ниту мисис

Кафедра физического материаловедения.

Пособие по трехкомпонентным диаграммам фазового равновесия.

Часть Ш.

Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии.

Малютина Е.С.,

2019г.

Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях.

На рис.1. показаны двухкомпонентные диаграммы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях, построенные на сторонах концентрационного треугольника трехкомпонентной системы A,B,C.

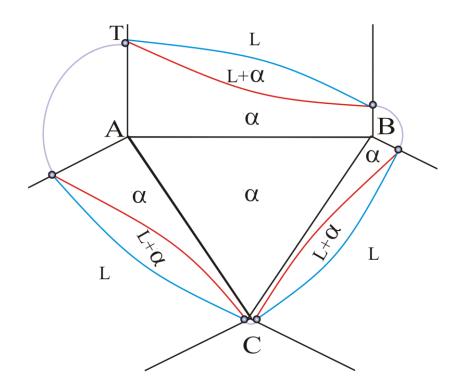


Рис.1. Двухкомпонентные диаграммы на сторонах концентрационного треугольника.

Такая трехкомпонентная система образуется, если компоненты A,B и C изоморфны.

Пространственное изображение диаграммы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях представлено на рис.2.

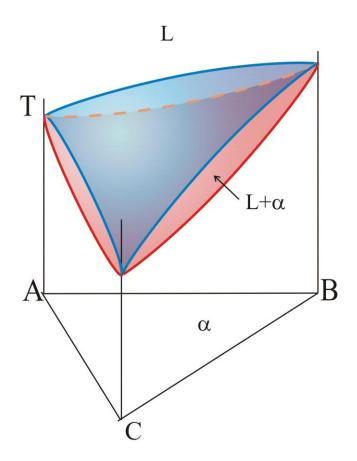


Рис.2. Пространственное изображение диаграммы.

Поверхность ликвидуса на рис. 2 окрашена в синий цвет, поверхность солидуса – в красный. Поверхности ликвидуса и солидуса пересекаются между собой только в точках A, B и C. Поэтому проекция данной диаграммы на концентрационный треугольник не содержит ни одной линии. При высокой температуре все трехкомпонентные сплавы этой системы состоят из жидкой фазы L, а при низкой температуре, по

окончании затвердевания — из твердой фазы α , представляющей собой неограниченный твердый раствор компонентов A, B и C друг в друге.

На рис.2а показаны примеры изотерм на поверхностях ликвидуса и солидуса и принцип приблизительного определения температурного интервала кристаллизации сплава X. Любая из этих изотерм представляет собой геометрическое место составов сплавов, имеющих одинаковые температуры начала и конца кристаллизации. С помощью проекций изотерм на концентрационный треугольник можно определить критические точки любого тройного сплава.

Проекция изотерм ликвидуса (а) и солидуса (в). Сплав X начинает кристаллизоваться при температуре около $820^{\rm O}$ и заканчивает кристаллизацию при температуре около $780^{\rm O}$.

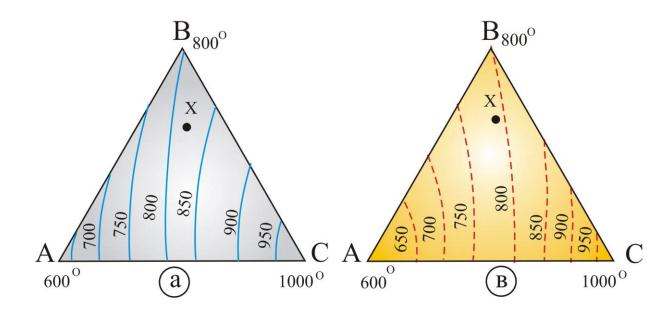


Рис.2a. Приблизительное определение температур начала и конца кристаллизации трехкомпонентного сплава X.

На рис.3 представлено изменение химического состава фаз при кристаллизации сплава X.

Изменение химического состава жидкой L и твердой Q фаз в процессе затвердевания сплава X.

Химические составы сплава X, жидкости L_1 и твердой фазы $\, \alpha_4 \,$ совпадают.

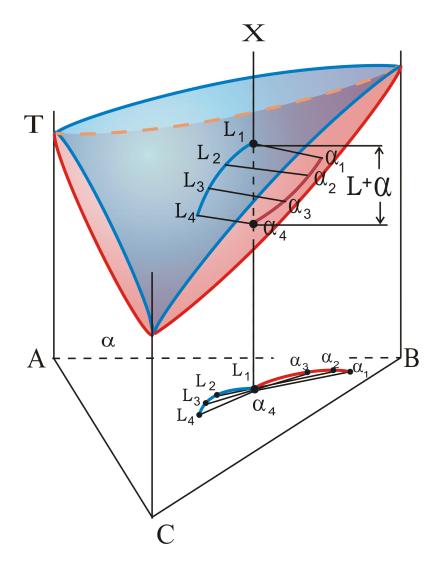


Рис.3. Изменение химического состава фаз при кристаллизации сплава Х.

Трехкомпонентный сплав состава точки X затвердевает в интервале температур в двухфазной области $L+\alpha$. Кристаллизация этого сплава начнется, когда его температура понизится до точки L_1 , находящейся на поверхности ликвидуса и закончится при температуре точки α_4 ,

находящейся на поверхности солидуса. В интервале кристаллизации происходит изменением состава жидкой фазы L от точки и L_1 до L_4 и изменение химического состава твердой фазы α от α_1 до α_4 . Точки X, L_1 и α_4 совпадают.

При температуре начала кристаллизации жидкость имеет состав точки L_1 (эта точка совпадает по химическому составу с точкой X состава сплава).

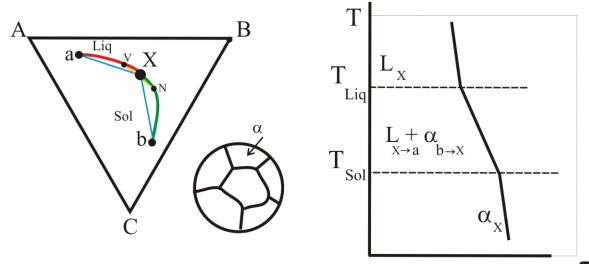
Жидкость состава L_1 находится в равновесии с твердой фазой α_1 , количество которой при температуре начала кристаллизации равно нулю. При понижении температуры в температурном интервале кристаллизации состав жидкости изменяется по кривой $L_1L_2L_3L_4$. Жидкая фаза обогащается наиболее легкоплавким компонентом С. Твердая фаза изменяет свой химический состав по кривой $\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4$, постепенно приближаясь к составу сплава X.

Коноды, соединяющие соответствующие точки L_i и α_i , являются горизонтальными и проходят через вертикаль X.

Как видно из рис.3, кривые, по которым изменяется состав жидкой и твердой фаз, не находятся в одной плоскости, в отличие от двухкомпонентных сплавов в системах с непрерывной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях и др.

На рис. 4 представлена кривая термического анализа при охлаждении сплава X и изменение химического состава фаз при кристаллизации этого сплава с пояснениями.

Кривые термического анализа и изменение химического состава фаз в процессе кристаллизации сплава X.



Жидкость изменяет химический состав от X до а, α -фаза изменяет свой X химический состав от b до X. Точка b получена путем проведения касательной к проекции линии ликвидуса в точке X. Точка а получена проведением касательной к проекции линии солидуса в точке X. При температуре коноды Xb количество α равно 0; при температуре коноды аX количество L равно 0.

Рис.4.Изменение состава фаз, кривые термического анализа и микроструктура сплава X. Проекция линии ликвидуса – красная. Проекция линии солидуса – зеленая.

Конода VN построена при некоторой промежуточной температуре, находящейся между поверхностями ликвидуса и солидуса. При этой температуре в сплаве сосуществуют жидкая и твердая фазы. Количество жидкой фазы L химического состава точки V пропорционально отношению отрезков XN/VN, количество твердой фазы α состава точки N пропорционально отношению - XV/VN. Линии аX и вX построены достаточно произвольно. Точное построение этих линий возможно только при наличии экспериментальных данных о химическом составе жидкой и твердой фаз при различных температурах в интервале кристаллизации.

Точки **а** и **в** построены путем проведения касательных к проекциям линий ликвидуса и солидуса в точке X. В этом случае количество твердой фазы равно нулю при температуре коноды вX, а количество жидкой фазы равно нулю на коноде аX. Таким образом, коноды вX и аX соответствуют температурам начала и конца кристаллизации сплава X.

Из рис. З и 4 видно, что в процессе понижения температуры коноды, оставаясь горизонтальными линиями, вращаются вокруг вертикальной линии состава сплава. Так, при температуре начала кристаллизации, когда количество α равно 0, конода равна отрезку вХ. При температуре конца кристаллизации количество L равно нулю, в этом случае конода равна отрезку аХ. Коноды вращаются по часовой стрелке в температурном интервале кристаллизации сплава X.

Факт вращения конод важен для понимания запрета на применения правила рычага и центра тяжести треугольника в политермических (вертикальных) сечениях (коноды не лежат в плоскость сечения).

Кривые термического анализа сплава X содержат две критические точки (два перегиба). В точках перегиба число фаз, находящихся в равновесии в сплаве X, равно двум. Это фазы L и α . Число степеней свободы системы, рассчитываемое по формуле $C=K-\Phi+1$, в этом случае равно двум.

Микроструктура сплава представляет собой простую однофазную полиэдрическую структуру, если охлаждение происходит достаточно медленно для того, чтобы диффузия успевала изменять химический состав твердой фазы при различных температурах в соответствии с диаграммой равновесия и сделать его одинаковым в любой точке фазы α по окончании кристаллизации.

Однако, при ускоренном охлаждении, например при литье, диффузия не успевает выравнивать химический состав твердой фазы, выделяющейся при различных температурах. Фаза а в этом случае имеет неодинаковый химический состав в центре кристалла (он закристаллизовался при высокой температуре) и на его периферии (эта часть кристалла закристаллизовалась при самой низкой температуре). Это явление называется дендритной ликвацией. В микроструктуре сплава дендритная ликвация проявляется в неоднородной окраске центра и периферии кристалла (осей дендрита и межосных пространств, соответственно). Необходимо отметить, что химический состав изменяется плавно от центра кристалла к его краям.

Устраняют дендритную ликвацию путем гомогенизирующего отжига. Гомогенизирующий отжиг заключается в длительном выдерживании сплава при высоких температурах в области существования твердого раствора α. Интенсивная диффузия при высокой температуре выравнивает химический состав фазы α. Микроструктура сплава с дендритной ликвацией и после гомогенизирующего отжига показана на рис.5а и 5б.

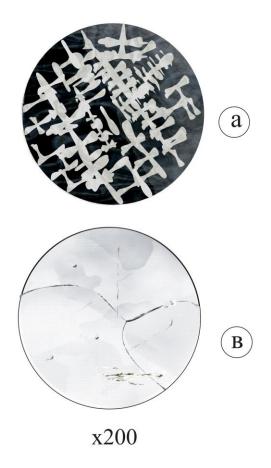


Рис.5. а) — светлые оси дендритов и темные межосные пространства — следствие дендритной ликвации. б) — гомогенизированный сплав с однородным составом фазы α .

Для более подробного объяснения явления дендритной ликвации, на рис.6 приведен фрагмент двухкомпонентной диаграммы и рассмотрено изменение химического состава твердой фазы при ускоренном охлаждении сплава X.

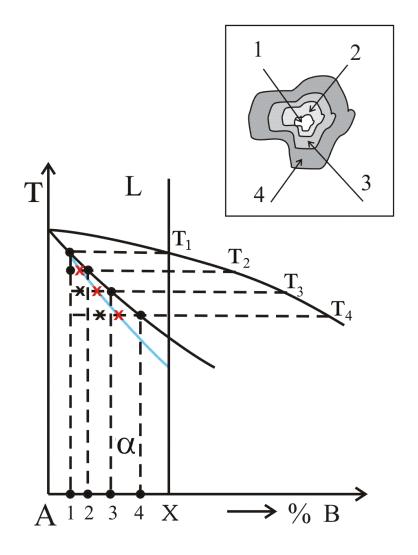


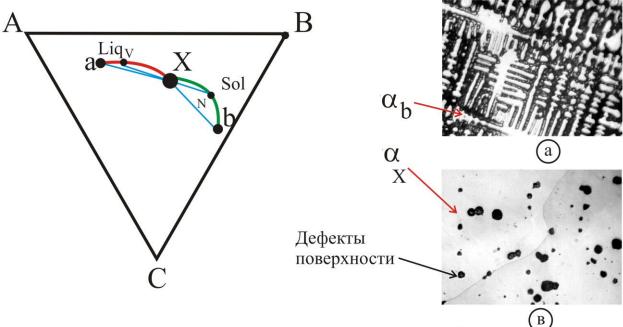
Рис. 6. Изменение химического состава твердой фазы при ускоренном охлаждении сплава X.

Как видно из приведенного на рис.6 фрагмента диаграммы, в сплаве X при температуре T_1 выделяется первый кристалл твердой фазы состава точки 1. Если температура при охлаждении уменьшается быстро, диффузия не успеет изменить химический состав первой порции твердой фазы к температуре T_2 . При этой температуре на первую порцию твердой фазы нарастет новый слой фазы α состава точки α 0, а первая порция сохранит свой химический состав неизменным. При дальнейшем ускоренном охлаждении масса твердой фазы увеличиться путем образования слоев α 1 и 4 соответствующего

химического состава. Необходимо отметить, что обозначенные на рис.6 слои 1, 2, 3 и 4 не будут иметь резкой границы между собой, химический состав будет изменяться плавно; рисунок дает приблизительную схему образования неоднородного химического состава в одном кристалле (дендрите) при дендритной ликвации.

На рис. 7 приведены микроструктуры реальных сплавов с дендритной ликвацией и после ее устранения путем гомогенизирующего отжига.

Микроструктура литого сплава (дендритная ликвация) - а); после гомогенизирующего отжига - в) .



Жидкость изменяет химический состав от X до а, α-фаза изменяет свой химический состав от b до X.

Рис.7. Микроструктуры сплавов системы Cu-Ni-Mn с дендритной ликвацией(а) и после ее устранения путем гомогенизирующего отжига (в).

Построение горизонтальных (изотермических) сечений.

При построении горизонтальный сечений полезно изобразить на сторонах концентрационного треугольника соответствующие двухкомпонентные диаграммы и нанести на них след горизонтальной плоскости сечения, как это показано на рис.8.

Горизонтальное сечение при температуре Т. Точки **a** или **b** должны быть определены экспериментально.

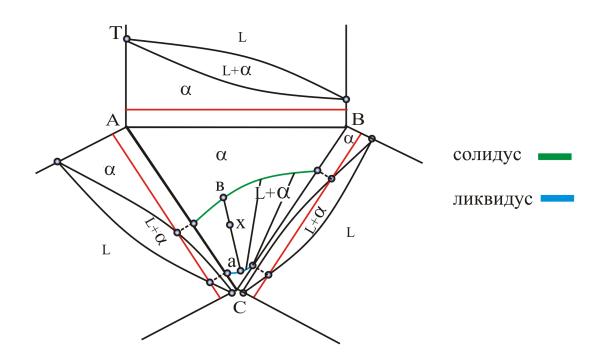


Рис. 8. Методика построения изотермического сечения .

Пересечение плоскости сечения с поверхностью ликвидуса на рис.8 обозначено синей линией, с поверхностью солидуса — зеленой. Коноды, которые в данном случае проводить можно и нужно (коноды находятся в плоскости сечения, в отличие от вертикального разреза), проводятся достаточно произвольно, так как составы твердой и жидкой фазы путем геометрических построений определить невозможно. Расположение конод в двухфазной области можно определить только экспериментально.

Для точного проведения коноды необходимо экспериментально определить химический состав либо твердой, либо жидкой фазы. Концы ликвидуса и солидуса. Так, конод должны находиться на линиях для сплава Х конода при температуре сечения может например, располагаться, как показано на рис.8. Это конода aв. Химический жидкой фазы определяется точкой а, состав твердой фазы – точкой в.

После проведения коноды **ав** можно рассчитать по правилу рычага количество фаз L и α в сплаве X при температуре сечения.

$$M_L = (bx/ab) Mcnл.$$

$$M_{\alpha}$$
= (ax/ab) Мспл.

Пример неверного проведения конод в двухфазной области горизонтального разреза показан на рис.9.

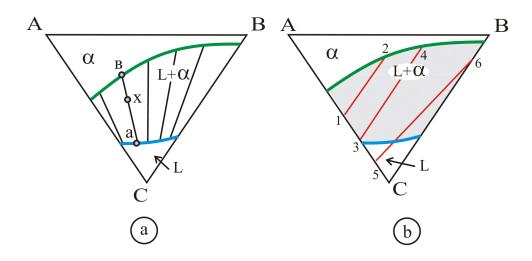


Рис. 9. а) Правильное построение конод, в) неправильное построение конод

Неправильно проведенные коноды выделены красным цветом. Коноды можно проводить только в пределах двухфазной области в данном случае области L+α. Концы конод должны находиться на линиях ликвидуса и солидуса (зеленая линия солидуса, синяя линия ликвидуса). Разбор ошибок: коноды 1 - 2 и 3 - 4: точки 1 и 3 должны находиться на синей линии. Конода 5 - 6: точка 6 должна находиться на зеленой линии, точка 5 – на синей линии.

Таким образом, изотермические сечения применимы как для качественного, так и для количественного описания фазового равновесия в трехкомпонентных системах. В изотермических сечениях, в отличие от политермических, можно проводить расчет количества фазовых и структурных составляющих по правилу рычага и правилу центра тяжести треугольника.

Построение политермических (вертикальных) сечений.

При построении вертикальных разрезов трехкомпонентных диаграмм так же полезно строить двухкомпонентные диаграммы, расположенные на сторонах концентрационного треугольника. На рис. 10 показано построение сечения плоскость, параллельной стороне AB.

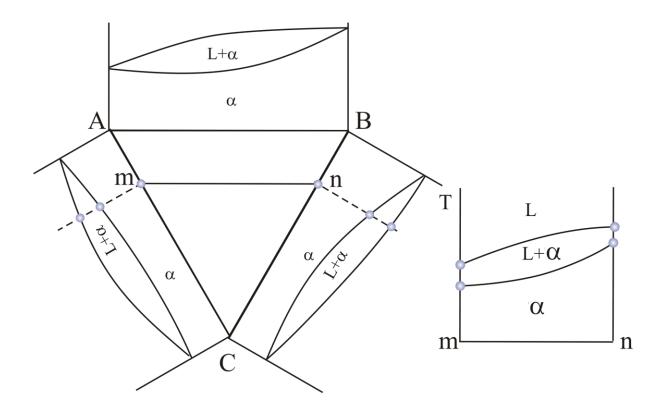


Рис.10. Построение политермического сечения **mn**.

Двухкомпонентные сплавы, состава точек **m** и **n** кристаллизуются в интервале температур, как и все остальные сплавы сечения. Кристаллизация при постоянной температуре в этой системе происходит только в чистых веществах A, B и C.

Необходимо напомнить, что *в политермических сечениях нельзя пользоваться правилами рычага и центра тяжести треугольника*, так как коноды, проведенные при различных температурах, вращаются вокруг вертикальной линии состава сплава и не лежат в плоскости политермического сечения.

Пространственная модель диаграммы с вертикальным сечением, параллельным стороне АВ, показана на рис.11.

Вертикальное сечение плоскостью параллельной стороне АВ.

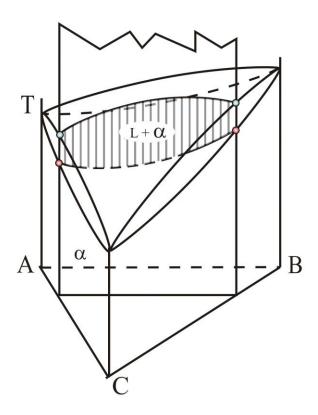


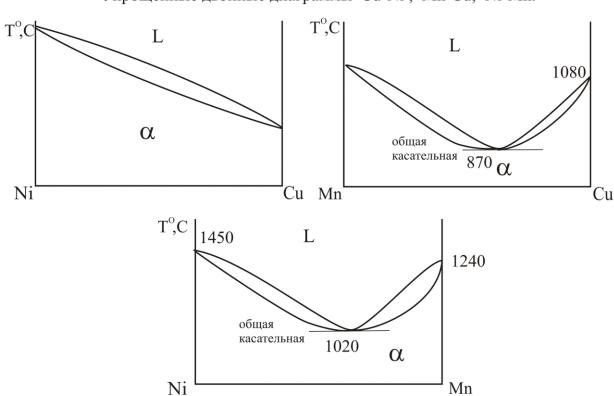
Рис.11. Пространственная модель диаграммы с вертикальным сечением, параллельным стороне АВ.

Температурный интервал кристаллизации любого сплава сечения заштрихован.

Диаграмма Cu - Ni - Mn.

Диаграмма Cu - Ni - Mn отличается от ранее рассмотренных диаграмм с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом

состоянии. В этой диаграмме присутствуют так называемые *двойные минимумы* в системах Ni – Mn и Cu – Mn. На рис.12 приведены двухкомпонентные диаграммы данной тройной системы.



Упрощенные двойные диаграммы Cu-Ni, Mn-Cu, Ni-Mn.

Рис.12. Двухкомпонентные диаграммы Ni – Cu, Mn – Cu и Ni – Mn.

Точки двойных минимумов должны иметь общую касательную к линиям ликвидуса и солидуса. Сплав, проходящий через точку минимума, кристаллизуется при постоянной температуре. Химические составы L и α при кристаллизации этого сплава равны.

На рис.13 приведены проекции поверхностей ликвидуса и солидуса данной тройной диаграммы.

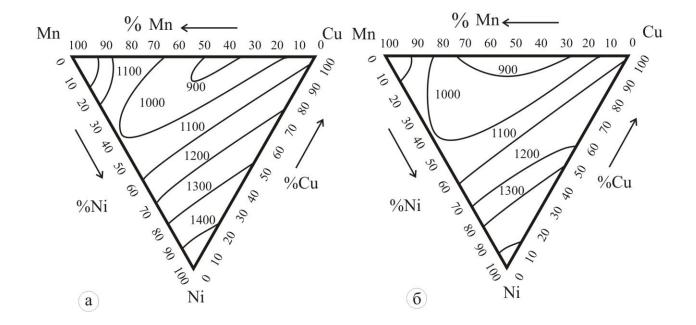


Рис.13. Проекции поверхностей ликвидуса(а) и солидуса(б) диаграммы Cu - Ni - Mn.

Пространственное изображение поверхности ликвидуса представлено на рис. 13.

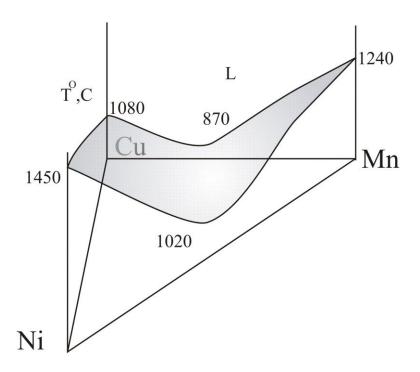


Рис.14. Упрощенное пространственное изображение поверхности ликвидуса.

Построение горизонтального сечения в диаграмме Cu-Ni-Mn представлено на рис.15.

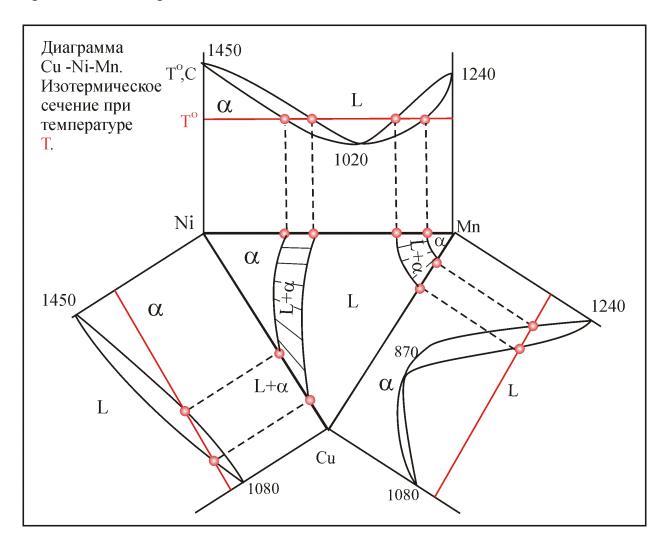


Рис.15. Изотермическое сечение при температуре Т.

Непрерывность изотерм ликвидуса и солидуса нарушается в данной диаграмме с двумя двойными минимумами.

Список литературы.

- 1.А.М.Захаров «Диаграммы состояния двойных и тройных систем». М., Металлургия, 1964г.
- 2.А.С.Лилеев, Е.С.Малютина «Фазовые равновесия и структурообразование» Задачник. М., Издательский Дом МИСиС. 2009г.
- 3.Б.Г.Лившиц «Металлография». М., Металлургия, 1990г.
- 4. Фазовые равновесия и структурообразование: учебник . / В.Л.Столяров, Е.С.Малютина, В.Ю.Введенский .-М.:Изд.Дом НИТУ «МИСиС»,2018.- 266с.ISBN 978-5-906846-85-3