149, провели изучение влияния максимальной температуры нагрева жидкого кобальта на закономерности образования гистерезиса – рис. 152.

Измерение вязкости, проведенное в режимах нагрева и охлаждения, показывает, что если расплав нагревается до температуры ниже, чем температура скачка (1595 °C), кривые нагрева и охлаждения совпадают, т.е. гистерезис отсутствует – рис. 152, а. Если температура скачка достигнута (рис. 152, б) или превышена (рис. 152, в), происходит ветвление кривой вязкости и образование петли гистерезиса.



Рис. 152. влияние максимальной температуры нагрева жидкого кобальта на образование температурного гистерезиса вязкости: а – отсутствие гистерезиса, б – начало его образования, в – ветвление кривой вязкости и ее гистерезис [31]

Аналогичный характер имеют политермы поверхностного электропроводности, натяжения, светимости, магнитной восприимчивости и некоторых других свойств жидких металлов и названные свойства сплавов. Учитывая, что все являются структурно-чувствительными, утверждать, что при можно политерм температурах разрыва сплошности происходит скачкообразная перестройка структуры жидкой фазы с изменением параметров ближнего порядка, сплавах а B вероятно И стехиметрии координационных сфер структурных составляющих кластеров и разупорядоченной зоны расплава.

Наиболее вероятной причиной возникновения гистерезиса политерм физических свойств является необратимое разрушение структуры ближнего порядка кластеров под воздействием нагрева. Для ее восстановления расплав необходимо переохладить до температуры ниже порога структурной перестройки.

Как показали специальные исследования проф. Баума Б.А. [32] влияние примесей, шлаковых включений, растворенных газов проявляется в гораздо меньшей степени, чем влияние структурных перестроек в жидкой фазе. Вместе с тем способ выплавки металла (открытая электродуговая плавка, вакуумный дуговой переплав, вакуумный дуговой переплав в переменных физических полях, электрошлаковый переплав) оказывают определяющее влияние на структуру ближнего порядка и качество металла. Так замечено, что после электрошлакового переплава могут отсутствовать скачки на политермах, проявляющиеся в том же металле, но полученном методом открытого электродугового переплава.

4.4 Взаимосвязь структур жидкого и твердого состояний

Установление связи структуры жидкого состояния co структурой затвердевших слитков и их механическими и иными свойствами служебными представляет важную научнотехническую задачу. Ее успешное решение позволит вовысить отливок без применения дефицитных свойства легирующих существенно элементов или уменьшить их расхол. B сложнолегированных сталях и сплавах с помощью температурной обработки в жидкофазном состоянии возможно значительное повышение уровня механических свойств.



Рис. 153. Зависимость относительного удлинения δ твердых образцов сложнолегированных сталей от относительной вязкости *ν* / *v*_{max}

их расплавов (32)

Для того, чтобы проверить, имеется ли прямая связь между жидким и твердым состояниями, достаточно сопоставить закономерности изменений структурно-чувствительных свойств исследуемого сплава в этих двух состояниях.

На рис. 153 приведены зависимости относительного удлинения твердых образцов различных сталей от вязкости их расплавов.

Из приведенных данных следует универсальная зависимость для этой группы сплавов на основе железа- с повышением относительной вязкости расплава повышается его пластичность. решение технологического Следовательно, аспекта задачи сводится к поиску такой обработки жидкого сплава, которая обеспечила бы максимальную Обычно его вязкость. это достигается перегревом жидкого сплава до температуры, при которой отсутствует гистерезис вязкости. Другим способом является внепечная обработка расплава, приводящая к такому же эффекту.

В сплавах на основе алюминия, выплавленных в печах с газопламенным или электрическим нагревом в окислительной атмосфере, ситуация аналогична.



Рис. 154. Влияие температуры нагрева расплава на механические свойства сплава Al-10,2 Si-0,3 Fe, выплавленного в электропечи сопротивления на воздухе (Н.О. Иванцова)
H.O. Иванновой B экспериментах по исследованию зависимости уровня механических свойств алюминиевого сплава прочности относительного δ (предела σ_R , удлинения C достаточно малым шагом по температуре нагрева, проведенных в лаборатории авторов, установлено, что обе эти температурные функции претерпевают разрывы при одних и тех же температурах - рис. 154.

Исследования микроструктурных характеристик отливок из этого сплава, затвердевших после нагрева исходного расплава до различных температур, также показали немонотонный характер их температурных зависимостей. На рис. 155 приведен результат исследования влияния температуры нагрева жидкого сплава на межосевое расстояние дендритов α -твердого раствора сплава Al-10,2 Si-0,3 Fe. Эксперимент показал, что разрывы монотонности политермы проиходят при тех же температурах, что и разрывы политерм механических свойств.



Рис. 155. Зависимость межосевого расстояния дендритов α -твердого раствора сплава Al-10,2 Si-0,3 Fe от температуры нагрева расплава (H.O.Иванцова)

Для того, чтобы установить, влияет ли структура жидкого состояния на выявленные особенности изменения механических свойств и структурной характеристики провели исследование кинематической вязкости того же сплава методом Швидковского рис. 156.



Рис. 156. Влияние температуры на кинематическую вязкость расплава Al-10,2 Si-0,3 Fe (Н.О.Иванцова)

В результате было установлено, что политерма вязкости также испытывает разрывы монотонности, причем температуры скачков вязкости совпадают с температурами скачков политерм механических свойств и межосевого расстояния α -дендритов.

Интересно также отметить, что максимальные значения вязкости на каждом кусочно-непрерывном участке ее политермы соответствует наибольшему значению предела прочности И сплава. В относительного удлинения алюминиевого этом несомненное сходство фундаментальных заключается закономерностей связи структуры жидкого и твердого состояний в сплавах на основе железа и алюминия.

В работе [33] провели рентгенографическое исследование влияния температуры на изменение параметров ближнего порядка жидкого алюминиевого сплава, который имел состав, близкий к указанному на рис. 154 – 156. Показано, что при температурах разрыва сплошности политерм свойств расплава также происходят скачкообразные изменения как радиусов координационных сфер, так и координационных чисел. Впервые рентгенографически зафиксированы и признаки гистерезиса этих параметров: при подходе к заданной температуре скачка сверху и снизу результаты измерений значимо отличались.

Таким образом приведенные данные, а вместе с ними и нереферированных число здесь большое И исследований, показали, что между атомной структурой жидкого и твердого состояний металлических сплавов имеется неразрывная связь. Вместе с тем необходимо понимать, что в этом направлении сделаны лишь первые шаги. Дальнейшие исследования позволят получить новые результаты и построить основы нового направления металлургической науки – теории металлургической наследственности.

В настоящее время изучению строения жидких металлов и сплавов и связи структур жидкого и твердого состояний уделяется много внимания днепропетровской, одесской, екатеринбургской, ижевской, самарской научными школами. Большой прогресс был результате разработок и реализации достигнут В новых прецизионных методик измерений физических свойств Результаты расплавов. металлических этих исследований и обсуждаются на публикуются международных научных конференциях по строению металлических и шлаковых расплавов. по металлургической наследственности в металлических сплавах (Россия), на международной научной конференции EUTECTICA, которая на протяжении более 30 лет регулярно проводится в Днепропетровске в Национальной металлургической академии Украины.

Контрольные вопросы и задания

- 1. Какие типы межчастичных связей в жидкости вы знаете?
- 2. В чём фундаментальное отличие между кристаллическим и жидким телами?
- 3. Как количественно описать особенности упаковки атомов в данном расплаве?
- 4. Что такое координационное число?
- 5. Что такое радиусы координационных сфер?
- 6. Каким методом исследуют упаковку атомов в жидких металлах и сплавах?
- Какую информацию несёт функция радиального распределения атомной плотности?
- 8. В чём фундаментальное отличие характера перестройки атомов при плавлении металлов и полупроводников?
- 9. Какие виды неоднородности атомного строения жидких металлов и сплавов вы знаете?
- 10. Что такое флуктуации плотности и как они образуются?
- 11. Что такое фазовые флуктуации и как они образуются?
- 12. Что такое кластеры и как они образуются?
- 13. Какие известны основные эффекты на политермах физических свойств жидких металлов и сплавов?
- 14. В чём заключается и каковы причины гистерезиса вязкости жидких металлов и сплавов?
- 15. Каким образом можно избежать гистерезиса вязкости?
- 16. Влияет ли способ выплавки металлов и сплавов на температуры структурных перестроек в расплавах?
- 17. Как с помощью термической обработки расплава увеличить пластичность сталей и сплавов?
- 18. Связаны ли между собой температуры структурных перестроек расплава и скачкообразного изменения параметров дендритной структуры?
- 19. В чём заключается идея повышения механических свойств отливки за счёт оптимизации температурной обработки расплава?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Млодзеевский А.Б. Геометрическая термодинамика. М.: Ізд. МГУ.- 1956.- 92 с.

2. Бунин К.П., Баранов А.А., Таран Ю.Н. Анализ фазовых авновесий и кристаллизации металлических сплавов (учебное особие).– Днепропетровск: Металлургический институт.- 1973.-33 с.

3. Базаров И.П. Термодинамика. – 2-е изд., перераб. – М.: высшая школа.- 1976. – 447 с.

4. Мазур В.И., Таран Ю.Н. Фазовые равновесия и фазовые ревращения. Киев: УМК ВО.- 1988.- 88 с.

5. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и зазовые равновесия. – М.: Металлургия.- 1981.- 336 с.

6. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии.- Л.: Химия».- 1974.- 352 с.

7. Витторф Н.М. Теория сплавов в применении к теталлическим системам.- СПБ: Изд. Эрлих.- 1909.- 433 с.

8. Курц В., Зам П.Р. Направленная кристаллизация втектических материалов. - М.: Металлургия. - 1980. - 272 с.

9. Shibata H., Arai Y., Suzuki M., Emi T. Kinetics of peritectic ansformation in Fe-C.//MMT, 31B.- 2000.- P. 981- 991.

10. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в теталлургии.- М.: Металлургиздат.- 1960.- 376 с.

11. Marquis E.A. Seidman D.N. Coarsening kinetics of nanoscale l_3 Sc precipitates in an Al-Mg-Sc alloy.// Acta Met.- 53, 2005. – P. 259 – 4268.

12. Edwards G.A., Stiller K., Dunlop G.L., Couper M.J. The recipitation sequence in Al-Mg-Si alloys.// Acta Mater.- 46, No. 11.-998.- P. 3893-3904.

13. Habraken, J.-L. Brouwer. De ferri metallographia.- Bruxelles: resses Academiques Europeennes S.C.- 1972.- 240 p. 14. Jiancheng Tang et all. Hall-Petch relationship in two-phase alloys with fully lamellar microstructures.// Materials Research Bulletin.- 37.- 2002.- P. 1315-1321.

15. Bollmann W. //J. Inst. Metal.- 1959.- v.87, No 12.-P 439.

16. Hu H. Direct Observation on the Annealing of a Si – Fe Crystal in the Electron Microscope.// Trans. of the Met. Society of AIME, v. 224.- 1962.- P.75 - 84.

17. Li J. Possibility of Subgrain Rotation during Recrystallization.// J. Appl. Physics, v. 33, № 10.- 1962.- P. 2958 – 2965.

18. Кайбышев О.М. Пластичность и сверхпластичность металлов.- М.: Металлургия.- 1975.- 280 с.

19. Гуляев А.П. Металловедение. Изд. 5-е, пер. и доп.- М.: Металлургия.- 1977.- 647 с.

20. Вус В.К., Жак К.М., Мазур В.И., Погребной Э.Н. Исследование механизма вторичной рекристаллизации. //В кн.: Всесоюзное совещание по физике и металловедению электротехнических сталей. Ленинград.- Изд. АН СССР.- 1971.- С. 110 – 111.

21. D.G.Brandon, B.Ralf, S.Ranganathan and M.S.Wald: A Field Ion Microscope Of Atomic Configuration At Grain Boundaries.// Acta Metallurgica, v. 12.- 1964.- P. 813-821.

22. M.L.Kronberg and F.H.Wilson. Secondary Recrystallization in Copper.// Metal. Trans., 185.- 1949.- P. 501 - 514.

23. Кан Р.Н. Возврат и рекристаллизация. //В кн.: Физическое металловедение, т. 3.- М.: Металлургия.- 1987.- С. 371 – 442.

24. Постников В.С., Иевлев В.М., и др. Применение эпитаксиальных пленок для ЭМ – исследования мало- и высокоугловых границ.// В кн.: Материалы IX Всесоюзной конференции по ЭМ. Тбилиси.: Изд. Ин-та хим. физики, М.:-1973.- С. 192 – 193.

25. Новиков И.И., Строганов Г.Б., Новиков А.И. Металловедение, термообработка и рентгенография.-М.: МИСИС.-1994.- 480 с. 26. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов.- М.: еталлургия.- 1967.- 401 с.

27. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей.-М.исшая школа.- 1971.- 256 с.

28. Hendus H. Z. Naturforschung.-1947. -Bd.2a.- S. 505-516.

29. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей.- Л.ука. -1075.- 592 с.

30. Чистяков И.Г. Жидкие кристаллы.- М.- Наука.-1966.-125 с.

31.Ладьянов В.И. Структурные особенности и процессы гвердевания эвтектических аморфообразующих стем.//Научные труды межд. научн. конф. EUTECTICA VII. ория и практика металлургии.- №4-5.- 2006.- с.99 – 103.

32. Баум, Б.А. Жидкая сталь.- М.- Металлургия.- 1984.- 208 с.

33. Мазур В.И., Шпортько А.Ю., Слуховский О.И. Влияние мпературной обработки расплава Al-10,6 Si на параметры ижнего порядка жидкой фазы.// Теория и практика таллургии.- №1-2.- 2005.- С. 78 – 81.- №3. -2005.- С.48 -52.

содержание

Введение	
	_
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИК	1
1.1 Термодинамическая система 8	
1.2 Фаза	
1.3 Компонент	
1.4 Термодинамические параметры состояния системы 10	
1.5 Термодинамический потенциал системы 11	
1.6 Химический потенциал атомов компонентов 13	
1.7 Равновесие в гетерогенной системе 14	
1.8 Правило фаз Гиббса 14	
1.9 Фазовое пространство Гиббса 15	
1.10 Методы построения диаграмм состояний 17	
Дифференциальный термический анализ 19	
Дифференциальная сканирующая калориметрия	
Другие физические методы 27	
Использование концентрационной зависимости	
свободной энергии двухкомпонентного сплава 29	
Контрольные вопросы и задания 34	
Глава 2. АНАЛИЗ ДИАГРАММ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ 36	
2.1 Диаграммы состояния с неограниченной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах	
2.1.1 Двухкомпонентная система	

Определение вариантности (степени свободы) системы
Определение предельной растворимости атомов компонентов в фазах 40
2.2 Диаграммы фазовых равновесий в системах с ограниченной растворимостью компонентов в твердых фазах
2.2.1 Диаграмма состояния с эвтектическим равновесием фаз
2.2.2 Диаграмма состояния с перитектическим равновесием фаз
2.3 Диаграммы состояний с полиморфизмом компонентов
2.3.1 Однокомпонентная система
2.3.2 Двухкомпонентная диаграмма состояния с полиморфизмом одного компонента
2.3.3 Диаграмма состояния с эвтектоидным равновесием фаз
2.3.4 Диаграмма состояния с перитектоидным равновесием фаз
2.3.5 Диаграмма состояния с полиморфизмом обоих компонентов, равновесием эвтектического типа и отсутствием растворимости в твердых фазах
2.3.6 Диаграмма состояния с экстектическим равновесием фаз
2.4 Диаграммы состояний с промежуточными фазами. 61
2.5 Диаграммы состояний с ограниченной растворимостью компонентов в жидких фазах 67
2.5.1 Диаграмма состояния с монотектическим равновесием фаз
2.5.2 Диаграмма состояния с синтектическим равновесием фаз

2.6 Диаграммы состояний с равновесием метастабильных фаз	74
	, ,
2.7 Фазовые равновесия в наносистемах	77
2.8 Гипотетические диаграммы фазовых равновесий	80
2.9 Анализ сложной диаграммы состояния	85
2.10 Типичные ошибки, встречающиеся при	
построении диаграмм состояния	89
Контрольные вопросы и задания	93

Глава 3. АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ С Помощью диаграмм фазовых равновесий	96
3.1 Применение принципов термодинамики необратимых процессов к анализу фазовых переходов в реальных системах	96
3.2 Кристаллизация твердых растворов. Дендритная ликвация	100
3.3 Эвтектическая кристаллизация	107
3.3.1 Строение эвтектических сплавов	117
3.3.2 Строение эвтектики в системе Bi-Sn	124
3.3.3 Строение эвтектики в системе Fe-C (метастабильное равновесие)	125
3.3.4 Строение эвтектики (α +CuAl ₂) в системе Al-Cu.	132
3.3.5 Строение эвтектики (++Ті ₅ Si ₃) в системе Ті-Si	134
3.3.6 Строение эвтектики (Zn+MgZn ₂) в системе Mg–Zn	138
3.3.7 Влияние термокинетических параметров на геометрические характеристики	140
зысклического зерпа	146
2.5. Экстектическое превращение	154
э.э. экстектическое превращение	

5.6 Кристаллизация промежуточных фаз 162
3.6. І Кристаллизация промежуточной фазы, плавящейся конгрузнтно
3.6.2 Кристаллизация промежуточной фазы, плавящейся инконгруэнтно 163
3.7 Процессы кристаллизации с расслоением жидкой фазы 166
3.7.1 Монотектическое превращение 166
3.7.2 Синтектическое превращение 169
3.8 Распад пересыщенных твердых растворов 172
3.8.1 Распад пересыщенного твердого раствора с выделением избыточной фазы 172
3.8.2 Изоморфный распад пересыщенного твердого раствора 179
3.9 Полиморфные превращения 182
3.9.1 Полиморфное превращение в сплавах с близкими концентрациями материнской и дочерней фаз 182
3.9.2 Эвтектоидное превращение 186
3.9.3 Перитектоидное превращение 195
3.10 Грануляция
3.11 Сфероидизация 202
3.11 Сфероидизация 202 3.12 Коалесценция в твердом состоянии 204
 3.11 Сфероидизация
 3.11 Сфероидизация
 3.11 Сфероидизация
3.11 Сфероидизация 202 3.12 Коалесценция в твердом состоянии 204 3.13 Коалесценция кристаллической фазы в контакте с жидкой фазой 209 3.14 Рекристаллизация 211 3.14.1 Собирательная рекристаллизация 217 3.14.2 Вторичная рекристаллизация 226
 3.11 Сфероидизация

Глава 4 Строение жидких металлов и сплавов	234
4.1 Параметры ближнего порядка жидкой фазы	234
4.2 О неоднородности атомного строения жидких металлов и сплавов	238
4.3 Температурная зависимость физических свойств расплава	242
4.4 Взаимосвязь структур жидкого и твердого состояний	246
Контрольные вопросы	251
Список литературы	252

THE CONTENTS

Introduction	3
CHAPTER 1. THE MAIN CONCEPTS OF THERMODYNAMICS	
1.1 Thermodynamic system	8
1.2 Phase	9
1.3 Components	9
1.4 Thermodynamic parameters of a system state	10
1.5 Thermodynamic potential of a system	11
1.6 Chemical potential of component atoms	13
1.7 Equilibrium in a heterogeneous system	14
1.8 Gibbs phases rule	14
1.9 Gibbs phase space	15
1.10 Methods of creation of the phase diagrams	17
The differential thermal analysis	19
Other physical methods	27
Usage of concentration relation of a free energy of binary alloy	29
Tests	34

CHAPTER 2. THE ANALYSIS OF THE PHASE EQUILIBRIUMS IN BINARY SYSTEMS

2.1 Phase diagrams with a unlimited solubility	
of components in solid and liquid phases	36
2.1.1 Binary system	36
2.2 Phase diagrams in systems with a limited solubility of components in solid phases	41

2.2.1 Phase diagram with eutectic phases equilibrium
$2.2.2$ Phase diagram with peritectic phases equilibrium \hdots 45
2.3 Phase diagram with polymorphism of the components. 48
2.3.1 One-component system
2.3.2 Bicomponent phase diagram with polymorphism of a component
2.3.3 Phase diagram with eutectoid phases equilibrium 51
2.3.4 Phase diagram with peritectoid phases equilibrium 53
2.3.5 Phase diagram with polymorphism of both components, equilibrium of eutectic type and absence of solubility in solid phases
2.3.6 Phase diagram with ekstectic phases equilibrium 58
2.4 Phase diagram with intermediate phases
2.5 Phase diagram with a limited solubility of the components in liquid phases
2.5.1 Phase diagram with monotectic equilibrium of the phases
2.5.2 Phase diagram with syntectic equilibrium of the phases
2.6 Phase diagram with equilibrium of metastable phases 74
2.7 Phase equilibriums in the nano-systems
2.8 Hypothetical diagrams of the phase equilibrium
2.9 Analysis of the compound phase diagram
2.10 Typical errors meeting at creation of the phase diagrams
Tests

CHAPTER 3. THE ANALYSIS OF THE PHASE TRANSFORMATIONS WITH HELP OF THE PHASE EQUILIBRIUMS DIAGRAMS

1 Application of principles of a thermodynamics of irreversible processes to the analysis of phase transformations	96
2 Crystallization of solid solutions. Dendritic liquation	100
3 Eutectic solidification	107
3.1 The structure of eutectic alloy	117
3.2 Eutectic constituent structure in Bi-Sn system	124
3.3 Eutectic constituent structure in Fe-C system (metastable equilibrium)	125
3.4 The structure of eutectic (Al+CuAl ₂) in Al-Cu system	132
3.5 The structure of eutectic (Ti+Ti ₅ Si ₃) in Ti-Si system.	134
3.6 The structure of eutectic (Zn + MgZn ₂) in Mg-Zn system	138
3.7 An influence of the thermo-kinetic parameters on geometrical characteristics of eutectic grain	140
The peritectic transformation	146
5 Ekstectic transformation	154
5 The crystallization of intermediate phases	162
5.1 The crystallization of intermediate phase that fuses congruentially	162
5.2 The crystallization of intermediate phase that fuses incongruentially	163
7 Crystallization processes with lamination of the liquid phases	166
7.1 Monotectic transformation	166
7.2 Syntectic transformation.	169
3 Disintegration of supersaturated solid solutions	172
3.1 Disintegration of supersaturated solid solution with precipitation of excessive phase	172

3.8.2 Isomorphous disintegration of the supersaturated solid solution	17 9
3.9 Polymorphic transformations	182
3.9.1 Polymorphic transformation in alloys with close concentration of mother and derived phases	182
3.9.2 The eutectoid transformation	186
3.9.3 The peritectoid transformation	195
3.10 The granulation	200
3.11 The spheroidizing	202
3.12 Coalescence in a solid state	204
3.13 Coalescence of a crystalline phase in contiguity with liquid phase	209
3.14 Recrystallization	211
3.14.1 Collecting recrystallization	217
3.14.2 Secondary recrystallization	226
3.14.3 The influence of technological factors on a size of a grain in recrystallized alloy	227
The tests	231
CHAPTER 4 THE STRUCTURE OF LIQUID METALS AND ALLOYS	234
4.1 The parameters of the short-range order of liquid phase	234
4.2 On the atomic heterogeneity of liquid metals and alloys	238
4.3 Temperature relationship of the physical properties of a melt	242
4.4 The correlation of the structure of liquid and solid states	246
The tests	251
The references	252

МАЗУР Владислав Іустинович МАЗУР Олександр Владиславович

ВВЕДЕННЯ В ТЕОРІЮ СПЛАВІВ

Навчальний посібник для студентів металургійних спеціальностей

В авторській редакції

Російською мовою

Дизайн обкладинки: Мазур В О. Комп'ютерне верстання: Моргунов Д.С., Дибрий О В.

Підписано до друку 27.02.2009 р.

Формат 156х232мм. Друк цифровий. Тираж 165 пр. Зам. №87

Видавництво і друкарня ПП "Ліра ЛТД" 49010, м. Дніпропетровськ, вул. Погребняка. 25/27 Свідоцтво про внесення до Держреєстру ДК №188 від 19.09.2000

> Друк типографії ТОВ "Баланс-Клуб" 49047, Україна, м. Дніпропетровськ. пров. Верстатобудівний.4



