669
Р64

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

А. Н. Розанов, Н. В. Борков, И. И. Сучков

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПРАВИЛА ПРИ АНАЛИЗЕ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Москва 1982

669
Р64

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

А.Н. Розанов, Н.В. Борков, И.И. Сучков

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПРАВИЛА ПРИ АНАЛИЗЕ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Утверждено
редсоветом института
в качестве учебного пособия



Москва 1982

УДК 669.017.1

Розанов А. Н., Борков Н. В., Сучков И. И. **Основные положения и правила при анализе диаграмм фазового равновесия. Учебное пособие.** – М.: Изд. МИФИ, 1982. – *32* с.

В настоящем учебном пособии изложены методы анализа диаграмм фазового равновесия двухкомпонентных металлических систем, что позволяет правильно трактовать фазовые превращения, происходящие в системе при изменении температуры. Данное пособие способствует глубокому усвоению читаемого теоретического курса и рассматривает вопросы, не имеющие систематического изложения в изданной литературе.

Пособие предназначено для студентов 3-го и старших курсов, специализирующихся в области металловедения и металлофизики.

Рецензент – А. А. Шмыков

© Московский инженерно-физический институт, 1982 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Фундамент теории равновесных многокомпонентных систем был заложен Д. В. Гиббсом, впервые сформулировавшим широко известные условия равновесия фаз и правило фаз.

Дальнейшее развитие теории многокомпонентных систем принадлежит Н. С. Курнакову, основоположнику современного физико-химического анализа. Исключительную роль в физико-химических исследованиях сыграл разработанный Н. С. Курнаковым весьма наглядный геометрический метод описания и анализа всевозможных двухкомпонентных и трехкомпонентных систем.

В последние годы появилась литература по расчетам диаграмм фазового равновесия с использованием ЭВМ, программы для которой базируются на фундаментальных законах и правилах физической химии, термодинамики и статистической физики.

В данном учебном пособии собраны воедино основные положения и правила, применяемые при анализе диаграмм фазового равновесия, дополнив их мнемоническими правилами, позволяющими более наглядно трактовать фазовые превращения, происходящие в системе при изменении температуры.

С этой целью рассматриваются условные компоненты А и В, которые, взаимодействуя между собой, дают гипотетические диаграммы фазового равновесия, а вид каждой конкретной диаграммы зависит от характера межатомного взаимодействия.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Фазовые превращения в металлах и сплавах многообразны.

Определим некоторые понятия, которые будут встречаться в тексте.

Структура сплава — это реальное строение сплава: расположение, форма и размер зерен, а *структурные составляющие* — это те структурные элементы, из которых состоит структура. Структурные составляющие могут называться первичными, вторичными и т.д. Первичными структурными составляющими называются те, которые при охлаждении сплава выделяются из жидкой фазы. Вторичными и третичными называются структурные составляющие, которые при охлаждении сплава выделяются из твердых растворов.

Система, а именно физико-химическая система — это одно тело или совокупность тел, в которой между телами обеспечена возможность теплообмена, а также возможность диффузии хотя бы одного из компонентов. Под равновесным состоянием системы (или термодинамическим равновесием) следует понимать такое термодинамическое состояние системы, которое может сохраняться сколь угодно долго, причем неизменяемость во времени этого состояния не поддерживается протеканием какого-либо внешнего, по отношению к системе, процесса.

Фазой называется химически и физически однородная (гомогенная) часть системы, ограниченная от другой части системы поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком.

Компоненты — индивидуальные вещества, способные существовать в изолированном виде, наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз системы.

Правило фаз — это закон физической химии, выражающий соотношение между числом фаз, числом компонентов, числом внешних переменных и числом степеней свободы для равновесной системы.

Вывод правила фаз дается в курсе физической химии.

Числом степеней свободы называется число независимых один от другого факторов равновесия, которые могут принимать различные значения без изменения числа равновесных фаз в системе, т.е. без нарушения существующего равновесия.

Математическое выражение числа степеней свободы имеет вид (при $\rho = 1$ атм):

$$C = K - Ф + 1,$$

где С — число степеней свободы, К — число компонентов, Ф — число фаз.

В двухкомпонентной системе число степеней свободы может принимать значения, равные нулю, единице и двум, при числе фаз — три, две и одна соответственно.

Полная диаграмма состояния системы из двух компонентов изображает зависимость между тремя переменными: концентрацией, температурой и давлением.

В случае конденсированных систем (т.е. если в равновесии участвуют только жидкие и твердые фазы при атмосферном давлении $\rho = 1$) число переменных становится равным двум. Равновесное состояние системы, изображаемое на плоскости, будем в дальнейшем называть диаграммой фазового равновесия. Переход из одного фазового состояния в другое сопровождается резким изменением внутреннего строения и всех физических свойств системы.

Фазовые превращения сопровождаются либо полным нарушением кристаллической решетки (плавлением), либо ее образованием (кристаллизацией), либо перестройкой решетки (перекристаллизацией). При этом изменяется количество содержащейся в системе энергии, поэтому фазовые превращения сопровождаются поглощением (плавление) или выделением (кристаллизация, перекристаллизация при охлаждении) соответствующего количества тепла. Эта теплота называется скрытой теплотой данного фазового превращения.

Упорядоченным называется такой твердый раствор, в котором атомы одного сорта окружены атомами другого сорта. При этом атомы каждого сорта занимают определенные места в кристаллической решетке. Если такое чередование разноименных атомов распространяется на расстояния, соизмеримые с размерами кристаллов, то говорят о наличии "дальнего порядка", в противном случае имеет место "ближний порядок".

НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ПРАВИЛА ФАЗ ПРИ АНАЛИЗЕ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Рассмотрим однофазную область двухкомпонентной системы (рис. 1).

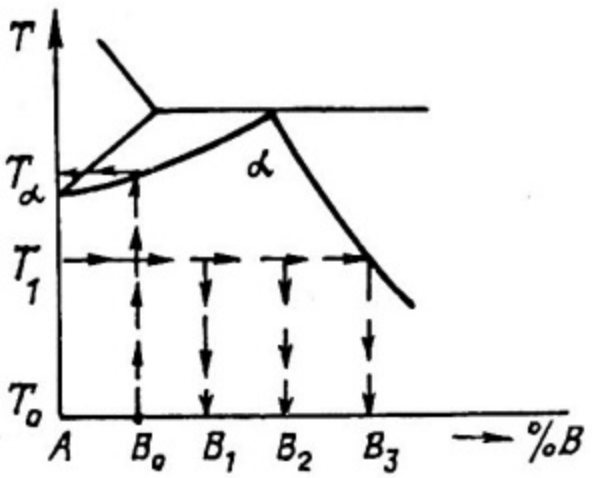


Рис. 1

При Ф = 1 С = 2. Это означает, что система двухвариантна. При задании одного параметра, допустим температуры (на рис. 1 эта температура T_1), второй параметр (химический состав фазы) остается независимым и может меняться от ординаты А (когда В = 0), принимая различные значения, например B_1, B_2 и т.д. (это изменение указано стрелками). И наоборот, при задании химического состава фазы, предположим точкой B_0, температура может меняться непрерывно от T_0 до T_α, не нарушая равновесия. На диаграмме фазового равновесия условию Ф = 1 С = 2 соответствует участок плоскости (фазовое поле α).

При Ф = 2 С = 1. Это означает, что имеется только один независимый параметр. Система одновариантна (моновариантна). Задав конкретно этот параметр, предположим температуру (на рис. 2 этой температуре соответствует T_1), получим химический состав фазы, допустим α, который отвечает точке B_1 (рис. 2) и, как следствие, химический состав другой фазы β (точка B_2), находящейся в равновесии с этой α-фазой. (Точки m и n являются сопряженными точками.) Наоборот, задав химический состав

одной из фаз (допустим α состава B_3), получаем однозначно химический состав другой фазы (β состава B_4) и температуру, при которой указанные фазы существуют (T_2). Если на диаграмме фазового равновесия имеются две точки (точка a и b), изображающие фазы, находящиеся в равновесии, то, соединив эти точки прямой, получают отрезок, который называется конодой (отрезок $a-b$). Любая точка(предположим к), расположенная между точками a и b будет отвечать двухфазному состоянию сплава. Химический состав этих фаз будет определяться проекцией точек a и b на ось концентраций.

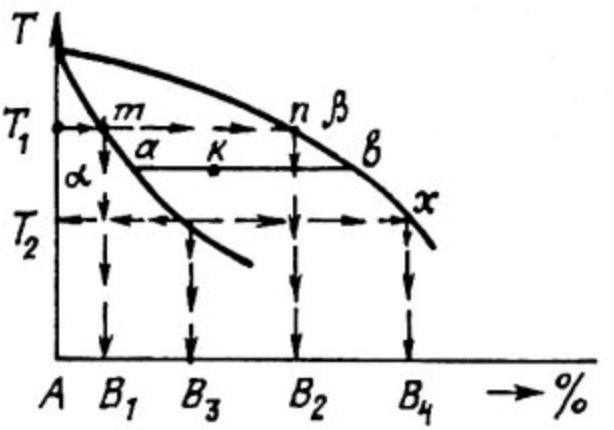


Рис. 2

При Ф = 3 С = 0. Это означает, что независимых параметров нет. Система безвариантна. В двухкомпонентной системе случаю С = 0 отвечает, например, точка e на горизонтали (рис. 3). В заданной точке e при температуре T_1 будут в равновесном состоянии находиться 3 фазы: α , β и γ .

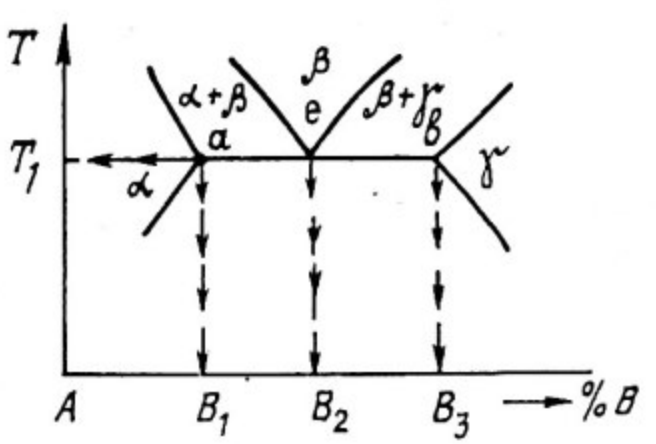


Рис. 3

Для сохранения равновесия при этой температуре фазы α, β и γ должны иметь строго определенный химический состав — B_1, B_2 и B_3 соответственно.

Равновесие трех фаз при постоянной температуре изображается совокупностью трех точек на нонвариантной горизонтали. Две из этих точек являются концами горизонтали, а третья точка располагается между ними.

Трехфазная реакция, в которой участвуют три фазы, всегда протекает при постоянной температуре $T_к$ (см. далее) и постоянном составе фаз в двух возможных вариантах:

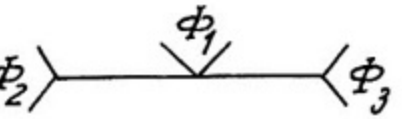
1) или одна фаза промежуточного состава распадается на две другие фазы крайних составов;

2) или при взаимодействии двух крайних на горизонтали фаз образуется третья, промежуточная по составу, фаза.

Первый возможный вариант трехфазной реакции (иногда его называют "эвтектический тип реакции") можно условно изобразить как

$$Ф_1 \xrightarrow{T_к} Ф_2 + Ф_3$$

или графически

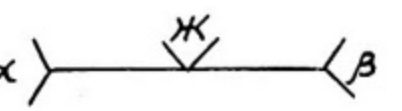


К нему относятся реакции:

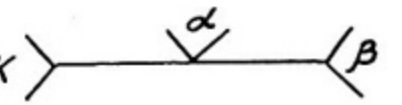
1. Монотектическая — $Ж_1 \xrightarrow{T_к} Ж_2 + \alpha;\ Ж_2$



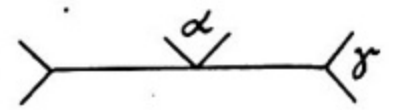
2. Эвтектическая — $Ж \xrightarrow{T_к} \alpha + \beta;$

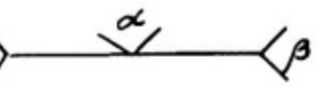


3. Метатектическая — $\alpha \xrightarrow{T_к} Ж + \beta;$

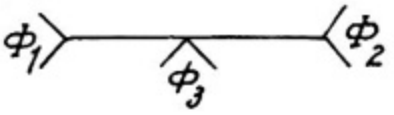


4. Эвтектоидная — $\alpha \xrightarrow{T_к} \beta + \gamma;$

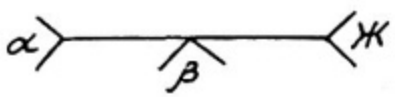


5. Монотектоидная — $\alpha \xrightarrow{T_к} \alpha' + \beta$; 

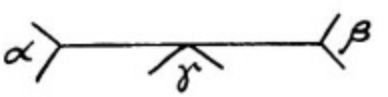
Второй возможный вариант трехфазной реакции (иногда его называют перитектический тип) можно условно изобразить как

$\Phi_1 + \Phi_2 \xrightarrow{T_к} \Phi_3$ или графически 

К нему относятся реакции:

1. Перитектическая — $\alpha + Ж \xrightarrow{T_к} \beta$; 

2. Синтектическая — $Ж_1 + Ж_2 \xrightarrow{T_к} \alpha$; 

3. Перитектоидная — $\alpha + \beta \xrightarrow{T_к} \gamma$; 

ПРАВИЛО СОПРИКОСНОВЕНИЯ ОБЛАСТЕЙ НА ДИАГРАММЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Существует закономерность в строении диаграмм фазового равновесия двойных и более сложных систем.

Эта закономерность касается числа фаз в граничащих друг с другом фазовых полях и заключается в том, что (на примере двухкомпонентных систем):

1) однофазное поле не может граничить (соприкасаться) по кривой линии диаграммы фазового равновесия с другим однофазным полем, а обязательно должно быть отделено от него двухфазным полем;

2) двухфазное поле не может граничить по кривой линии диаграммы фазового равновесия с другим двухфазным полем, а обязательно должно быть отделено от него или однофазным полем (однофазным полем можно также считать ординату, соответствующую химическому соединению), или трехфазным полем, которое в двухкомпонентных системах (вследствие нонвариантности трехфазного состояния) является горизонталью.

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ЛИНИИ

С помощью вертикальной линии можно установить, какое именно фазовое превращение начинается (или заканчивается) на наклонной линии диаграммы состояния или начинается и заканчивается на горизонтальной линии диаграммы состояния при изменении температуры сплава. Для этого определяются фазы, находящиеся в соприкасающихся областях, и устанавливается, какая фаза появилась (исчезла) при заданном направлении изменения температуры.

Поясним это на ряде примеров.

Рассмотрим диаграмму состояния, представленную на рис. 4, для двух компонентов A и B.

1. Нам следует определить, какое фазовое превращение при нагревании сплавов начинается (или заканчивается) на линии 1 (рис. 4). Пересечем линию 1, например в точке a, вертикальной линией mn. Ниже точки a, например в точке m, сосуществуют в равновесии две фазы: β и C; выше точки a, например в точке n, только одна фаза β. Следовательно, на линии 1 при нагревании сплавов вследствие увеличения растворимости компонента B в компоненте A с повышением температуры закончилось растворение фазы C в фазе β. Этот способ позволяет также определить фазовое превращение, происходящее в рассматриваемой области. Так, в области K при нагревании сплавов идет процесс растворения фазы C в фазе β при температурах выше T_1. Между температурами T_2 и T_1 в области K никаких фазовых превращений нет, а существуют две фазы: C и A_β.

II. Определим, какое фазовое превращение начинается (или заканчивается) на линии 2 при нагревании сплавов.

Пересечем линию 2 вертикальной линией qf, например в точке δ.

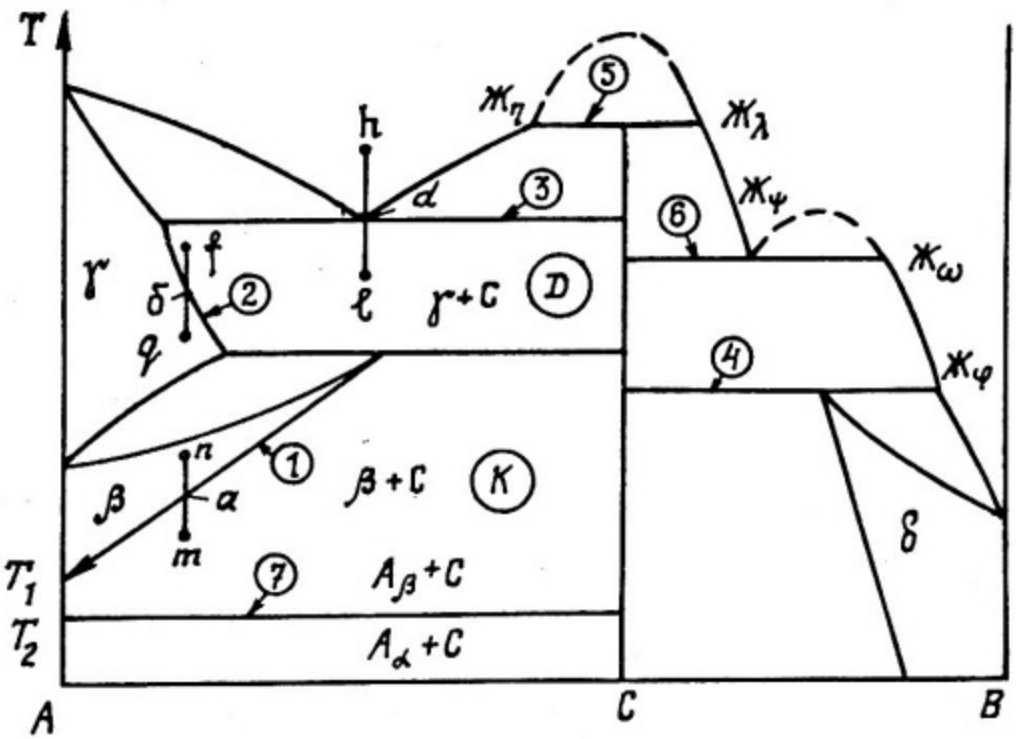


Рис. 4

Ниже точки δ, допустим в точке q, имеется одна фаза γ; выше точки δ, предположим в точке f, сосуществуют в равновесии две фазы: γ и C.

Следовательно, на линии 2 при нагревании сплавов вследствие уменьшения растворимости компонента В в компоненте А с повышением температуры начинается выделение фазы С из фазы γ.

В области D при нагревании сплавов также происходит выделение фазы С из фазы γ.

III. Определим процессы, происходящие на горизонтальных линиях при нагревании сплавов. Для примера возьмем линию 3. Пересечем линию 3 вертикальной линией lh, например в точке d. Ниже точки d, допустим в точке l, имеются две фазы: кристаллы γ и кристаллы С, образующие эвтектику. Выше точки d, предположим в точке h, имеется только одна фаза — жидкий раствор компонентов А и В. Таким образом, при переходе через точку d при нагревании сплава полностью исчезают ранее существовавшие фазы γ и C, образующие эвтектику, и появляется новая фаза — жидкий раствор. Процесс фазового

превращения начался и закончился в точке d, находящейся на горизонтальной линии. По всей горизонтальной линии 3 при нагревании сплавов происходит плавление эвтектики.

1У. Проводя аналогичные рассуждения можно утверждать, что на горизонтальной линии 4 при нагревании сплавов начинается и заканчивается распад твердого раствора δ на химическое соединение С и жидкую фазу состава $Ж_\varphi$.

У. При охлаждении сплавов на горизонтальной линии 5 происходит синтектический процесс: процесс взаимодействия двух жидкостей с образованием С:

$$Ж_l + Ж_x \rightarrow C.$$

При нагревании же сплавов на горизонтальной линии 5 начинается и заканчивается процесс, обратный синтектическому*: химическое соединение С распадается на две жидкости:

$$C \rightarrow Ж_l + Ж_x.$$

У1. На горизонтальной линии 6 при нагревании сплавов начинается и заканчивается процесс, обратный монотектическому процессу:

$$Ж_\omega + C \rightarrow Ж_\psi.$$

УII. На горизонтальной линии 7 при нагревании сплавов начинается и заканчивается процесс аллотропического превращения A_α в A_β, и, действительно: ниже линии 7 существуют фазы A_α и химическое соединение С, а выше линии 7 химическое соединение С и A_β, следовательно, на горизонтальной линии при нагревании произошло аллотропическое превращение $A_\alpha \rightarrow A_\beta$.

ХАРАКТЕРИСТИКА ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Под характеристикой диаграммы фазового равновесия сплавов надо понимать описание взаимодействия компонентов между собой в жидком и твердом состояниях, т.е. дать ответы на следующие вопросы: сколько компонентов в системе; назвать

---

* Прямые процессы происходят при охлаждении, а обратные — при нагревании.

эти компоненты; указать, растворимы ли они друг в друге в жидком и твердом состояниях; образуют ли химические соединения (устойчивые, неустойчивые); имеются ли в системе аллотропические превращения; указать все возможные фазовые превращения при нагревании и охлаждении сплавов системы.

В качестве примеров приведем характеристики некоторых диаграмм фазового равновесия. На рис. 5 изображена диаграмма фазового равновесия двух компонентов: полностью растворимых друг в друге в жидком состоянии и совсем не растворимых друг в друге в твердом состоянии. Некоторые авторы такую диаграмму называют диаграммой фазового равновесия первого рода.

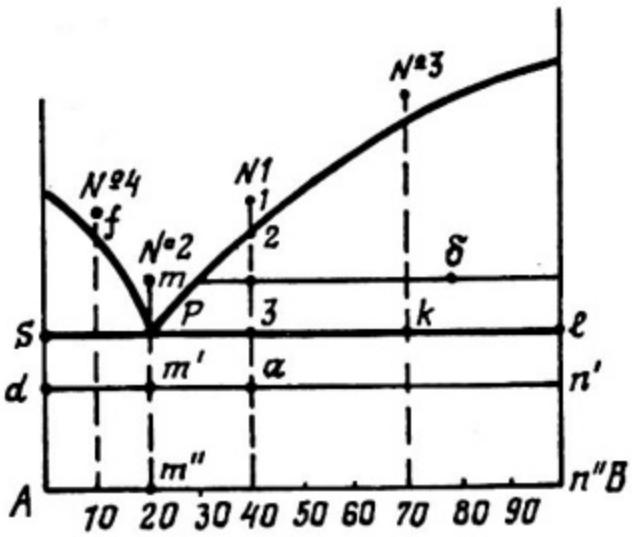


Рис. 5

На рис. 6 изображена диаграмма фазового равновесия двух компонентов, полностью растворимых друг в друге в жидком и в твердом состояниях.

На рис. 7 изображена схема диаграммы фазового равновесия $Fe-Fe_3C$. Ее характеристика: при содержании углерода от 0 до 6,67% он полностью растворяется в жидком железе. Железо имеет три аллотропических модификации: Fe_α, Fe_γ и Fe_δ, в которых углерод растворяется ограниченно, образуя фазы: α (феррит); γ (аустенит) и δ (высокотемпературный феррит).

Растворимость углерода в различных модификациях железа с изменением температуры изменяется.

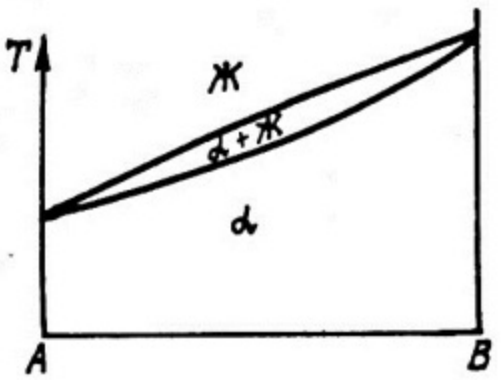


Рис. 6

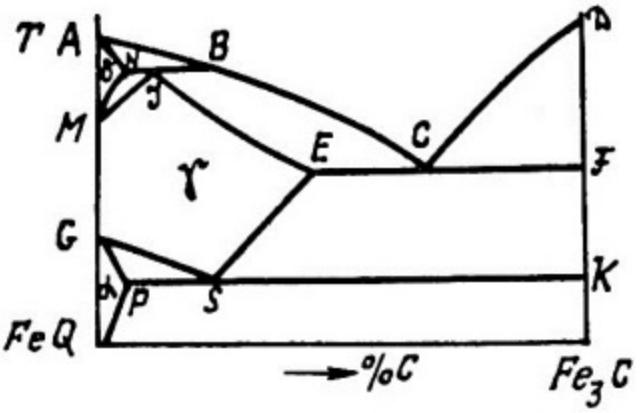


Рис. 7

Железо с углеродом образуют химическое соединение Fe_3C, которое называется цементитом.

Fe_3C с аустенитом при охлаждении образует эвтектику состава С.

Fe_3C с ферритом при охлаждении образует эвтектоид состава β.

В высокотемпературной части диаграммы при охлаждении твердый раствор γ образуется по перитектической реакции между δ твердым раствором и жидкостью состава B, либо непосредственно из жидкости (в сплавах от точки В до точки С).

ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В ТОЧКАХ ПЕРЕСЕЧЕНИЯ И СОПРИКОСНОВЕНИЯ ЛИНИЙ ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

В точках пересечения линий диаграммы фазового равновесия начинается и заканчивается процесс фазового превращения.

В качестве примера рассмотрим процессы фазовых превращений при охлаждении сплавов системы, представленной на рис. 8. В точках 1 и 2 начинается и заканчивается кристаллизация чистых компонентов А и В соответственно. В точке соприкосновения 3 — начало и конец кристаллизации сплава с образованием кристаллов твердого раствора β. В точках 4 и 6 -- начало и конец аллотропического превращения компонентов А и В соответственно. В точке 5 — начало и конец упорядочения твердого раствора β, в результате чего твердый раствор β превращается в упорядоченный твердый раствор β'. В точках 7 и 8 — начало и конец распада твердого раствора β, в результате которого

Рис. 8

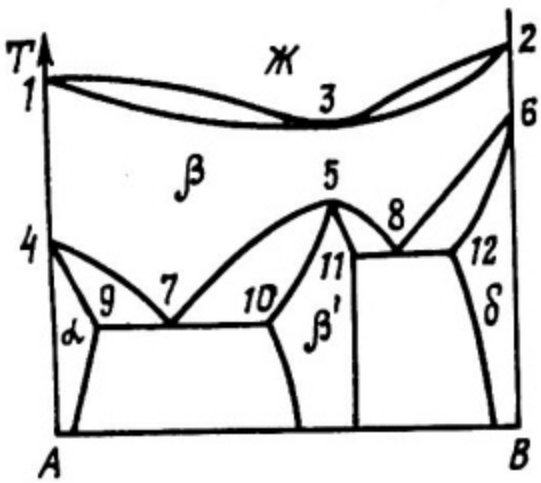


Рис. 9

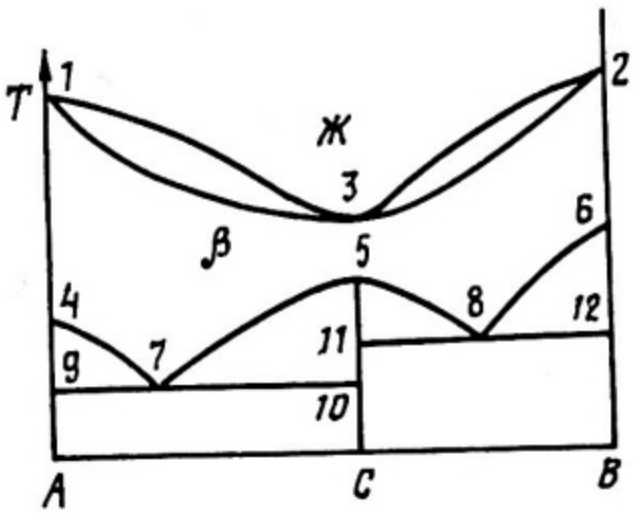
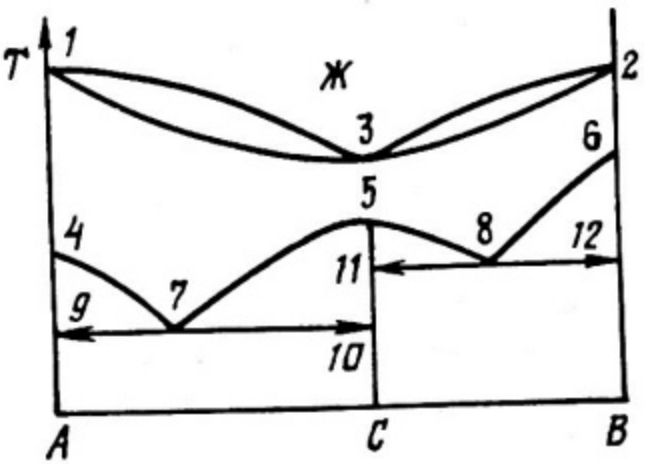


Рис. 10



образуется эвтектоидная смесь из двух фаз. В соответствии с правилом, выражаемым треугольником Таммана, в точках 9 и 10 находится 100% фазы α и 100% фазы β' соответственно; в точках 11 и 12 — 100% фазы β' и 100% фазы δ соответственно (см. рис. 8).

Обычно, в случае пренебрежимо малой растворимости одного компонента в другом компоненте или в химическом соединении диаграмма состояния не отражает этой малой растворимости и изображается, как показано на рис. 9. Правильнее такую диаграмму следует изображать, как показано на рис. 10. Стрелки на горизонтальных линиях показывают, что эти линии не пересекаются с вертикальными линиями.

ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В СПЛАВАХ НА НАКЛОННЫХ ЛИНИЯХ ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

В сплавах на всякой наклонной линии диаграммы фазового равновесия начинается или заканчивается фазовое превращение. Это утверждение можно проиллюстрировать на примере диаграммы, представленной на рис. 11.

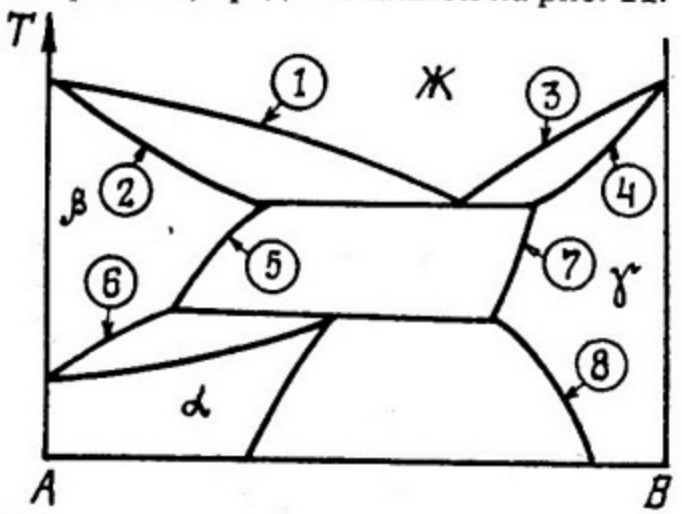


Рис. 11

При охлаждении сплавов на линиях 1 и 3 только начинается процесс кристаллизации сплавов, а на линиях 2 и 4 он заканчивается. На линии 5 вследствие уменьшения растворимости В в А при охлаждении начинается процесс выделения γ-фазы из β-фазы. На линии 6 вследствие аллотропического превращения A_β в A_α начинается процесс выделения фазы α из фазы β.

Все эти процессы происходят с изменением химического состава фаз.

При нагревании сплавов на линии 7 (рис. 11) вследствие уменьшения растворимости А в В начинается процесс выделения β-фазы из γ-фазы; на линии 8 заканчивается процесс растворения α-фазы в γ-фазе.

Эти утверждения легко проверить, используя вспомогательную вертикальную линию.

ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ В СПЛАВАХ НА ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ ЛИНИЯХ

На горизонтальных линиях в сплавах начинается и заканчивается фазовое превращение.

На всех горизонтальных линиях, где превращение происходит с участием жидкой фазы, идут процессы с изменением химического состава фаз (например, на линиях эвтектической, перетектической и др.). На горизонтальных линиях, где превращение происходит без участия жидкой фазы, могут происходить одновременно процессы без изменения химического состава фаз и с его изменением (например, на линиях эвтектоидной, перитектоидной и др.). Если не изменяется химический состав фаз, то превращение будет аллотропическим, а если изменяется, то появится новая фаза другого химического состава (или изменится химический состав исходной фазы). Так, на горизонтальной линии ECF диаграммы $Fe-Fe_3C$ (см. рис. 7) при образовании эвтектики (ледебурита) жидкая фаза, содержащая 4,3% С, распадается на две фазы: одна — аустенит с содержанием углерода 2,15%, а другая — цементит с содержанием углерода 6,67%. Такое изменение химического состава фаз может происходить только диффузионным путем. На горизонтальной линии PSK при охлаждении происходят одновременно аллотропическое превращение Fe_γ в Fe_α и диффузионный процесс — изменение химического состава при распаде аустенита, содержащего 0,8% С, на фазы: феррит, содержащую 0,02% С, и цементит, содержащую 6,67% С.

Если же на горизонтальной линии происходит только аллотропическое превращение компонента, то этот процесс будет происходить без изменения химического состава фаз.

Так например, на рис. 4 показана диаграмма фазового равновесия, в которой на линии 7 происходит аллотропическое превращение (при охлаждении фаза A_β превращается в фазу A_α).

ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В СПЛАВАХ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ В ОБЛАСТЯХ ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Двухфазные области, в которых происходят фазовые превращения, всегда ограничены двумя или одной наклонными линиями, и в этих областях происходят диффузионные процессы. В однофазных областях, а также в двухфазных областях или части двухфазной области, ограниченных двумя вертикальными линиями, фазовые превращения не происходят. В однофазных областях 1, 3, 8 (рис. 12) фазовые превращения не происходят. В двухфазной области 10 также никаких фазовых превращений не происходит, поскольку здесь для любого сплава (как при нагревании, так и при охлаждении) химический состав и вес фаз остаются постоянными. В области 2 происходит кристаллизация сплава с образованием твердого раствора β, в области 4 – аллотропическое превращение: кристаллическая решетка твердого раствора β превращается в другую кристаллическую решетку твердого раствора α. В этой области одновременно происходят процесс без изменения химического состава фаз — перестройка решетки β в решетку α, и процесс с изменением химического состава фаз, приводящий к изменению химического состава β- и α-растворов.

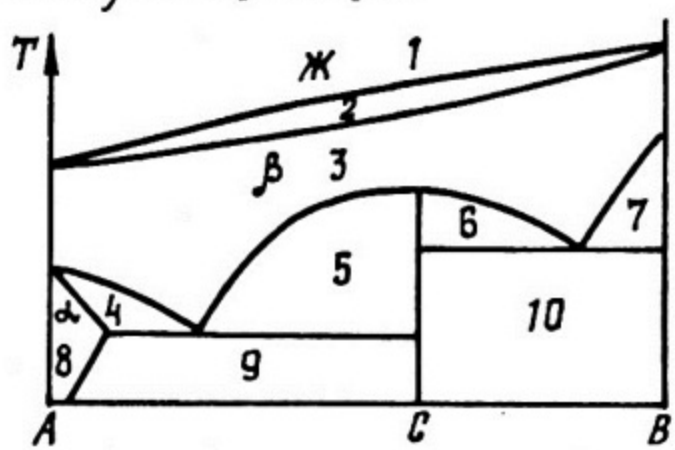


Рис. 12

В области 7 происходят аналогичные процессы, что и в области 4. Различие заключается в том, что из твердого раствора β выделяется фаза, представляющая собой чистый компонент В, а не твердый раствор. В областях 5 и 6 происходит процесс выделения из неупорядоченного β-твердого раствора упорядоченного твердого раствора С. В области 9 выделяется упорядоченный твердый раствор С из твердого раствора α.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФАЗ

Под термином химический состав мы понимаем состав сплава, фаз и т.д., выраженный в массовых или атомных процентах или в атомных долях компонентов, входящих в данную фазу (сплав). В двухкомпонентных системах чаще всего химический состав фаз выражается числом массовых процентов каждого компонента.

Для определения химического состава фаз в двухфазной области при любой температуре достаточно провести изотерму (при заданной температуре) до пересечения с ближайшими линиями диаграммы фазового равновесия, точки пересечения изотермы (коноды) с линиями диаграммы спроецировать на ось концентраций; полученные точки на оси концентраций и покажут химический состав фаз при данной температуре. Остается только определить, сколько процентов компонента А и компонента В содержится в данной фазе.

Приведем несколько примеров определения химического состава фаз и сплавов.

1. Определим химический состав фаз в точках K и N (рис. 13). Точки K и N находятся в однофазных областях диаграммы состояния сплавов. Следовательно, при этой температуре в равновесии находится только одна фаза: в точке K — твердый раствор α, а в точке N — жидкая фаза.

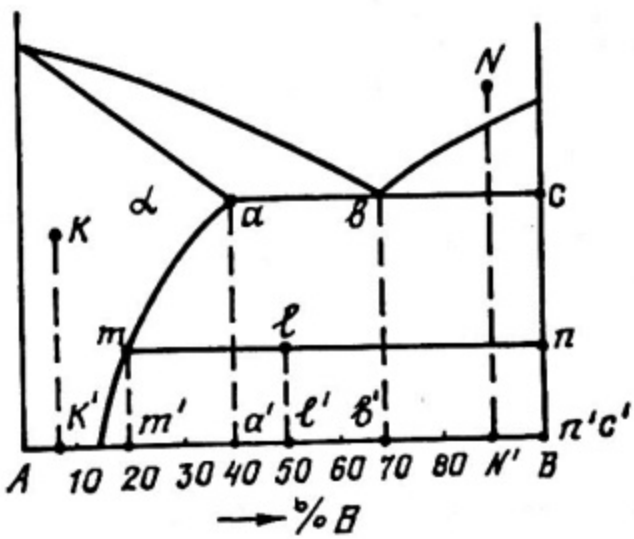


Рис. 13

Опустим перпендикуляр из точек K и N на ось концентраций.

Полученные точки K' и N' укажут химический состав фаз.

Таким образом, состав жидкой фазы в точке N' будет 90% В и 10% А; состав твердой фазы в точке K' будет 7% В и 93% А. Химический состав сплавов K и N будет выражаться теми же процентами компонентов А и В.

2. Пусть сплав, отвечающий по составу точке l, находится в двухфазной области (см. рис. 13). Для определения химического состава фаз в двухфазной области надо через фигуративную точку l провести коноду до пересечения с ближайшими линиями диаграммы фазового равновесия. Концы коноды укажут те фазы, которые сосуществуют в равновесии при заданной температуре. Из полученных точек пересечения m и n следует опустить перпендикуляры на ось концентраций; полученные точки m' и n' укажут химический состав фаз. Таким образом, химический состав фазы α будет: 20% В и 80% А; а химический состав фазы В — 100% В. Химический же состав сплава отвечает проекции точки l на ось концентраций и соответствует точке l' (50% А и 50% В).

3. Пусть точка находится на горизонтальной линии, например на эвтектической линии abc (см. рис. 13). В этом случае эвтектическая линия abc совпадает с конодой. Для определения химического состава фаз на горизонтальной линии следует концы этой линии точки a и c спроецировать на ось концентраций АВ; полученные точки a' и c' укажут состав фаз α и β, находящихся в равновесии. Третья фаза определяется точкой, расположенной на самой горизонтальной линии, между точками a и c (точка b). Точки a', b' и c' отвечают химическому составу фаз, присутствующих в сплаве на горизонтальной линии. При этом точка a' определит химический состав α-фазы (40% В и 60% А), точка b' определит химический состав жидкой фазы эвтектического состава (70% В и 30% А); точка c' определит химический состав фазы В 100% В.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ (ВЕСА) ФАЗ В СПЛАВАХ

1. Масса (вес) фазы в однофазной области (например, в точке f рис. 5) всегда равна массе сплава и поэтому никакого вычисления массы фазы не требуется:

$$Q_{фазы} = Q_{спл}$$

2. Массы фаз в двухфазной области рис. 5 (например, в точке $б$ фазы: жидкая и твердая (кристаллы В)) определяются по правилу рычага. Через точку $б$ проводим коноду $т$-$п$ и по формуле $Q_{ж} = \frac{бп}{тп} Q_{спл}$ определяем массу жидкой фазы. Массу твердой фазы определяем по формуле $Q_{тв} = \frac{тб}{тп} Q_{спл}$ (или $Q_{тв} = Q_{спл} - Q_{ж}$)*.

Аналогично определяются массы фаз в любой двухфазной области любой диаграммы фазового равновесия.

В двухфазной области, в которой изменяется химический состав одной или двух фаз, при изменении температуры будет изменяться и масса фаз. В двухфазной области, в которой не изменяется химический состав фаз при изменении температуры, масса фаз остается постоянной для каждого сплава.

СТРУКТУРА И СТРУКТУРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ СПЛАВА

Структура сплава может состоять из одной или нескольких структурных составляющих. Так например, при комнатной температуре сплав №2 (см. рис.5) имеет структуру эвтектики, состоящей из одной структурной составляющей — из эвтектики.

Структура сплава №3 состоит из избыточных кристаллов В и эвтектики, следовательно, структурными составляющими этого сплава являются избыточные кристаллы В и эвтектика.

Так, в системе железо — углерод структура белого доэвтектического чугуна состоит из превращенного ледебурита, вторичного цементита и перлита, которые являются также и структурными составляющими.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ СПЛАВА

Для определения массы структурных составляющих пользуемся правилом рычага так же, как и при определении массы

* Из рис. 5 видно, что точка $б$ лежит ближе к точке $п$ (т.е. к точке, в которой В = 100%), чем к точке $т$ (т.е. к точке, где 100% жидкой фазы). Поэтому считаем: к чему точка $б$ ближе, той фазы будет больше. Точка $б$ ближе к твердой фазе — значит твердой фазы будет больше.

фаз. В качестве примера определим массу структурных составляющих в сплаве № 1 (см. рис. 5). В сплаве №1 в точке a имеются две структурные составляющие: одна — кристаллы В, другая — эвтектика. Следует иметь в виду, что фактически при определении массы эвтектики определяется масса жидкой фазы, из которой образуется эвтектика.

Масса кристаллов $B = \frac{m'a}{m'n'} Q_{спл}$, где $Q_{спл}$ — масса сплава.

Масса эвтектики $= \frac{an'}{m'n'} Q_{спл}$,

масса эвтектики $= Q_{спл} - Q_{крист.B}$.

Например, если масса $Q_{спл} = 300$ г, то масса кристаллов $B = \frac{m'a}{m'n'} Q_{спл} = \frac{20 \text{ мм}}{80 \text{ мм}} 300 \text{ г} = 75 \text{ г}$; масса эвтектики $= \frac{a'n'}{m'n'} Q_{спл} = \frac{60 \text{ мм}}{80 \text{ мм}} 300 \text{ г} = 225 \text{ г}$ или масса эвтектики $= Q_{спл} - Q_{крист.B} = 300 \text{ г} - 75 \text{ г} = 225 \text{ г}$. Аналогичным путем можно определить массу структурных составляющих с образованием эвтектоида.

В сплаве №1 (см. рис.5) точка a лежит ближе к 100% эвтектики, чем к 100% В. Следовательно, заранее можно сказать, что в этом сплаве эвтектики будет больше, чем кристаллов В, т.е. здесь также действует правило: к чему ближе, того и больше.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Химический состав структурных составляющих определяется по той же методике, что и химический состав фаз. Определим химический состав структурных составляющих в сплаве №1 при комнатной температуре (см. рис. 5). Следует иметь в виду, что при решении этого вопроса фактически определяется химический состав фаз: твердая фаза — кристаллы В и жидкая фаза эвтектического состава, из которой образуется эвтектика. Назовем структуру сплава №1: кристаллы В и эвтектика. В этом сплаве две структурных составляющих: одна — кристаллы В, другая — эвтектика.

Для определения химического состава структурных составляющих используем в качестве коноды отрезок $m'n'$.

Химический состав одной структурной составляющей — кристаллов В, определяется проекцией точки n' на ось концентраций, т.е. точкой n''. Таким образом, химический состав кристаллов В будет 100% В. Химический состав другой структурной составляющей — эвтектики, определяется проекцией точки m' на ось концентраций, т.е. точкой m''. Таким образом, химический состав эвтектики будет 20% В и 80% А.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА

В несложных диаграммах состояния сплавов понимание процессов формирования структуры обычно не вызывает затруднений. Так, например, при охлаждении сплава №1 (см. рис. 5) диаграммы фазового равновесия системы А — В структура образуется следующим образом: от точки 2 до точки 3 из жидкой фазы выделяются кристаллы В, в точке 3 образуется эвтектика. Структура сплава после затвердевания -кристаллы В + эвтектика.

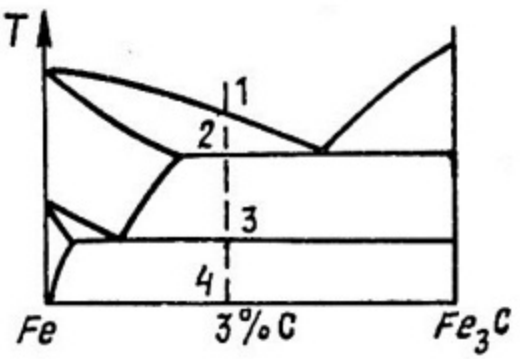


Рис. 14

В сплавах системы Fe-C формирование структуры протекает более сложно. Рассмотрим сплав с 3% С (рис. 14). От точки 1 до точки 2 из жидкости выделяются кристаллы аустенита.

В точке 2 образуется эвтектика (ледебурит), состоящая из аустенита и цементита.

От точки 2 до точки 3 из аустенита выделяется цементит вторичный.

В точке 3 аустенит распадается, превращаясь в перлит.

От точки 3 до точки 4 происходит выделение третичного цементита из феррита.

Так формируется структура белого доэвтектического чугуна. Она состоит из превращенного ледебурита, вторичного цементита и перлита. (Третичный цементит находится в основе перлита и поэтому его нельзя видеть отдельно, так как он сливается с пластинками цементита, входящими в состав перлита.) Объясним название "превращенный ледебурит".

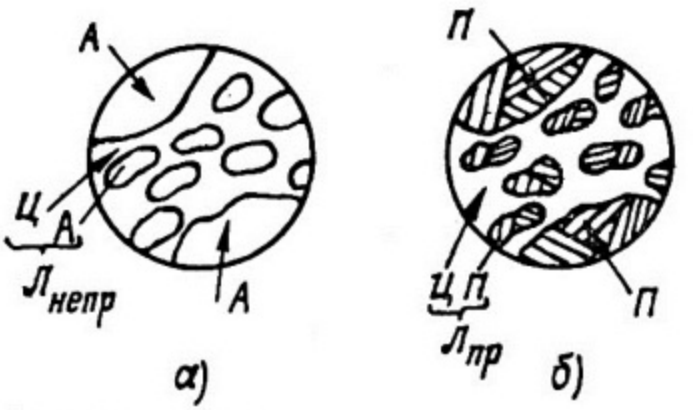


Рис. 15

Структура сплава, находящегося при температуре несколько выше точки 3, изображена схематически на рис. 15,а. Она состоит из кристаллов аустенита (А), вторичного цементита (Ц) и ледебурита (А + Ц). При температуре несколько ниже точки 3 структура сплава состоит из зерен перлита, цементита вторичного и превращенного ледебурита (рис. 15,б).

Ледебурит, в котором аустенит превратился в перлит, сохранил в основном форму и расположение своих составляющих, и поэтому сохранил свое название — ледебурит, но так как в нем произошло превращение аустенита в перлит, то правильнее называть его превращенный ледебурит ($Л_{пр}$).

Дальнейшие превращения в твердом состоянии мало изменяют структуру сплава по форме и расположению составляющих. Приведем пример формирования структуры в сплавах системы с перитектикой.

В сплаве №1 (рис. 16) при охлаждении от точки 1 до точки 2 выделяются кристаллы β.

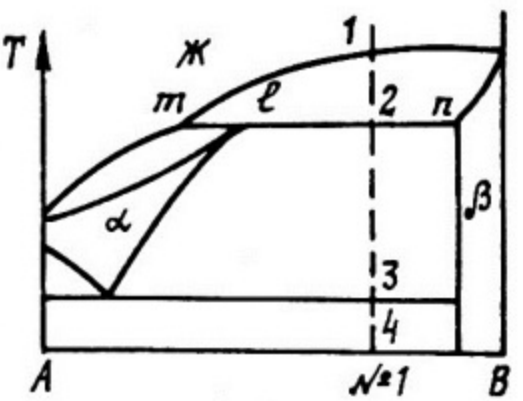


Рис. 16

В точке 2 происходит перитектическая реакция:

$$Ж_m + \beta_n \rightarrow \alpha_e .$$

Таким образом, структура сплава при температуре несколько ниже точки 2 состоит из смеси кристаллов β и кристаллов α. От точки 2 до точки 3 происходит выделение вторичных кристаллов β из α, вследствие чего состав α -фазы меняется в сторону уменьшения в нем содержания компонента В. При этом увеличивается количество β -фазы и уменьшается количество α -фазы. В точке 3 α -фаза распадается, образуя эвтектоид, состоящий из А и β. Структура сплава в точке 4 состоит из эвтектоида (А + β) и кристаллов β.

Структура сплава при температуре несколько выше точки 3 состоит из смеси кристаллов α и β-фаз (рис. 17,а).

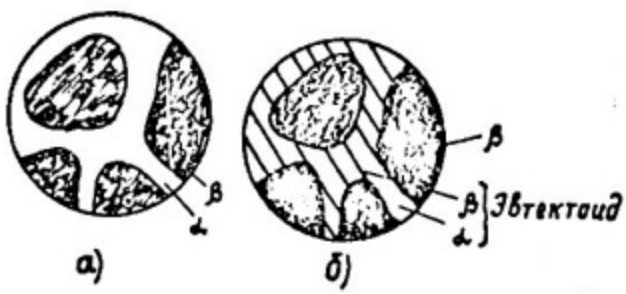


Рис. 17

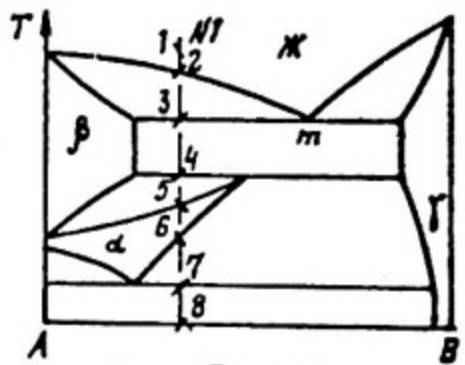


Рис. 18

При температуре несколько ниже точки 3 (рис. 17,б) структура сплава состоит из кристаллов β и эвтектоида (А +β)*.

Приведем еще один пример анализа процесса формирования структуры. Нам надо знать, какая структура сплава №1 (рис. 18) будет в точке 8. Для этого разберем процессы, происходящие в сплаве при охлаждении от точек 1 — 8.

От точки 1 до точки 2 жидкость охлаждается, фазовых процессов нет.

В точке 2 начинается и продолжается до точки 3 выделение кристаллов β из жидкой фазы.

В точке 3 жидкая фаза состава m кристаллизуется в эвтектику, состоящую из смеси двух фаз — кристаллов β и кристаллов γ. От точки 3 до точки 4 фазовых процессов нет, так как область ограничена двумя вертикальными линиями.

---

* В некоторых случаях при охлаждении сплавов от точки 2 до точки 3 β -фаза может выделяться внутри зерен α -фазы, например выделение пластин феррита в доэвтектоидной или пластин цементита в заэвтектоидной стали (видманштетова структура) из аустенита при ускоренном охлаждении.

В точке 4 начинается и заканчивается перитектоидный процесс, в результате которого исчезает γ-фаза, а образуется α-фаза.

От точки 4 до точки 5 идет процесс превращения β-фазы в α-фазу, и в точке 5 этот процесс заканчивается, так как β-фаза полностью превратилась в α-фазу. Структура сплава чуть ниже точки 5 — кристаллы α-фазы. От точки 5 до точки 6 фазовых превращений нет (однофазная область).

В точке 6 начинается выделение кристаллов γ-фазы из α-фазы и этот процесс продолжается до точки 7.

В точке 7 начинается и заканчивается эвтектоидный распад α-фазы на смесь двух фаз — кристаллы А и γ-фазу.

От точки 7 до точки 8 фазовых превращений нет, и, следовательно, структура сплава в точке 8 будет: кристаллы γ-фазы плюс эвтектоид, состоящий из смеси фаз кристаллов А и кристаллов γ.

Таким образом, чтобы решить, какая структура будет в точке 8, достаточно проследить за процессами, происходящими в сплаве при охлаждении, начиная с однофазной области α. Все что происходило в сплаве от точки 1 до точки 6 можно не рассматривать, так как это не влияет на окончательное формирование равновесной структуры, полученной при очень медленном охлаждении.

Итак, можно сделать вывод, что формирование структуры сплава №1 происходит при охлаждении его из ближайшей к абсциссе однофазной области, находящейся в равновесном состоянии. В нашем случае из области α, т.е. от точки 6 до точки 8. Структура сплава №1 в точке 8 будет состоять из γ и эвтектоида $(A + \gamma)$.

СХЕМАТИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА С УЧЕТОМ ПРАВИЛА РЫЧАГА

Правило рычага дает возможность определить количественное соотношение фаз, находящихся в равновесии в сплаве при заданной температуре.

Используя это правило, можно определить и массу структурных составляющих в сплаве, если считать, что количество составляющих данной структуры пропорционально площади шлифа, занимаемой этой структурной составляющей. Это приближение будет тем точнее, чем меньше отличаются по плотности фазы, из которых состоит структура.

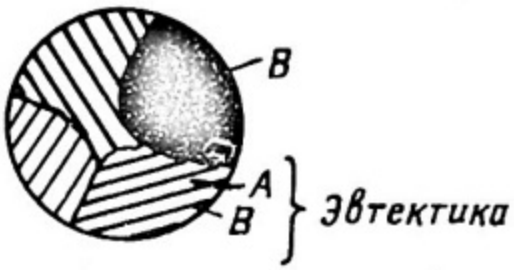


Рис. 19

В качестве примера рассмотрим схематическое изображение структуры сплава №1 (рис. 19) диаграммы фазового равновесия (см. рис. 5). Структура этого сплава состоит из первично выделившихся кристаллов В и эвтектики, причем количество (масса) кристаллов В будет пропорционально длине отрезка $m'a$, а количество (масса) эвтектики — длине отрезка an'. В эвтектике количеству фазы кристаллов А будет соответствовать отрезок $m'n'$, а количеству фазы кристаллов В — отрезок am' (считаем плотности кристаллов А и В практически одинаковыми).

Таким образом, первично выпавших кристаллов В в структуре окажется одна часть, а эвтектики три части.

Эвтектика же в структуре будет иметь кристаллов А в четыре раза больше, чем кристаллов В. Это различие можно условно изобразить в виде разной толщины пластин фаз, входящих в эвтектику (см. рис. 19).

ПРИЗНАКИ ОТСУТСТВИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ДВУХФАЗНЫХ ОБЛАСТЯХ

Если двухфазная область слева и справа ограничена вертикальными линиями (рис. 20), то это означает, что в данной двухфазной области 1 никаких фазовых превращений при нагревании и охлаждении сплавов не происходит. Это доказывается тем, что химический состав фаз и масса фаз сплава в области 1 при изменении температуры не изменяется. Для любой точки, находящейся в области 1, химический состав фаз и зон будет всегда постоянным, а именно для α -раствора он будет определяться точкой m, а для β -раствора — точкой n.

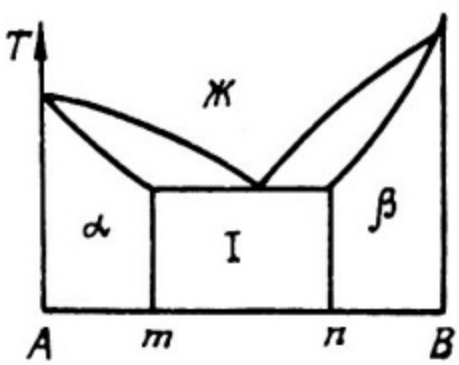


Рис. 20

Массы фаз для данного сплава будут всегда одни и те же при разных температурах.

ПРИЗНАКИ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

На рис. 5 представлена диаграмма фазового равновесия сплавов с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии.

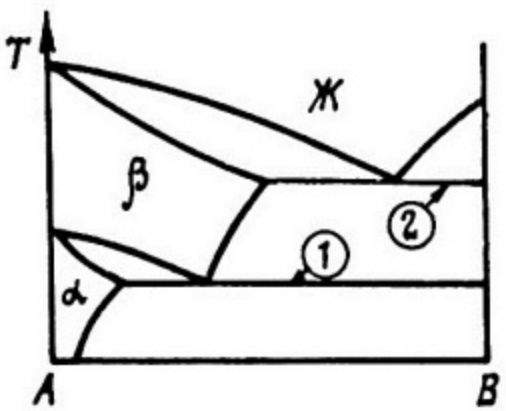


Рис. 21

На рис. 6 — диаграмма с полной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

На рис. 21 — диаграмма с ограниченной растворимостью B в A и отсутствием растворимости A в B. Как видно из рис. 6 и 21, растворимость компонентов в твердом состоянии определяется наличием "чечевицы" в изображении диаграммы. Горизонтальные линии 1 и 2 на рис. 21 не доходят до ординаты A, и поэтому в левой части диаграммы имеются однофазные области — области твердых растворов. На рис. 5 горизонтальные линии доходят до ординат и "чечевицы" здесь отсутствуют, отсутствуют и однофазные области твердых растворов.

То же самое можно сказать о правой части области в диаграмме рис. 21.

Наличие "чечевицы" (или части "чечевиц") в изображении диаграмм фазового равновесия указывает на растворимость компонентов в твердом состоянии.

ПРЯМЫЕ И ОБРАТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Процессы, происходящие при нонвариантных равновесиях (т.е. процессы, отражаемые на диаграммах фазового равновесия бинарных систем горизонтальными линиями), будем называть прямыми при охлаждении и обратными при нагревании.

Например, процесс образования эвтектики есть прямой эвтектический процесс, а процесс плавления эвтектики есть процесс обратный эвтектическому.

Аналогичные понятия и названия распространяются на процессы эвтектоидные, перитектические, перитектоидные, монотектические, монотектоидные и синтектические.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Захаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. Изд. 2-е. Ч. 1. — М.: Металлургия, 1978, с. 9 — 111.

2. Лившиц Б. Г. Металлография. Изд. 2-е. Ч. 1. — М.: Металлургия, 1971, гл. 5, с. 117 — 173.

3. Гуляев А. П. Металловедение. Изд. 5-е. — М.: Металлургия, 1977, гл. 5, с. 109 — 144.

Дополнительная

Физическое металловедение. /Под ред. Р. Кана. Изд. 2-е. Т. II. Пер. с англ./Под ред. И. И. Новикова. — М.: Мир, 1968, гл. V, с. 227 — 341.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3
Определения 4
Некоторые приложения правила фаз при анализе диаграмм фазового равновесия двухкомпонентных систем 6
Правило соприкосновения областей на диаграмме фазового равновесия. 9
Способ определения фазового превращения с использованием вертикальной линии 10
Характеристика диаграммы фазового равновесия 12
Процессы, происходящие в точках пересечения и соприкосновения линий диаграммы фазового равновесия 14
Процессы, происходящие в сплавах на наклонных линиях диаграммы фазового равновесия 16
Процессы, происходящие при охлаждении в сплавах на горизонтальных линиях 17
Процессы, происходящие в сплавах при охлаждении в областях диаграммы фазового равновесия 18
Определение химического состава фаз 19
Определение массы (веса) фаз в сплавах. 20
Структура и структурные составляющие сплава 21
Определение массы структурных составляющих сплава. 21
Определение химического состава структурных составляющих 22
Формирование структуры сплава 23
Схематическое изображение структуры сплава с учетом правила рычага 26
Признаки отсутствия фазовых превращений в двухфазных областях. 27
Признаки растворимости компонентов в твердом состоянии 28
Прямые и обратные фазовые превращения 28
Список рекомендуемой литературы 29

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПРАВИЛА ПРИ АНАЛИЗЕ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Редактор Н. Н. Антонова
Техн. редактор З. И. Хазова
Корректор Т.В. Стаферова

Л- 90827 Подписано в печать 11/X-82г.
Формат 60x84 1/16 Объем 2,0 п.л. Уч.-изд.л. 1,75
Тираж 250 экз. Цена 10 коп. Изд. № 029-1
Заказ 1102

Типография МИФИ, Каширское шоссе, 31