

## ЛЕКЦИЯ 1

## ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

## Понятие фазы

**Фаза** – однородная макроскопическая часть системы с индивидуальными структурой, свойствами и границей. Фазами сплава являются: чистые элементы, химические соединения, жидкие растворы (жидкости), твердые растворы.

Если две или более фаз, соприкасающихся между собой, могут одновременно существовать сколь угодно долго, то говорят о **фазовом равновесии**. Вещество в разных агрегатных состояниях обладает различными термодинамическими свойствами; поэтому в каждом из них оно должно носить название **индивидуального вещества**. Очевидно, что число индивидуальных веществ в равновесной системе всегда больше или, в крайнем случае, равно числу компонентов  $i$ .

Между индивидуальными веществами в процессе установления равновесия могут проходить химические реакции или осуществляться фазовые переходы. При фазовых превращениях перестраиваются (полиморфные превращения), разрушаются (плавление) или создаются (кристаллизация) кристаллические структуры, разрываются или создаются межмолекулярные связи (испарение, сублимация), но остаются в сохранности внутримолекулярные связи. При химических реакциях изменяются внутримолекулярные связи. Общим названием для химических реакций (химическое явление) и фазовых переходов (физическое явление) будет физико-химические превращения. Во время таких физико-химических превращений из-за перестройки атомных структур при переходе одного вещества в другое, осуществляются взаимопревращения тепловой энергии и энергии межатомного взаимодействия. За счет этого изменяются количества индивидуальных веществ, а с ними энтальпия и абсолютная энтропия системы в целом. Именно эти процессы, связанные с изменением количества веществ, и приводят к достижению сложной системой максимума ее полной энтропии и наступления состояния равновесия после получения некоторого внешнего воздействия (изменения температуры  $T$ , давления  $p$ , объема  $V$ , состава  $x$ ).

## Правило фаз Гиббса

**Правило фаз Гиббса** выражает зависимость между числом степеней свободы  $B$  (вариантностью) системы, числом компонентов  $K$  и числом фаз системы  $\Phi$ , находящихся в равновесии. Правило фаз позволяет определять максимально возможное число равновесных фаз в сплавах и устранять возможные ошибки при экспериментальном построении фазовых диаграмм (ФД) равновесия.

В общем виде правило фаз:

$$B = K - \Phi + n$$

Здесь:

$V$  — число степеней свободы или вариантность системы, то есть независимых параметров (температура, давление, концентрация компонентов), которые полностью определяют

состояние системы при равновесии и которые можно менять без изменения числа и природы фаз;

$K$  — число компонентов системы — число входящих в систему индивидуальных веществ за вычетом числа химических уравнений, связывающих эти вещества. Иначе говоря, это минимальное количество веществ, из которых можно приготовить каждую фазу системы.

$n$  — число переменных внешних факторов равновесия.

При переменных давлении и температуре правило фаз сводится к выражению:

$$V + \Phi = K + 2.$$

В случае однокомпонентной системы оно упрощается до:

$$V + \Phi = 3.$$

Обычно все превращения в металлах и сплавах происходят при атмосферном давлении. Тогда правило фаз записывают так:

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

Отсюда видно, что максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии в однокомпонентной системе, равно трем ( $\Phi = 3$ ) при числе степеней свободы  $V = 0$ , то есть при фиксированных давлении и температуре, что соответствует тройной точке на фазовой диаграмме.

### Двойные системы

Состояние двойной системы (А–В) определяется тремя независимыми параметрами:  $T$ ,  $p$  и содержанием  $x$  одного из компонентов, поэтому диаграмма состояния такой системы трехмерна. Обычно принимают постоянными  $T$  или  $p$  и рассматривают соответствующие плоские сечения диаграммы состояния, называемые соответственно изотермическими ( $p - x$ ) или изобарными ( $T - x$ ) диаграммами состояния. В конденсированных системах роль давления сравнительно невелика и в качестве параметров состояния обычно выбирают  $T$  и состав (концентрацию одного из компонентов).

Такие диаграммы состояния служат для установления условий равновесия между твердыми и жидкими фазами. Рассмотрим их основные типы. Простейший вариант соответствует случаю, когда компоненты А и В образуют одну жидкую фазу (расплав или раствор), при охлаждении которой только выделяются (кристаллизуются) индивидуальные вещества (не образуются ни твердые растворы, ни химические соединения).

На диаграмме состояния (рис. 1) линия, изображающая зависимость от состава температуры начала выделения из жидкой фазы твердого компонента (начала равновесной кристаллизации), называется **линией ликвидуса**. Она состоит из двух ветвей  $T_{AE}$  и  $T_{BE}$ , отграничивающих фазовое поле жидкости  $L$  от полей сосуществования жидкой фазы с твердыми А и В соответственно (поля  $L + S_A$  и  $L + S_B$ ). Линия, изображающая зависимость от состава температуры окончания равновесной кристаллизации при охлаждении (или начала плавления при нагревании), называется **линией**

**солидуса.** Ниже нее расположено фазовое поле  $S_A + S_B$  твердого состояния системы, отвечающее условиям сосуществования двух твердых фаз.

**Ликвидус** (liquidus) – геометрическое место точек температур начала кристаллизации всех сплавов системы или графическое изображение на диаграмме состояния (точка, линия или поверхность) зависимости температур начала кристаллизации (или завершения расплавления) от химического состава сплава.

**Солидус** (solidus) – геометрическое место точек температур конца кристаллизации всех сплавов системы.

Происходящие в системе фазовые изменения описываются следующим образом. При охлаждении жидкой фазы, например, из начального состояния С, фигуративная точка

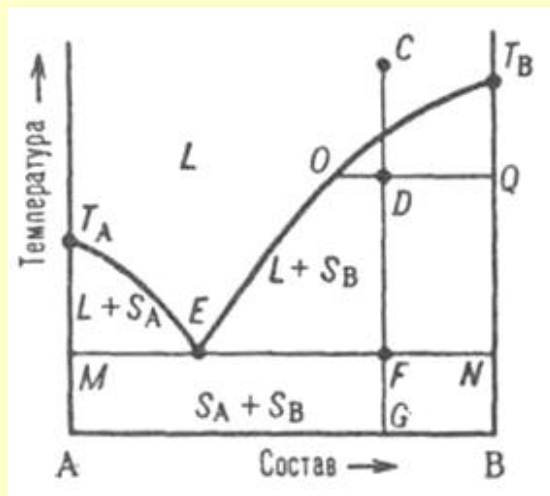


Рисунок 1 – Диаграмма плавкости двойной системы, компоненты которой А и В не образуют твердых растворов (простая эвтектика). L - область существования жидкости (расплава),  $(L + S_A)$  и  $(L + S_B)$  области сосуществования жидкой фазы и твердых А и В соответственно;  $(S_A + S_B)$  область существования механической смеси твердых А и В.  $T_A E T_B$  и  $M E N$  - линии ликвидуса и солидуса соответственно, E - эвтектическая точка. C, D, F, G, O и Q - фигуративные точки

системы в целом движется вниз вдоль прямой CG. В точке ее пересечения с линией ликвидуса начинается кристаллизация компонента В, система становится двухфазной и дивариантной. По мере кристаллизации В жидкость обогащается компонентом А, ее состав изменяется по ветви ликвидуса и по достижении системой состояния, изображаемого, например, фигуративной точкой D, жидкой и твердой фазам соответствуют фигуративные точки O и Q. Прямые, соединяющие фигуративные точки двух находящихся в равновесии фаз, называются **конодами**; горизонтальные коноды, подобные OQ, можно провести через любые точки фазовых полей, отвечающих гетерогенным состояниям системы. При выражении состава в массовых (молярных) долях отношение отрезков OD и DQ пропорционально отношению масс (чисел молей) твердой и жидкой фаз (так называемое правило рычага). Оно позволяет рассчитать по диаграмме состояния относительные количества фаз при любой температуре, чтобы, например, определить полноту кристаллизации или степень извлечения данного

компонента из жидкой фазы в твердую. В точке F пересечения прямой CG с линией солидуса начинается кристаллизация компонента A. Система становится трехфазной (жидкость и две твердые фазы A и B) и моновариантной, т.е. при постоянном давлении совместная эвтектическая кристаллизация двух твердых фаз протекает при постоянных температуре и составе жидкой фазы, отвечающих координатам эвтектической точки E.

### Эвтектика

**Эвтектика** — неинвариантная (при постоянном давлении) точка в системе из  $n$  компонентов, в которой находятся в равновесии  $n$  твердых фаз и жидкая фаза. Другими словами, это механическая смесь двух или более видов кристаллов, одновременно кристаллизовавшихся из жидкости. Это слово (греч.) обозначает «хорошо, или легко, плавящийся». В ряде случаев разнородные вещества в процессе кристаллизации не образуют общую кристаллическую решетку, т.е. не образуют ни химического соединения, ни твердого раствора. Фазами эвтектики могут быть чистые элементы (A и B), химические соединения ( $A_mB_n$ ) и твердые растворы (A(B), B(A)).

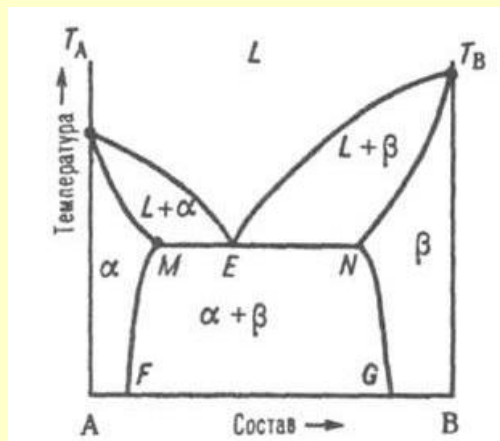


Рисунок 2 – Диаграмма плавкости двойной системы эвтектического типа с ограниченными твердыми растворами. L,  $\alpha$  и  $\beta$  - области существования жидкой фазы (расплав) и твердых растворов B в A и A в B соотв.; (L +  $\alpha$ ) и (L +  $\beta$ ) - области сосуществования жидкой фазы и твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно; ( $\alpha$  +  $\beta$ ) - область сосуществования двух твердых растворов.  $T_A E T_B$  и M E N - линии ликвидуса и солидуса соответственно, E - эвтектическая точка. M F и N G – линии **сольвуса** или ограниченной растворимости

Обозначаются эвтектики  $\mathcal{E}(\Phi_1 + \Phi_2)$ , где  $\Phi$  — соответствующая фаза, например  $\mathcal{E}(\text{Pb} + \text{Sb})$ ,  $\mathcal{E}(\text{Al}(\text{Cu}) + \text{CuAl}_2)$ . Эвтектики могут состоять из двух фаз и более. При микроскопическом исследовании металлографических шлифов эвтектические структуры выглядят как механические смеси кристаллов. По строению эвтектики могут быть пластинчатыми, игольчатыми, дендритными и т. д. На рис. 3 приведены примеры эвтектик различного строения, которое зависит от условий охлаждения и сходства или различия кристаллических решеток фаз, составляющих эвтектику.

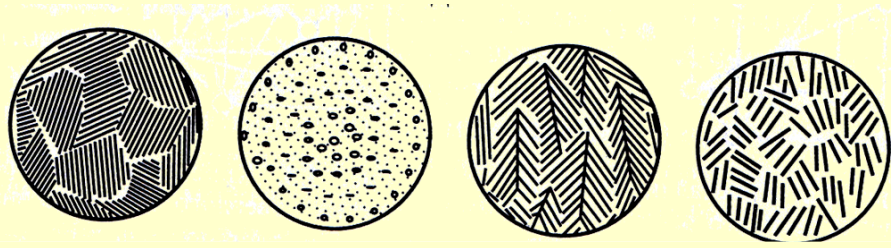


Рисунок 3 – Эвтектики разного строения

### Некоторые правила построения фазовых диаграмм

Применяя второй закон термодинамики, можно показать, что границы двухфазных областей должны пересекаться под такими углами, чтобы продолжение границ за точки пересечения попадало всегда в двухфазные, а не в однофазные области (рис. 4). Поэтому линия солидус и линия растворимости должны пересекаться на эвтектической горизонтальной линии под такими углами, чтобы линия солидус могла быть продолжена в области  $\alpha + \beta$ , а линия растворимости — в область существования жидкой и твердой фаз. Это правило однако не ограничивает кривизну линий, т. е. линия солидус может быть и выпуклой (рис. 4, а) и вогнутой (рис. 4, б) по отношению к основанию диаграммы, а линия растворимости — выпуклой (рис. 4, а) или вогнутой (рис. 4, б) по отношению к боковой вертикали. Однако в эвтектических системах линия растворимости (рис. 4, б) обычно выпуклая.

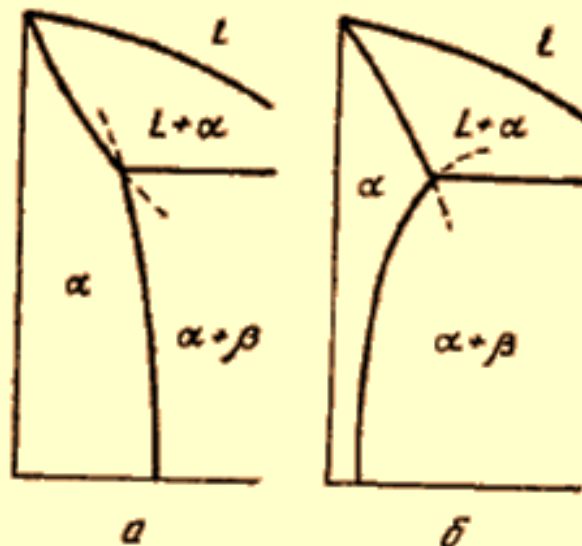


Рисунок 4 – К вопросу пересечения границ двухфазных областей на диаграммах состояния

**Диаграмма состояния системы с бинодальной кривой  
(диаграмма растворимости)**

Сравнительно часто в системах с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях наблюдается разрыв этой растворимости при низких температурах. На диаграмме состояния такой системы (рис. 5, а) имеется двухфазная область  $\alpha_1 + \alpha_2$ , в сплавах которой в интервале температур  $t_k - t_{\text{комн}}$  наблюдается двухфазное равновесие  $\alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$ . Здесь  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – соответственно граничные растворы на основе компонентов А и В. Составы этих растворов при температурах ниже  $t_k$  изображаются ветвями  $ka$  и  $kb$  **бинодальной кривой**  $akb$ . Бинодаль часто называют также **кривой расслоения**.

При температурах выше этой кривой все сплавы представляют собой ненасыщенные твердые растворы на основе одного из компонентов, а ниже этой кривой – состоят из насыщенных один относительно другого  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -растворов. Эти растворы имеют одинаковые кристаллические решетки (иначе при высоких температурах между компонентами А и В не могли бы существовать непрерывные  $\alpha$ -растворы) и отличаются один от другого только химическим составом. В англоязычной литературе изоструктурные  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -растворы часто неправильно называют когерентными (от англ. coherent – когерентный, связанный).

Кривая  $ka$  изображает переменную растворимость компонента В в компоненте А, а кривая  $kb$  – соответственно растворимость компонента А в компоненте В в твердом состоянии в интервале температур от  $t_k$  до комнатной. По аналогии с кривыми ликвидуса

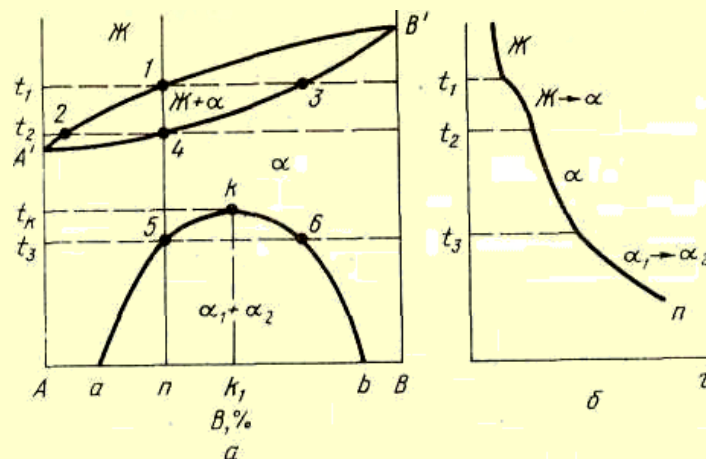


Рисунок 5 – Диаграмма состояния системы с бинодальной кривой (а) и кривая охлаждения, соответствующая линии 1-4-5-п (б)

и солидуса, изображающими равновесие жидкости и кристаллов  $Ж \leftrightarrow \alpha$  ветви  $ka$  и  $kb$  бинодали  $akb$  являются **кривыми равновесия** двух твердых растворов  $\alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$ . Индексы 1 и 2 означают, что  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -растворы имеют разные составы, которые при понижении температуры изменяются по кривым  $ka$  и  $kb$ . Из диаграммы состояния следует, что

взаимная растворимость компонентов А и В в твердом состоянии уменьшается при понижении температуры.

Точку максимума  $k$  на бинодали называют **критической точкой**. В сплаве  $k_1$ , отвечающем по составу этой точке, при температуре  $t_k$  составы  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -растворов, будучи разными при низких температурах, становятся идентичными.

Бинодальная кривая обычно несимметрична. Критическая точка на бинодали сдвинута в сторону более тугоплавкого компонента. Бинодаль всегда располагается ниже кривой солидуса и не может ее пересекать.

### Механизмы распада пересыщенных растворов

При температурах ниже бинодали твердый  $\alpha_1$ - (или  $\alpha_2$ )-раствор оказывается пересыщенным и распадается с образованием другого твердого раствора, который от исходного отличается только химическим составом. Такой распад может идти по двум различным механизмам: спиновального распада и роста зародышей.

**Спиновальный распад** — начальная стадия фазового перехода в системе, находящейся вне области термодинамически устойчивых состояний, что происходит в случае достаточно быстрого фазового перехода. Спиновальный распад состоит в расслоении однородного вещества на различные фазы.

При спиновальном распаде расслоение происходит однородно по всему объему вещества, в этом отличие от **зародышеобразования (нуклеации)** для метастабильных состояний.

Соседние слои разного состава  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , образующиеся при спиновальном распаде, отделены один от другого когерентными границами, поэтому двухфазная структура  $\alpha_1 + \alpha_2$  не видна под световым микроскопом. Ниже химической спинодали должна располагаться еще одна кривая, называемая **когерентной спиновалью**, которая отвечает температурам начала распада  $\alpha$ -раствора с учетом упругой деформации на когерентных границах. Если спиновальный распад заходит далеко, то упругие напряжения могут привести к нарушению когерентности между слоями  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -растворов и образованию некогерентных межфазных

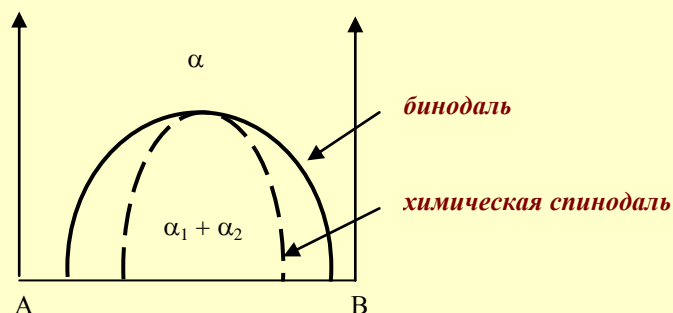


Рисунок 6 – Положение спиновальной кривой на фазовой диаграмме

границ между ними. В принципе такую двухфазную структуру при больших увеличениях можно увидеть и под световым микроскопом.

Распад с образованием и ростом **зародышей новой фазы** в отличие от спинодального распада происходит как образование и последующий рост зародышей новой фазы. При образовании зародышей с размерами меньше критического энергия Гиббса сплава повышается и, наоборот, рост зародышей с размерами больше критического всегда сопровождается уменьшением энергии Гиббса.

**Фазовая диаграмма равновесия системы двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком и твердом состояниях**

Компоненты: А и В.

Структурные составляющие: кристаллы твердого раствора  $\alpha$ .

Фазы: Ж,  $\alpha$ .

Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии показана на рис. 7, а. Линия  $AmB$  на графике — линия ликвидуса,  $AnB$  — солидуса.

Кривая охлаждения любого сплава этой системы (в том числе и сплава состава  $K$ ) имеет две точки перегиба (рис. 7, б). Выше точки 1 сплав находится в жидком состоянии. В точке 1 (точка начала кристаллизации) выделяются первые кристаллы твердого раствора А(В), или  $\alpha$ ; их состав определяется проекцией точки  $s$  на ось концентраций. В точке 2 (точка окончания кристаллизации, рис. 2) исчезает последняя капля жидкости, имеющая состав  $l$ . Вся жидкость превращается в кристаллы гомогенного твердого раствора. Состав жидкости изменяется по кривой  $1-l$ , состав кристаллов — по кривой  $s-2$ .

В момент окончания кристаллизации состав кристаллов соответствует составу исходной жидкости.

По правилу рычага

$$\frac{Q_{тв}}{Q_{ж}} = \frac{2-b}{2-c}$$

Число степеней свободы для однофазных областей (жидкой и твердой) будет равно двум:  $V = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$ .

Это означает, что в таких областях можно независимо менять два параметра — температуру и концентрацию одного из компонентов в данной фазе, не изменяя при этом числа фаз в рассматриваемой области. Действительно, при данной температуре в однофазном состоянии могут находиться как жидкие, так и твердые растворы разной концентрации (состава). Поэтому для однозначного определения системы нужно указать два параметра: температуру и состав.

Для двухфазной области  $V = 2 - 2 + 1 = 1$ .

Это означает, что из трех переменных параметров — температуры и концентрации одного из компонентов в двух фазах — независимым является только один. Действительно, выбрав, например, некоторую температуру, тем самым фиксируем состав фаз, сосуществующих при данной температуре. При  $T_K$  (см. рис. 7, а) в равновесии находятся жидкая фаза, характеризующаяся фигуративной точкой  $b$ , и твердая фаза, характеризующаяся точкой  $c$ . В то же время каждой концентрации, например точке  $b$ , жидкой



фазы соответствуют фиксированные температура  $T_K$  и состав твердого раствора  $s$ .

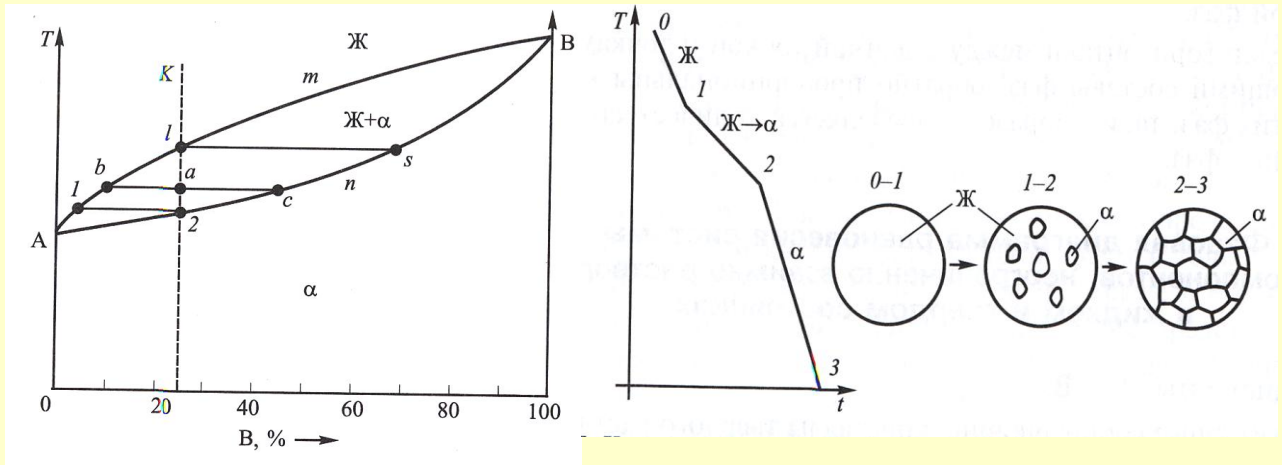


Рисунок 7 - Диаграмма фазового равновесия системы двух компонентов с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии (а), кривая охлаждения сплава (б)

Нонвариантное равновесие ( $V = 0$ ) будет иметь место только при температуре кристаллизации (плавления) чистых компонентов, т. е. тогда, когда эти системы переходят в однокомпонентные. В этих случаях:

$$V = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0.$$

Твердые растворы систем с неограниченной растворимостью находят широкое практическое применение: растворы соединений  $A^{III}B^{IV}$  как материалы оптоэлектроники, а соединений  $A_2^VB_3^{VI}$  как лучшие низкотемпературные термоэлектрические материалы. Растворы Ge-Si эффективно используются для термоэлектрического преобразования в области высоких температур и для ряда других приборов.

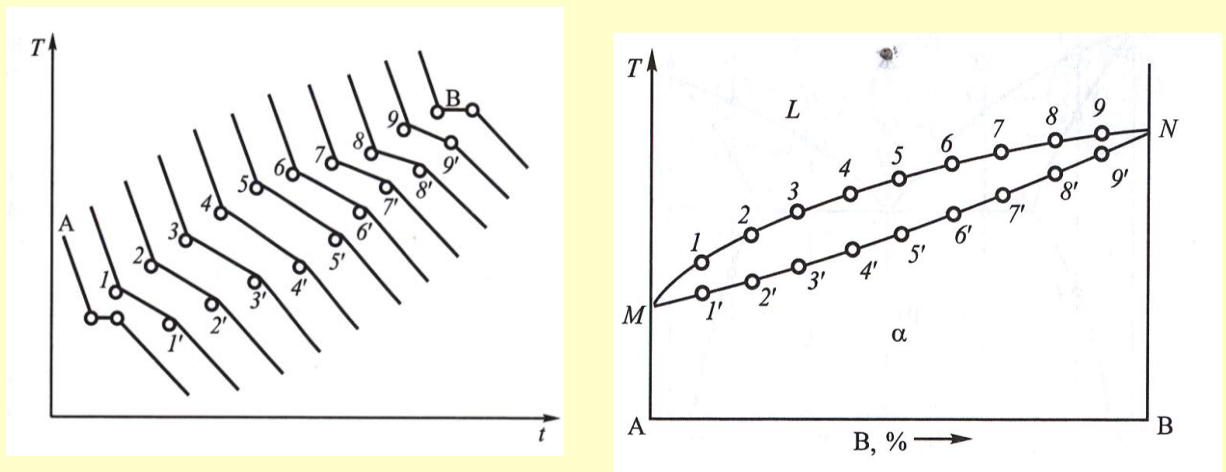


Рисунок 8 – Кривые охлаждения системы сплавов двух компонентов, неограниченно растворимых в твердом состоянии (а), построение фазовой диаграммы (б)

Твердые растворы металлических систем применяют как контактные материалы (например, сплавы на основе золота), как материалы для электровакуумных приборов (например, Cu-Ni), как нержавеющие (Fe-Cr) и тугоплавкие (Mo-W, Mo-Ti, V-Ti) материалы.

Отрезок  $0-1$  соответствует охлаждению жидкости, точка  $1$  — началу кристаллизации твердого раствора  $\alpha$ , точка  $2$  — ее окончанию. Между точками  $1$  и  $2$  сплав находится в двухфазном состоянии. Ниже точки  $2$  происходит охлаждение твердого раствора  $\alpha$ .

Напомним, что кривые охлаждения чистых компонентов А и В имеют по одной горизонтальной площадке. Для построения фазовой диаграммы используют кривые охлаждения чистых компонентов А и В и серии их сплавов (рис. 8, а). Для этого на них соединяют соответственно точки ликвидуса и солидуса (рис. 8, б).

**Двойные системы (металлические и полупроводниковые) с неограниченной растворимостью компонентов:**

Au-Cu, Ag-Cu, Au-Pd, Ag-Au, Pd-Pt, Ni-Cu, Fe-Cr, Mo-W, V-Ti, Ti-Mo, Ge-Si, InAs-InP, GaAs-GaSb, GaAs-GaP, GaAs-InAs, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (рисунок 9).

**Диаграммы состояния систем с упорядоченными твердыми растворами**

Разрыв непрерывной растворимости компонентов А и В в твердом состоянии возможен также в результате **упорядочения** твердого  $\alpha$ -раствора. В таких системах помимо равновесия  $\text{Ж} \leftrightarrow \alpha$  реализуется равновесие неупорядоченного  $\alpha$ - и упорядоченного  $\alpha'$ -твердых растворов, т.е.  $\alpha \leftrightarrow \alpha'$ .

В неупорядоченном твердом растворе атомы компонентов А и В беспорядочно располагаются по узлам кристаллической решетки. Наоборот, упорядоченный раствор характеризуется закономерным расположением атомов компонентов в узлах кристаллической решетки. Если закономерное расположение разноименных атомов распространяется на расстояния, соизмеримые с размерами кристаллов, то говорят о возникновении **дальнего порядка**. В неупорядоченном твердом растворе дальний порядок отсутствует, но может существовать **ближний порядок** или закономерное расположение атомов разного сорта на нескольких межатомных расстояниях.

Обычно упорядочение в твердых растворах наблюдается при низких температурах. Составы таких растворов можно описать простыми стехиометрическими формулами типа АВ, А<sub>2</sub>В и др. Этим составам отвечает максимальная степень дальнего порядка в расположении атомов. При удалении от этих составов степень порядка уменьшается. Упорядоченные твердые растворы часто называют **сверхструктурами** из-за появления на их рентгенограммах дополнительных (сверхструктурных) линий.

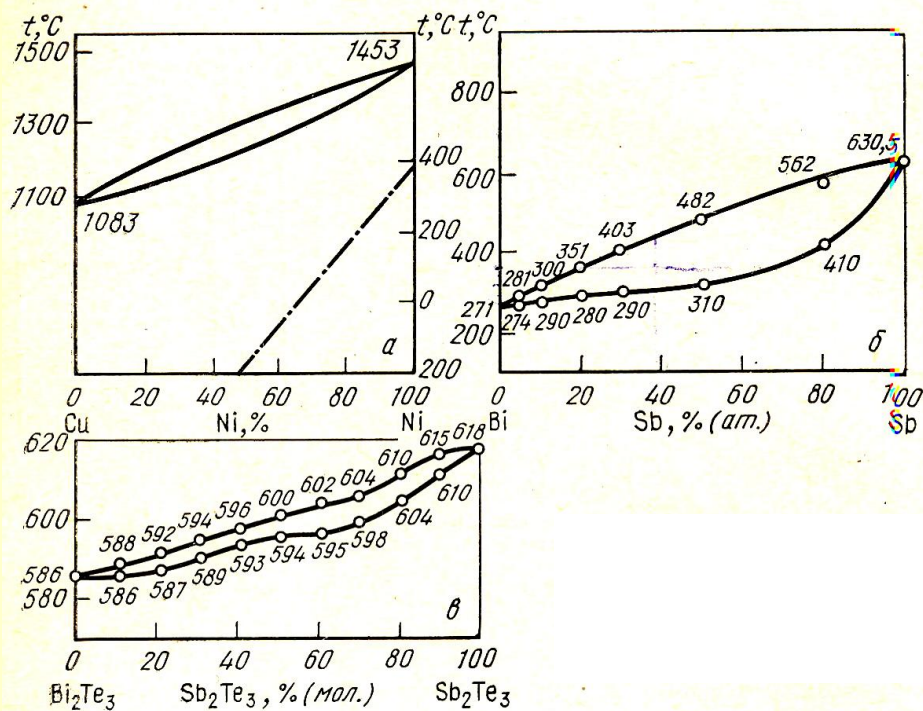
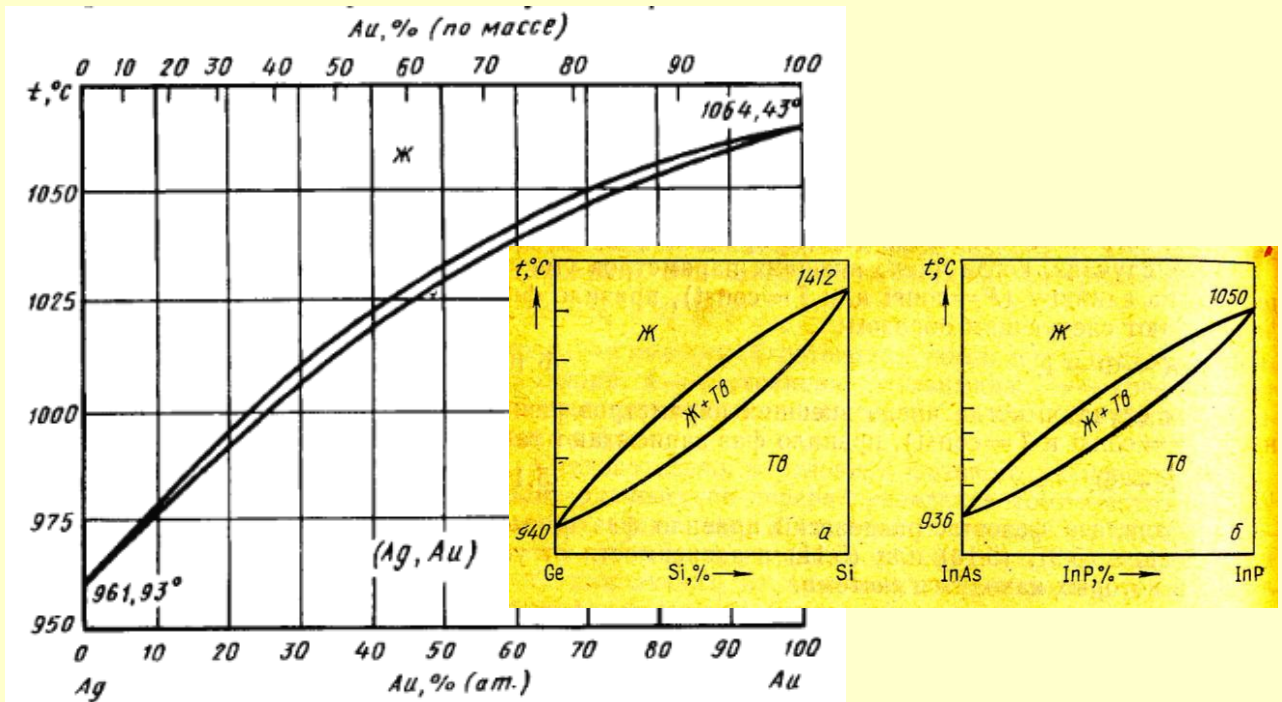


Рисунок 9 – Примеры фазовых диаграмм систем с неограниченной растворимостью компонентов

Упорядочение твердого раствора при понижении температуры может протекать как фазовый переход **первого рода**, т.е. подчиняться, правилу фаз Гиббса, и как фазовый переход **второго рода**, т.е. не подчиняться этому правилу. В соответствии с этим диаграммы состояния систем с упорядоченными твердыми растворами имеют различный вид.

Если упорядочение происходит как фазовый переход первого рода, то на диаграмме состояния (рис. 10, а) имеются две кривые  $akd$  и  $bkc$ , называемые кривыми равновесия неупорядоченного и упорядоченного твердых растворов  $\alpha \leftrightarrow \alpha'$  или начала и конца упорядочения  $\alpha \rightarrow \alpha'$ . В англоязычной литературе кривую  $akd$  начала упорядочения (при понижении температуры) и кривую  $bkc$  начала разупорядочения (при нагреве) называют **кривыми ордуса и дизордуса** (производные от англ. order – порядок и disorder – беспорядок). Температуру  $t_k$  перехода неупорядоченного  $\alpha$ -раствора стехиометрического состава (точки  $k$ ) в упорядоченный  $\alpha'$ -раствор называют **точкой Курнакова**. Н.С. Курнаков с сотрудниками впервые (1914 г.) обнаружил упорядоченные фазы в системе Au-Cu.

Упорядочение может быть нарушено рядом факторов, в соответствии с которыми различают несколько типов разупорядочения:

- а) **концентрационное разупорядочение**, связанное с отклонением состава от стехиометрического соотношения;
- б) **температурное разупорядочение**, связанное с нарушением порядка за счет интенсивного теплового движения атомов при нагреве;
- в) **деформационное разупорядочение**, связанное с нарушением порядка за счет движения дислокаций и других дефектов при деформации.

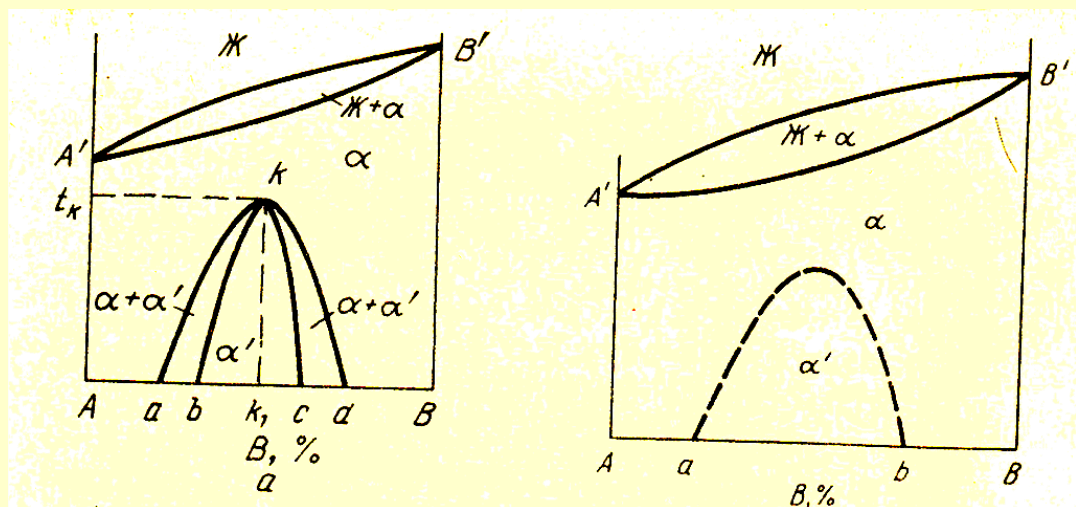


Рисунок 10 – Диаграммы состояния систем с кривыми равновесия неупорядоченного и упорядоченного твердых растворов  $\alpha \leftrightarrow \alpha'$

**Фазовая диаграмма равновесия эвтектического типа системы двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком и нерастворимых в твердом состояниях**

Компоненты: А и В.

Структурные составляющие: кристаллы А, кристаллы В, эвтектика Э(А + В).

Фазы: жидкость (Ж), А, В.

Разделим ось концентраций на отрезки с шагом, например, 10 %, проведем через точки деления вертикали, соответствующие сплавам, и построим для этих сплавов кривые охлаждения (рис. 11). Пусть компонент А кристаллизуется при более высокой температуре, чем компонент В. Кривые 1 и 11 соответствуют чистым компонентам А и В, кривые 2—10 — их сплавам. Из рисунка видно, что форма кривых 1, 5 и 11 одинакова, отличаются они лишь температурой образования горизонтальной площадки и ее шириной. Кривые 2—4 и 6—10 также имеют сходную форму, отличаются же они температурами точек перегиба и шириной горизонтальных площадок. Поэтому подробно рассмотрим кривые охлаждения 1, 2, 5, 6 и 11, а также образующиеся структуры, схематические изображения которых приведены под кривыми охлаждения.

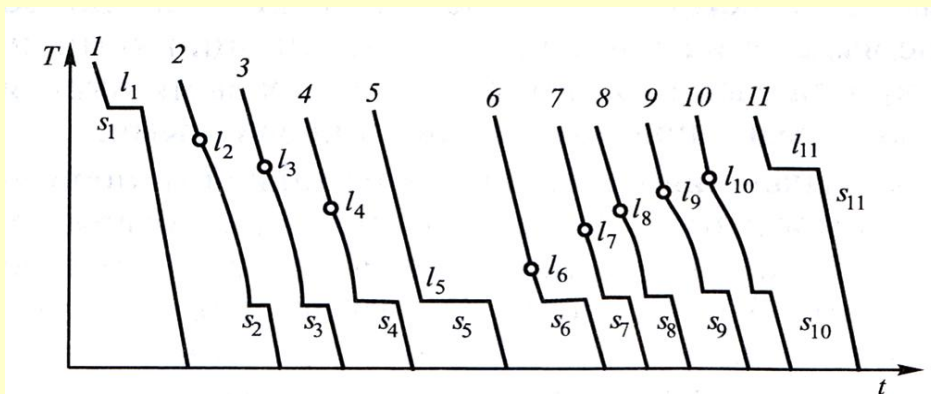


Рисунок 11 - Кривые охлаждения

**Чистый компонент А** имеет кривую охлаждения 1 (рис. 12). Выше точки 1 компонент А находится в жидком состоянии. В точке 1 появляется первый кристалл твердого компонента А, в точке 1' исчезает последняя капля жидкости. Кристаллизация сопровождается выделением теплоты (скрытой теплоты кристаллизации). На кривой охлаждения это проявляется в виде горизонтальной площадки. Температура начала кристаллизации называется точкой ликвидуса  $l$ , а окончания кристаллизации — точкой солидуса  $s$ . У чистых металлов эти точки совпадают (кривые 1 и 11, рис. 11). После завершения кристаллизации (ниже точки 1' на рис. 5) происходит охлаждение твердого материала.

**Сплав 2** содержит 90 % компонента А и 10 % компонента В. Его кривая охлаждения приведена на рис. 13. Кристаллизация этого сплава начнется при более низкой температуре по сравнению с чистым компонентом А. Выше точки ликвидуса  $l$  охлаждается жидкая фаза. В интервале температур между точками 1 и 2 из жидкости выпадают кристаллы А, которых по мере охлаждения становится все больше, сам же сплав находится в двухфазном состоянии (Ж + А): в жидкой фазе присутствуют также кристаллы А. Участок 1—2 более пологий, чем до точки 1, вследствие выделения тепла при кристаллизации компонента А. Крупные кристаллы, в данном случае А, первыми выделяющиеся из жидкой фазы, принято называть первичными.

По мере выпадения кристаллов А из жидкости происходит ее обеднение компонентом А, т.е. относительное содержание компонента А в жидкости уменьшается, а относительное содержание компонента В повышается.

Особенно сильно процессы изменения концентрации компонентов выражены в тонком слое жидкости в окрестности кристалла А. Наступает такой момент (точка 2), когда концентрация компонента В в жидкости, окружающей кристалл А, становится столь высока, что начинается кристаллизация компонента В. Вокруг кристалла А вырастают мелкие кристаллы В. Их образование приводит к локальному повышению концентрации в жидкости компонента А и его кристаллизации.

Процесс кристаллизации компонентов А и В вокруг первичных кристаллов А происходит практически одновременно и идет до тех пор, пока вся жидкость не закристаллизуется (точка 2'). Получившаяся при этом структура состоит из эвтектики (механической смеси кристаллов А и В, одновременно кристаллизовавшихся из жидкости) и первичных кристаллов А. Жидкость, из которой кристаллизуется эвтектика, называется жидкостью эвтектического состава; она кристаллизуется при постоянной эвтектической температуре (участок 2—2'). Кристаллизация эвтектики описывается

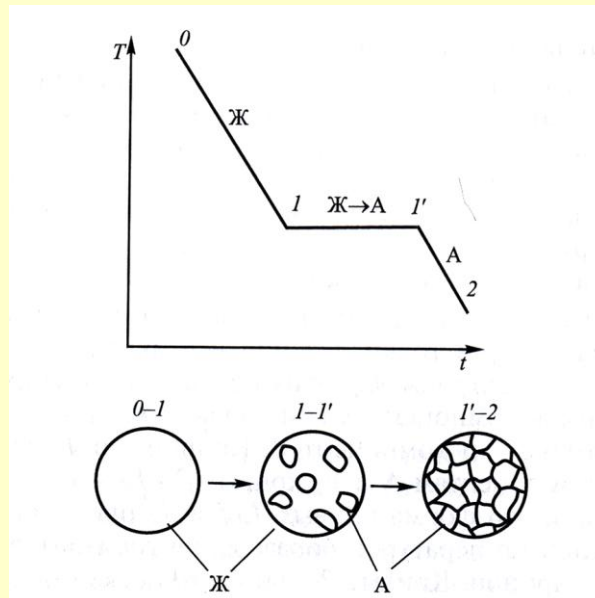
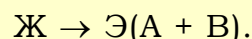


Рисунок 12 – Кривая охлаждения и изображение структуры чистого компонента А

эвтектической реакцией:



Горизонтальная площадка 2—2' обусловлена выделением скрытой теплоты кристаллизации эвтектики и аналогична площадке 1—1' на кривой охлаждения чистого компонента А.

Ниже точки 2' происходит охлаждение твердого сплава, состоящего из первичных кристаллов А и эвтектики Э(А + В). Образовавшийся сплав является гетерогенным, а его фазы представляют собой чистые компоненты А и В.

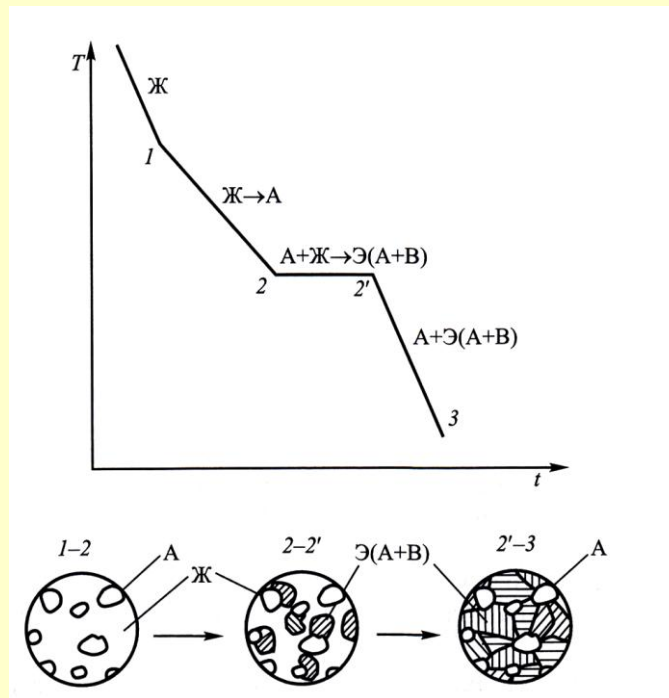


Рисунок 13 - Кривая охлаждения и изображение структуры сплава 2

На рис. 14 видна эвтектика, имеющая пластинчатое строение, которая окружает первичные светлые кристаллы (при большем увеличении можно видеть пластинчатое строение эвтектики).

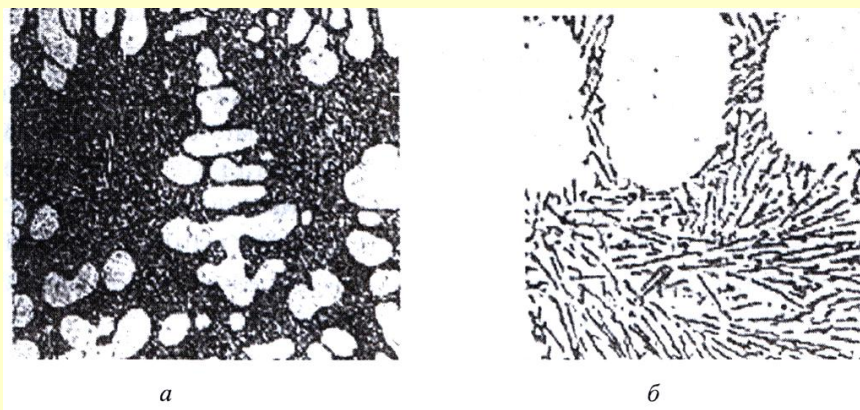


Рисунок 14 - Первичные кристаллы и эвтектика: а –  $\times 200$ , б –  $\times 600$

Аналогичным образом можно провести анализ кривых охлаждения и соответствующих структур для сплавов 3-9.

**Кристаллизация чистого компонента В**, как и чистого компонента А, происходит при постоянной температуре. На кривой охлаждения имеется одна горизонтальная площадка (рис. 15). После получения кривых охлаждения чистых компонентов и сплавов системы А—В необходимо перенести их точки ликвидуса и солидуса на соответствующие вертикали в координатах температура—концентрация (рис. 16).

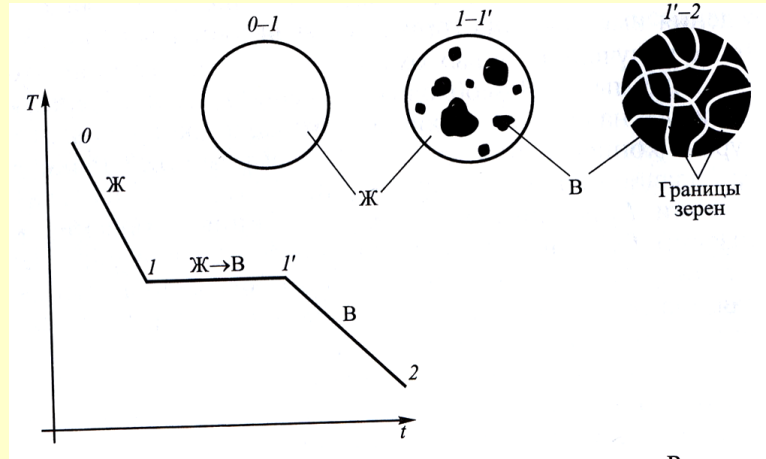


Рисунок 15 - Кривая охлаждения и изображение структуры чистого компонента В

Соединив все точки ликвидуса  $l$  плавной кривой, получим (рис. 17) линию начала кристаллизации  $KCN$  (линию ликвидуса). Линия окончания кристаллизации  $DCE$  (линия солидуса) получается при соединении точек солидуса  $s$ . С помощью подобного построения получается фазовая диаграмма системы двух компонентов А и В, нерастворимых в твердом состоянии. В таких диаграммах линия солидуса представляет собой горизонтальную линию, т.е. кристаллизация всех сплавов оканчивается при одной температуре. Эта линия также соответствует эвтектической температуре.

Если точка, характеризующая состояние сплава, лежит на диаграмме выше линии ликвидуса  $KCN$ , то сплав находится в жидком состоянии, ниже линии солидуса  $DCE$  – в твердом, между ними – сплав содержит как жидкую, так и твердую фазы.

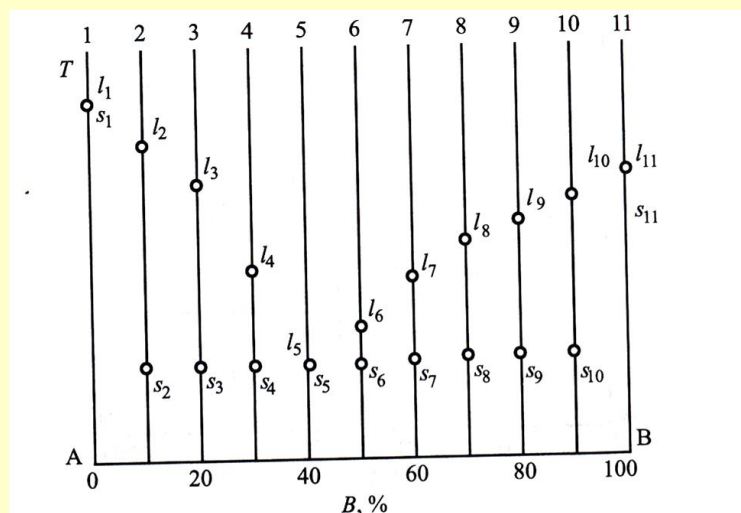


Рисунок 16 - Точки начала и конца кристаллизации



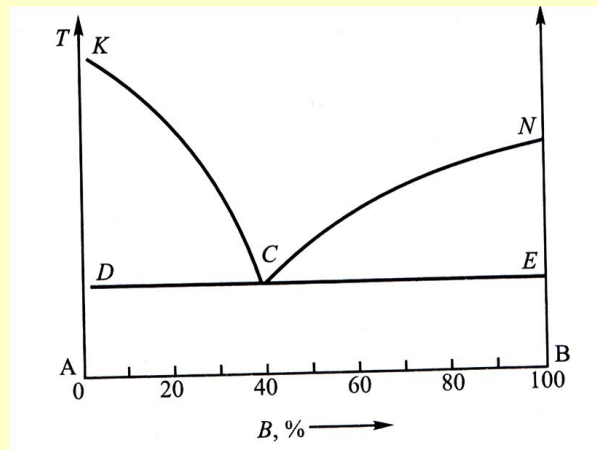


Рисунок 17 - Диаграмма фазового равновесия эвтектического типа системы двух компонентов с отсутствием взаимной растворимости в твердом состоянии

В качестве примера диаграммы с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии можно привести диаграмму свинец — сурьма

1. 5% Sb и 95% Pb
2. 13% Sb и 87% Pb
3. 30% Sb и 70% Pb

Кривые охлаждения этих сплавов представлены на рис.18.

Кривая охлаждения сплава из 5 % Sb и 95 % Pb состоит из четырех участков:

- 1 – охлаждение сплава в жидком состоянии;
- 2 – кристаллизация избыточного компонента (Pb) в интервале температур  $T_1 - T_2$ ; кристаллизация сплава начинается при температуре  $T_1$  (верхняя критическая температура) и протекает при переменной температуре до  $T_2$  (нижняя критическая температура);
- 3 – одновременная кристаллизация свинца и сурьмы при постоянной температуре  $T_2$ ;
- 4 – охлаждение сплава в твердом состоянии.

Если из жидкости выделяются кристаллы Pb, то концентрация Pb в жидкой фазе уменьшается, а концентрация Sb в жидкой фазе увеличивается. В процессе кристаллизации концентрация компонентов в жидкой фазе изменяется и стремится к такой концентрации (13% Sb и 87% Pb), когда оба компонента Pb и Sb из жидкости кристаллизуются совместно. Одновременная кристаллизация сурьмы и свинца протекает при постоянной температуре.

В сплаве, содержащем 13 % Sb и 87 % Pb, из жидкой фазы происходит одновременная кристаллизация обоих компонентов. В результате образуется однородная механическая смесь. Структура, состоящая из двух или более твердых фаз, одновременно кристаллизовавшихся из жидкости, называется эвтектикой.

В сплаве, содержащем 30% Sb и 70% Pb, процесс кристаллизации начинается при температуре  $T_1$ . Из жидкой фазы начинают

кристаллизоваться кристаллы компонента, находящегося в избытке относительно эвтектической концентрации, т.е. Sb. Если из жидкости выделяются кристаллы сурьмы, то в процессе кристаллизации жидкая фаза обогащается свинцом. Когда концентрация компонентов в жидкой фазе достигнет эвтектической концентрации (т.е. 13% Sb и 87% Pb), то начнется совместная кристаллизация обоих компонентов при постоянной температуре  $T_2$ . Кривые охлаждения показывают, что все сплавы системы Pb–Sb окончательно затвердевают при постоянной температуре  $T_2$ . Это дает основание считать, что затвердевшая при постоянной температуре  $T_2$  часть жидкого сплава имеет постоянный состав. Такому составу соответствует сплав, содержащий 13 % Sb и 87 % Pb. Для сплавов типа механические смеси температура конца кристаллизации не зависит от концентрации сплава, она постоянна для всех сплавов. Температура начала кристаллизации изменяется в зависимости от концентрации компонентов в сплаве.

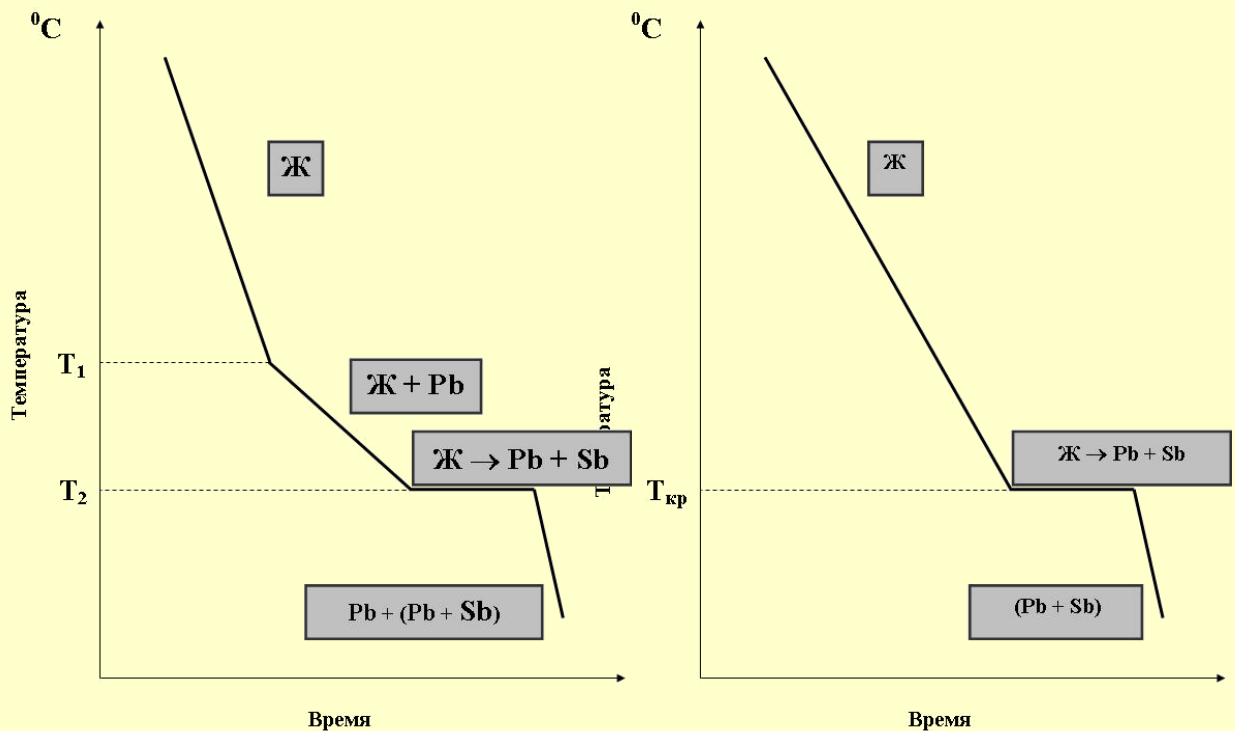


Рисунок 18 – Кривые охлаждения системы свинец-сурьма:  
а – доэвтектический сплав, б – эвтектический сплав

Значения температур  $T_1$  и  $T_2$  для каждого сплава наносят на вертикаль, соответствующую концентрации данного сплава. Соединяют температуры кристаллизации чистых металлов и температуры начала кристаллизации  $T_2$  плавной линией.

Процесс кристаллизации сплавов Pb-Sb с точки зрения правила фаз представляется в таком виде.

В период охлаждения жидкого сплава число степеней свободы будет две:

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

Это значит, что можно менять в известных пределах температуру, а также можно изменять концентрацию жидкого раствора, добавляя к нему свинец или сурьму, а сплав останется однофазным (жидкий раствор).

В период выделения кристаллов пересыщающего компонента из жидкого раствора (между линией ликвидус и солидус):

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

Это значит, что в известных пределах можно повышать или понижать температуру, но число фаз останется равным двум: жидкий раствор и твердые кристаллы.

В период образования эвтектики (линия солидус) число степеней свободы = 0, так как

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

Кривая, отвечающая началу равновесной кристаллизации сплавов, называется линией ликвидус (АСВ). Кривая, проведенная через точки конца кристаллизации, называется линией солидус (ДСЕ).

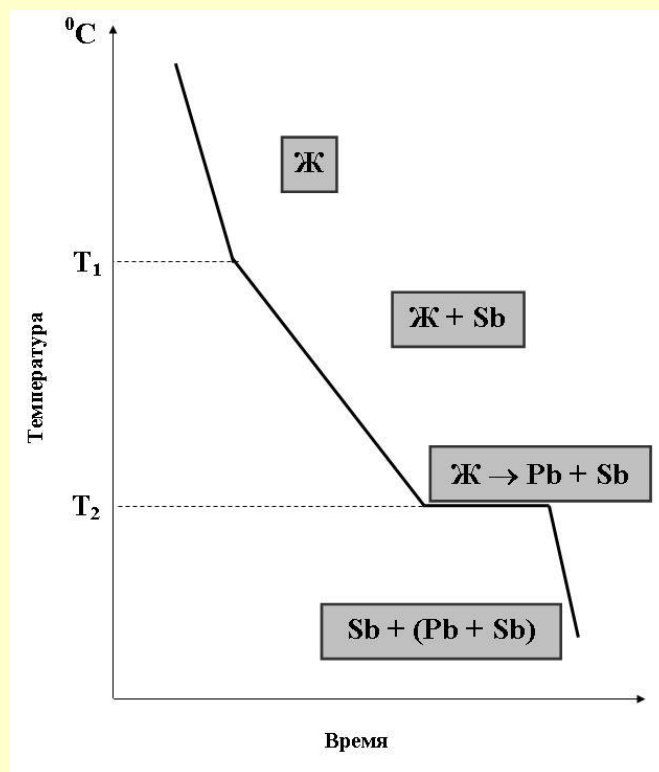


Рисунок 19 – Кривая охлаждения заэвтектического сплава свинец-сурьма

Это значит, что процесс кристаллизации эвтектики происходит при постоянной температуре, причем концентрация сурьмы в каждой фазе строго постоянна, а именно: в жидком растворе 13 % Sb, в твердых кристаллах сурьмы 100 % Sb, в твердых кристаллах свинца 100 % Pb.

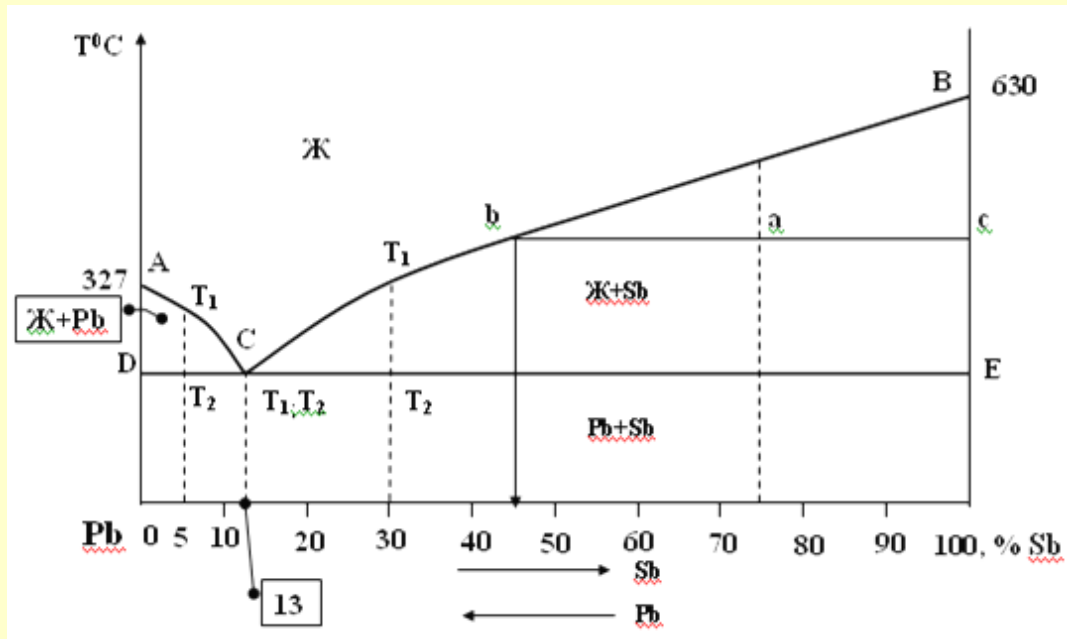


Рисунок 20 – Фазовая диаграмма системы Pb-Sb

Примеры фазовых диаграмм

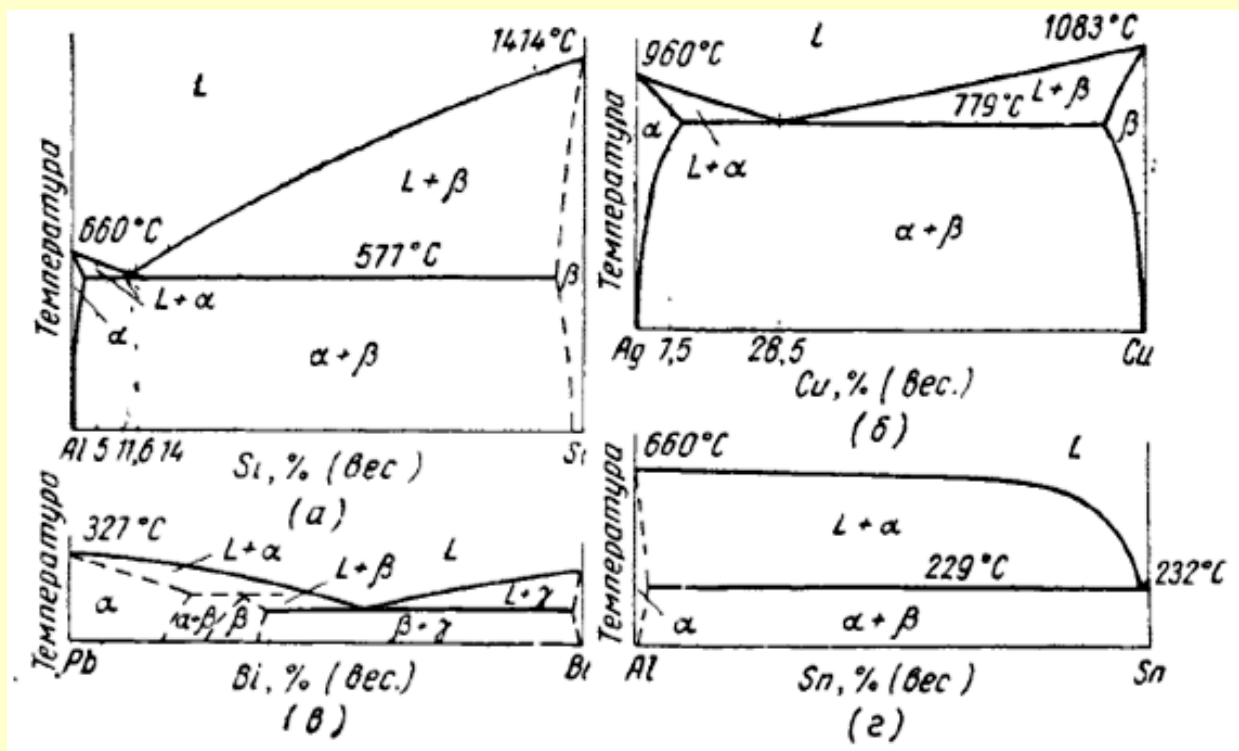


Рисунок 21 – Диаграммы равновесия некоторых типичных эвтектических систем

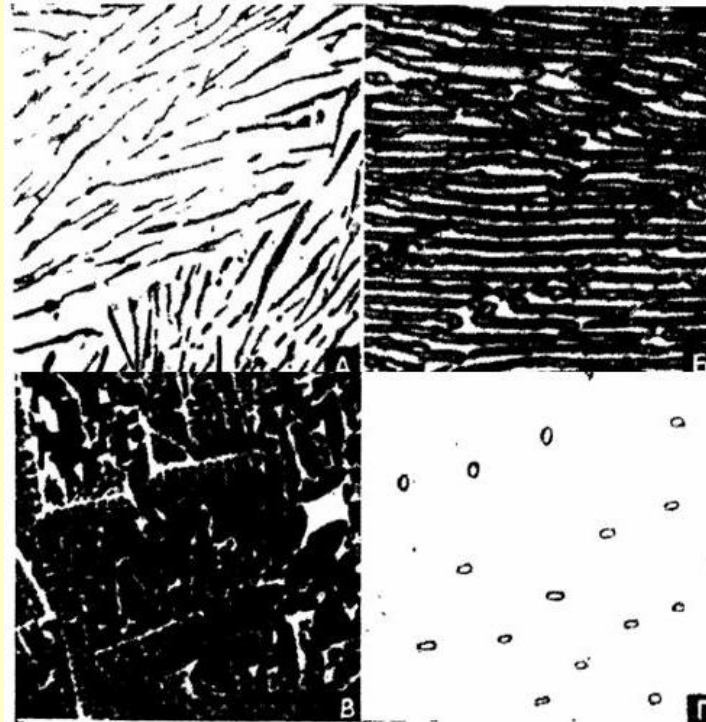


Рисунок 22 – Микроструктуры литых эвтектических сплавов, соответствующих рис. 21: А) Al – Si 11,6 %,  $\times 500$ ; Б) Ag-Cu 28,5 %,  $\times 2000$ ; В) Pb-Bi 56,5 %,  $\times 100$ ; Г) Al-Sn 99,5 %,  $\times 650$

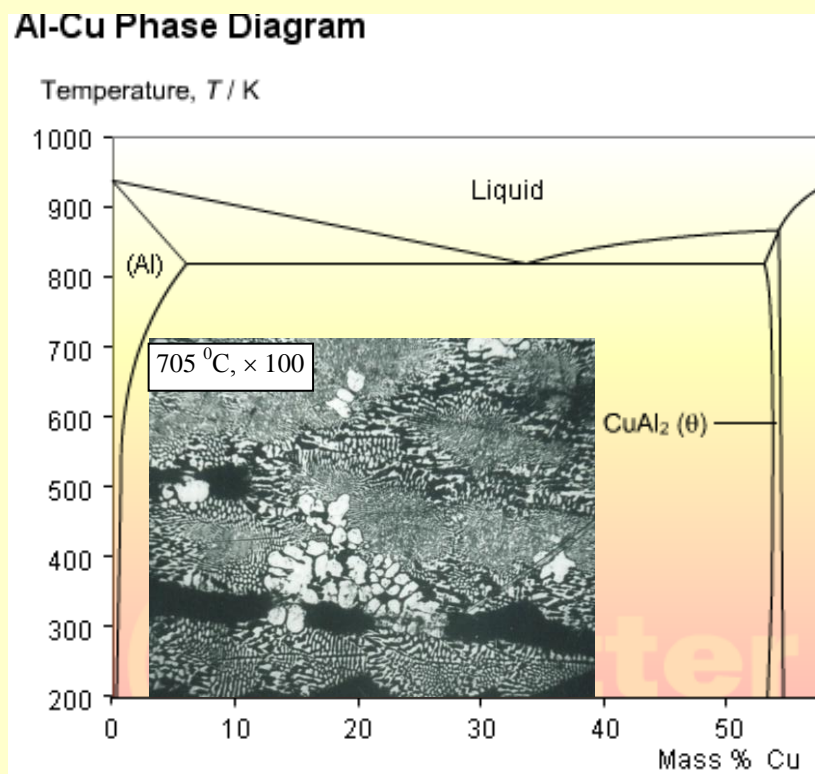


Рисунок 23 - Диаграмма состояния системы «алюминий-медь»

Состав жидкой фазы в эвтектической точке соответствует 8,5 вес.% Al. При температурах 1036° и 1022° протекают перитектические реакции.

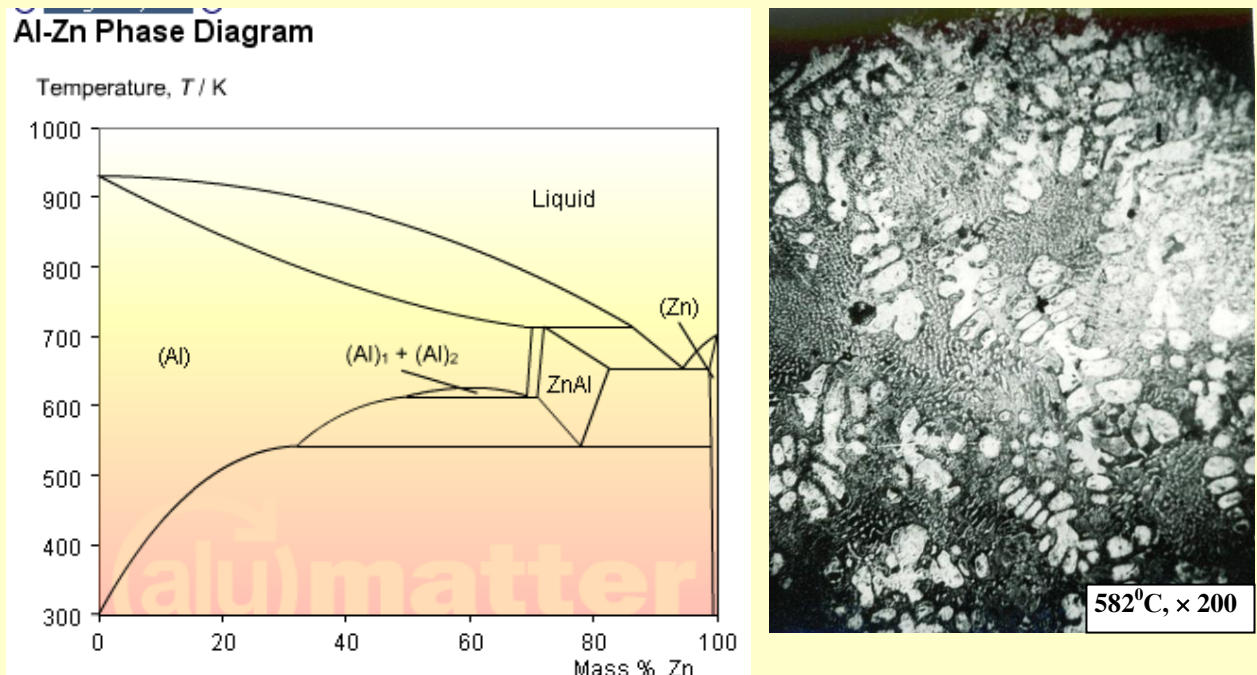


Рисунок 24 - Диаграмма состояния системы «алюминий-цинк»

Сплавление индия с германием и алюминия с кремнием получило повсеместное применение в изготовлении сплавных полупроводниковых приборов и стало своего рода классическим сочетанием материалов.

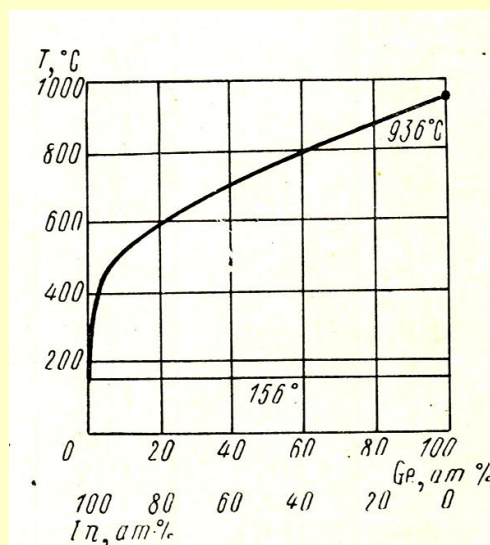


Рисунок 25 – Диаграмма состояния In-Ge с примером вырожденной эвтектики

## Силумины – сплавы системы Al-Si

Кремний является одной из легирующих добавок алюминиевых сплавов, повышающих их жидкотекучесть при литье и сварке, жаропрочность и обеспечивающих небольшую линейную усадку. На рис. 26,а показаны микроструктуры игольчатого типа в силуминовой эвтектике, повышающие прочность, но существенно снижающие пластичность и сопротивление удару. Рисунок 26, б демонстрирует небольшие, округлые частицы, равномерно распределенные в матрице, приводящие к высокой пластичности.

Все используемые в промышленности алюминиевые сплавы, содержащие кремний, можно по их назначению разделить на три группы.

1. Конструкционные сплавы. Содержат менее 11% Si, т. е. являются доэвтектическими силуминами. Наибольшее распространение как сплавы, обладающие высокой технологичностью, малой стоимостью и достаточно высокими механическими свойствами, получили в приборостроении и ракетостроении и авиационной технике. Обеспечивая снижение массы и габаритов изделия, они способствуют борьбе конструкторов за скорость, высоту и продолжительность полета. Во многих случаях конструкционные силумины используются для получения деталей пневмо- и гидросистем (корпусов, насосов, дозаторов, исполнительных механизмов), работающих под внутренним давлением газа или жидкости. Детали из конструкционных силуминов в основном изготавливают методами литья, т. е. в тех случаях, когда выполнить изделие обработкой давлением слишком сложно и дорого, а в ряде случаев вообще невозможно.

2. Жаропрочные силумины, представляющие собой сложнолегированные сплавы с эвтектической или заэвтектической концентрацией кремния, наибольшее распространение получили в качестве материала для производства поршней двигателей внутреннего сгорания (ДВС).

В настоящее время поршни автотракторных двигателей должны обеспечивать работу ДВС в течение более 6000 часов, а это значит, что за время службы поршня напряжения в нем меняются по знаку более  $4 \times 10^8$  раз. Причем давление газов, воздействующих на поршень может превышать  $80 \text{ кгс/см}^2$ .

3. Сплавы специального назначения: антифрикционные, припой и др.

Антифрикционные материалы используются в тяжело нагруженных подшипниках скольжения (например, вкладышей подшипников коленчатого вала ДВС).

Припой на основе силуминов можно условно разделить на 4 группы: Al-6%Si, Al-7,5%Si, Al-12%Si (сравнительно высокая коррозионная стойкость), Al-10%Si-4%Cu. В ряде случаев силумин используют в качестве плакировочного материала, облегчающего последующую пайку изделий. С помощью этих припоев паяют в основном четыре группы сплавов: технический алюминий; сплавы алюминия с марганцем АМц; сплавы алюминия с магнием типа АМг; сплавы типа АВ. Соединения, паянные силуминами близэвтектического состава, длительно сохраняют прочность на воздухе, в обычной и морской воде, в растворе уксусной кислоты, что дает

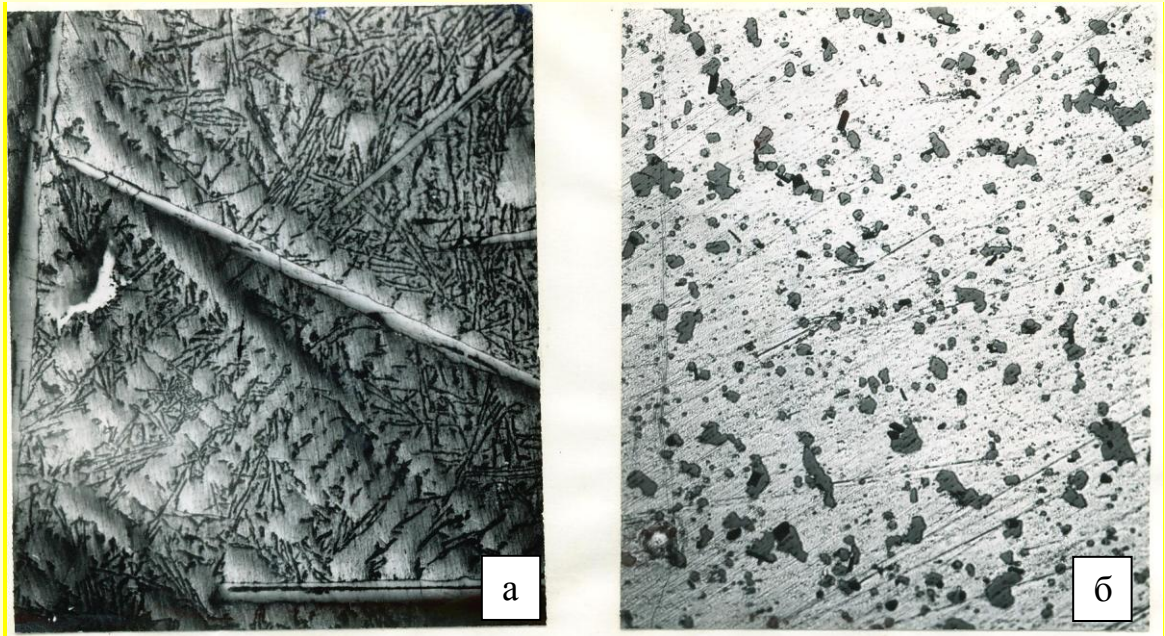


Рисунок 26 – Микроструктура (микроскоп Neophot-32): а – эвтектика Al-Si после термической обработки при 660°C с последующим медленным охлаждением в течение 2 ч,  $\times 50$ , б – модифицированный силумин  $\times 200$

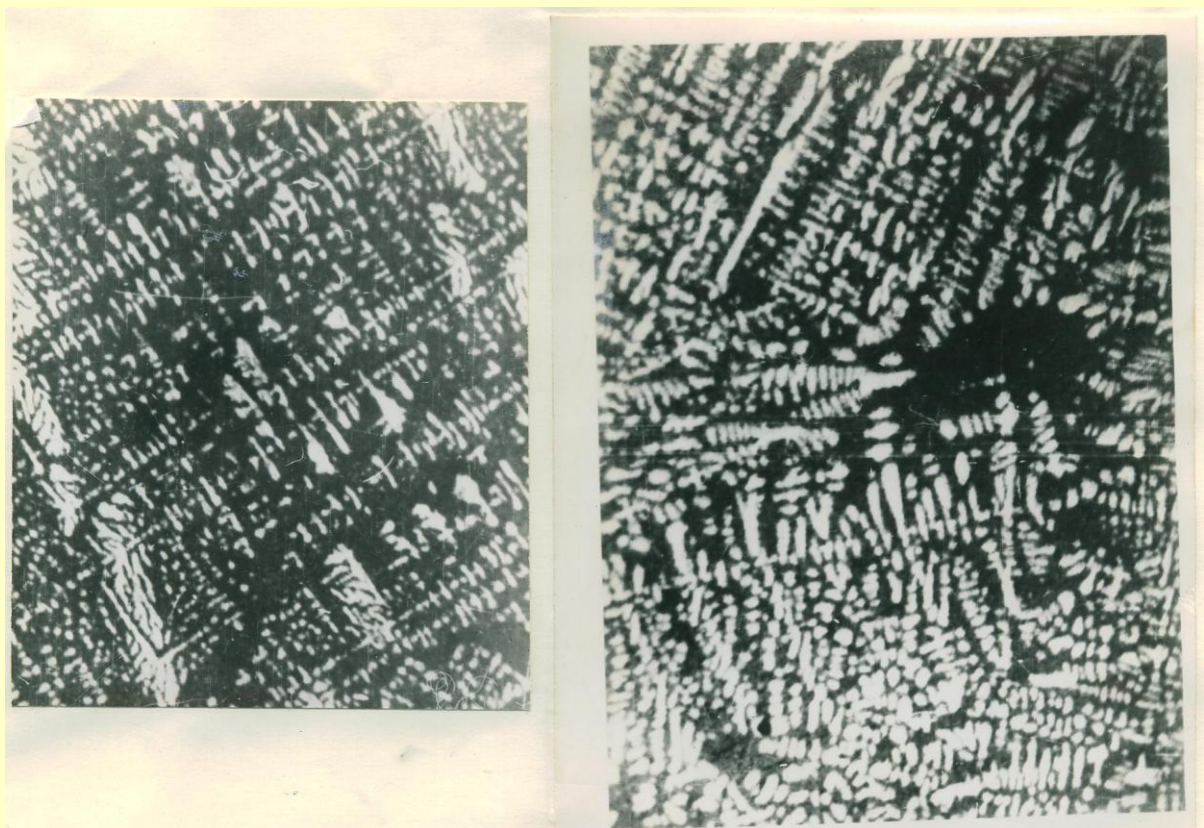


Рисунок 27 – Влияние режимов термовременной обработки расплавов на микроструктуру алюминиево-кремниевой эвтектики: а – 700°C, 30 мин,  $\times 200$  б – 800°C, 10 мин,  $\times 200$

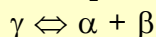


возможность использовать подобные соединения в пищевой промышленности.

В силиумах наиболее часто встречаются дендриты (рис. 27) – древоподобные кристаллы с разветвлением: от центральной оси 1-го порядка ортогонально в стороны растут оси 2-го порядка, но могут наблюдаться и более сложные структуры с осями высших порядков.

### Эвтектоидные ФД и превращения

Эвтектоид является аналогом эвтектики, «подобный эвтектике», с той разницей, что в реакции участвуют твердые фазы:



Типичным примером эвтектоидного превращения (помечено красным кругом) может служить превращение в знаменитой классической системе Fe—C (рис. 28). В этой

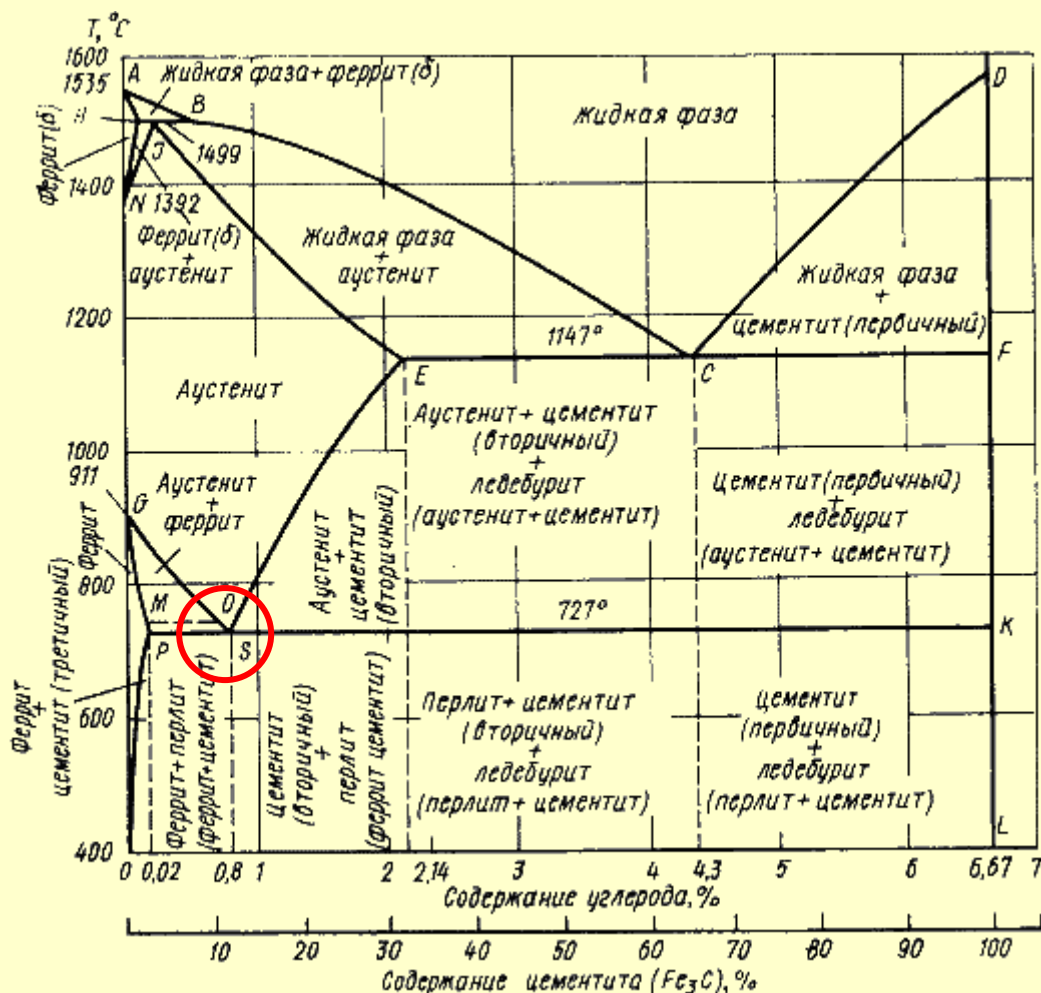


Рисунок 28 – Эвтектоидная реакция в системе Fe-C

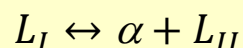
системе аустенит (твёрдый раствор углерода в  $\gamma$ -железе с г.ц.к. решеткой), содержащий 0,8 % C, распадается при 720°C на смесь двух фаз: карбид железа Fe<sub>3</sub>C (цементит) и твёрдый раствор углерода в  $\alpha$ -железе (о.ц.к. решетка), содержащий 0,04 % C (феррит). Эвтектоидная структурная составляющая, содержащая две последние фазы, называется перлитом.

Количество перлита, форма и размеры входящих в него частиц цементита оказывают определяющее влияние на свойства стали.

Рассмотренный пример хорошо иллюстрирует еще одну важную особенность эвтектоидного превращения: оно связано с перемещением (диффузией) компонентов в твердом растворе на очень большие расстояния. Так, для того чтобы в стали, содержащей 0,8 % С, при эвтектоидном превращении образовалась частица  $Fe_3C$  размером в 100 нм, атомы углерода должны собраться из 1 500 000 элементарных ячеек.

### Диаграммы состояния систем с монотектическим превращением

Монотектическое превращение – процесс превращения жидкой фазы в две новые: твердую и жидкую, отличающуюся от исходной составом; в равновесных условиях происходит при постоянной температуре. До сих пор рассматривались системы, в которых компоненты А и В неограниченно растворялись в жидком состоянии. Однако встречаются случаи ограниченной растворимости в жидком состоянии (напр. железо и серебро практически нерастворимы друг в друге и в жидком, и в твердом состоянии). На диаграммах при этом образуются области несмешиваемости, различные по форме и протяженности. **Уравнение монотектической реакции:**



На рис. 29. представлена диаграмма системы, в которой расслоение в жидком состоянии характерно для сплавов, расположенных между точками m и n. На горизонтали mnc происходит превращение  $L_m \rightarrow L_n + B$ , называемое монотектическим, точка m называется монотектической. Монотектическое превращение (как эвтектическое и перитектическое) протекает при постоянной температуре и заканчивается исчезновением жидкости  $L_m$ , при этом образуется другая жидкость  $L_n$  и кристаллы твердой фазы, в рассматриваемом случае кристаллы В.

Фазовые превращения в сплаве состава точки x (рис. 29) можно записать:

$L_{k-m} \rightarrow L_{v-n}$  (расслоение жидкости),

$L_m \rightarrow L_n + B$  (монотектическая реакция),

$L_{n-e} \rightarrow B$  (кристаллизация компонента В),

$L_e \rightarrow A + B$  (эвтектическая кристаллизация).

Все заэвтектические сплавы, несмотря на разные пути кристаллизации, при комнатной температуре будут содержать две структурные составляющие: кристаллы В и эвтектику (А+В), доэвтектические сплавы – тоже две структурные составляющие: кристаллы А и эвтектику (А + В), эвтектический сплав будет содержать лишь эвтектику (А + В). Иными словами, в монотектике жидкая фаза при понижении температуры распадается на твердую фазу и новую жидкую фазу. Нужно отметить, что кривые ликвидус и солидус здесь расположены иначе (рис. 30) и что эти линии разделяются на «верхние» и «нижние». Для границы области  $L_I + L_{II}$  нет специального названия; она будет называться просто **границей жидкой несмешиваемости**.

### Предельные случаи монотектики

В большинстве металлических систем монотектического типа найдены весьма узкие пределы растворимости в твердом состоянии. Это становится

понятным, если учесть, что всякая тенденция к сегрегации в отдельных жидких фазах должна быть еще более сильно выражена в твердом состоянии. В результате малой растворимости в твердом состоянии ликвация и сопровождающие ее явления в монотектических системах выражены слабее, чем в эвтектических.

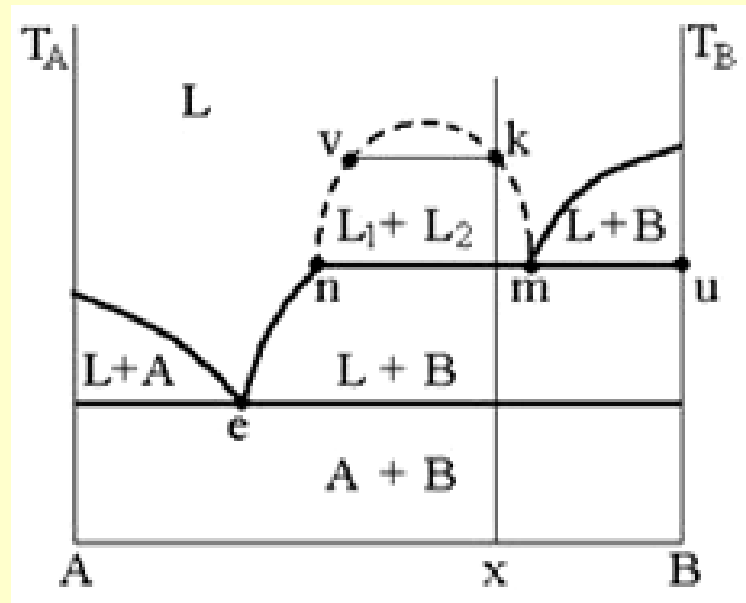


Рисунок 29 – Фазовая диаграмма с монотектическим равновесием

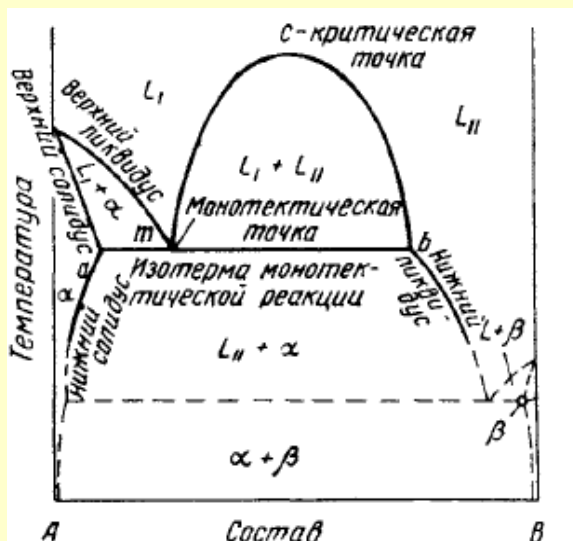


Рисунок 30 – Диаграмма с монотектикой и эвтектикой (а), Микроструктура литого монотектического сплава: светлые участки (матрица) – богатая медью монотектическая составляющая, темные участки – богатая свинцом часть сплава, которая при монотектической температуре существовала в виде  $L_{II} \times 100$

Существуют многие комбинации металлов, считающихся практически нерастворимыми и в твердом и в жидком состояниях. Это условие отвечает предельному случаю монотектики в сочетании с эвтектической (или перитектической) реакцией (рис. 31). Верхняя из двух горизонтальных прямых представляет собой монотектическую реакцию, в которой монотектическая точка  $L_I$  почти совпадает с точкой плавления чистого  $A$ ; а самая нижняя точка на кривой  $L_{II}$  и почти совпадает с точкой плавления чистого  $B$ . Аналогично этому эвтектическая точка на нижней горизонтали почти совпадает с точкой плавления чистого  $B$ . Таким образом, два металла, расплавляемые в одном сосуде, плавятся каждый при своей температуре плавления и остаются в виде отдельных слоев после плавления и после затвердевания.

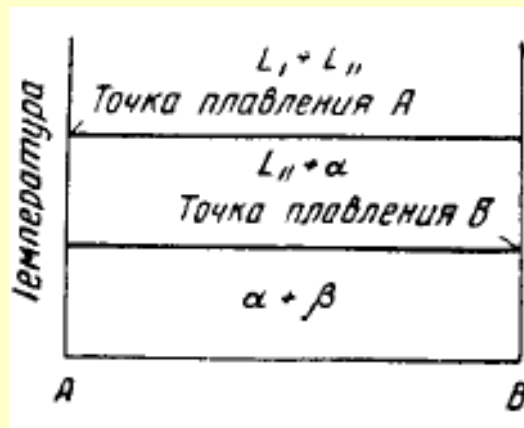


Рисунок 31 – Предельный случай монотектики

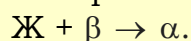
**Фазовая диаграмма равновесия перитектического типа системы двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком и ограниченно растворимых в твердом состояниях**

Компоненты:  $A$  и  $B$ .

Структурные составляющие: кристаллы  $\alpha$  и  $\beta$ .

Фазы:  $Ж$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ .

Кристаллизация твердых растворов в системах, компоненты которых неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и ограниченно — в твердом, не всегда происходит непосредственно из жидкости. Возможно также образование твердого раствора при взаимодействии жидкости с ранее выделившимися кристаллами  $\beta$  по перитектической реакции:



Фазы  $Ж$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  находятся в равновесии. Приставка «пери-» (греч.) означает «вокруг», следовательно, перитектическое равновесие — это равновесие жидкости с ранее выделившимися кристаллами одной фазы и образующимися вокруг них кристаллами другой фазы.

Растворимость  $A$  в  $B$  и  $B$  в  $A$  (рис.32) в твердом состоянии не изменяется при изменении температуры, поэтому линии предельной

растворимости  $PF$  и  $DE$  вертикальны. Характерными для этой системы сплавами являются сплавы  $K$  и  $M$ , кривые охлаждения которых, а также структуры, образующиеся при этом, показаны на рис. 34.

Рассмотрим процесс кристаллизации сплава состава  $M$  (рис. 33,  $a$ ). Кристаллизация сплава начинается в точке  $1$ , когда из жидкости выделяются кристаллы  $\beta$  состава точки  $b$  (рис. 32). В интервале  $1-2$  состав жидкости меняется по кривой  $1-C$ , а кристаллов  $\beta$  — по линии  $bD$ .

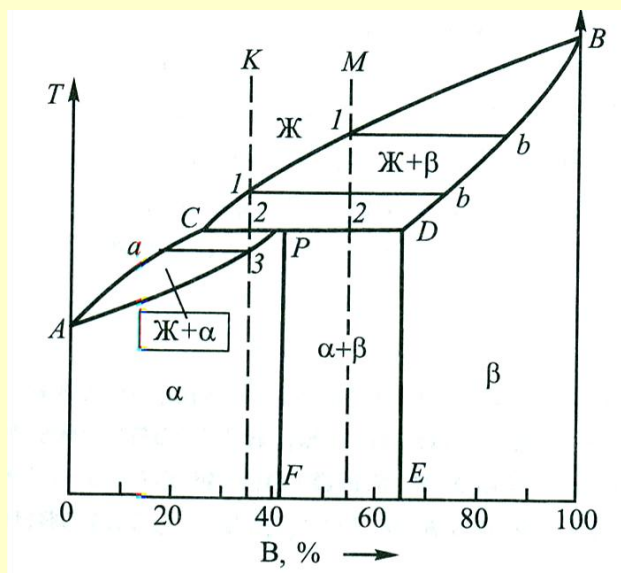
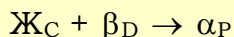


Рисунок 32 – Диаграмма фазового равновесия перитектического типа системы двух компонентов с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии

В точке  $2$  (рис. 33,  $a$ ) начинается, а в точке  $2'$  заканчивается перитектическая реакция.

Вообще говоря, для перитектического сплава состава  $P$  перитектическую реакцию можно записать следующим образом:



(нижние индексы показывают состав фаз).

В результате реакции образуется третья фаза — кристаллы  $\alpha$ . Точки  $D$  и  $P$  соответствуют предельной концентрации твердых растворов  $\beta$  и  $\alpha$ .

Количественное соотношение жидкости и  $\beta$ -фазы при перитектической реакции, необходимой для образования  $\alpha$ -фазы, определяется по правилу отрезков отношением  $PD/CP$ . Таким образом, в перитектическом сплаве состава  $P$  соотношение жидкости и  $\beta$ -фазы таково, что они полностью расходуются на образование  $\alpha$ -кристаллов. В случае же сплава  $M$  это соотношение равно  $2-D/C-2$ , т.е. в сплаве  $M$  имеется избыток  $\beta$ -фазы по сравнению с тем количеством, которое необходимо для образования  $\alpha$ -кристаллов концентрации  $P$ . В результате структура сплава  $M$  состоит из  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллов. В сплаве же состава  $K$  после перитектического превращения имеется избыток жидкой фазы. Процесс кристаллизации этого сплава при температуре перитектического превращения не

заканчивается, и при понижении температуры из жидкого сплава выпадают кристаллы  $\alpha$  – твердого раствора (рис. 33, б, участок 2'—3). Кристаллизация заканчивается при температуре точки 3.

Исследования фазовых превращений в сплавах показали, что в них нет структурной составляющей, которую можно было бы назвать перитектикой. Возможно образование двух крайних типов структур (рис. 34). В структуре первого типа  $\alpha$ -кристаллы зарождаются на поверхности  $\beta$ -кристаллов, образуя вокруг них ободки. В структуре второго типа  $\alpha$ -кристаллы зарождаются в жидкости вдали от  $\beta$ -кристаллов, которые растворяются в ней.

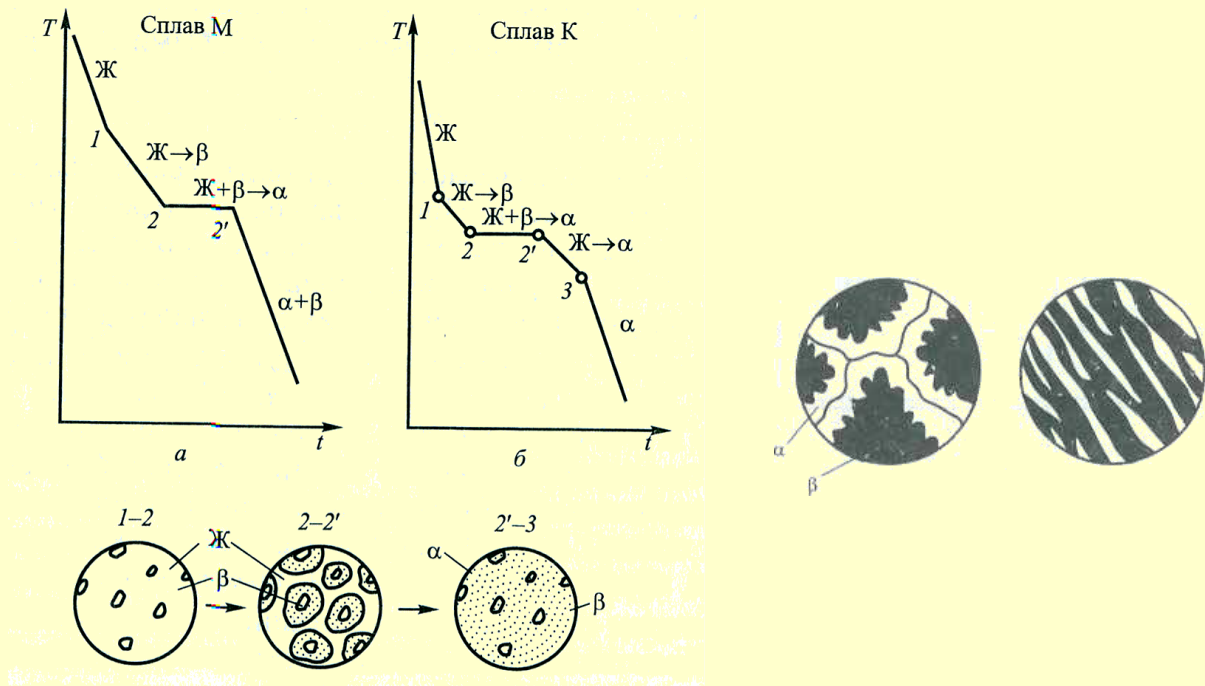


Рисунок 33 – Кривые охлаждения сплавов после окончания перитектической реакции

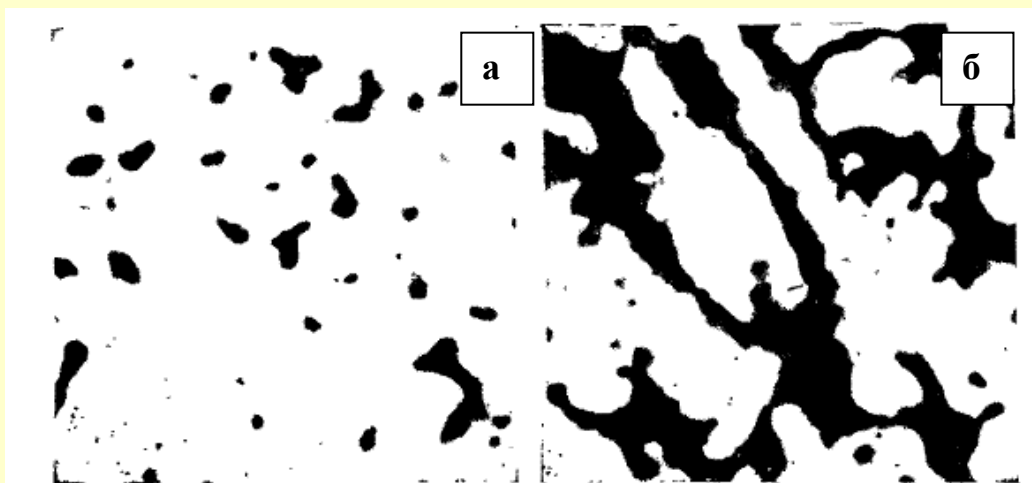


Рисунок 34 – Структуры, образующиеся при перитектической реакции

На рис. 34, а показана фотография микроструктуры литого доперитектического сплава Pt + 25 %Ag: белая матрица - первичная фаза, богатая Pt; темные участки - фаза  $\beta$ ,  $\times 500$  (а). б - литой заперитектический сплав Pt + 60 %Ag: белые поля - остатки ликвидированной фазы  $\alpha$ , темные участки -  $\beta$ -фаза, у которой наружные зоны имеют перитектический состав, а центральные зоны (самые темные) - ликвидированная фаза  $\beta$ , образующаяся при  $T < T_P$ ,  $\times 1000$

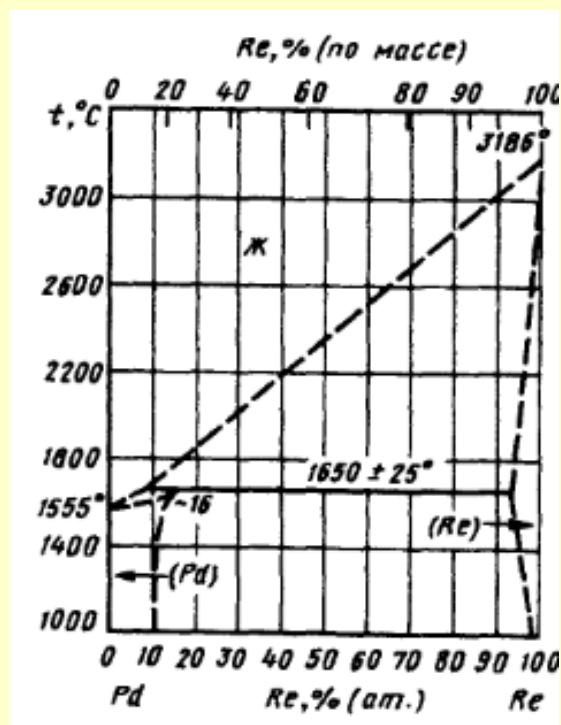
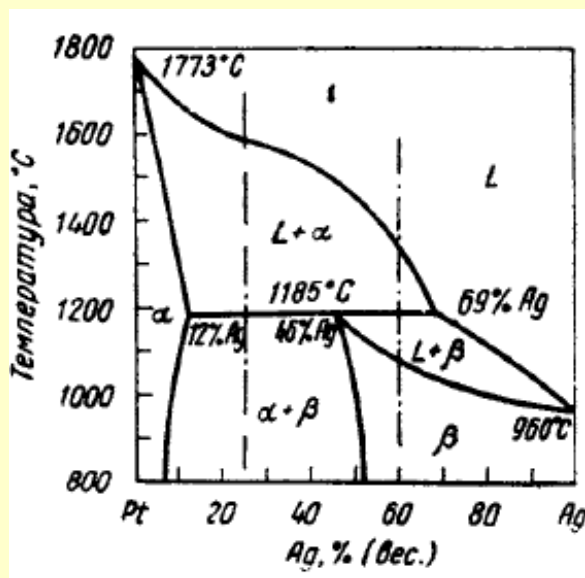
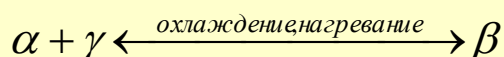


Рисунок 35 – Примеры диаграмм равновесия с перитектикой

### Двухкомпонентные перитектоидные системы

**Перитектоидное превращение** - фазовое превращение в твердом состоянии при охлаждении, заключающееся в образовании одной новой фазы из двух других; полностью обратимо при нагреве.

**Перитектоидная реакция** (которую иногда называют **метатектической**) относится к перитектической так же, как эвтектоидная реакция относится к эвтектической. В перитектоидной реакции участвуют только твердые фазы:



Твердая фаза  $\beta$  при нагревании распадается на две новые твердые фазы (рис. 36). Это один из видов неконгруэнтного превращения в твердом состоянии. Хотя перитектоидная реакция обычна для металлических систем, среди технических сплавов она встречается настолько редко, что опытных данных о ней весьма мало. Основываясь на подобии перитектоидной и перитектической реакций, можно было бы ожидать, что перитектоидное

превращение будет очень медленным. Реакция между высокотемпературными фазами ( $\alpha$  - и  $\gamma$ ) при охлаждении должна протекать на межфазовой границе, где должен образовываться слой низкотемпературной  $\beta$ -фазы. Для продолжения реакции необходима диффузия через растущий слой  $\beta$  при относительно низкой температуре, где скорости диффузии малы. Поэтому обычно можно ожидать, что по достижении комнатной температуры превращение будет неполным.

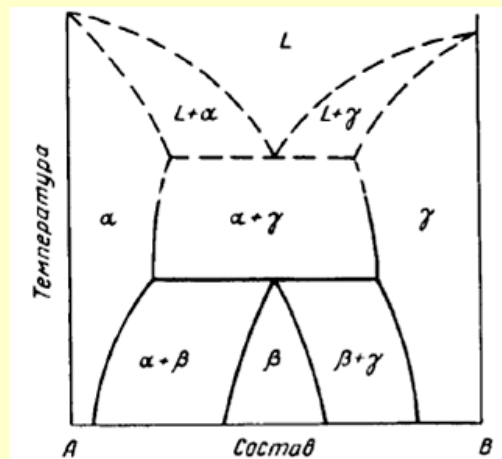


Рисунок 36 – Фазовая диаграмма с перитектоидным превращением

### Фазовые диаграммы равновесия систем двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком состоянии и образующих химическое соединение

При сплавлении компонентов, имеющих большое различие в размерах атомов, кристаллическом строении и свойствах, возможно образование химических соединений  $A_nB_m$ . Химическое соединение такого вида может быть устойчивым и неустойчивым.

Этот тип диаграмм включает несколько видов в зависимости от устойчивости или неустойчивости химического соединения возможности образования твердого раствора на базе химического соединения, а также возможности образования не одного, а нескольких химических соединений.

### Диаграмма с устойчивым химическим соединением

Компоненты: A и B.

Структурные составляющие: кристаллы A, B,  $A_nB_m$ , эвтектики ( $A + A_nB_m$ ), ( $B + A_nB_m$ ).

Фазы: Ж, A, B,  $A_nB_m$ .

Следует отметить, что по правилу фаз из четырех возможных одновременно могут существовать три фазы: Ж, A,  $A_nB_m$  или Ж, B,  $A_nB_m$ .

Химическое соединение  $A_nB_m$  образуется при определенном соотношении компонентов, которому соответствует определенная ордината на диаграмме (рис. 37). Оно устойчиво, т.е. не разлагается при нагревании



до температуры его плавления (точка  $C$  на диаграмме). Химическое соединение можно рассматривать как однокомпонентную систему, поскольку изменение концентрации входящих в него компонентов в соответствии с правилом фаз невозможно.

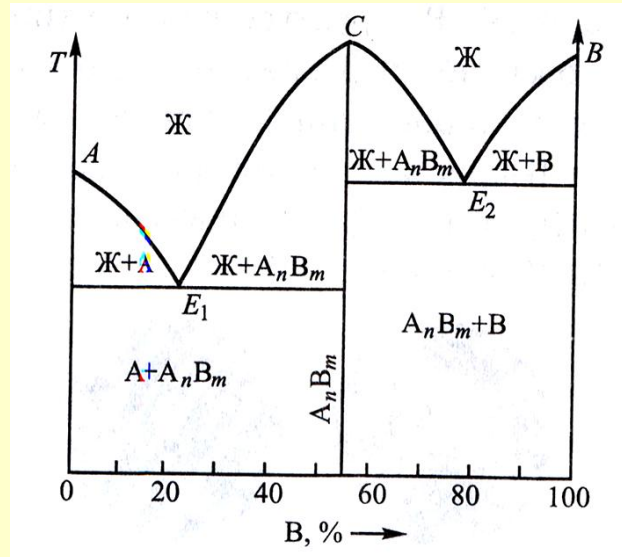


Рисунок 37 – Диаграмма фазового равновесия с образованием устойчивого химического соединения

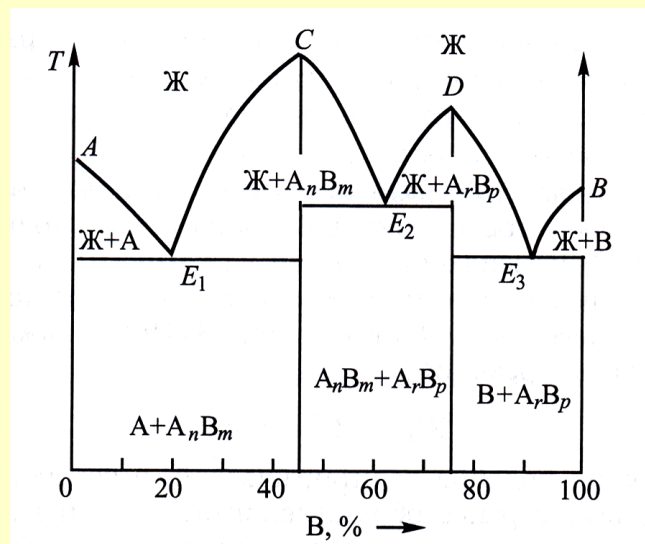


Рисунок 38 – Диаграмма фазового равновесия с образованием двух устойчивых химических соединений

Таким образом, систему сплавов двух компонентов, образующих устойчивое химическое соединение, можно рассматривать как две системы, одним из компонентов которых является химическое соединение, а вторым — компонент  $A$  или  $B$ . При этом диаграмма может быть сведена к двум простым диаграммам эвтектического типа с отсутствием растворимости в

твердом состоянии. Подобным же образом поступают с диаграммами, в которых образуется несколько химических соединений (рис. 38). Если в системе сплавов образуются твердые растворы компонентов и твердые растворы на базе химического соединения  $A_nB_m$  (рис. 39), то диаграмму можно рассматривать как две диаграммы эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, где  $\alpha$ ,  $\beta$  — соответственно твердые растворы на базе чистых компонентов, а  $\gamma$  — твердый раствор на базе химического соединения  $A_nB_m$ .

Если химическое соединение при нагреве до температуры плавления не диссоциирует, оно является устойчивым. Такое химическое соединение в диаграммах состояния играет роль компонента. С элементами, составляющими данную систему, устойчивое химическое соединение может образовывать как механические смеси (рис. 40, а), так и твердые растворы на базе химического соединения (рис. 40, б, в).

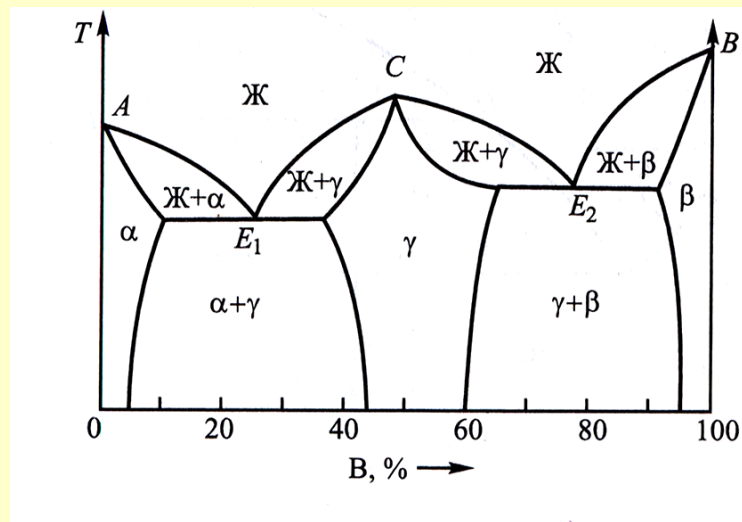


Рисунок 39 – Диаграмма фазового равновесия с образованием твердого раствора на базе устойчивого химического соединения

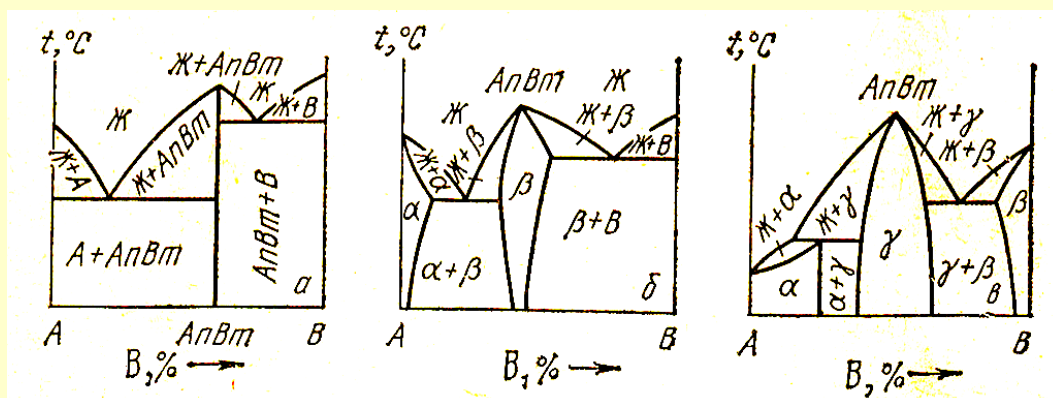


Рисунок 40 – Диаграммы состояния сплавов из компонентов, образующих устойчивые химические соединения

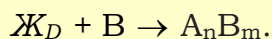
Диаграмму состояния, приведенную на рис. 40, а, можно рассматривать как сложную, состоящую из двух: 1) компонент А — химическое соединение

$A_nB_m$  и 2) компонент  $B$  — химическое соединение  $A_nB_m$ . В месте соединения двух диаграмм получается точка перелома или острая вершина. Наличие такой вершины на линии ликвидуса является характерным признаком, указывающим на возникновение устойчивого химического соединения при такой концентрации сплава.

### Диаграмма с неустойчивым химическим соединением

Неустойчивое химическое соединение при нагреве диссоциирует на составные элементы.

Неустойчивое химическое соединение  $A_nB_m$  разлагается в точке 1 (сплав  $K$  на рис. 41) на жидкость и один из компонентов. На линии  $DCF$  при нагревании химическое соединение распадается на жидкость состава точки  $D$  и кристаллы  $B$ . При охлаждении произойдет обратная реакция:



Эта реакция подобна перитектической, в которой жидкость взаимодействует с ранее образовавшимися кристаллами. Отличие заключается в том, что в данной реакции образуется не твердый раствор, а химическое соединение.

При кристаллизации сплава  $K$  в точке 1 из жидкости выпадают первые кристаллы  $B$ .

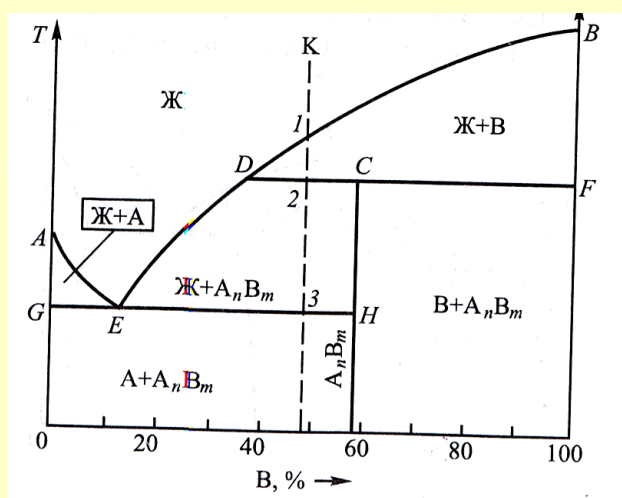
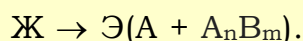


Рисунок 41 – Диаграмма фазового равновесия с образованием неустойчивого химического соединения

При этом концентрация жидкости меняется по кривой 1— $D$ . В точке 2 при постоянной температуре происходит реакция образования химического соединения  $A_nB_m$ , по окончании которой жидкость остается в избытке и при дальнейшем охлаждении кристаллизуется с выделением  $A_nB_m$  до тех пор, пока концентрация жидкости не достигнет точки  $E$ , в которой протекает эвтектическая реакция:



Все соединения можно классифицировать по двум признакам:

1) по соотношению составов соединения и жидкой фазы, образующейся при плавлении этого соединения. Соединения, для которых эти составы совпадают, называются *конгруэнтно плавящимися*, или стойкими. Если же указанные составы не совпадают, соединения называются *инконгруэнтно плавящимися*, или нестойкими;

2) по способности растворять в себе другие компоненты, в том числе составляющие данное соединение, или, иначе, по способности образовывать твердые растворы на своей основе.

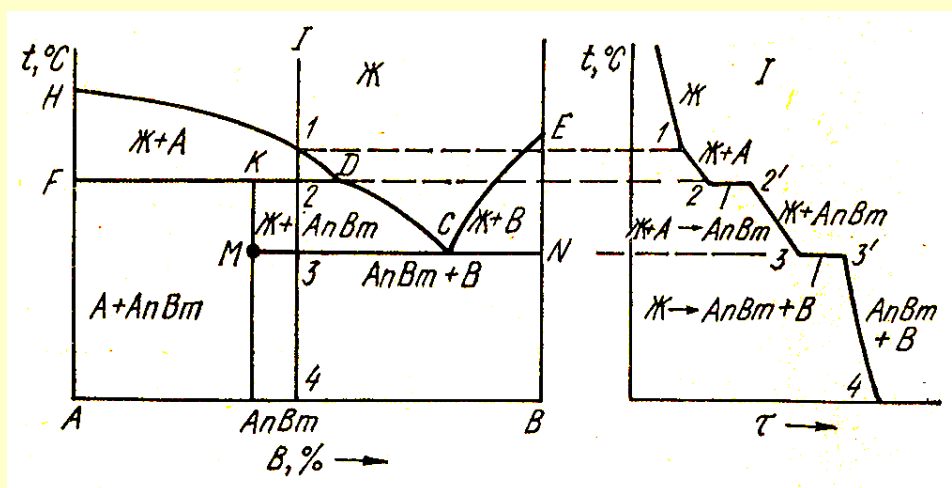


Рисунок 42 – Диаграмма состояния сплавов из компонентов, образующих неустойчивое химическое соединение (а), кривая охлаждения для сечения I (б)

### Область гомогенности

Однофазную область твердых растворов компонентой в этом соединении называют **областью гомогенности**. Различают соединения с широкой областью гомогенности, исчисляемой процентами, и соединения с узкой областью гомогенности, исчисляемой десятными и меньшими долями процентов и не выявляемой на диаграммах фазового равновесия, построенных в обычном масштабе.

Если в системе, помимо инконгруэнтно плавящегося, есть и конгруэнтно плавящееся соединение, то в соответствующей области концентраций на линии ликвидуса будет наблюдаться максимум, как это имеет место в системе Ga-Te (рис. 43, а) в случае соединений GaTe и Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Разбивать диаграмму состояния с нестойким соединением на простые диаграммы, принимая это соединение за компонент системы, нельзя.

### Соединения, образующие широкие области гомогенности

Соединения этого типа весьма распространены в металлических и полупроводниковых системах (металлические соединения типа фаз внедрения, халькогениды и др.). Н. С. Курнаков выделяет среди соединений этого типа две группы: дальтониды и бертоллиды.

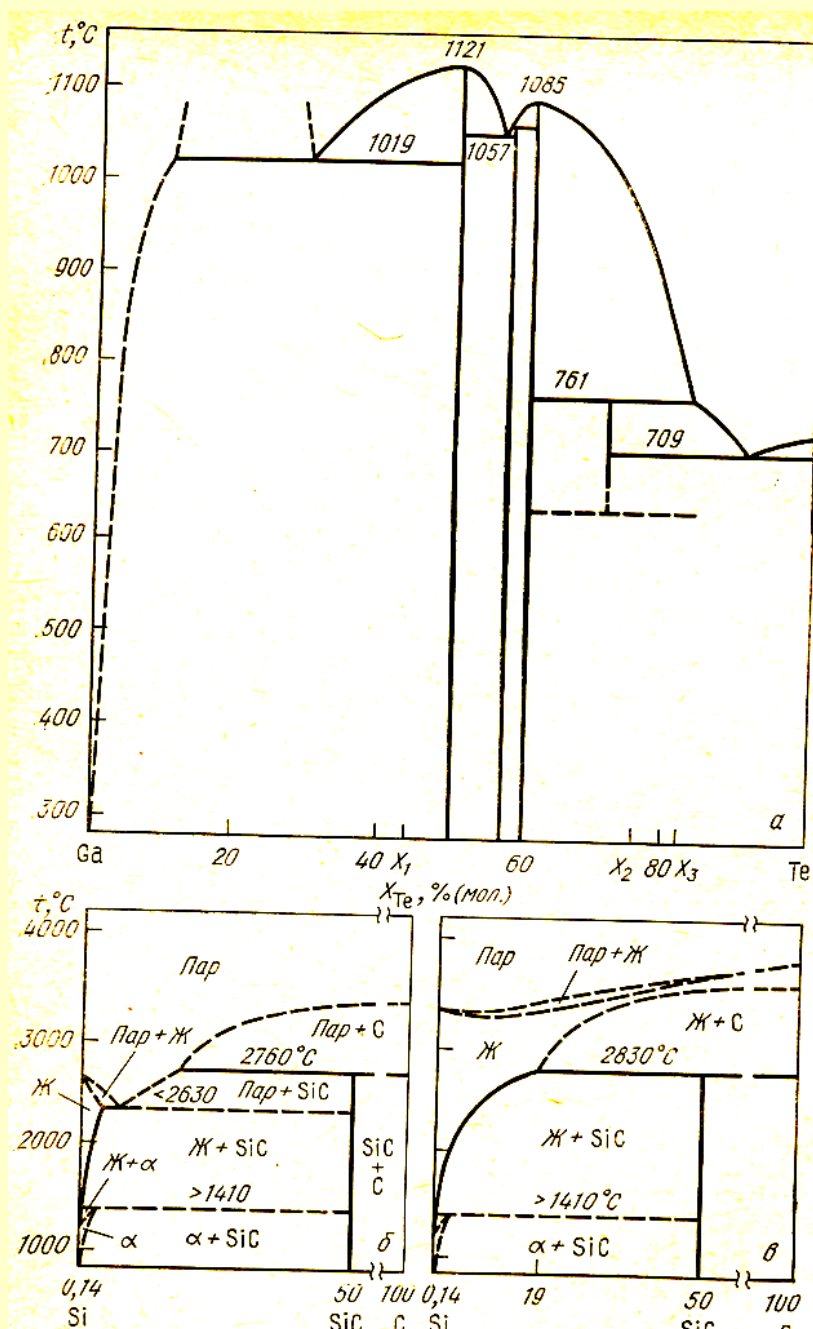


Рисунок 43 – Фазовая диаграмма систем со стойкими и нестойкими химическими соединениями: а – система Ga-Te, в которой образуются два стойких ( $\text{GaTe}$  и  $\text{Ga}_2\text{Te}$ ) и два нестойких ( $\text{Ga}_3\text{Te}_4$  и  $\text{Ga}_2\text{Te}_5$ ) соединения; б, в – системы Si-C при давлении  $P \approx 100$  (б) и  $P \sim 1$  (в); в системе образуется стойкое соединение SiC. В системе Ga-Te температуры плавления соответствуют соединениям  $\text{GaTe}$ ,  $\text{Ga}_3\text{Te}_4$ ,  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$

**Дальтони́ды** – соединения с широкой областью гомогенности, характеризуются тем, что формульный состав соединения находится внутри области гомогенности (рис. 44 а, б, в); общим для диаграмм с дальтони́дными фазами является присутствие **сингулярной точки** на кривых ликвидуса и солидуса, состав которой отвечает дальтони́ду и простым стехиометрическим соотношениям компонентов.

**Бертоллиды** характеризуются тем, что формульный состав соединения лежит вне области гомогенности (рис. 44, г, д). Это означает, что соединение бертоллидного типа формульного состава не существует. Сплав, отвечающий формуле соединения, состоит из двух фаз, одна из которых представляет собой твердый раствор на основе соединения.

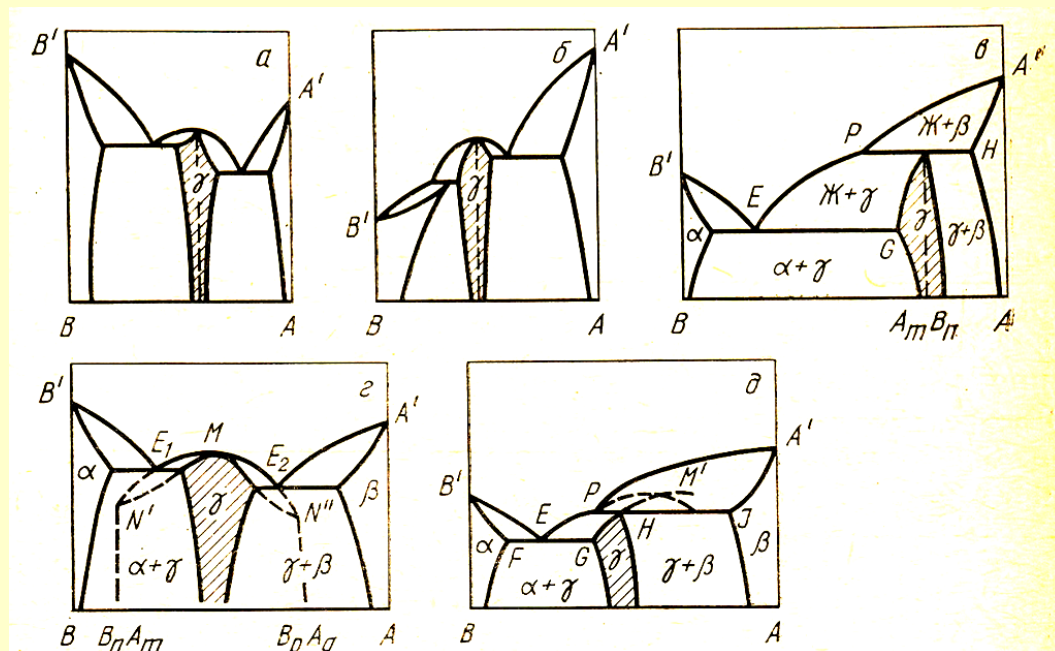


Рисунок 44 – Системы, в которых образуются дальтонидные (а, б, в) и бертоллидные (г, д) фазы; а, б – соединения  $A_xB_y$  и  $A_kB_p$  являются конгруэнтно плавящимися дальтонидными фазами; в – инконгруэнтно плавящееся соединение  $A_mB_n$  – дальтонидная фаза; г – фаза  $\gamma$  с открытым максимумом (кривая ликвидуса) – бертоллидная фаза; д – фаза  $\gamma$  со скрытым максимумом (кривая ликвидуса) – бертоллидная фаза. На рис. а заштрихована область гомогенности соединения  $A_xB_y$ , на рис. б –  $A_kB_p$

Рассмотрим диаграмму состояния двойной системы, компоненты которой А и В образуют устойчивое химическое соединение, которое не разлагается вплоть до температуры плавления и переходит в жидкую фазу того же состава, т.е. плавится конгруэнтно. В точке плавления, соответствующей стехиометрическому составу  $A_mB_n$ , на линии ликвидуса имеется сингулярный максимум (рис. 45); это значит, что линия D -  $A_mB_n$  разделяет систему на две подсистемы. На диаграмме максимуму отвечает излом (показан пунктиром на рис. 45). В каждой из подсистем взаимодействие между компонентами, соответственно А и  $A_mB_n$ , В и  $A_mB_n$ , может быть представлено диаграммами эвтектического или перитектического (или любого другого) типа. Если соединение  $A_mB_n$  частично диссоциировано в жидкой фазе, максимум на кривой ликвидуса несколько сглажен в соответствии со степенью диссоциации. Если соединение  $A_mB_n$  диссоциирует и в твердом состоянии, то сглаженный максимум будет и на линии солидуса. Однако независимо от вида максимума, общий характер фазового равновесия в системе определяется характером взаимодействия соединения  $A_mB_n$  с компонентами А и В.

Пусть компоненты А и В образуют химическое соединение, разлагающееся ниже температуры плавления (инконгруэнтное плавление). Например, при охлаждении жидкости (расплава) до некоторой температуры  $T_p$  (рис. 46) кристаллизуется только компонент В; при  $T_p$  происходит перитектическая реакция с образованием химического соединения  $A_mB_n$  в

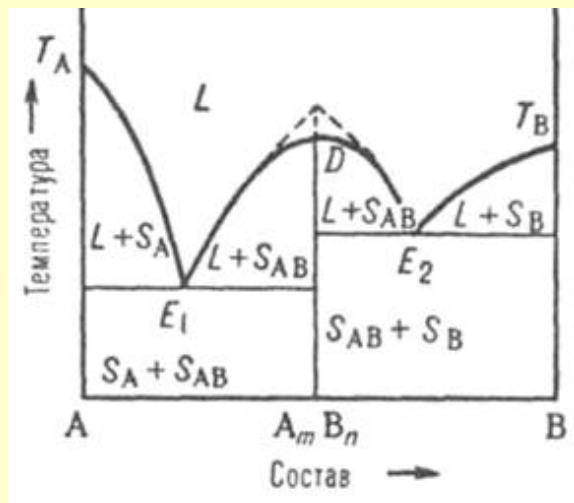


Рисунок 45 – Диаграмма плавкости двойной системы, компоненты которой А и В образуют конгруэнтно плавящееся химическое соединение  $A_mB_n$ . D - сингулярный максимум, E1 и E2 - эвтектические точки

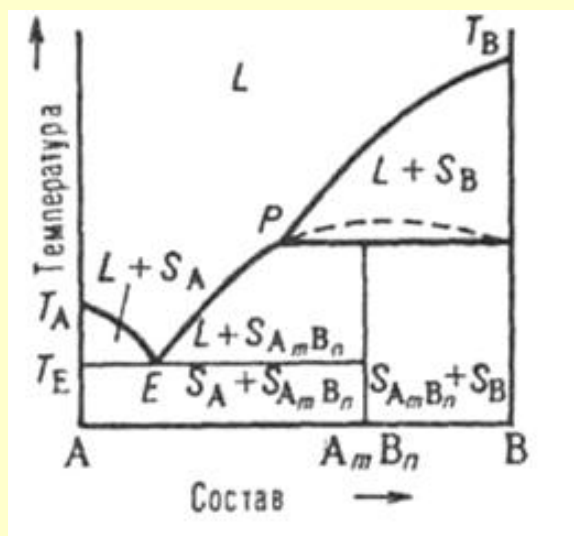


Рисунок 46 – Диаграмма плавкости двойной системы, компоненты которой А и В образуют инконгруэнтно плавящееся химическое соединение  $A_mB_n$

твердом состоянии, т.е. реакция твердая фаза  $S_B$  + расплав перитектического состава D твердая фаза  $SA(m)B(n)$ . Если при этом в твердой фазе компонент В имеется в избытке, в результате перитектической реакции исчезает жидкая фаза и при дальнейшем охлаждении ниже  $T_p$  остается смесь двух твердых фаз  $S_B$  и  $SA(m)B(n)$ . Если же в твердой фазе компонента В недостает, в результате реакции исчезают кристаллы В и жидкость при дальнейшем

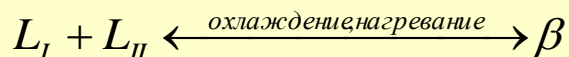
охлаждении выделяет кристаллы соединения  $A_mB_n$ , изменяя свой состав по линии ликвидуса  $PE$ . При температуре  $T_E$  происходит эвтектическая кристаллизация  $A_mB_n$  и  $A$ . Возможны и другие варианты диаграммы. Описанные типы диаграмм плавкости могут усложняться из-за полиморфизма как компонентов  $A$  и  $B$ , так и соединений  $A_mB_n$ .

### Конгруэнтное превращение в сплавах

Когда одна фаза непосредственно превращается в другую фазу без какого-либо изменения состава, такое фазовое превращение называют конгруэнтным. Наоборот, неконгруэнтное фазовое превращение — это такое, при котором имеет место или непрерывное, или скачкообразное изменение состава, как при затвердевании твердых растворов или сплавов эвтектического типа (соответственно). Все чистые компоненты превращаются конгруэнтно. Промежуточные фазы, т. е. такие, которые не являются изоморфными ни с одним из компонентов металлической системы (на диаграмме равновесия), располагаются между растворами на базе компонентов, часто классифицируются на две группы в зависимости от того, плавятся ли они конгруэнтно или неконгруэнтно. Рассмотрим фазы, плавящиеся конгруэнтно. Эти фазы иногда называются **интерметаллическими соединениями**. Пример промежуточной фазы с конгруэнтным плавлением можно взять из системы  $Mg-Si$  (рис. 47). Здесь  $\beta$ -фаза (отвечает составу  $Mg_2Si$ ) делит диаграмму состояния на две независимые части. Сплавы магния и  $\beta$  образуют одну эвтектическую систему, а сплавы  $\beta$  и кремния — другую. Отсюда видно, что конгруэнтно плавящаяся промежуточная фаза ведет себя как компонент. Действительно, каждую промежуточную фазу, которая ведет себя конгруэнтно при всех превращениях, которым она подвержена, можно рассматривать как компонент.

### Двойные синтетические системы

Аналогично монотектической разновидности эвтектики существует синтетическая реакция, являющаяся разновидностью перитектики. При этой реакции повышение температуры приводит к распаду твердой фазы на две несмешивающиеся жидкости:



Этот случай иллюстрируется рис. 48. Такая диаграмма может быть ограничена полем двух жидкостей с верхней критической точкой, но это лишь одна из нескольких возможностей. Диаграмма на рис. 48 дополнена двумя эвтектическими реакциями (пунктирные линии), но это сделано произвольно и для синтетической вовсе не обязательно.

Так как среди промышленных сплавов до настоящего времени не наблюдалось синтетических реакций, о характере превращения в таких сплавах известно очень мало. Однако легко видеть из диаграммы равновесия,



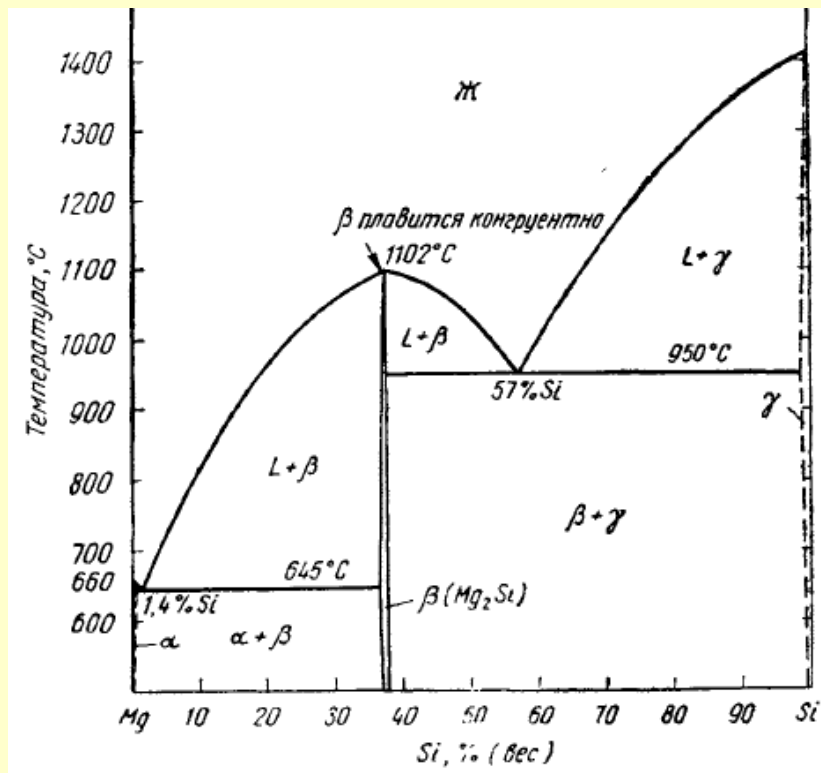


Рисунок 47 – Диаграмма равновесия системы Mg-Si

что каждый жидкий сплав, состав которого попадает в область составов синтектической линии, должен разделиться на две жидкости, существующие в сосуде скорее всего в виде отдельных слоев. Затвердевание должно начаться на изотерме синтектической реакции, причем  $L_I$  должна соединиться с  $L_{II}$ , образуя  $\beta$ -фазу. Очевидно,  $\beta$ -фаза будет образовываться на межфазовой границе между жидкими слоями и будет препятствовать

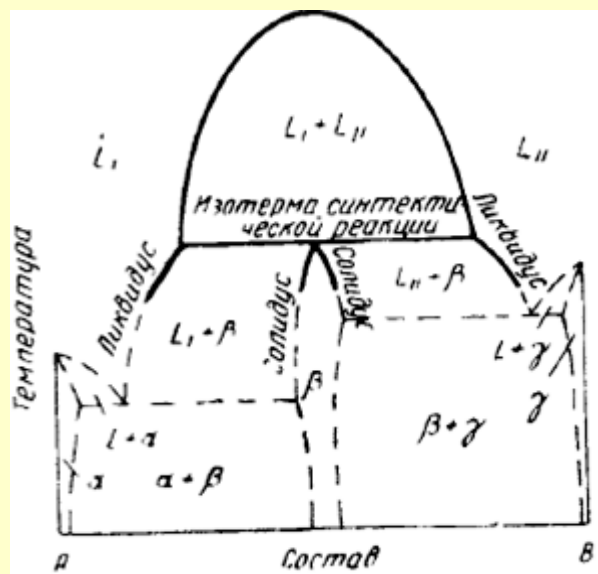


Рисунок 48 – Диаграмма состояния с синтектическим равновесием

дальнейшей реакции, в результате чего заметный слой  $\beta$  сможет образоваться только при очень длительной выдержке. Поэтому отличить синтетический сплав от сплавов, составы которых лежат по обе его стороны, невозможно, за исключением, конечно, случая достижения истинного равновесия.

### Фазовые диаграммы равновесия систем двух компонентов, претерпевающих полиморфные превращения

**Полиморфизм или аллотропия** – способность химического соединения или твердого раствора иметь разную структуру в зависимости от внешнего воздействия. Полиморфные (аллотропические) соединения (или полиморфы), как правило, образуются при различных условиях температуры и давления, причем каждая из полиморфных модификаций имеет свою область термодинамической устойчивости и отличается от других своими физическими свойствами. Для  $\text{SiO}_2$  известно много полиморфных модификаций, переходящих одна в другую или под действием температуры, или с применением давления (рис. 49).

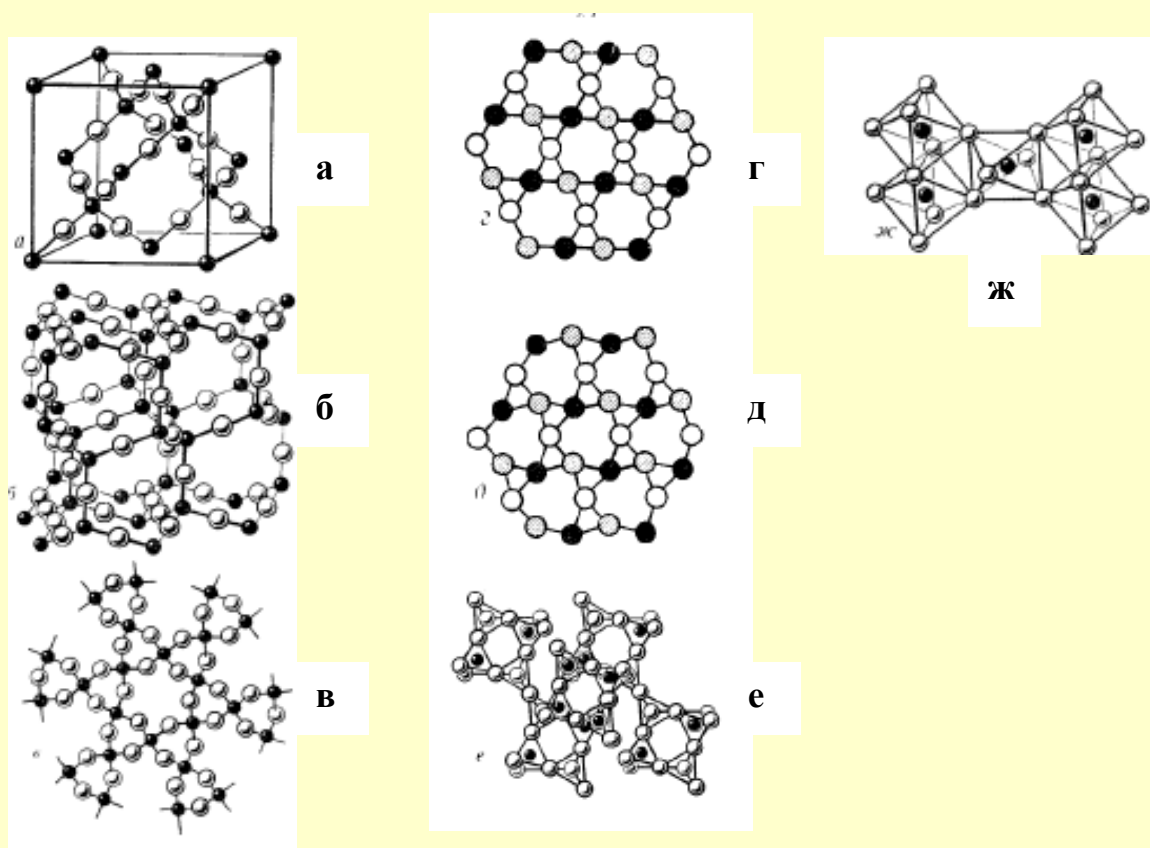


Рисунок 49 – Кристаллические модификации  $\text{SiO}_2$

а – кристобалит; б – тридимит; в – кварц; г, д – изменение структуры кварца при переходе; е – коэсит; ж – стишовит

Как известно, для некоторых веществ характерно явление полиморфизма, т.е. способность кристаллизоваться при разных температурах в разных кристаллических решетках. К ним относятся,

например, Fe, Co, Mn, Ti, Sn, C и другие элементы. Полиморфизм хотя бы одного из компонентов сплавов влияет на вид фазовых диаграмм равновесия, усложняя их.

В отличие от рассмотренных выше диаграмм, в которых ниже линии солидуса сплав претерпевал превращения, связанные с изменением растворимости при изменении температуры, в этих системах происходит вторичная кристаллизация (или перекристаллизации), обусловленная изменением типа кристаллической решетки при изменении температуры. Верхняя часть диаграммы с полиморфным превращением характеризует первичную кристаллизацию, нижняя — вторичную.

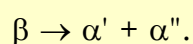
На рис. 50, а представлена диаграмма системы, компоненты которой взаимно нерастворимы в твердом состоянии и образуют эвтектику. Компонент А имеет две полиморфные модификации: низкотемпературную  $A_\alpha$  и высокотемпературную  $A_\beta$ .

При охлаждении любого сплава этой системы на линии  $PL$  (при постоянной температуре) происходит вторичная кристаллизация  $A_\beta \rightarrow A_\alpha$ . Если низкотемпературная модификация одного из компонентов, например  $A_\alpha$ , изоморфна другому, например компоненту В (иначе говоря, они кристаллизуются в одной кристаллической решетке), то они неограниченно растворяются друг в друге в твердом состоянии и диаграмма имеет вид, изображенный на рис. 50. Твердые растворы В в  $A_\alpha$  и  $A_\beta$  обозначены соответственно  $\alpha$  и  $\beta$ , причем  $\alpha$  является неограниченным, а  $\beta$  — ограниченным твердым раствором. На диаграмме (рис. 50, б)  $DPF$  линия перитектического превращения  $\beta + \beta \rightarrow \alpha$ . В области  $CDP$  одновременно существуют  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллы, состав которых изменяется по кривым  $CD$  и  $CP$ .

Если же компоненту В изоморфна высокотемпературная модификация  $A_\beta$ , то диаграмма примет вид, показанный на рис. 51, а. В этом случае  $\beta$  является неограниченным твердым раствором, а  $\alpha$  — ограниченным. При первичной кристаллизации образуются  $\beta$ -кристаллы. При охлаждении сплавов, лежащих левее точки  $D$ , ниже линии  $CD$   $\beta$ -фаза полностью превращается в  $\alpha$ -фазу. В области  $DCF$  сплавы имеют двухфазную ( $\alpha + \beta$ )-структуру. Сплавы состава правее точки  $F$  (рис. 51, а) не претерпевают превращения  $\beta \rightarrow \alpha$ , и при температурах ниже линии солидуса имеют структуру твердого раствора  $\beta$ .

В случае, когда полиморфизм характерен для обоих компонентов, а их низкотемпературные и высокотемпературные модификации изоморфны, то они образуют неограниченные твердые растворы  $\alpha$  и  $\beta$ , что отражено на диаграмме (рис. 51, б). Она представляет сдвоенную диаграмму для случая неограниченной растворимости компонентов в твердом состоянии.

При неограниченной растворимости высокотемпературных модификаций компонентов А и В и ограниченной низкотемпературных получается сдвоенная диаграмма, имеющая очертания диаграмм, приведенных на рис. 50 и 51. Эта диаграмма изображена на рис. 52, где  $\alpha'$  и  $\alpha''$  — соответственно ограниченные твердые растворы  $A_\alpha$  ( $B_\alpha$ ) и  $B_\alpha$  ( $A_\alpha$ ),  $\beta$  — неограниченный твердый раствор  $A_\beta$  ( $B_\beta$ ). При температуре, соответствующей линии  $CED$ , происходит распад  $\beta$ -твердого раствора с выделением  $\alpha'$ - и  $\alpha''$ -твердых растворов:



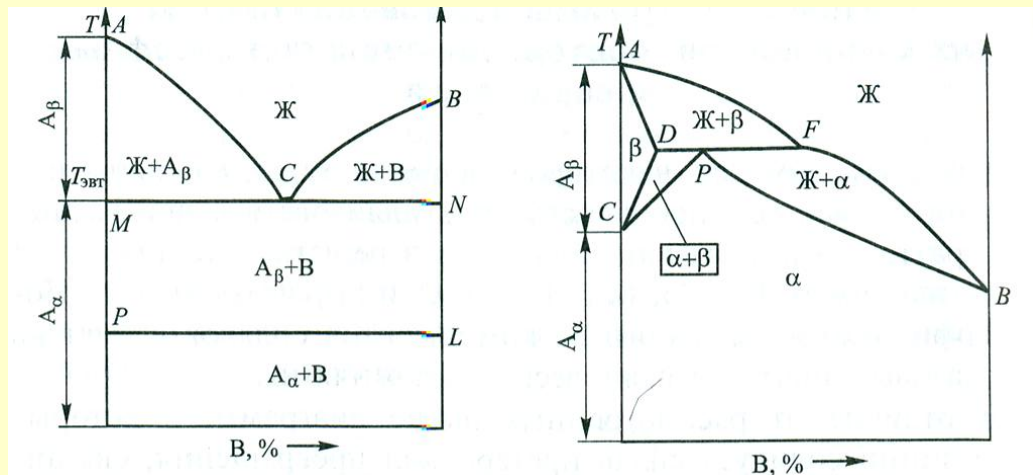


Рисунок 50 – Диаграммы фазового равновесия: с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии и полиморфизмом одного из них (а), с изоморфизмом низкотемпературной модификации одного из компонентов другому (б)

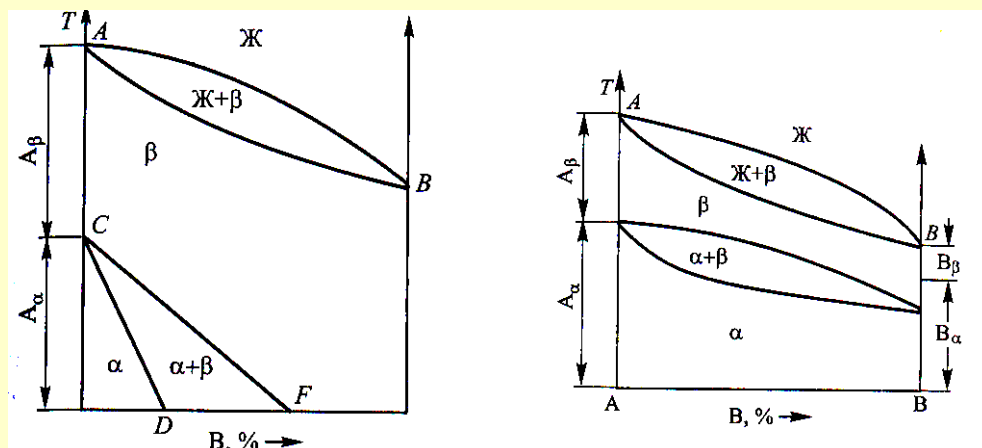


Рисунок 51 – Диаграммы фазового равновесия: а – с изоморфизмом высокотемпературной модификации одного из компонентов другому, б – с изоморфизмом низкотемпературной и высокотемпературной модификаций двух компонентов

### Диаграммы состояния с несмешивающимися компонентами

Диаграмма состояния Fe-Pb характеризуется незначительной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях. Достоверные сведения об образовании соединений в системе отсутствуют. При температуре 1530°C и концентрации 0,013 ат. % Pb в системе протекает монотектическая реакция (рис. 53). Температура монотектики практически совпадает с температурой плавления Fe. Растворимость железа в жидком

свинце при 600°C составляет 0,00085 ат. % и увеличивается с ростом температуры. Так, при 1302-1465°C она составляет 0,08-0,21 ат. %.

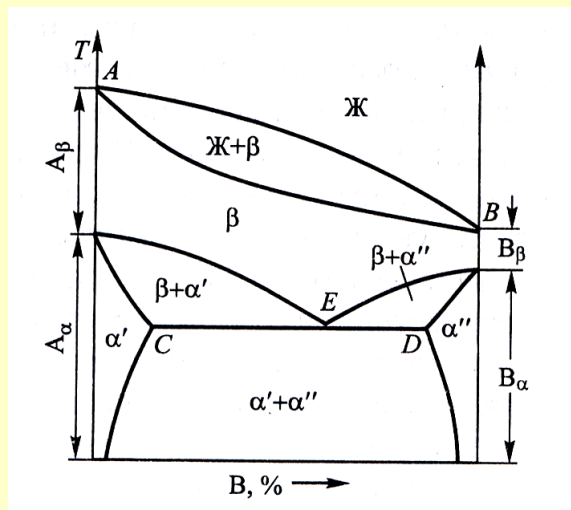


Рисунок 52 – Диаграмма фазового равновесия с неограниченной растворимостью высокотемпературных модификаций двух компонентов и ограниченной растворимостью низкотемпературных

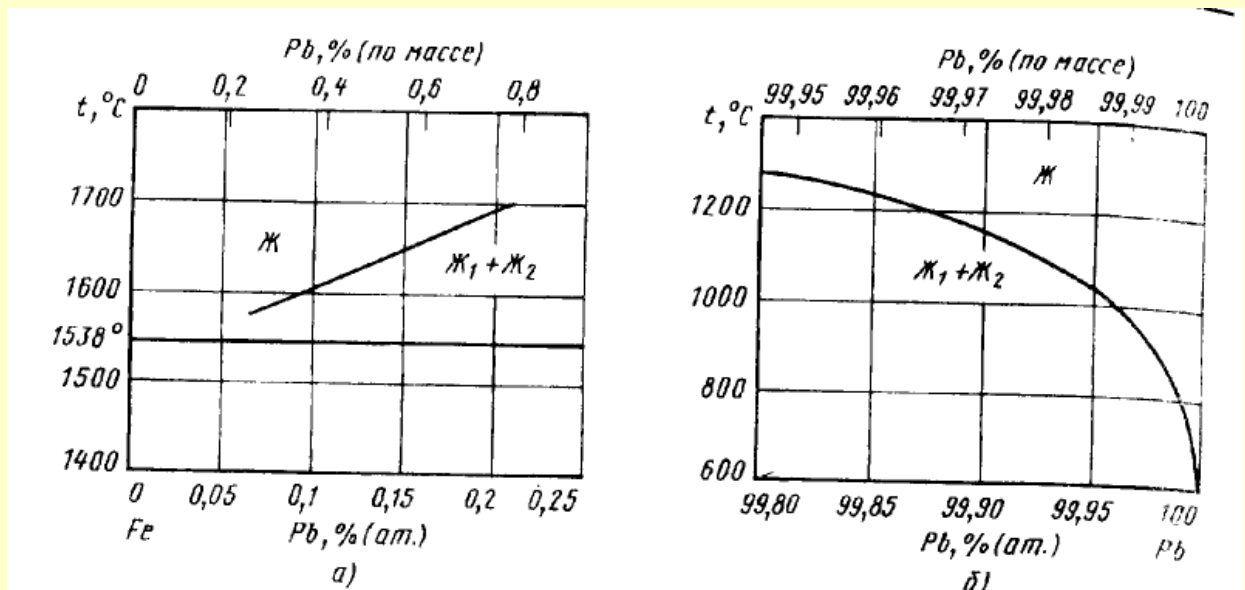


Рисунок 53 – Части диаграммы состояния Fe-Pb со стороны Fe и со стороны Pb

Полное отсутствие взаимной растворимости наблюдается также в бинарной системе Cr-Cs (рис. 54) в жидком и твердом состояниях. При этом растворимость хрома в цезии 0,001 ат. % даже меньше, чем кислорода 0,01 ат. %.

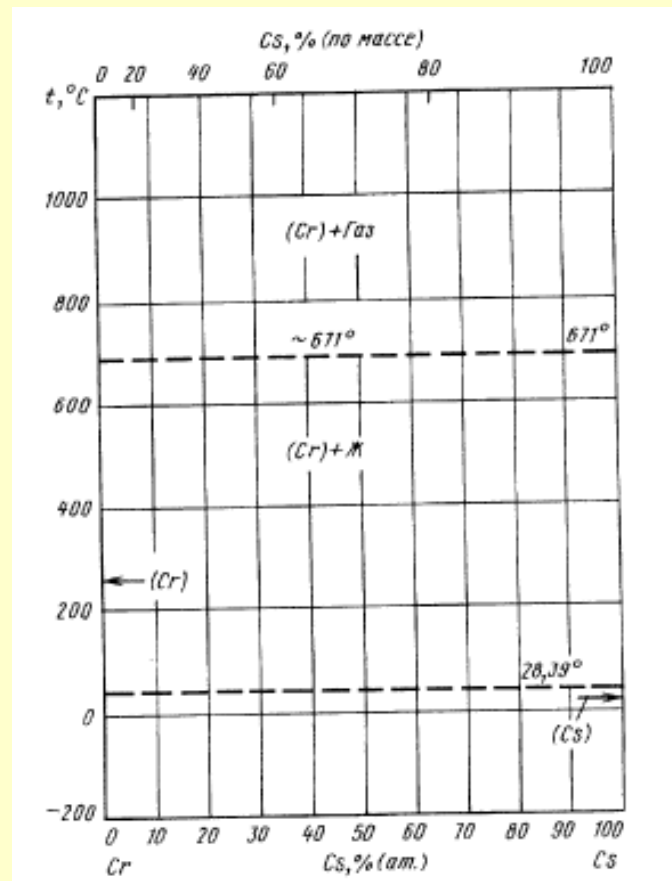


Рисунок 54 – Диаграмма состояния системы Cr-Cs

В заключение раздела, посвященного фазовым диаграммам равновесия, следует заметить, что рассмотренные в нем простейшие (предельные) случаи не часто встречаются на практике. Как правило, приходится иметь дело с реальными диаграммами более сложного вида (т. наз. комбинированными). Однако в них можно выделить рассмотренные выше типовые части, что существенно упрощает их анализ.

### Литература

1. Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Материаловедение. 1980
2. Гуляев А. П. Металловедение. 1986
3. Сидорин И. И. Основы материаловедения. 1976
4. Антикайн П. А. Металловедение. 1972
5. Солнцев Ю. П., Пряхин Е. П., Войткун Ф. Материаловедение. 1999
6. Лахтин Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов. 1993
7. Зенин Г. С., Привалова Т. А., Пенкина Н. В. Физическая химия. Часть 3. Фазовые равновесия и учение о растворах. 2003
8. Захаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. 1990
9. Бондаренко Г. Г., Кабанова Т. А., Рыбалко В. В. Материаловедение. 2007
10. Кнорозов Б. В., Усова Л. Ф., Третьяков А. В. и др. Технология металлов и материаловедение. 1987