

Многокомпонентные материалы, фазы, диаграммы состояни

1. Многокомпонентные материалы, сплавы
2. Определение фаз и многофазных структур.
3. Фазовые диаграммы состояний.

Многокомпонентные материалы

Композиционные (композитные) материалы

Композиционный материал — неоднородный сплошной материал, состоящий из двух или более компонентов, среди которых можно выделить армирующие элементы, обеспечивающие необходимые механические характеристики материала, и матрицу (или связующее), обеспечивающую совместную работу армирующих элементов.

Механическое поведение композита определяется соотношением свойств армирующих элементов и матрицы, а также прочностью связи между ними. Эффективность и работоспособность материала зависят от правильного выбора исходных компонентов и технологии их совмещения, призванной обеспечить прочную связь между компонентами при сохранении их первоначальных характеристик.

Преимущества композиционных материалов:

- высокая удельная прочность
- высокая жёсткость (модуль упругости 130...140 ГПа)
- высокая износостойкость

Многокомпонентные материалы

Композиционные (композитные) материалы

Композитный материал (КМ), композит — **многокомпонентные материалы**, состоящие, как правило, из пластичной основы (матрицы), армированной наполнителями, обладающими высокой прочностью, жёсткостью и т. д. Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих. Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя, получают широкий спектр материалов с требуемым набором свойств. Многие композиты превосходят традиционные материалы и сплавы по своим механическим свойствам и в то же время они легче. Использование композитов обычно позволяет уменьшить массу конструкции при сохранении или улучшении её механических характеристик.

Многокомпонентные материалы

Композиционные (композитные) материалы

Полимерные композитные материалы (ПКМ)

Композитные материалы с металлической матрицей

Композитные материалы на основе керамики

Металлические многокомпонентные материалы

Металлические материалы и их классификация

Металлы - кристаллические вещества, характеризующиеся высокими электро- и теплопроводностью, ковкостью, способностью хорошо отражать электромагнитные волны и другими специфическими свойствами. Свойства металлов обусловлены их строением: в их кристаллической решетке есть не связанные с металлами электроны, которые могут свободно перемещаться. Обычно применяют не чистые металлы, а сплавы.

Металлы - тела твёрдые, ковкие и блестящие. Металлы, применяемые для производства строительных материалов, разделяют на две группы: чёрные и цветные. Чёрные металлы представляют собой сплав железа с углеродом - чугун или сталь. К цветным относят алюминий, медь, цинк, олово, никель, титан, магний и др.

Сплавы - это системы, состоящие из нескольких металлов или металлов и неметаллов. Сплавы обладают всеми характерными свойствами металлов.

Классификация сплавов

По основному компоненту

- 1) железные
- 2) алюминиевые
- 3) медные
- 4) магниевые
- 5) титановые и др.

По числу компонентов

- 1) двухкомпонентные (двойные)
- 2) трёхкомпонентные (тройные)
- 3) многокомпонентные

По технологии изготовления полуфабрикатов и изделий

- 1) литейные
- 2) деформируемые
- 3) порошковые (спеченные) и др.

Классификация сплавов

По плотности

- 1) лёгкие (магниевые, бериллиевые, алюминиевые, титановые сплавы) с малой плотностью (до 5000 кг/м^3)
- 2) тяжелые (стареющие сплавы, главным образом на основе вольфрама) с высокой (не менее $15\ 000 \text{ кг/м}^3$) плотностью

По температуре плавления

- 1) легкоплавкие, имеющие низкую температуру плавления (припой, баббиты и др.);
- 2) тугоплавкие (сплавы на основе ниобия, молибдена, тантала, вольфрама и др.), температура плавления которых выше $1800 \text{ }^\circ\text{C}$

Классификация сплавов

По применению

- 1) антифрикционные (сплавы с низким коэффициентом трения и высоким уровнем износостойкости)
- 2) коррозионно-стойкие (сплавы на основе железа, никеля, меди, алюминия, титана и других элементов, отличающиеся повышенной коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах)
- 3) криогенные (прецизионные сплавы на основе железа, никеля, алюминия, характеризующиеся комплексом тепловых, электрических, магнитных, механических свойств и предназначенные для работы при низких температурах (от -269 до $+20$ °C))
- 4) магнитные (сплавы, обладающие ферромагнетизмом)
- 5) немагнитные (сплавы на основе меди, алюминия, железа, магнитная проницаемость которых близка к единице)
- 6) пружинные (сплавы на железной, медной, никелевой, кобальтовой и других основах с высоким пределом упругости и релаксационной стойкостью)
- 7) другие

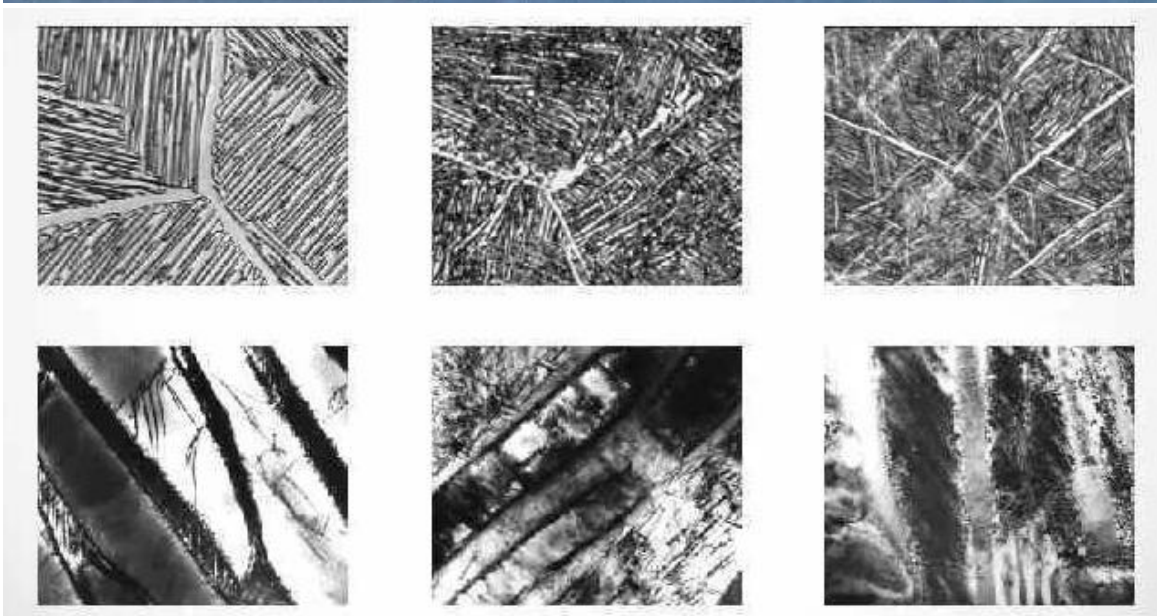
Определение фазы

Фаза – однородная гомогенная составная часть системы, характеризующаяся определенным составом, свойствами, типом кристаллической решётки и отделенная от других частей системы границами или поверхностями раздела

Титановый сплав ВТ6 – Ti – 6 мас. % Al – 4 мас. % V



Изображения
в растровом
электронном
микроскопе



Изображения
в оптическом
микроскопе

Изображения в
просвечивающем
электронном
микроскопе

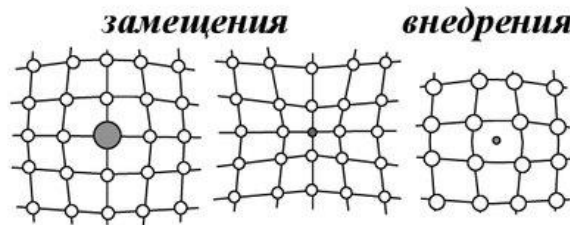
Сплав ВТ6 состоит из прослоек двух фаз: α -фазы и β -фазы

Определение (термодинамической) фазы

В отличие от чистых металлов процесс образования сплавов намного сложнее. Результат кристаллизации редко бывает однозначным, поскольку определяется несколькими факторами: взаимной растворимостью компонент, условиями охлаждения, последующей термообработкой. Если сплав состоит из зерен одного химического состава, то он является однофазным (гомогенным). Если образуются кристаллы разного химического состава, то сплав считается многофазным (гетерогенным), а разновидности образующихся кристаллов определяют его **фазовый состав**.

Типичные твердые фазы металлических сплавов

Твердый раствор



- кристаллическая решетка одного из компонентов;
- расположение растворенных атомов стохастическое
- содержание растворенного компонента и свойства изменяются в пределах области гомогенности;
- Тип химической связи металлический или комбинированный;

Химическое соединение (промежуточная фаза)

- кристаллическая структура отличается от структур компонентов;
- расположение атомов каждого компонента в определенных для него узлах;
- состав фазы может быть стехиометрическим, может меняться, соответственно свойства постоянные или изменяющиеся;
- тип химической связи ковалентный, комбинированный или металлический.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ

Механические, технологические и другие свойства, в конечном счете, определяются фазовым составом и структурными составляющими. Этим объясняется целесообразность существования большого количества сплавов, часто «незначительно» отличающихся по своему химическому составу. Существует определенная связь между фазовым составом и свойствами сплавов.

1. Однофазные сплавы на основе ненасыщенного раствора имеют высокую пластичность при низких и высоких температурах, поэтому хорошо поддаются и холодной и горячей деформации. Отсутствие фазовых превращений при изменении температуры исключает возможность их термоупрочнения, поэтому они упрочняются только холодной деформацией.

2. Многофазные сплавы с малопластичными или хрупкими фазами имеют пониженную пластичность. Обычно они ограниченно поддаются обработке давлением (например, только в «горячем» или «холодном» состоянии) или вообще не деформируются.

3. Сплавы, имеющие в своем составе компоненты с переменной растворимостью, допускают термоупрочнение (путем закалки и последующего старения).

4. Сплавы с составом, близким к эвтектическому, имеют повышенные литейные свойства (из-за отсутствия крупных первичных кристаллов применяются доэвтектические сплавы).

Сплавы, допускающие горячую и (или) холодную обработку давлением (прессование, волочение, прокатка, ковка) относятся к деформируемым сплавам. Сплавы с хорошими литейными свойствами называются литейными. Такое деление часто условное, т.к. многие сплавы используются и как деформируемые и как литейные.

Фазовый переход (превращение)

Фазовый переход (фазовое превращение) в термодинамике — переход вещества из одной термодинамической фазы в другую при изменении внешних условий (давление, температура).

С точки зрения движения системы по фазовой диаграмме при изменении её интенсивных параметров (температуры, давления и т. п.), фазовый переход происходит, когда система пересекает линию, разделяющую две фазы.

Поскольку разные термодинамические фазы описываются различными уравнениями состояния, всегда можно найти величину, которая скачкообразно меняется при фазовом переходе.

Поскольку разделение на термодинамические фазы — более мелкая классификация состояний, чем разделение по **агрегатным состояниям** вещества, то далеко не каждый фазовый переход сопровождается сменой агрегатного состояния. Но любая смена агрегатного состояния есть фазовый переход.

Фазовый переход (превращение)

Наиболее часто рассматриваются фазовые переходы при изменении температуры, но при постоянном давлении (как правило равном одной атмосфере). Именно поэтому часто употребляют термины «точка» (а не линия) фазового перехода, температура плавления и т. д. Разумеется, фазовый переход может происходить и при изменении давления, и при постоянных температуре и давлении, но и при изменении концентрации компонентов (например, появление кристалликов соли в растворе, который достиг насыщения).

Различают фазовые переходы **первого рода и **второго рода**!**

Фазовый переход первого рода

При **фазовом переходе первого рода** скачкообразно изменяются самые главные, первичные параметры: удельный объем, количество запасённой внутренней энергии, концентрация компонентов и т. п. Имеется в виду скачкообразное изменение этих величин при изменении температуры, давления и т. п., а не скачкообразное изменение во времени.

Примеры **фазовых переходов первого рода**:

- плавление и кристаллизация;
- испарение и конденсация;
- сублимация и десублимация.

Фазовый переход второго рода

При **фазовом переходе второго рода** плотность и внутренняя энергия не меняются, так что невооружённым глазом такой фазовый переход может быть незаметен. Скачок же испытывают их производные по температуре и давлению: теплоёмкость, коэффициент теплового расширения, различные восприимчивости и т. д. Фазовые переходы второго рода происходят в тех случаях, когда меняется симметрия строения вещества (симметрия может полностью исчезнуть или понизиться).

Наиболее распространённые примеры **фазовых переходов второго рода**:

- прохождение системы через критическую точку;
- переход парамагнетик - ферромагнетик или парамагнетик – антиферромагнетик (параметр порядка - намагниченность);
- переход металлов и сплавов в состояние сверхпроводимости (параметр порядка - плотность сверхпроводящего конденсата);
- переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние (параметр порядка – плотность сверхтекучей компоненты);
- Переход аморфного материала в стеклообразное состояние.

Фазовая диаграмма

Фазовая диаграмма (диаграмма состояния) - графическое изображение состояний термодинамической системы в пространстве основных параметров состояния — температуры T , давления p и состава x .

Фазовые диаграммы позволяют узнать, какие фазы (однородные подсистемы, отличающиеся строением и/или свойствами от других) могут присутствовать в данной системе при данных условиях и составе. Для сложных систем, состоящих из многих фаз и компонентов, построение диаграмм состояния по экспериментальным данным и данным термодинамического моделирования является важнейшим способом предсказания поведения в ходе различных процессов. Анализ относительного расположения полей, разделяющих их поверхностей и линий, а также точек сочленения последних позволяет однозначно и наглядно определять условия фазовых равновесий, появления в системе новых фаз и химических соединений, образования и распада жидких и твердых растворов и т. п.

Фазовая диаграмма

Помимо температуры и давления могут рассматриваться и другие параметры состояния системы, например, напряженность магнитного поля (H). Тогда фазовая диаграмма становится многомерной и рассматриваются различные ее сечения, например $H-T$, а в правиле фаз число 2 меняется на соответствующее число обобщенных сил (полей).

Фазовые диаграммы многокомпонентных систем также являются многомерными. Удобно изучать их плоские сечения, такие, как температура-состав и давление-состав. Для изобарно-изотермических сечений фазовых диаграмм трехкомпонентных систем, описывающих зависимость фазового состава системы только от ее компонентного состава, используют так называемые треугольники Гиббса.

Основные понятия

Анализ диаграмм плавкости осуществляется с помощью **правила фаз Гиббса**, которое опирается на понятия “фаза, компонент, степень свободы”.

Правило фаз основано на **втором законе термодинамики** и относится к системам, находящимся в состоянии термодинамического равновесия.

Фазой называется гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, на которой скачком изменяются какие-либо свойства.

Компонентом называется такая часть системы, содержание которой не зависит от содержания других частей. Компоненты могут быть выделены из системы и существовать вне ее. Смесь газов является однофазной, но многокомпонентной системой. Вода, лед также являются однофазными, но однокомпонентными системами, так как водород и кислород в них входят в определенных соотношениях: количество одного зависит от количества другого. Число компонентов системы - это наименьшее число составных частей, достаточное для образования всех фаз системы.

Число степеней свободы—число независимых переменных (температура, давление, концентрация), которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз оставались прежними. Если число степеней свободы равно нулю (инвариантная система), то нельзя изменять внешние и внутренние факторы системы (температуру, давление, концентрацию) без того, чтобы это не вызывало изменения числа фаз. Если число степеней свободы равно единице (моновариантная система), то возможно изменение в некоторых пределах одного из перечисленных параметров, и это не вызовет уменьшения или увеличения числа фаз.

Правило фаз Гиббса

Правило фаз Гиббса является **законом фазового равновесия**.

Это математическое выражение условий равновесия системы, то есть показывает количественную зависимость между числом степеней свободы системы **C**, числом независимых компонентов **K** и числом фаз **Ф**. Если на равновесие в системе влияет **n** внешних факторов, то правило фаз Гиббса запишется следующим образом:

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

Из уравнения следует, что число степеней свободы **C** возрастает с увеличением числа независимых компонентов **K** и уменьшается при росте числа фаз **Ф**. Для однокомпонентной **K = 1** системы при изменении двух внешних факторов температуры и давления **n = 2**, максимальное количество фаз равно **трем** (твердая, жидкая и газообразная).

Правило фаз Гиббса для однокомпонентной системы.

В равновесной термодинамической системе, на которую из внешних факторов оказывают влияние только температура и давление, число термодинамических степеней свободы равно числу компонентов минус число фаз плюс два.

Фазовые диаграммы состояния двухкомпонентных систем

Диаграмма состояния - графическое изображение зависимости какого-либо свойства системы от ее состава. Диаграммы состояния строят по экспериментальным данным в координатах температура – состав. Они широко применяются при изучении различных минералов, силикатных систем, горных пород, металлических сплавов, водных растворов солей и др.

К основным типам диаграмм состояния двухкомпонентных конденсированных систем относятся:

- диаграмма с простой эвтектикой;
- диаграмма с образованием устойчивого химического соединения (конгруэнтно плавящегося);
- диаграмма с образованием неустойчивого химического соединения (инконгруэнтно плавящегося);
- диаграмма с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии;
- диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (I и II вида);
- диаграмма с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии.

Для таких систем при $p = \text{const}$, правило фаз Гиббса имеет вид:

$$C = 3 - \Phi.$$

Элементы диаграмма состояний

Важные элементы двухкомпонентных диаграмм:

- **линия ликвидуса** - линия, выше которой наличествует только жидкая фаза;
- **линию солидуса** – линия, ниже которой присутствует только твердая фаза;
- **эвтектические точки** (точки **конгруэнтного плавления**), общие для солидуса и ликвидуса (на изломе последнего);
- **перитектические точки** (точки **инконгруэнтного плавления**, т. е. плавления с частичным разложением твердой фазы) на кривой ликвидуса, в которых могут сосуществовать жидкая фаза и две твердых фазы, а также соответствующие горизонтальные линии эвтектических и перитектических превращений;
- **эвтэктика** - инвариантная (при постоянном давлении) точка в системе из n компонентов, в которой находятся в равновесии n твёрдых фаз и жидкая фаза (эвтэктика — смесь двух или более твердых фаз, одновременно кристаллизовавшихся из расплава, характеризующегося постоянной температурой кристаллизации и составом).

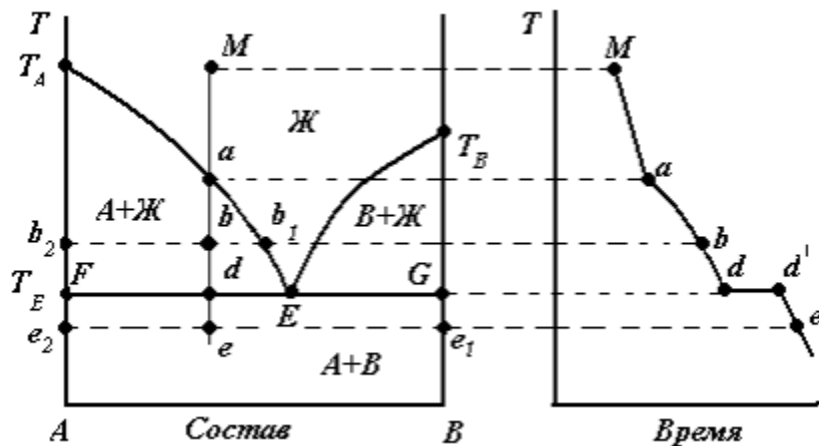
Конгруэнтное плавление – плавление, при котором состав жидкости совпадает с составом твердой фазы — химического соединения, из которого эта жидкость образовалась (изотермическое или изобарическое плавление, при котором твердая и жидкая фазы имеют один и тот же состав от начала и до конца превращения).

Инконгруэнтное плавление - плавление с разложением, при котором твёрдая фаза преобразуется в расплав и твёрдую фазу другого состава, например, в бинарной системе D (твёрдая фаза) \rightarrow L (расплав) + A (твёрдая фаза).

Диаграмма состояния системы I типа, с эвтектикой

Является наиболее простой диаграммой состояния, в которой компоненты неограниченно смешиваются друг с другом в жидком состоянии. Однако совершенно не смешиваются в твердом состоянии, химически не взаимодействуют друг с другом и не образуют твердых растворов.

Диаграмма состояния системы с простой эвтектикой для компонентов А и В схематически представлена на рисунке.

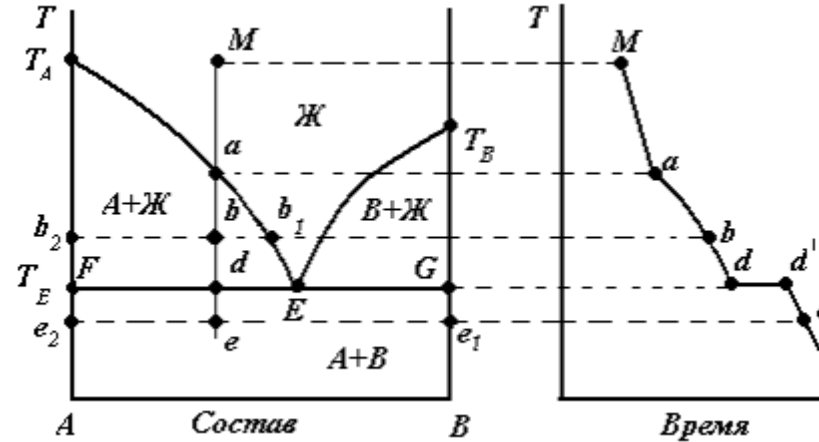


$T_A E$ – линия ликвидуса (каждая точка на линии показывает состав расплава, который находится в равновесии с кристаллами А);

$T_B E$ – линия ликвидуса (в равновесии с кристаллами В);

$F E G$ – линия солидуса (линия эвтектики).

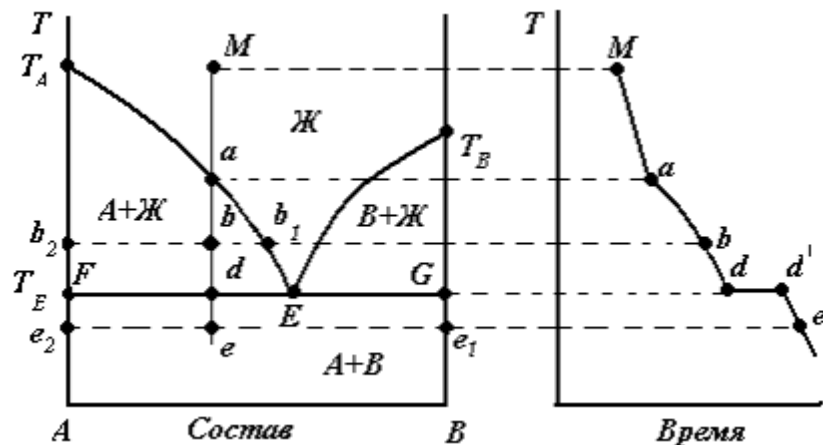
Диаграмма состояния системы I типа, с эвтектикой



Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точкой М.

Точка	Что происходит	Что означает число степеней свободы
М	Охлаждение расплава	Можно менять температуру и состав расплава
а	Появляются первые кристаллы компонента А	Можно менять только температуру
б	Продолжают выпадать кристаллы компонента А, состав расплава b_1 , состав твердой фазы b_2	Можно менять или температуру или состав расплава
д	Одновременно кристаллизуются компоненты А и В, на кривой охлаждения участок $d-d'$	Система инвариантна
е	Охлаждение механической смеси компонента А состава e_2 и компонента В состава e_1	Можно менять только температуру

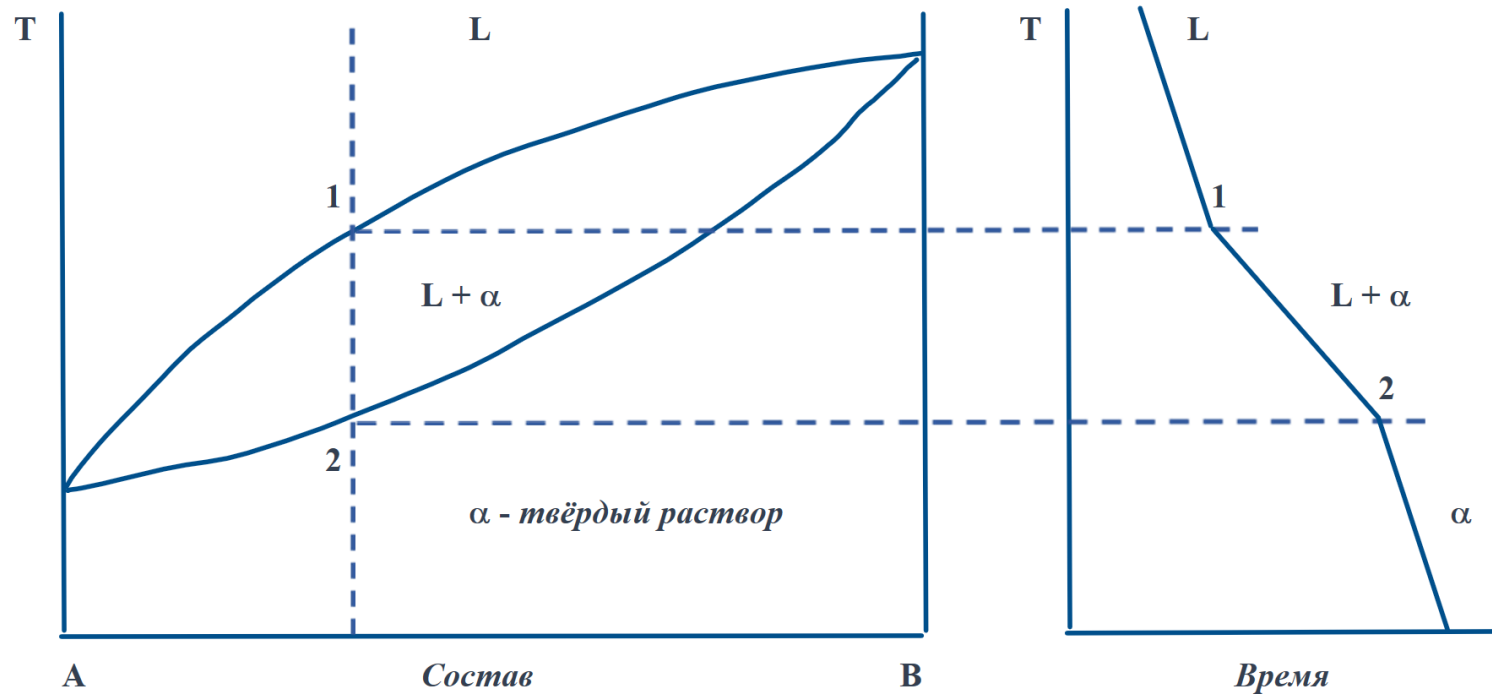
Диаграмма состояния системы I типа, с эвтектикой



Соотношение между количеством твердой и жидкой фаз определяется по **правилу рычага**. Например, смесь в точке *b* соответствует начальному составу 40% А и 60% В, то при температуре T_a она представляет собой гетерогенную систему из кристаллов вещества А и жидкой фазы. Для определения состава этих фаз проводят горизонталь b_2b_1 через точку *b* до пересечения с границами области (длина рычага). Определить количество кристаллической фазы и жидкого расплава можно по соотношению:

$$\frac{m_{\text{кр.ф.}}}{m_{\text{ж.р.}}} = \frac{bb_1}{bb_2}$$

Диаграмма состояния системы II типа



Компоненты А и В. Фазы: L (жидкий раствор), α (твёрдый раствор).

Если два компонента А и В неограниченно растворяются в жидком и твёрдом состояниях, то возможно существование только двух фаз – жидкого раствора L и твёрдого раствора α. Трёх фаз быть не может. Кристаллизация при постоянной температуре не наблюдается и горизонтальной линии на диаграмме нет.

Кривая охлаждения для сплава 1: выше точки 1 сплав находится в жидком состоянии. В точке 1 отмечается перегиб - начало кристаллизации, в точке 2 - снова отмечается перегиб - окончание кристаллизации. Между точками 1 и 2 система состоит из жидкого расплава L и твёрдой фазы - кристаллов α.

Фазовая диаграмма III типа, с конгруэнтно плавящимся химическим соединением

Если компоненты А и В образуют одно устойчивое химическое соединение состава A_xB_y , плавящееся без разложения, то на диаграмме состояния кривая ликвидуса образует максимум в точке Д (см. рисунок). В этой точке состав кристаллической фазы совпадает с составом жидкой фазы. В случае, если максимум на диаграмме имеет острую форму, химическое соединение A_xB_y устойчиво при плавлении; если максимум «пологий», то химическое соединение частично диссоциирует при плавлении.

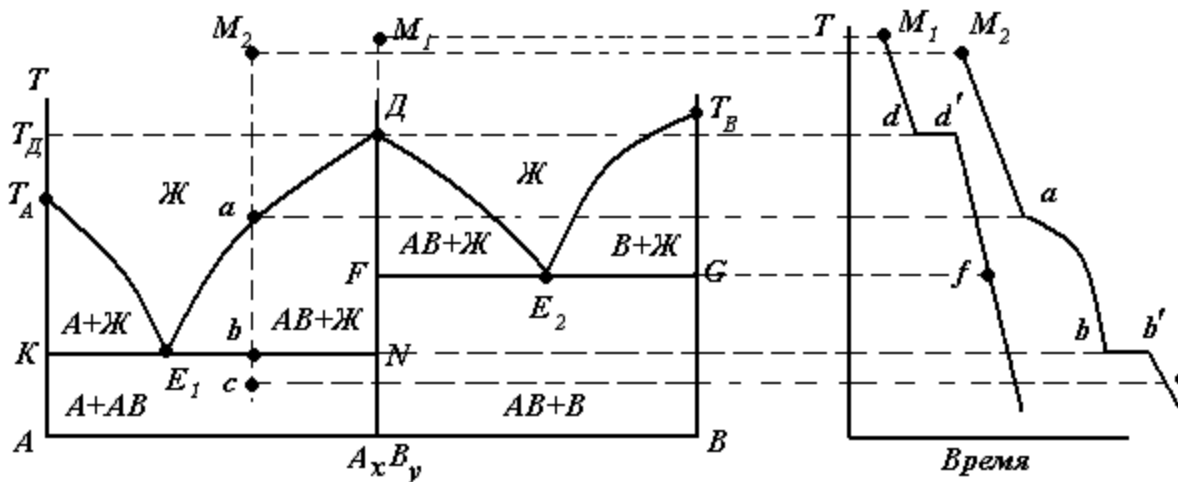
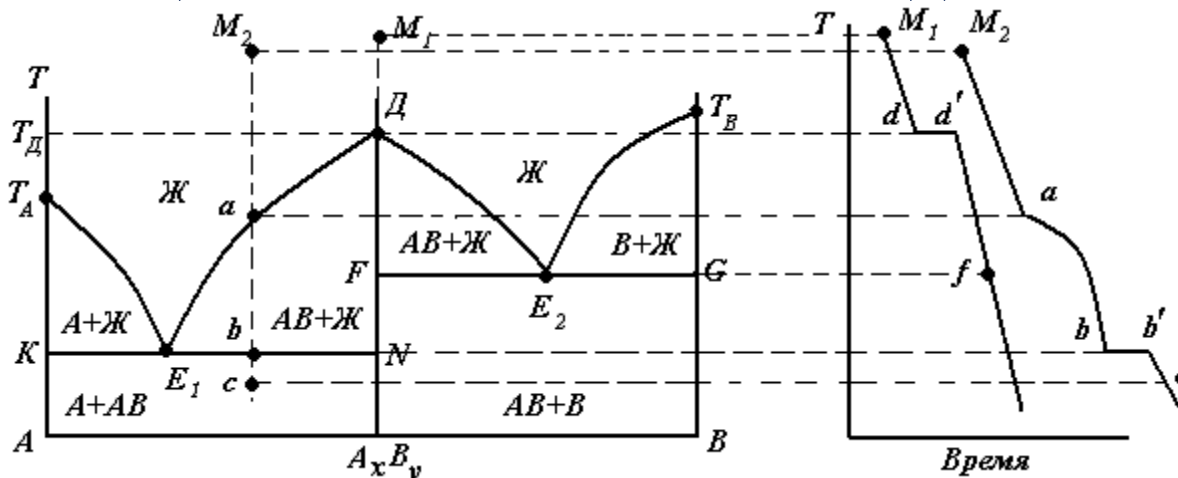


Диаграмма состояния системы с образованием химического соединения, плавящимся без разложения (конгруэнтно)

Фазовая диаграмма III типа, с конгруэнтно плавящимся химическим соединением



Фазовая диаграмма представляет собой как бы две диаграммы с простой эвтектикой: А-АВ и В-ВА. Можно разделить такую диаграмму на две части по вертикали, соответствующей химическому соединению, и рассматривать каждую часть диаграммы отдельно.

Состав химического соединения A_xB_y в точке Д можно определить, зная состав соединения в мольных или массовых процентах.

Состав
компонентов А
и В выражен в
мольных
процентах:

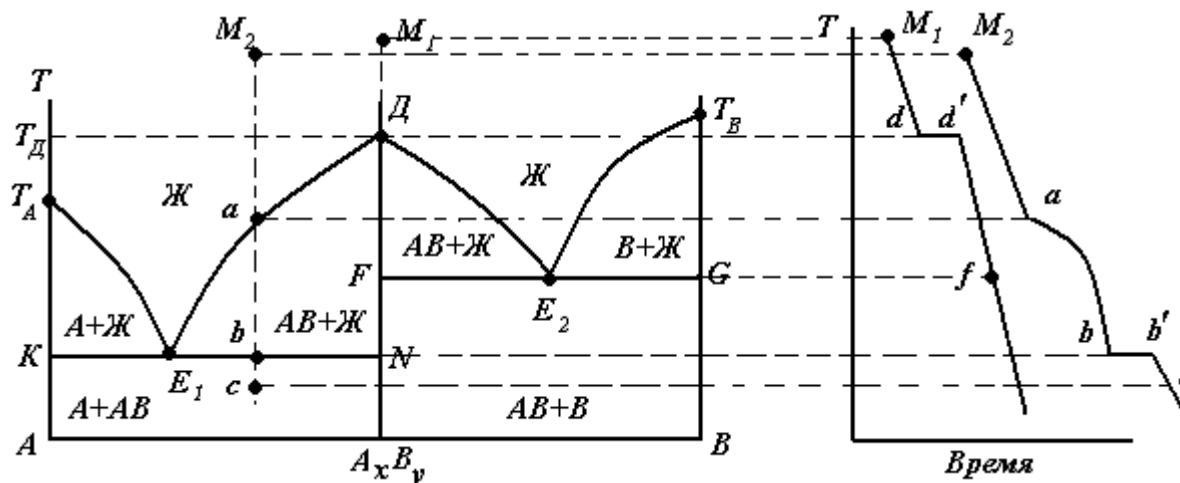
$$\frac{A}{B} = \frac{40\%}{60\%} = \frac{2}{3}$$

→ Состав химического соединения A_2B_3 .

$$\frac{A}{B} = \frac{50\%}{50\%} = \frac{1}{1}$$

→ Состав химического соединения АВ.

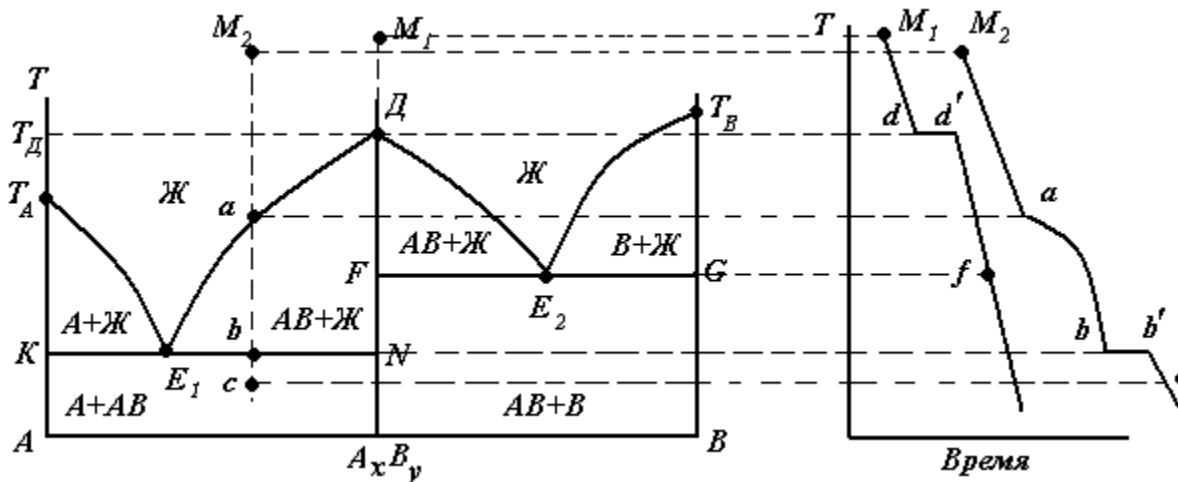
Фазовая диаграмма III типа, с конгруэнтно плавящимся химическим соединением



Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точками M_1 и M_2 .

Точка M_1 отвечает составу конгруэнтно плавящегося химического соединения A_xB_y . Число независимых компонентов системы, образованных из одного химического соединения A_xB_y , равно единице и число степеней свободы в этом случае равно: $C = K - \Phi + 1 = 1 - \Phi + 1 = 2 - \Phi$.

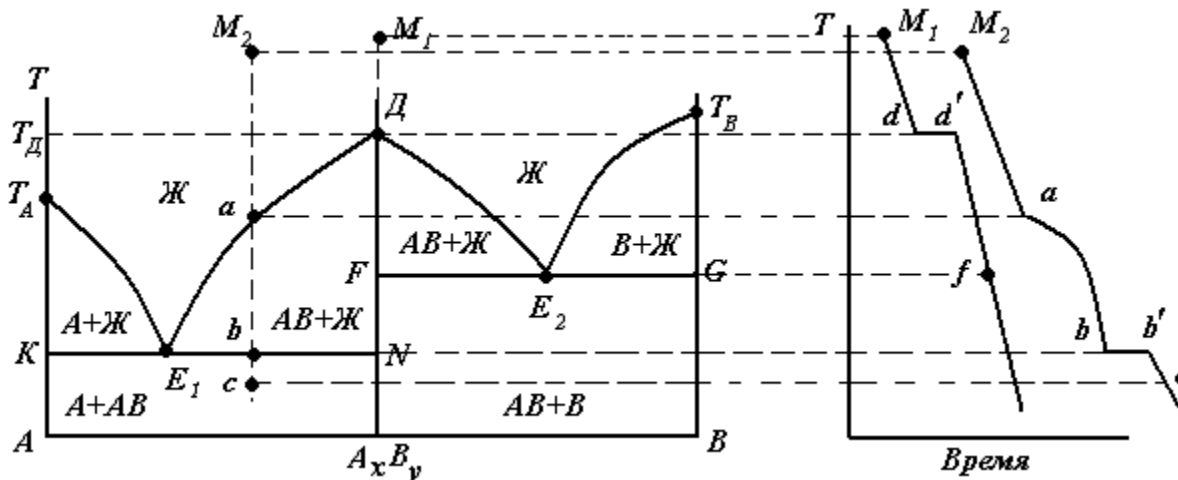
Фазовая диаграмма III типа, с конгруэнтно плавящимся химическим соединением



Процесс охлаждения расплава, заданного точкой M_1 .

Точка	Что происходит	Что означает число степеней свободы
M_1	Охлаждение расплава	Можно менять только температуру
Д	Появляются первые кристаллы компонента A_xB_y	Система инвариантна
F	Охлаждается твердая фаза химического соединения A_xB_y	Можно менять только температуру

Фазовая диаграмма III типа, с конгруэнтно плавящимся химическим соединением

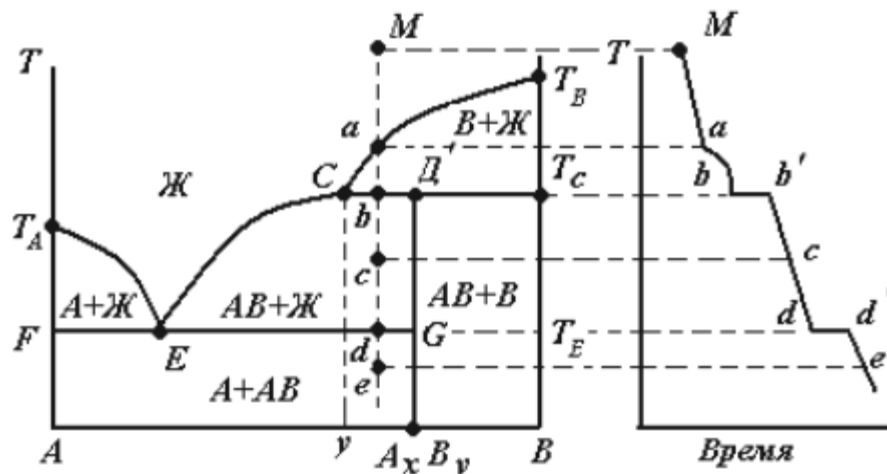


Процесс охлаждения расплава, заданного точкой M_2 .

M_2	Охлаждение расплава	Можно менять температуру и состав расплава
a	Появляются первые кристаллы компонента $A_x B_y$	Можно менять только температуру
b	Кристаллизуются компонент A и химическое соединение $A_x B_y$	Система инвариантна
c	Охлаждение механической смеси A и $A_x B_y$	Можно менять только температуру

Фазовая диаграмма IV типа, с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением

Диаграмма, когда компоненты **A** и **B** могут образовывать химическое соединение A_xB_y , плавящееся с разложением, т.е. инконгруэнтно, приведена на рисунке.



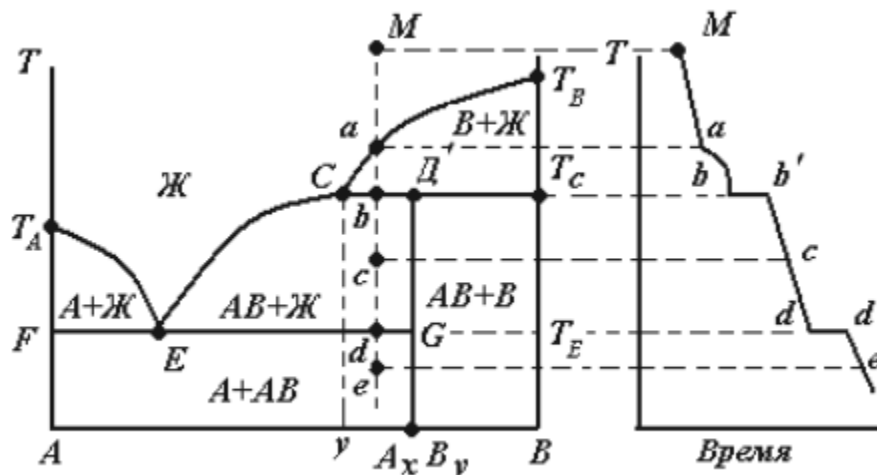
Инконгруэнтно плавящееся химическое соединение A_xB_y устойчиво только ниже температуры T_c . При повышении температуры выше T_c химическое соединение распадается на две фазы: кристаллы компонента B и расплав состава y (точка C).

На перитектической прямой CDT_c в равновесии находятся три фазы:

- расплав состава точки C (CL);
- кристаллы A_xB_y состава точки D;
- кристаллы компонента B.

Фазовая диаграмма IV типа, с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением

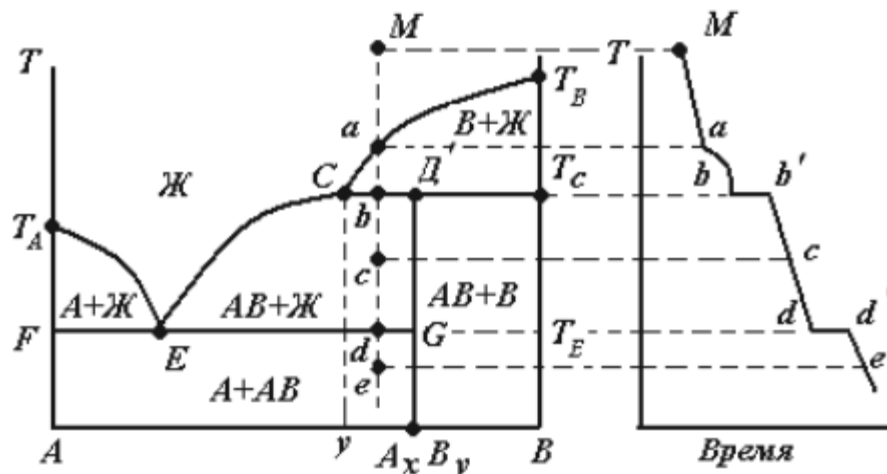
Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точкой М.



Точка	Что происходит	Что означает число степеней свободы
М	Охлаждение расплава	Можно менять температуру и состав расплава
a	Появляются первые кристаллы компонента В	Можно менять или температуру или состав расплава
b	Начинается кристаллизация хим. соединения A_xB_y , ранее выпавшие кристаллы компонента В растворяются, на кривой охлаждения горизонтальный участок $b-b'$	Система инвариантна
c	Продолжается кристаллизация A_xB_y из расплава	Можно менять или температуру или состав расплава
d	Кристаллизуются компонент А и химическое соединение A_xB_y , на кривой охлаждения горизонтальный участок $d-d'$	Система инвариантна
e	Охлаждение механической смеси А и A_xB_y	Можно менять только температуру

Фазовая диаграмма IV типа, с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением

Диаграмма, когда компоненты **A** и **B** могут образовывать химическое соединение A_xB_y , плавящееся с разложением, т.е. инконгруэнтно, приведена на рисунке.

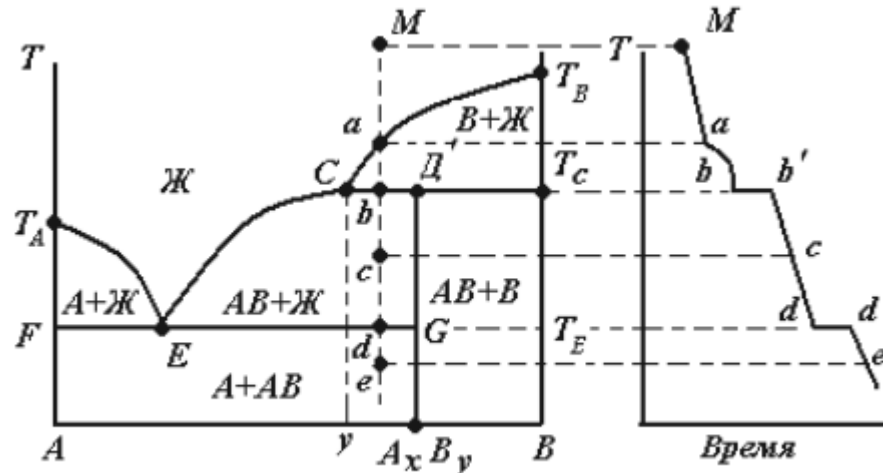


Инконгруэнтно плавящееся химическое соединение A_xB_y устойчиво только ниже температуры T_c . При повышении температуры выше T_c химическое соединение распадается на две фазы: кристаллы компонента B и расплав состава y (точка C).

На перитектической прямой $CDTC$ в равновесии находятся три фазы:

- расплав состава точки C (CL);
- кристаллы A_xB_y состава точки D;
- кристаллы компонента B.

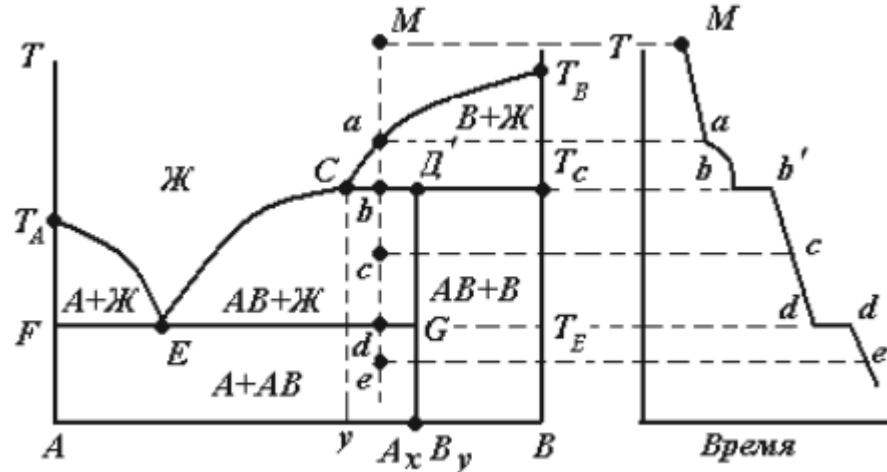
Фазовая диаграмма IV типа, с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением



По правилу фаз Гиббса число степеней свободы в точке С равно нулю ($C = 3 - \Phi = 3 - 3 = 0$), что указывает на постоянство температуры T_c и состава расплава. Чтобы состав расплава не менялся, одновременно с кристаллизацией A_xB_y ранее выпавшие кристаллы компонента В должны растворяться, поддерживая постоянным содержание компонента В в расплаве. При этом происходит перитектическое превращение: $L_c + B > A_xB_y$.

Точка С называется точкой перитектики, температура T_c - температурой перитектики. В точке перитектики, так же как и в точке эвтектики, в равновесии находятся расплав и две твердые фазы. Однако процессы при охлаждении существенно различаются: в точке эвтектики одновременно кристаллизуются две твердые фазы, а в точке перитектики – одна твердая фаза кристаллизуется, а другая растворяется. На кривой охлаждения при T_c наблюдается горизонтальный участок $b-b'$.

Фазовая диаграмма IV типа, с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением



Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точкой М.

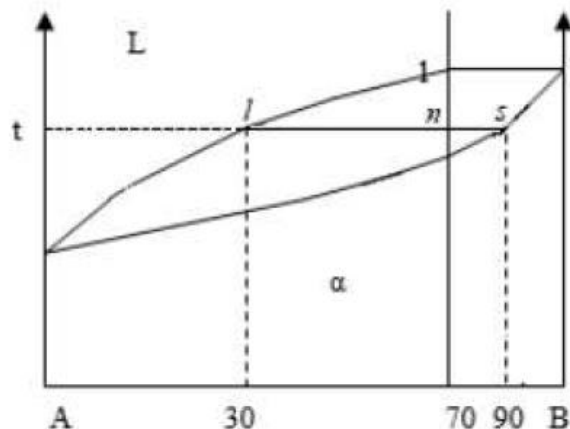
Точка	Что происходит	Что означает число степеней свободы
М	Охлаждение расплава	Можно менять температуру и состав расплава
a	Появляются первые кристаллы компонента В	Можно менять или температуру или состав расплава
b	Начинается кристаллизация хим. соединения $A_x B_y$, ранее выпавшие кристаллы компонента В растворяются, на кривой охлаждения горизонтальный участок $b-b'$	Система инвариантна
c	Продолжается кристаллизация $A_x B_y$ из расплава	Можно менять или температуру или состав расплава
d	Кристаллизуются компонент А и химическое соединение $A_x B_y$, на кривой охлаждения горизонтальный участок $d-d'$	Система инвариантна
e	Охлаждение механической смеси А и $A_x B_y$	Можно менять только температуру

Правило отрезков

Пользуясь диаграммой состояния, можно для любой температуры определить не только число фаз но и их состав, а также количественное соотношение по *правилу отрезков*. Применять его можно для фвухфазных областей диаграмм.

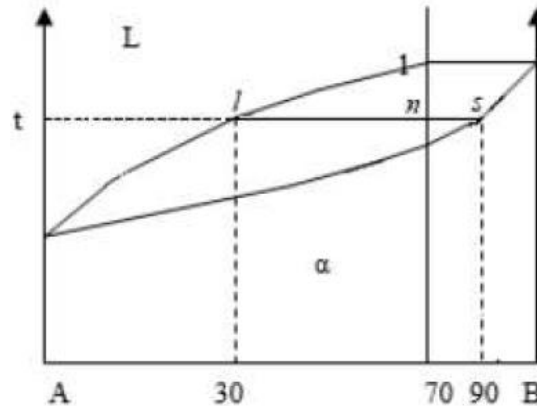
1. Определение состава фаз.

Предположим, что нам нужно определить состав фаз при разных температурах для сплава *l* (сплошная вертикальная линия), который при комнатной температуре состоит из 70% В и 30% А, на пример в т. *п*.



Проведем через точку *п* – горизонтальную линию –*коноду*, до пересечения с линиями диаграммы. Точки пересечения *l* и *s* проектируем на ось концентраций. Проекция точки *l* – покажет состав жидкой фазы, проекция т. *s* – состав твердой фазы. В данном случае при температуре *t* – состав жидкой фазы: 30% В и 70% А, состав твердой фазы: 90% В, 10% А.

Правило отрезков



2. Определение количественного соотношения фаз.

Для определения количественного соотношения фаз, так же проводят коноду. Правило: количество (масса) фаз обратно пропорционально отрезкам проведенной коноды. Если принять, что отрезок ls – количество всего сплава, то отрезок ln соответствует количеству выпавших кристаллов α , а ns – количеству жидкой фазы. Для определения относительного количества фаз пользуются отношениями:

$$Ж/С = ns/ls$$

$$Т/С = ln/ls$$

где Ж – количество жидкой фазы, С - количество всего сплава, Т – количество твердой фазы.

Если массу всего сплава (С) принять за 100%, то получим:

$$Ж = ns/ls \cdot 100\%$$

$$Т = ln/ls \cdot 100\%$$

Из диаграммы находим: $ls = 60$ единиц, $ln = 40$ ед., $ns = 20$ ед.

$$Ж = 20/60 \cdot 100\% = 33\%$$

$$Т = 40/60 \cdot 100\% = 67\%$$

Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) системы «железо – углерод»

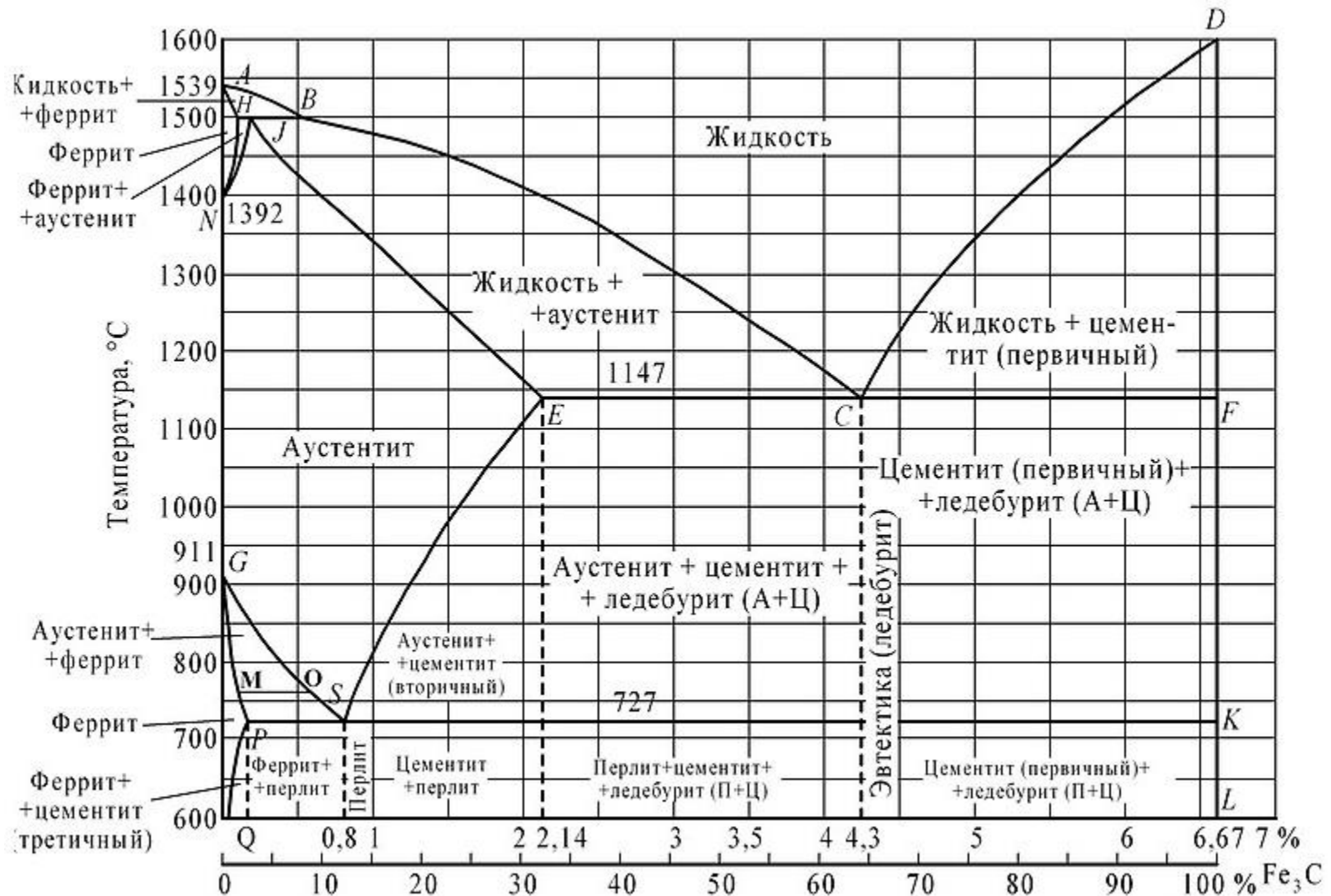
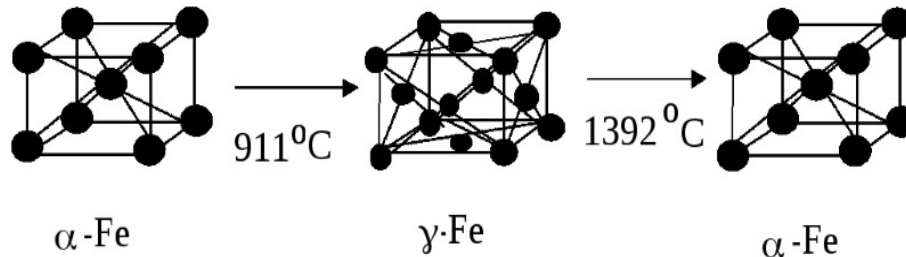


Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) системы «железо – углерод»

Железо образует с углеродом химическое соединение Fe_3C , цементит. На практике применяют металлические сплавы на основе железа с содержанием углерода до 5 мас. %, то практически интересна часть диаграммы состояния от чистого железа до цементита. Поскольку цементит метастабильная фаза, то и соответствующая диаграмма называется *метастабильной* (сплошные линии на диаграмме).

ЖЕЛЕЗО

Железо – d-переходный металл серебристо-светлого цвета. Температура плавления – 1539°C . Удельный вес - $7,86 \text{ г/см}^3$. Наиболее существенной особенностью железа является его полиморфизм. В твердом состоянии железо может находиться в двух модификациях - α и γ . Полиморфные превращения происходят при температурах 911°C и 1392°C . При температуре ниже 911°C и выше 1392°C существует $\alpha\text{-Fe}$ (или $\text{Fe}\alpha$) с объемно-центрированной кубической решеткой. В интервале температур $911\dots1392^\circ\text{C}$ устойчивым является $\gamma\text{-Fe}$ (или $\text{Fe}\gamma$) с гранецентрированной кубической решеткой. При превращении $\alpha \rightarrow \gamma$ наблюдается уменьшение объема, так как решетка $\gamma\text{-Fe}$ имеет более плотную упаковку атомов, чем решетка $\alpha\text{-Fe}$. При охлаждении во время превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ наблюдается увеличение объема. В интервале температур $1392\dots1539^\circ\text{C}$ высокотемпературное $\alpha\text{-Fe}$ называют $\delta\text{-Fe}$ (или $\text{Fe}\delta$). Высокотемпературная модификация $\alpha\text{-Fe}$ не представляет собой новой аллотропической формы.



Полиморфные модификации железа

Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) системы «железо – углерод»

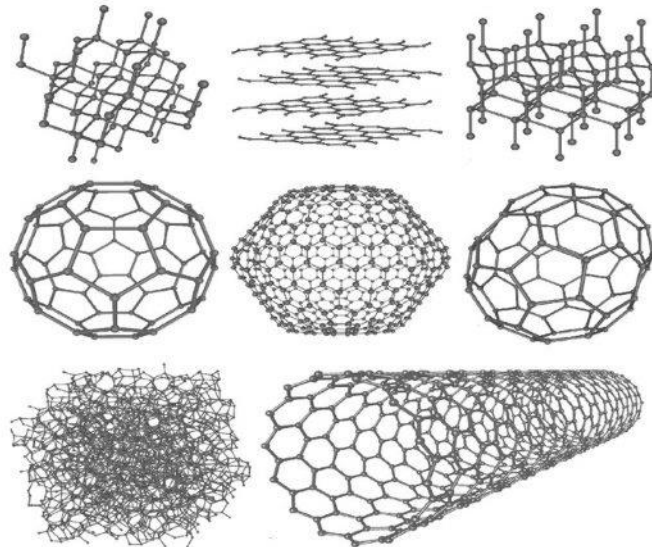
При температуре ниже 768°C железо ферромагнитно, а выше – парамагнитно. Точку 768°C , соответствующую магнитному превращению, т.е. переходу из ферромагнитного состояния в парамагнитное называют точкой Кюри. Модификация Fe γ парамагнитна.

Железо технической чистоты обладает невысокой твердостью (80 НВ) и прочностью (временное сопротивление – $\sigma_{\text{в}}=250$ МПа, предел текучести – $\sigma_{\text{т}}=120$ МПа) и высокими характеристиками пластичности (относительное удлинение – $\delta=50$ %, а относительное сужение – $\psi=80$ %). Свойства могут изменяться в некоторых пределах в зависимости от величины зерна. Железо характеризуется высоким модулем упругости, наличие которого проявляется и в сплавах на его основе, обеспечивая высокую жесткость деталей из этих сплавов. Железо со многими элементами образует растворы: с металлами – растворы замещения, с углеродом, азотом и водородом – растворы внедрения.

Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) системы «железо – углерод»

УГЛЕРОД

Углерод относится к неметаллам. Обладает полиморфным превращением, в зависимости от условий образования существует в форме графита с гексагональной кристаллической решеткой (температура плавления – 3500°C, плотность – 2,5 г/см³) или в форме алмаза со сложной кубической решеткой с координационным числом равным четырем (температура плавления – 5000°C). В сплавах железа с углеродом углерод находится в состоянии твердого раствора с железом и в виде химического соединения – цементита (Fe₃C), а также в свободном состоянии в виде графита (в серых чугунах).



***Алмаз *Графит *Графен *Карбин *Аморфный
углерод *Фуллерен *Углеродные нанотрубки**

Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) системы «железо – углерод»

ЦЕМЕНТИТ

Цементит (Fe_3C) – химическое соединение железа с углеродом (карбид железа), содержит 6,67 % углерода. Более точные исследования показали, что цементит может иметь переменную концентрацию углерода. Однако в дальнейшем, при разборе диаграммы состояния, сделаем допущение, что Fe_3C имеет постоянный состав. Кристаллическая решетка цементита ромбическая, удельный вес 7,82 г/см³ (очень близок к удельному весу железа). При высоких температурах цементит диссоциирует, поэтому температура его плавления неясна и проставляется ориентировочно – 1260°C. Аллотропических превращений не испытывает. Кристаллическая решетка цементита состоит из ряда октаэдров, оси которых наклонены друг к другу. При низких температурах цементит слабо ферромагнитен, магнитные свойства теряет при температуре около 210°C. Цементит имеет высокую твердость (более 800 НВ, легко царапает стекло), но чрезвычайно низкую, практически нулевую, пластичность.

Цементит способен образовывать твердые растворы замещения. Атомы углерода могут замещаться атомами неметаллов: например, азотом; атомы железа – металлами: марганцем, хромом, вольфрамом и др. Такой твердый раствор на базе решетки цементита называется легированным цементитом.

Диаграмма состояния (фазовая диаграмма)

системы «железо – углерод»

ФАЗЫ В СИСТЕМЕ "ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД"

В системе железо – углерод существуют следующие фазы: жидкая фаза, феррит, аустенит, цементит, графит.

ЖИДКАЯ ФАЗА

Жидкая фаза. В жидком состоянии железо хорошо растворяет углерод в любых пропорциях с образованием однородной жидкой фазы.

ФЕРРИТ

Феррит (Ф, α)- твердый раствор внедрения углерода в α -железе (от латинского слова ferrum – железо). Различают низкотемпературный феррит с предельной растворимостью углерода 0,02 % при температуре 727°C (точка P) и высокотемпературный δ -феррит (в интервале температур 1392...1539°C) с предельной растворимостью углерода 0,1 % при температуре 1499°C (точка J).

Свойства феррита близки к свойствам железа. Он мягок (твердость – 80 - 130 НВ, временное сопротивление – $\sigma_{\text{в}}=300$ МПа) и пластичен (относительное удлинение - $\delta=50$ %), магнитен до 768° С.

Под микроскопом феррит выглядит как светлые полиэдрические зерна. В сталях может существовать в виде сетки (разной толщины, в зависимости от содержания углерода), зерен (малоуглеродистые стали), пластин или игл (видманштетт).

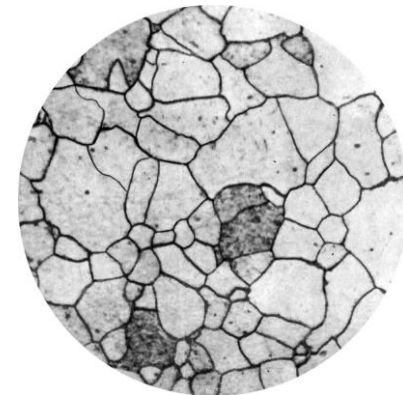


Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) системы «железо – углерод»

АУСТЕНИТ В СТАЛЯХ

Аустенит (А, γ) – твердый раствор внедрения углерода в γ -железо (по имени английского ученого Р. Аустена). Углерод занимает место в центре гранецентрированной кубической ячейки. Предельная растворимость углерода в γ -железе 2,14 % при температуре 1147°C (точка E). Аустенит имеет твердость 180 НВ, пластичен (относительное удлинение – $\delta=40\dots50$ %), парамагнитен. При растворении в аустените других элементов могут изменяться свойства и температурные границы существования. Под микроскопом выглядит как светлые полиэдрические зерна с двойниками.

ЦЕМЕНТИТ (Fe_3C)

В железоуглеродистых сплавах присутствуют фазы: **цементит первичный, цементит вторичный, цементит третичный**. Химические и физические свойства этих фаз одинаковы. Влияние на механические свойства сплавов оказывает различие в размерах, количестве и расположении этих выделений. Цементит первичный выделяется из жидкой фазы в виде крупных пластинчатых кристаллов. Цементит вторичный выделяется из аустенита и располагается в виде сетки вокруг зерен аустенита (при охлаждении – вокруг зерен перлита). Цементит третичный выделяется из феррита и в виде мелких включений располагается у границ ферритных зерен.

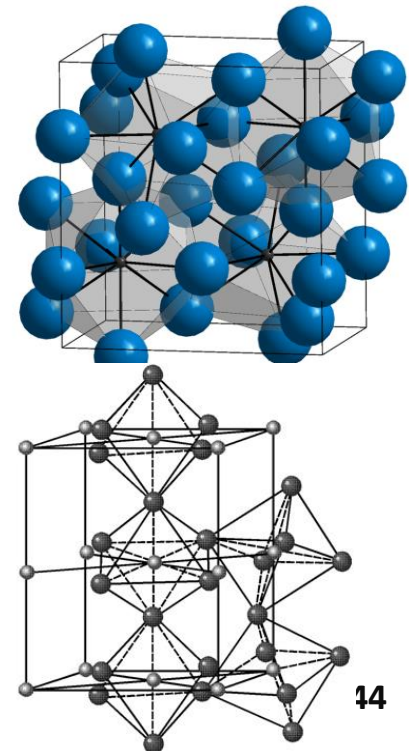


Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) системы «железо – углерод»

Кроме компонентов и фаз в системе сплавов "железо-углерод" присутствуют другие структурные составляющие - перлит и ледебурит.

ПЕРЛИТ

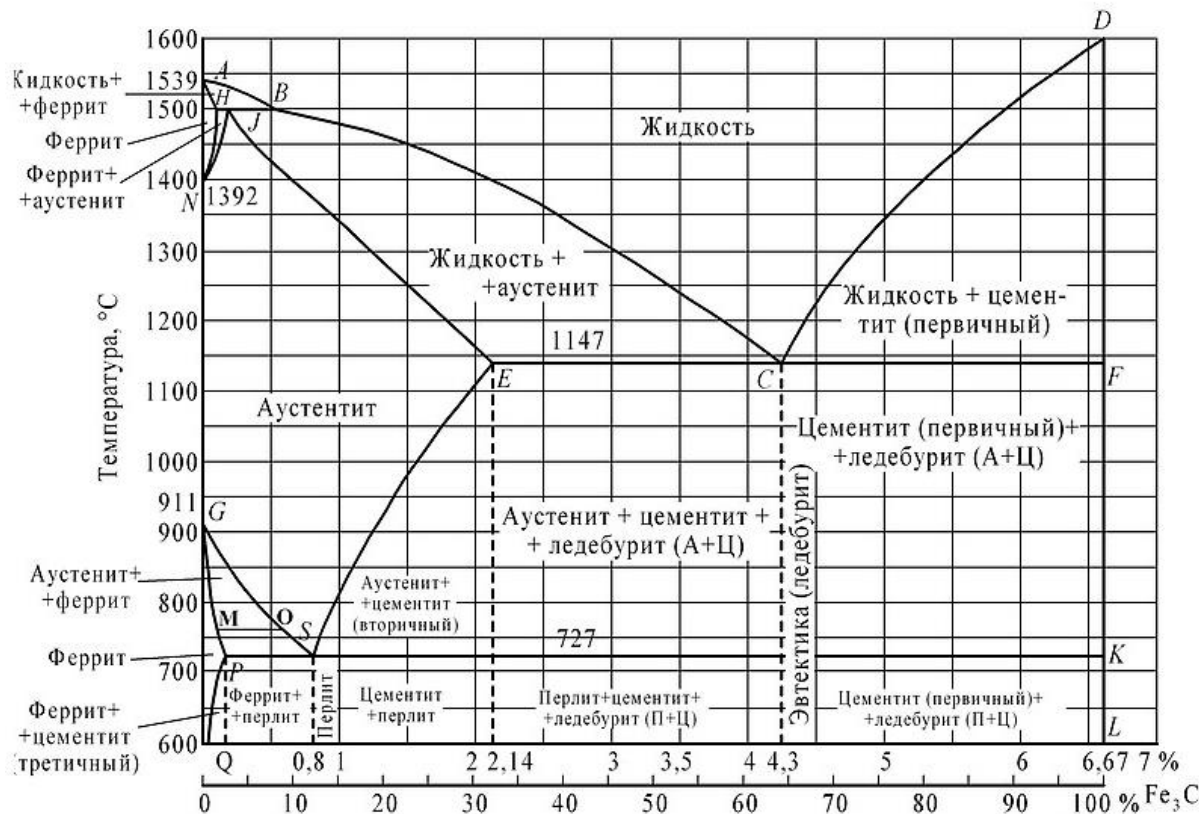
Перлит - эвтектоид, механическая смесь феррита и цементита, полученная в результате распада аустенита при охлаждении сплавов ниже 727°C . При медленном охлаждении перлит присутствует во всех сплавах с концентрацией углерода от 0,02 до 6,67%. Под микроскопом перлит может выглядеть либо как пластины, либо как зерна - зернистый перлит. Его вид, также как и механические свойства, зависит от скорости охлаждения сплава и вида его термической обработки.



ЛЕДЕБУРИТ

Ледебурит - эвтектика, механическая смесь аустенита и цементита, выделяющаяся из жидкости при охлаждении сплавов ниже 1147°C . Принципиальное отличие эвтектикой составляющей от эвтектоидной заключается в том, что первая выделяется из жидкости, а вторая из твердого раствора, в случае железоуглеродистых сплавов - из аустенита. Название данная структурная составляющая получила в честь имени немецкого ученого-металлурга Ледебура.

Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) системы «железо – углерод»



Ликвидус по всей диаграмме проходит по линиям АВ, ВС, CD; **солидус** - по линиям АН, НJ, JE, ЕСF. Сплавы железа с углеродом обычно делят на стали и чугуны. Условной границей для такого деления является 2,14 % С (точка E). Сплавы, содержащие углерода менее 2,14 %, относятся к сталям, более 2,14 % - к чугунам.

Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) системы «железо – углерод»

УЗЛОВЫЕ КРИТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД

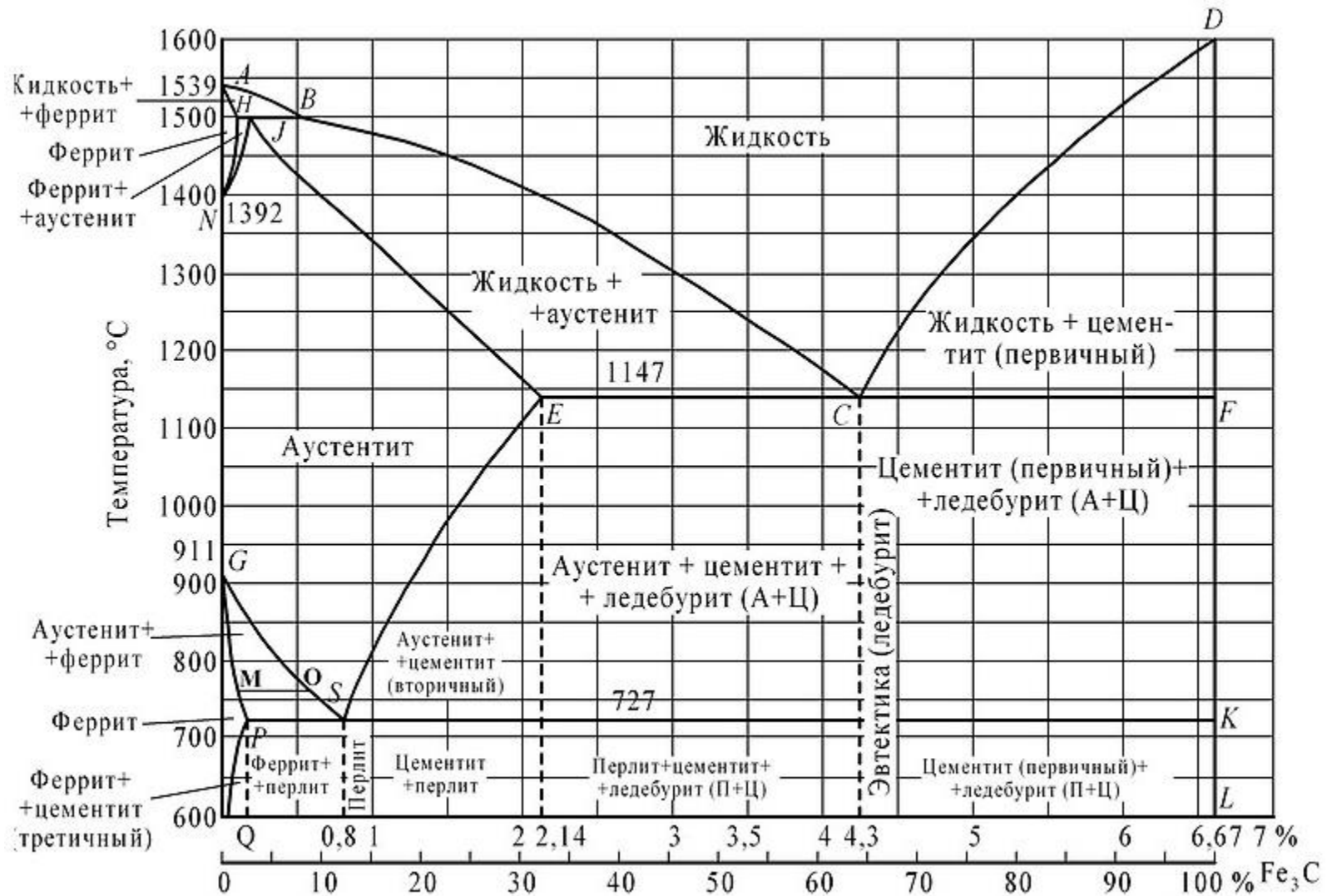
Обозначение точки	$t, ^\circ\text{C}$	C, %	Значение точки
A	1539	0	Плавление (кристаллизация) чистого железа
N	1392	0	Полиморфное превращение $\delta \leftrightarrow \gamma$ в чистом железе
G	911	0	Полиморфное превращение $\alpha \leftrightarrow \gamma$ в чистом железе
H	1499	0,1	δ - твердый раствор, предельно насыщенный углеродом. Участвует в перитектическом превращении
J (I)	1499	0,16	Аустенит, возникающий в результате перитектического превращения
B	1499	0,51	Жидкая фаза, участвующая в перитектическом превращении
D	1260	6,67	Предполагаемая температура плавления Fe_3C
E	1147	2,14	Аустенит, предельно насыщенный углеродом
C	1147	4,3	Жидкая фаза, испытывающая эвтектическое превращение
F	1147	6,67	
P	727	0,02	Феррит, предельно насыщенный углеродом
S	727	0,8	Аустенит, испытывающий эвтектоидное превращение
K	727	6,67	
Q	20	0,006	Феррит, предельно насыщенный углеродом

Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) системы «железо – углерод»

ЗНАЧЕНИЕ ЛИНИЙ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД

Линии	Значение линии
AB	Ликвидус для δ - твердого раствора
AH	Солидус для δ - твердого раствора
BC	Ликвидус для аустенита
J(I)E	Солидус для аустенита
CD	Ликвидус для цементита (первичного)
HJB	Перитектическое превращение: $\delta_{\text{H}} + L_{\text{B}} \rightarrow \gamma_{\text{J}}$
ECF	Эвтектическое превращение: $L_{\text{C}} \rightarrow (\gamma_{\text{E}} + \text{Fe}_3\text{C})$
PSK (A_1)	Эвтектоидное превращение: $\gamma_{\text{S}} \rightarrow (\alpha_{\text{P}} + \text{Fe}_3\text{C})$
HN	Начало полиморфного превращения $\delta \rightarrow \gamma$ в сплавах при охлаждении
JN (A_4)	Конец полиморфного превращения $\delta \rightarrow \gamma$ в сплавах при охлаждении
ES (A_{cm})	Линия предельной растворимости углерода в γ - Fe. Начало выделения цементита (вторичного) из аустенита при охлаждении
GS (A_2)	Начало аллотропического превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ в сплавах при охлаждении. Начало выделения феррита из аустенита при охлаждении
GP	Линия предельной растворимости углерода в α - Fe
PQ	Начало выделения цементита (третичного) из феррита при охлаждении
MO (A_2)	Переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние (768°C), на д.с. Указывается редко

Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) системы «железо – углерод»



Фазовые превращения

Причины фазовых превращений, нестабильность системы.

Типы фазовых превращений

Гомогенное и гетерогенное зарождение фаз

Кристаллизация и плавление

Твердые растворы

Причины фазовых превращений, нестабильность системы

Фазовый переход или фазовое превращение в термодинамике – это переход вещества из одной термодинамической фазы в другую в другую при изменении внешних условий. С точки зрения движения системы по фазовой диаграмме при изменении её интенсивных параметров (температура, давление и т. п.), фазовый переход происходит, когда система пересекает линию, разделяющую две фазы.

Основные параметры – температура и элементный состав.

Как известно, при постоянных температуре и объеме все самопроизвольные процессы в системе идут в сторону уменьшения свободной энергии. Равновесное состояние характеризуется минимальным значением свободной энергии.

Свободная энергия (или изохорно-изотермный потенциал), являющаяся характеристической функцией системы, определяется следующим соотношением:

$$F = U - TS,$$

где U – внутренняя энергия, S – энтропия, T – абсолютная температура.

В металлических сплавах фазовые превращения в твердом состоянии сопровождаются относительно небольшими изменениями объема. Пренебрегая этими малыми объемными изменениями, можно использовать свободную энергию для анализа закономерностей фазовых переходов.

Причины фазовых превращений, нестабильность системы

Свободная энергия любой фазы зависит от температуры. Чтобы установить характер этой зависимости, возьмем первую и вторую производные от F по T .

Полный дифференциал есть

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

Обобщенное уравнение первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов имеет следующий вид:

$$dQ = dU + dA, \quad dS = dQ/T, \quad dQ = TdS,$$

$$TdS = dU + dA.$$

Если dA – это работа изменения объема (например, работа расширения, $dA = pdV$), то для изохорических процессов при $V = const$ $dV = 0$ и $dA = 0$. Т.е. $TdS = dU$.

После подстановки в выражение для полного дифференциала dF значения $dU = TdS$ получаем $dF = -SdT$, откуда

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S.$$

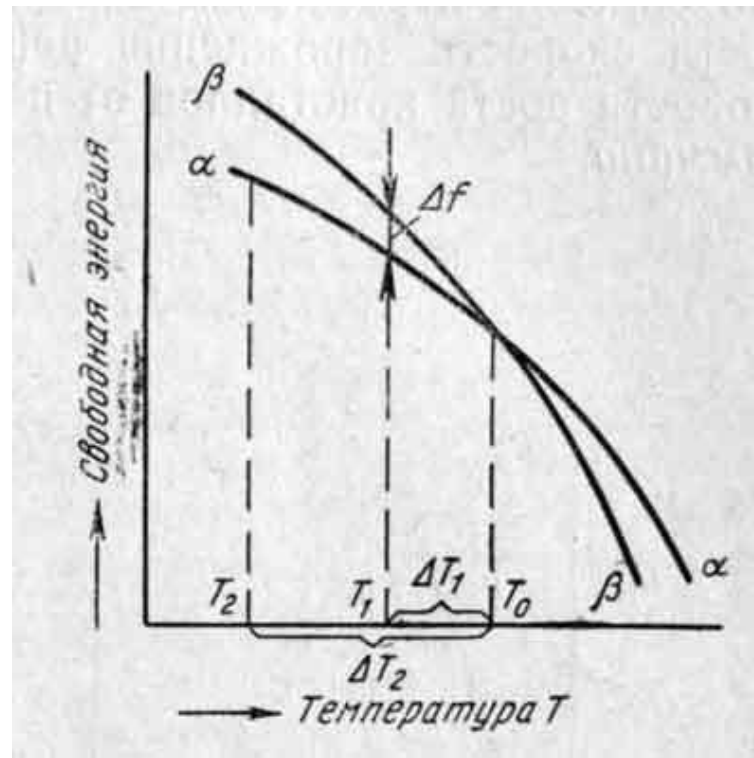
Энтропия всегда положительная, то $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ является отрицательной величиной, т.е.

с ростом температуры T свободная энергия F всегда уменьшается.

Причины фазовых превращений, нестабильность системы

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S.$$

С ростом температуры T свободная энергия F всегда уменьшается.



Зависимость свободной энергии двух фаз от температуры.

Причины фазовых превращений, нестабильность системы

Находим вторую производную

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V.$$

С повышением температуры энтропия всегда возрастает; следовательно $(\partial S / \partial T)_V$ – положительная величина, а $(\partial^2 F / \partial T^2)_V$ – отрицательная величина.

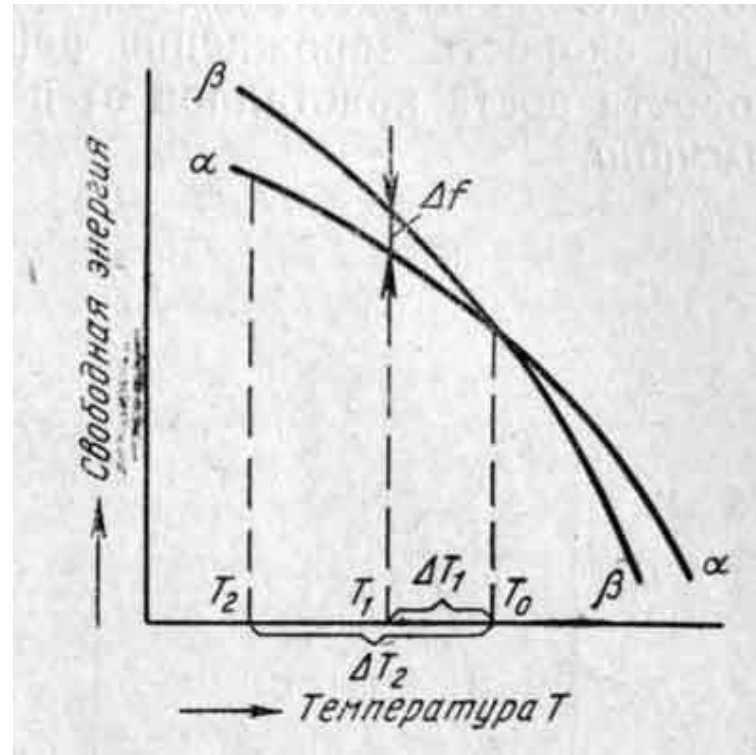
Это означает, что кривые, показывающие зависимость свободной энергии от температуры, должны быть всегда обращены вогнутостью к оси температур, а не наоборот, как их часто наверно изображают.

Рассмотрим процесс фазового превращения в однокомпонентной системе, в частности полиморфное превращение в металле.

Если две фазы однокомпонентной системы могут находиться в равновесии, то кривые свободных энергий этих фаз должны пересекаться при этой температуре. Точка пересечения кривых показывает равенство свободных энергий двух фаз и соответствует температуре их устойчивого равновесия (T_0).

Причины фазовых превращений, нестабильность системы

Зависимость свободной энергии двух фаз от температуры



Из графика на рисунке видно, что ниже температуры T_0 α -фаза обладает меньшей свободной энергией, чем β -фаза. Так как система стремится уменьшить свою свободную энергию, то при охлаждении β -фаза должна при температурах ниже T_0 превратиться в α -фазу.

Гомогенное и гетерогенное зарождение фаз

Зарождение новой фазы, происходящее совершенно случайным образом в разных местах объема исходной фазы, называют **гомогенным**.

Одним из механизмов гомогенного зарождения является флуктуационное образование критических зародышей. Сами флуктуации энергии и концентрации являются результатом хаотичного теплового движения, и возникновение их в разных участках исходной фазы носит вероятностный характер. Поэтому и распределение по объему исходной фазы зародышей, возникших на базе таких флуктуаций, также случайно.

Классическая теория гомогенного зарождения была разработана применительно к конденсации пара и кристаллизации жидкости. Но уже с самого начала было известно, что эти процессы происходят **преимущественно** на стенках сосуда или изложницы и на взвешенных частицах, т. е. на готовых поверхностях раздела.

В расплаве всегда присутствуют мельчайшие обычно неконтролируемые химическим анализом включения — окислы, нитриды, карбиды, сульфиды и др. Многочисленные «посторонние» включения служат затравками, и поэтому в обычных условиях мы имеем дело не с самопроизвольным гомогенным зарождением внутри объема чистой жидкости, а с зарождением на имеющихся поверхностях раздела с другими фазами. Поэтому такое зарождение было названо **гетерогенным**.

Гомогенное и гетерогенное зарождение фаз

Гетерогенное зарождение не противоречит классической флуктуационной теории образования критических зародышей. Если поверхностная энергия на границе зародыша с включением ниже, чем на границе с расплавом, то работа образования критического зародыша будет меньше. Повышение скорости зарождения на готовых поверхностях раздела при росте переохлаждения объясняется, как и в случае гомогенной кристаллизации, уменьшением размеров критического зародыша и работы его образования.

В твердом состоянии условия для предпочтительного зарождения в определенных местах еще более благоприятны, так как в исходной фазе имеется множество мест с повышенной свободной энергией, которая способствует превращению. Такими местами являются границы зерен и субзерен исходной фазы, дисперсные включения других фаз, дислокации и дефекты упаковки.

Термин «гетерогенное зарождение» был распространен на все случаи предпочтительного зарождения в твердой фазе независимо от природы мест, в которых образуются зародыши.

При гетерогенном зарождении в твердом состоянии можно выделить две причины уменьшения работы образования критического зародыша.

1. Пониженную поверхностную энергию на готовой границе раздела зародыша и матрицы.
2. Полное или частичное исчезновение в исходной фазе дефекта решетки и связанной с ним свободной энергии.

Гетерогенное зарождение фаз

Зарождение на границах зерен.

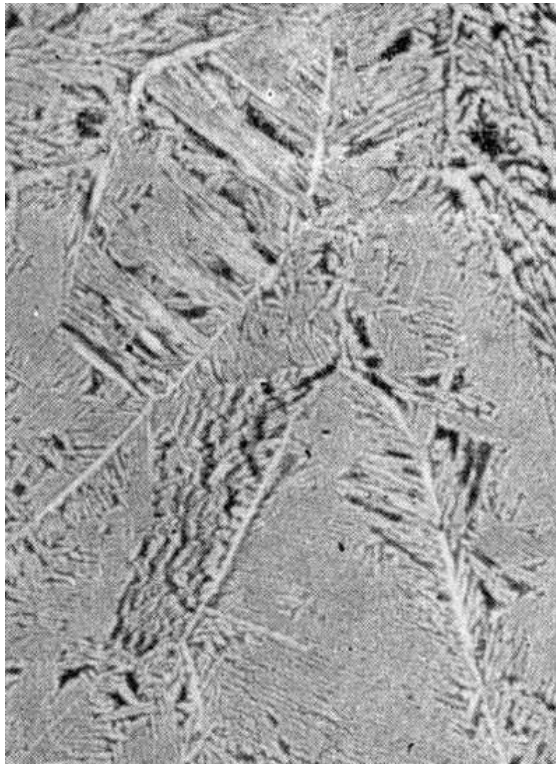
Зарождение на микронесплошностях.

Зарождение на дислокациях.

Зарождение на дефектах упаковки.

Зарождение на включениях.

Микроструктура ($\alpha + \beta$)-латуни



*Светлые цепочки кристаллов α -фазы
окаймляют границы исходных зерен β -фазы.*

Плавление и кристаллизация

Плавление - это процесс перехода тела из кристаллического состояния в жидкое состояние, т. е. переход вещества из одного агрегатного состояния в другое агрегатное состояние. Плавление происходит с поглощением **теплоты плавления** и является фазовым переходом первого рода, которое сопровождается скачкообразным изменением теплоёмкости в конкретной для каждого вещества температурной точке превращения - **температуре плавления**.

Способность плавиться относится к физическим свойствам вещества.

При нормальном давлении ($p = 101325 \text{ Па}$), наибольшей температурой плавления среди металлов обладает вольфрам (3695 К), среди простых веществ - углерод (по разным данным 3773 — 4773 К) а среди произвольных веществ - карбид тантала-гафния, Ta_4HfC_5 , (4215 К)). Можно считать, что самой низкой температурой плавления обладает гелий: при нормальном давлении он остаётся жидким при сколь угодно низких температурах.

Многие вещества при нормальном давлении не имеют жидкой фазы. При нагревании они путём **сублимации** сразу переходят в газообразное состояние.

Плавление и кристаллизация

Галлий - $t_{\text{плав.}} = 29,8^{\circ}\text{C}$



Лед - $t_{\text{плав.}} = 0^{\circ}\text{C}$

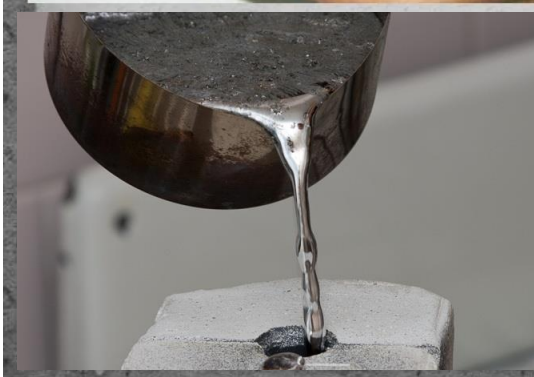


Температуры плавления, $^{\circ}\text{C}$

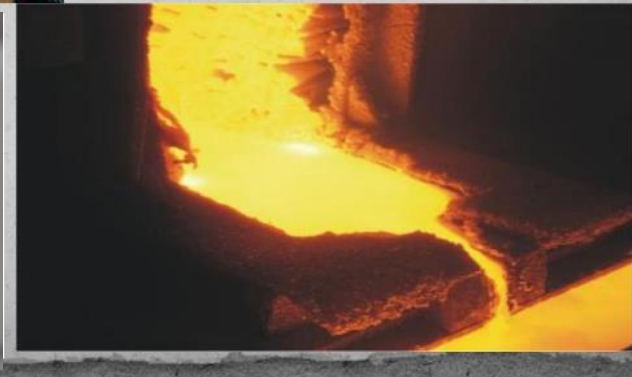
Водород	-259
Кислород	-219
Азот	-210
Спирт	-114
Ртуть	-39
Лед	0
Цезий	29
Натрий	98
Олово	232
Свинец	327
Цинк	420

Алюминий	660
Серебро	962
Золото	1064
Медь	1085
Чугун	1200
Сталь	1500
Железо	1539
Платина	1772
Осмий	3045
Вольфрам	3387

Свинец - $t_{\text{плав.}} = 327^{\circ}\text{C}$



Сталь - $t_{\text{плав.}} = 1300-1500^{\circ}\text{C}$



Плавление и кристаллизация

У сплавов, как правило, нет определённой температуры плавления; процесс их плавления происходит в конечном диапазоне температур. На диаграммах состояния «температура — относительная концентрация» имеется конечная область сосуществования жидкого и твёрдого состояния, ограниченная кривыми ликвидуса и солидуса. Аналогичная ситуация имеет место и в случае многих твёрдых растворов.

Фиксированной температуры плавления нет также и у аморфных тел; они переходят в жидкое состояние постепенно, размягчаясь при повышении температуры.

Природа плавления. Как известно из термодинамики, при фиксированной температуре тело стремится минимизировать свободную энергию F . При низких температурах второе слагаемое в $F = U - TS$ (произведение температуры и энтропии) несущественно, и в результате все сводится к минимизации внутренней энергии U . Состояние с минимальной энергией — это кристаллическое твёрдое тело. При повышении температуры, второе слагаемое TS становится всё важнее, и при некоторой температуре оказывается выгоднее разорвать некоторые связи. При этом внутренняя энергия U слегка повысится, но при этом сильно возрастет и энтропия S , что в результате приведёт к понижению свободной энергии F .

Плавление и кристаллизация

Кристаллизация - процесс образования кристаллов из газов, растворов, расплавов или стекол. Кристаллизацией называют также образование кристаллов с данной структурой из кристаллов иной структуры (**полиморфное превращение**) или процесс перехода из жидкого состояния в твёрдое кристаллическое. Благодаря кристаллизации происходит образование минералов и льда, зубной эмали и костей живых организмов. Одновременный рост большого количества мелких кристаллов (**массовая кристаллизация**) используется в металлургии и в других отраслях промышленности. В химической промышленности кристаллизация используется для получения веществ в чистом виде.

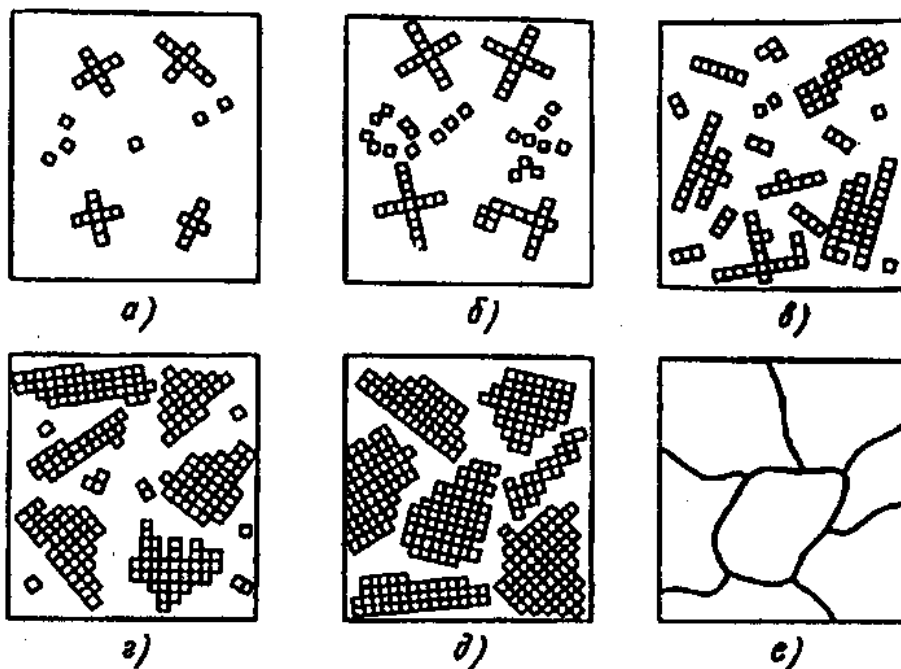
1. Процесс кристаллизации начинается только после охлаждения жидкости до определённой температуры.
2. Во время кристаллизации температура не меняется.
3. Температура кристаллизации равна температуре плавления.

При образовании кристаллов происходит фазовый переход, то есть переход вещества из одной фазы в другую. Образование кристаллов из газов, растворов, расплавов или стёкол представляет собой фазовый переход первого рода, а кристаллизация при полиморфных превращениях может быть фазовым переходом второго рода.

Плавление и кристаллизация

Кристаллизация начинается при достижении некоторого предельного условия, например, переохлаждения жидкости или пересыщения пара, когда практически мгновенно возникает множество мелких кристалликов - **центров кристаллизации**. Кристаллики растут, присоединяя атомы или молекулы из жидкости или пара. Рост граней кристалла происходит послойно, края незавершённых атомных слоев (ступени) при росте движутся вдоль грани.

Схема кристаллизации



Плавление и кристаллизация

Зависимость скорости роста от условий кристаллизации приводит к разнообразию форм роста и структуры кристаллов (многогранные, пластинчатые, игольчатые, скелетные, дендритные и другие формы, карандашные структуры и т. д.). В процессе кристаллизации неизбежно возникают различные дефекты.

На число центров кристаллизации и скорость роста значительно влияет степень переохлаждения.

Степень переохлаждения — уровень охлаждения жидкого металла ниже температуры перехода его в кристаллическую (твёрдую) модификацию.

Переохлаждение необходимо для компенсации энергии скрытой теплоты кристаллизации. Первичной кристаллизацией называется образование кристаллов в металлах (сплавах и жидкостях) при переходе из жидкого состояния в твёрдое.



Твердые растворы

· **Твёрдые растворы** — фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решетке.

Твердые растворы могут быть неупорядоченными (с хаотическим расположением атомов), частично или полностью упорядоченными.

Способность образовывать твёрдые растворы свойственна всем кристаллическим твердым телам. В большинстве случаев она ограничена узкими пределами концентраций, но известны системы с непрерывным рядом твёрдых растворов, например, медь-золото, титан-цирконий. По существу, все кристаллические вещества, считающиеся чистыми, представляют собой твёрдые растворы очень малым содержанием примесей.

Различают три вида твёрдых растворов:

- твёрдые растворы замещения;
- твёрдые растворы внедрения;
- твёрдые растворы вычитания.

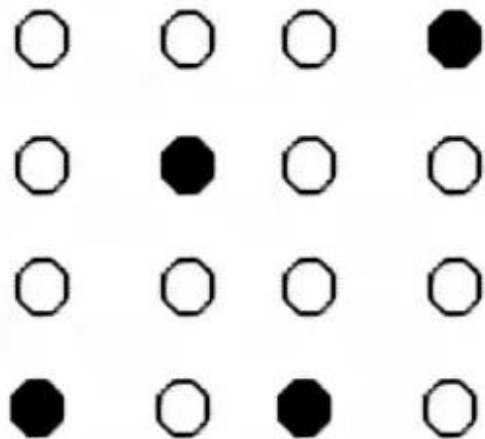
Твердые растворы

.Согласно полуэмпирическому правилу Юм-Розери, непрерывный ряд твёрдых растворов **замещения** в металлических системах образуются лишь теми элементами, которые, во-первых, имеют близкие по размерам атомные радиусы (отличающиеся не более чем на 15 %) и, во-вторых, находятся не слишком далеко друг от друга в электрохимическом ряду напряжений. При этом элементы должны иметь один и тот же тип кристаллической решётки. В твёрдых растворах на основе полупроводников и диэлектриков, благодаря более «рыхлым» кристаллическим решёткам образование твёрдых растворов замещения возможно и при большем различии атомных радиусов.

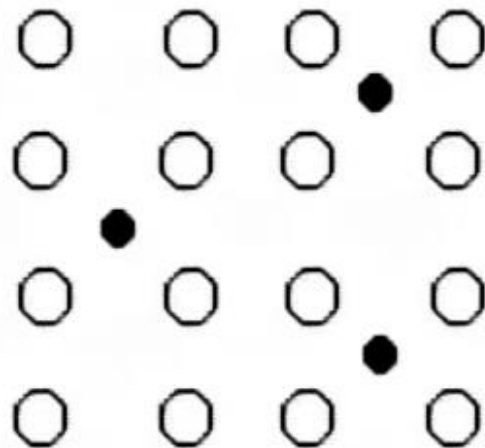
Если атомы компонентов существенно различаются по размерам или электронной структуре, возможно внедрение атомов одного элемента в междоузлия решётки, образованной другим элементом. Подобные твёрдые растворы **внедрения** часто образуются при растворении неметаллов (бор, водород, кислород, азот, углерод) в металлах.

Твёрдые растворы **вычитания**, возникающие за счёт появления в кристаллической решётке вакантных узлов, образуются при растворении одного из компонентов в химическом соединении и характерны для нестехиометрических соединений.

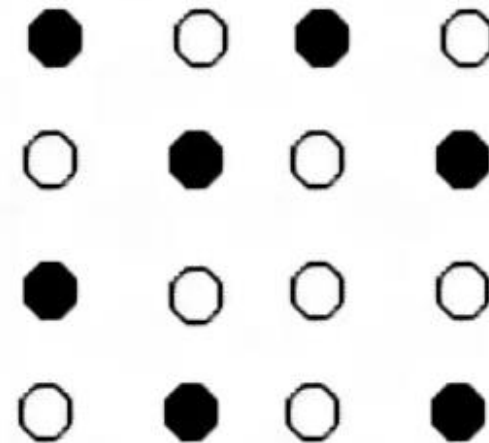
Твердые растворы



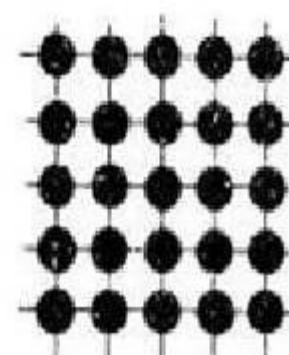
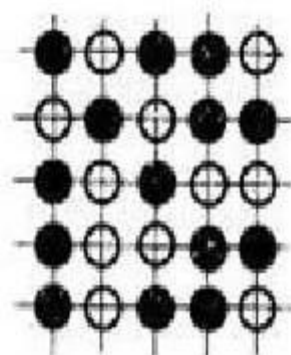
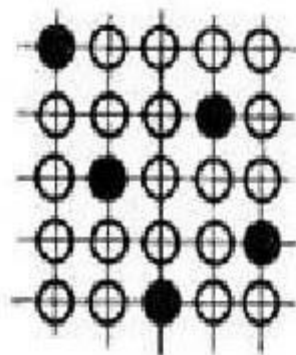
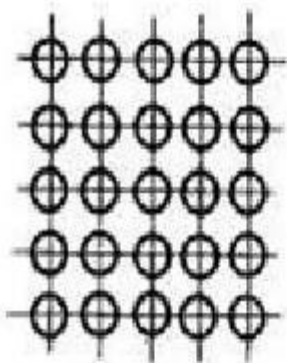
Твёрдый раствор
замещения



Твёрдый раствор
внедрения



Твёрдый раствор
вычитания



○ А ● Б