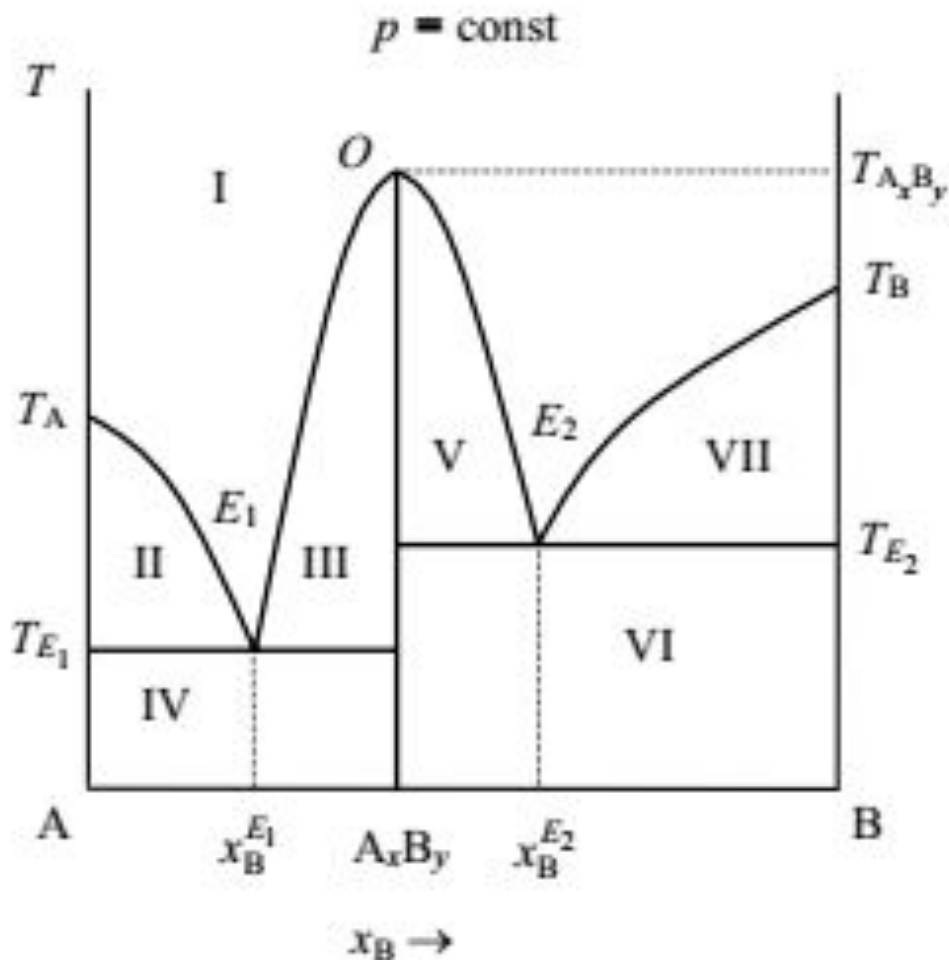


# Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «твердое тело – жидкость»

(диаграммы плавкости)

 ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЛЕКЦИЯ 14.

# Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием конгруэнтно плавящегося химического соединения

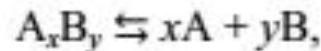


Области:

- I – Ж;
- II –  $A_T + Ж$ ;
- III –  $Ж + A_x B_{y,T}$ ;
- IV –  $A_T + A_x B_{y,T}$ ;
- V –  $A_x B_{y,T} + Ж$ ;
- VI –  $A_x B_{y,T} + B_T$ ;
- VII –  $Ж + B_T$

- 
- Диаграмма плавкости системы, состоящей из двух компонентов А и В, образующих химическое соединение  $A_xB_y$ , не способное образовывать твердые растворы с этими компонентами.
  - Соединение  $A_xB_y$  плавится *конгруэнтно*, т. е. *без разложения в твердом состоянии*, и состав расплава совпадает с составом твердого химического соединения  $A_xB_y$ .
  - Кривая охлаждения этого химического соединения имеет вид, аналогичный кривой охлаждения чистого вещества .
  - Диаграмма состоит из семи фазовых областей  
I – Ж; II –  $A_T + Ж$ ; III –  $Ж + A_xB_{y,T}$ ;  
IV –  $A_T + A_xB_{y,T}$ ; V –  $A_xB_{y,T} + Ж$ ;  
VI –  $A_xB_{y,T} + B_T$ ; VII –  $Ж + B_T$

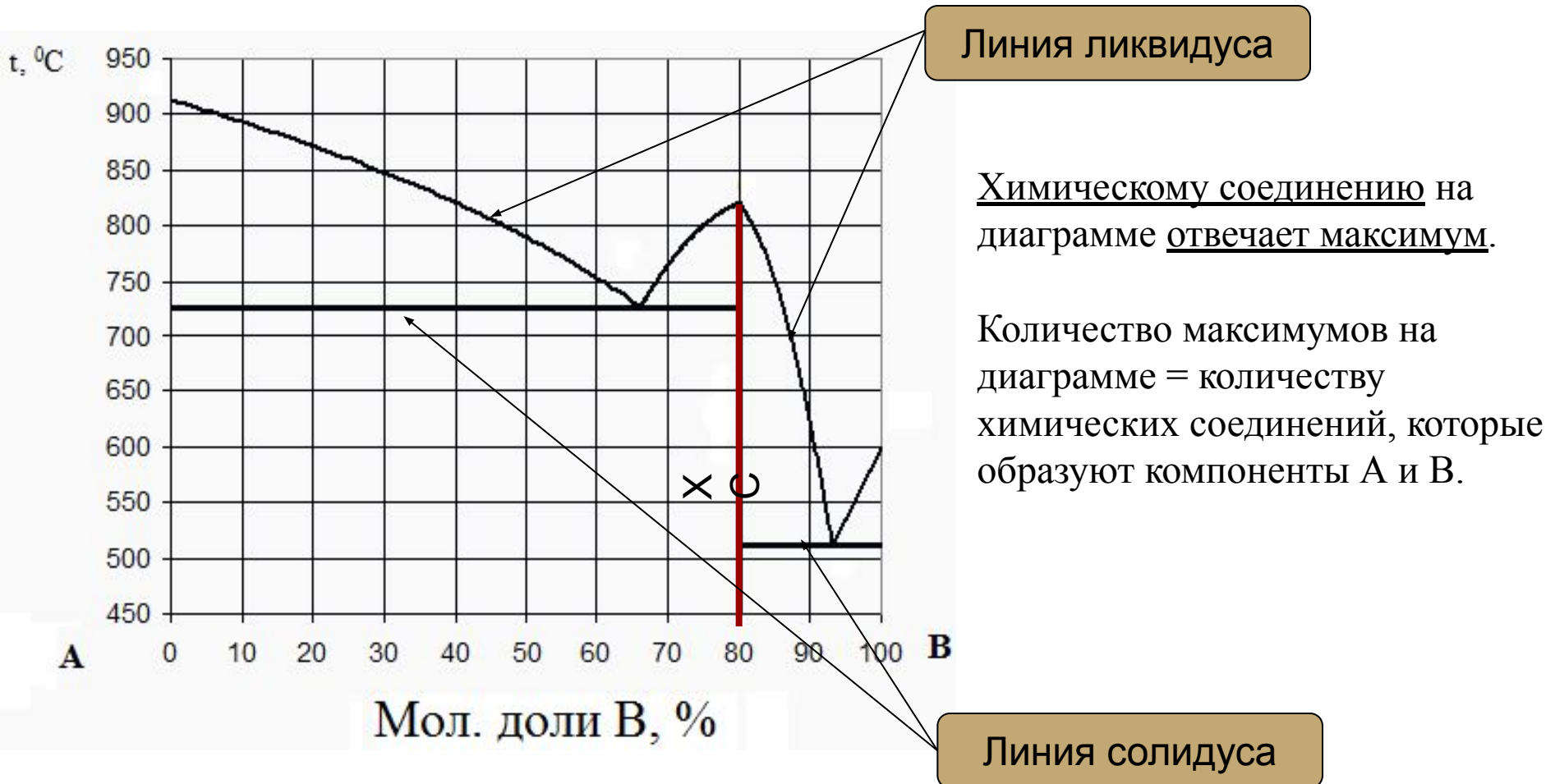
- В системе наблюдается два эвтектических равновесия при  $T_{E1}$  и  $T_{E2}$  с эвтектическими расплавами состава  $x_B^{E_1}$  и  $x_B^{E_2}$  соответственно.
- Как видно, эту систему можно рассматривать как сочетание двух диаграмм плавкости систем с простой эвтектикой (т. е. системы А –  $A_xB_y$  и  $A_xB_y$  - В)
- Фигуративная точка О характеризует температуру плавления (кристаллизации) химического соединения  $A_xB_y$ .
- Если химическое соединение при температуре плавления частично диссоциирует в жидком состоянии по схеме

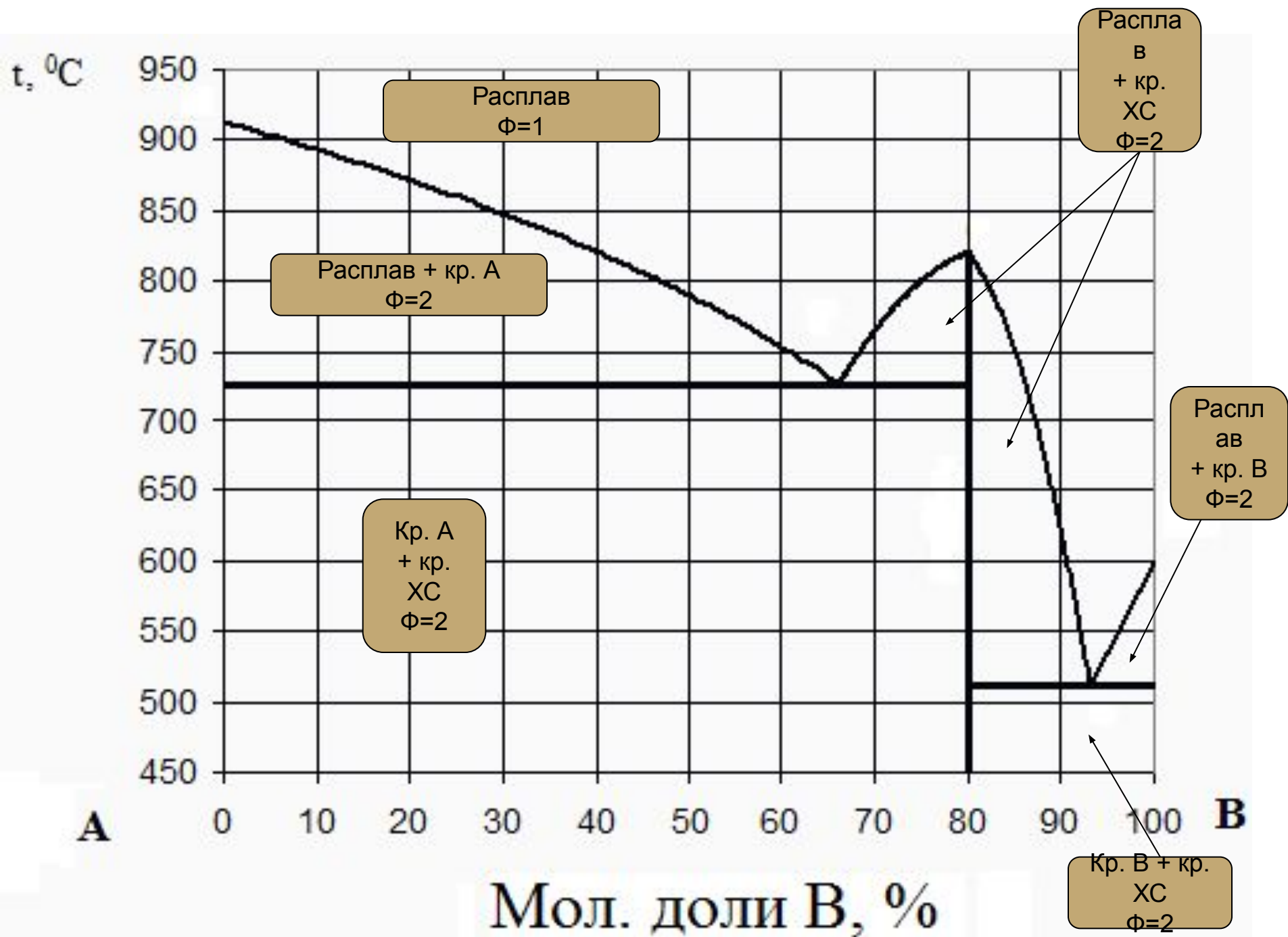


то кривая  $E_1OE_2$  становится более полой в окрестностях точки О, причем чем больше степень диссоциации, тем более пологим будет максимум (и наоборот, чем менее диссоциировано химическое соединение  $A_xB_y$  в расплаве, тем более острым будет максимум).

- 
- Само химическое соединение  $A_xB_y$  обозначается на диаграмме вертикальной линией.
  - В системе может образовываться не одно, а несколько конгруэнтно плавящихся химических соединений, тогда каждому такому соединению на диаграмме состояния будет соответствовать свой максимум.

# Пример. Анализ диаграммы плавкости систем, компоненты которых образуют химические соединения



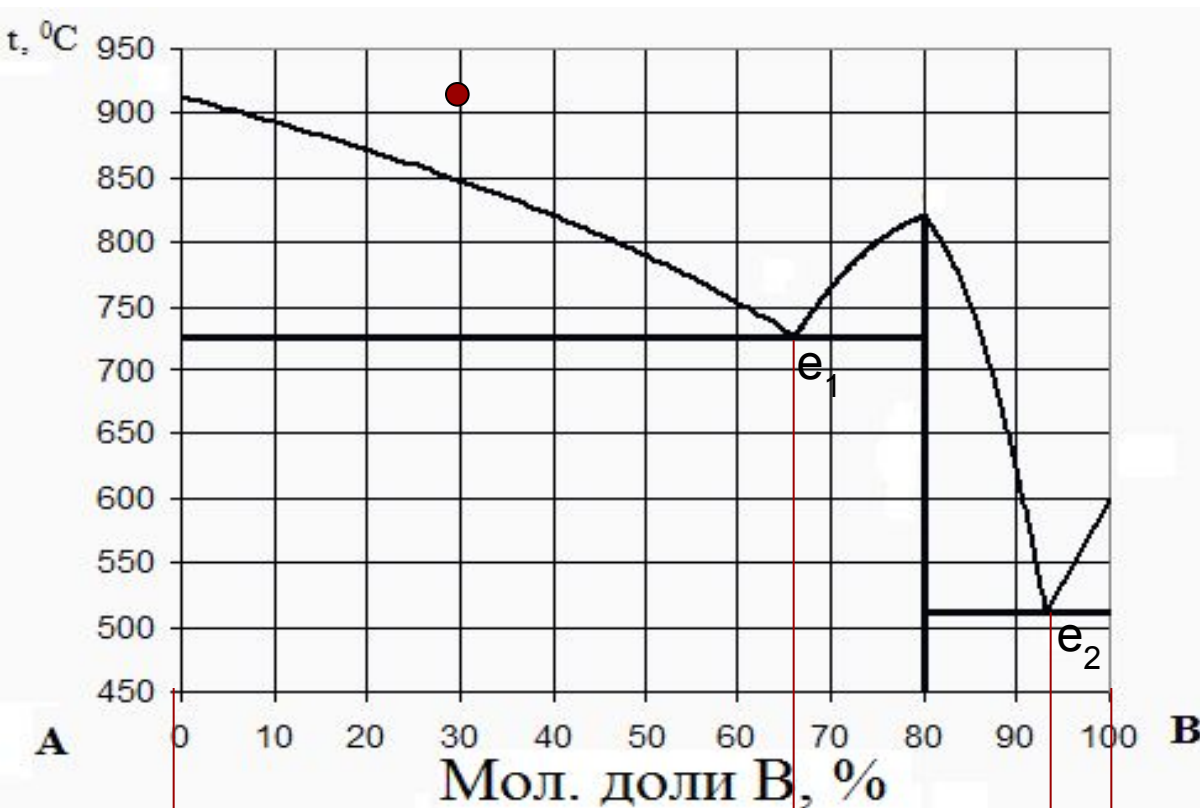


XC XC



# Кристаллизация из расплава

Компоненты А и В образуют одно ХС  $\Rightarrow$  из расплава могут кристаллизоваться три твердые фазы: компонент А, компонент В и ХС.



**T.  $e_1$**  – 1-ая эвтектика  
(кристаллы А,  
кристаллы ХС,  
расплав);

**T.  $e_2$**  – 2-ая эвтектика  
(кристаллы А,  
кристаллы ХС,  
расплав);

Первым кристаллизуется  
чистый А

Первым  
кристалли-  
зуется ХС

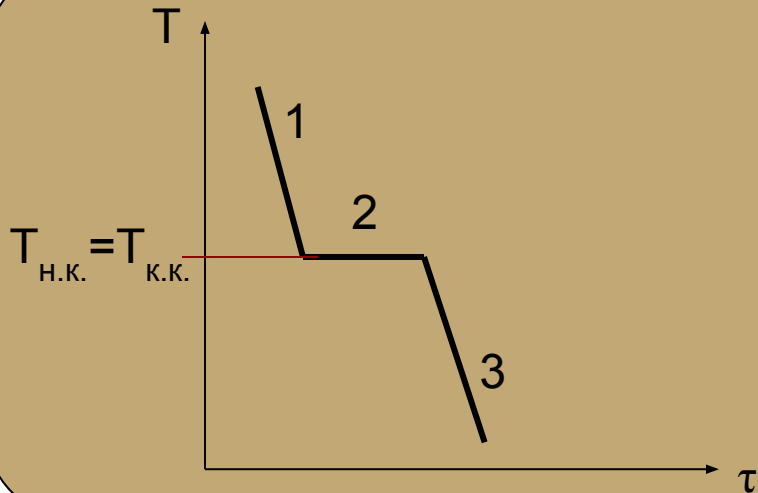
Первым  
кристаллизуется  
чистый В

# ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ ОХЛАЖДЕНИЯ. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

## ВИДЫ КРИВЫХ ОХЛАЖДЕНИЯ

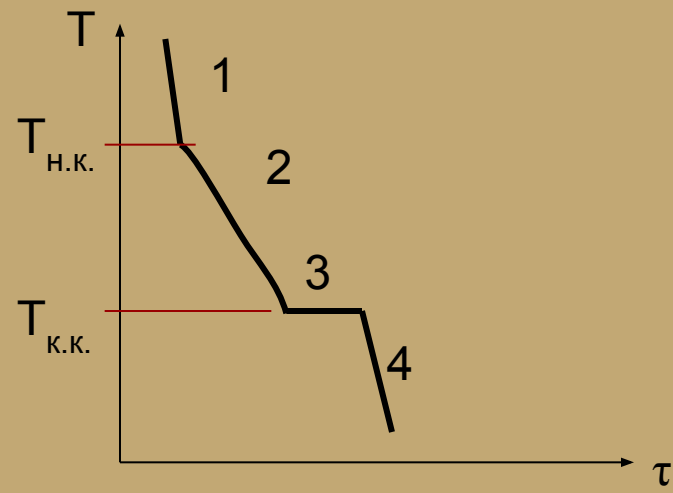
Чистые вещества,  
химические соединения и  
эвтектика

$$T_{\text{Н.К.}} = T_{\text{К.К.}}$$

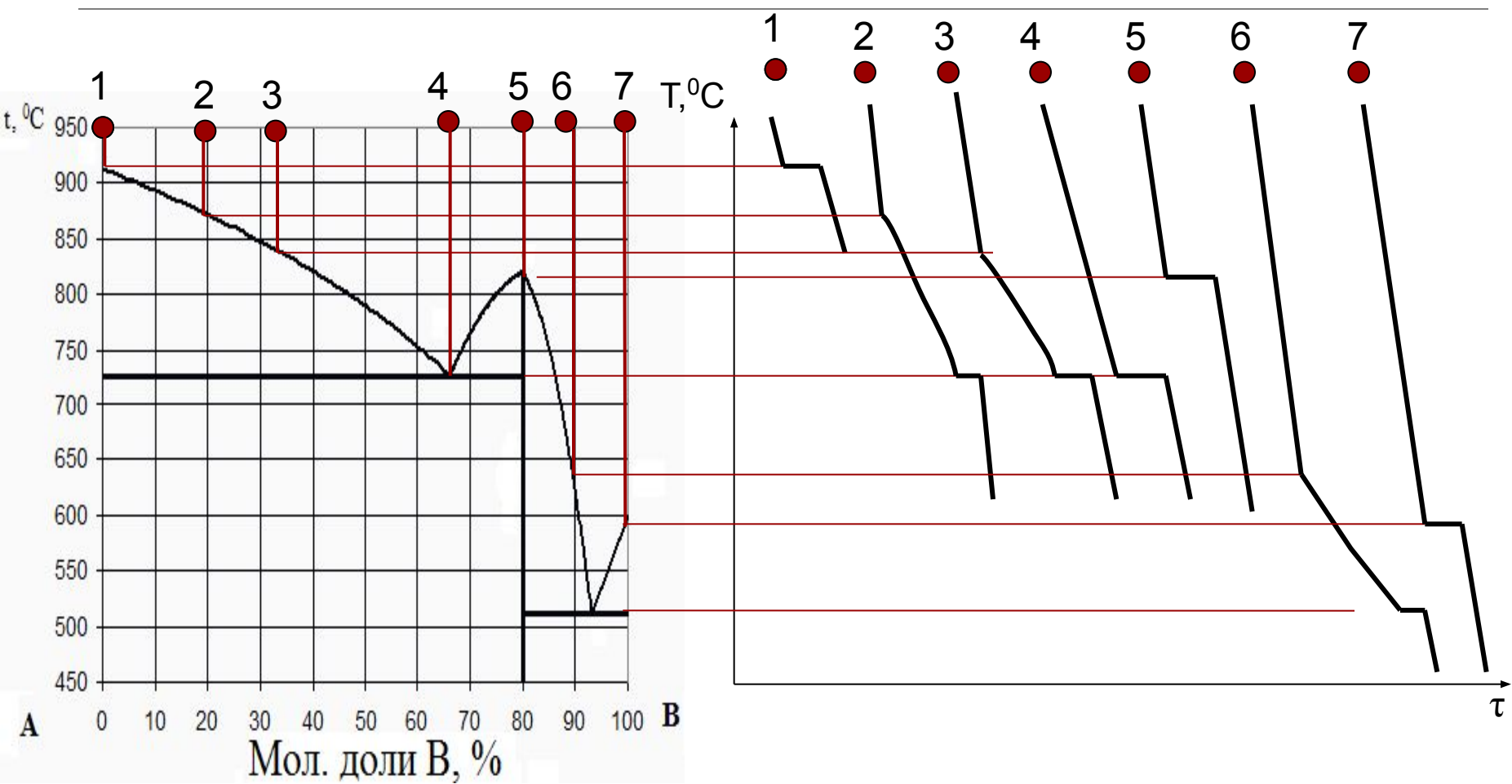


- 1 – охлаждение расплава;
- 2 – кристаллизация вещества;
- 3 – охлаждение твердой фазы

Смеси определенного состава  
от  $T_{\text{Н.К.}}$  до  $T_{\text{К.К.}}$



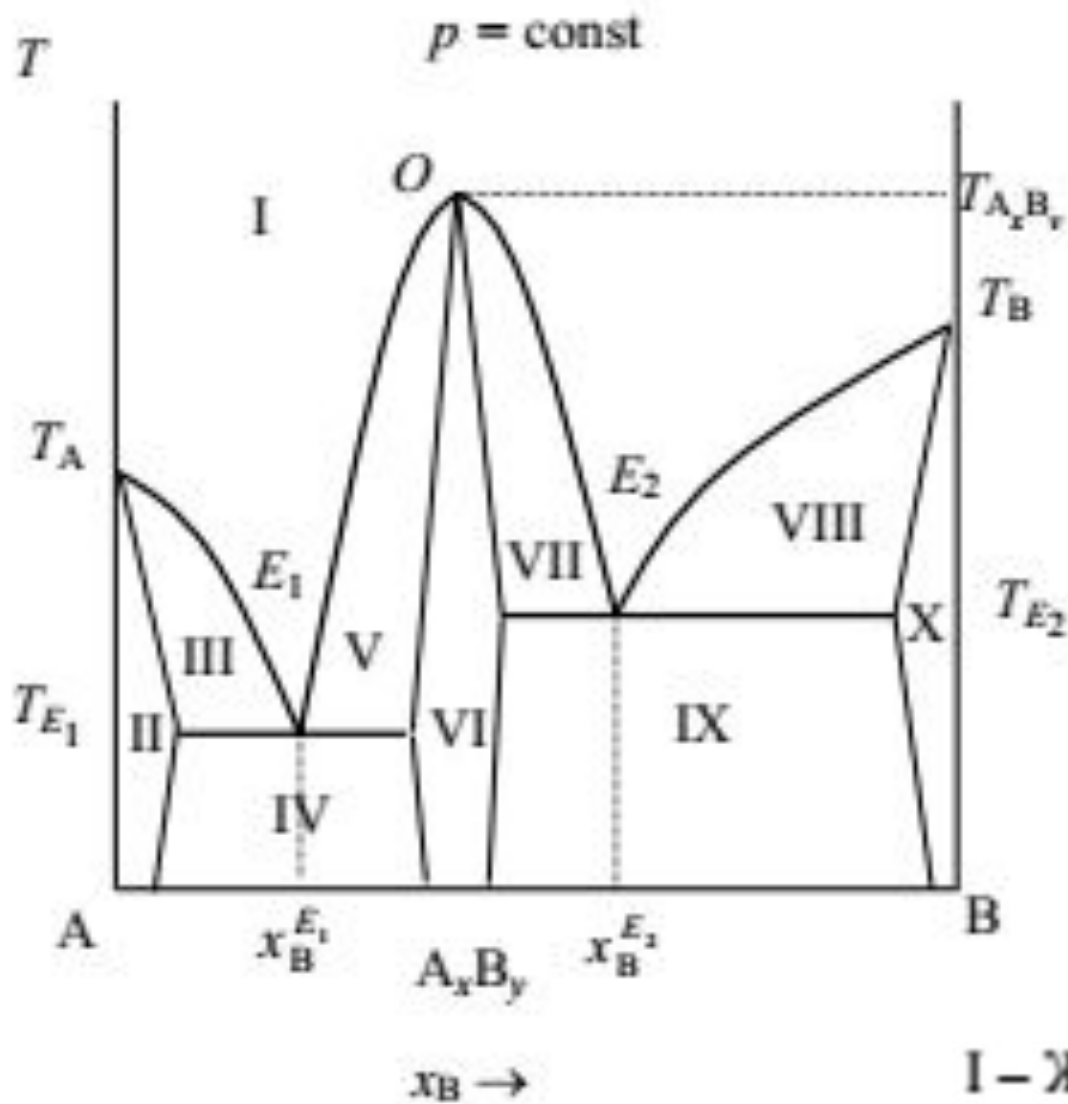
- 1 – охлаждение расплава;
- 2 – кристаллизация одного из компонентов;
- 3 – кристаллизация эвтектики;
- 4 – охлаждение твердых фаз



# Диаграмма плавкости ( $p = \text{const}$ ) двухкомпонентной системы с образованием в ней химического соединения, плавящегося конгруэнтно (без разложения) с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге и в химическом соединении

- Если образующие систему компоненты ограниченно растворимы друг в друге и в химическом соединении в твердом состоянии, то вид диаграммы несколько усложняется.
- Принципиальное отличие данной диаграммы состояния от предыдущей заключается в том, что соединение  $A_xB_y$  может образовываться не только при строго определенном соотношении компонентов А и В (целочисленном), но и при некотором избытке (недостатке) одного из компонентов (А или В),
- т.е. соединение  $A_xB_y$  характеризуется некоторой ненулевой областью гомогенности по компонентам А или В

□



Области:

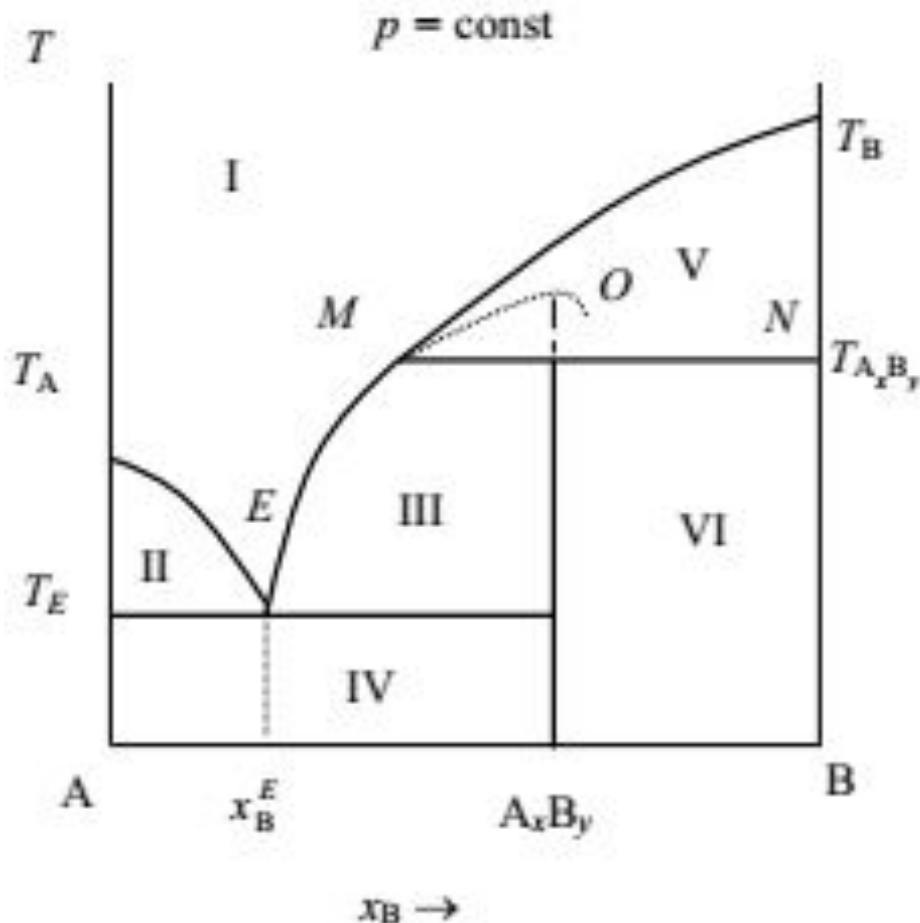
I – Ж; II –  $\alpha_T$ ; III –  $\alpha_T + Ж$ ;  
 IV –  $\alpha_T + A_x B_{y,T}$ ; V – Ж +  $A_x B_{y,T}$ ; VI –  $A_x B_{y,T}$ ;  
 VII –  $A_x B_{y,T} + Ж$ ; VIII –  $\beta_T + Ж$ ;  
 IX –  $\beta_T + A_x B_{y,T}$ ; X –  $\beta_T$

- 
- В этом случае на диаграмме состояние соединения  $AxBy$ , обладающее ненулевой областью гомогенности изображается в виде поля (область VI).
  - Растворимость компонентов друг в друге и в химическом соединении максимальна при эвтектической температуре.
  - Данную диаграмму можно рассматривать как сочетание двух диаграмм плавкости систем эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии (т. е. диаграмм плавкости систем  $A - AxBy$  и  $AxBy - B$ ).

## Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося химического соединения (компоненты системы в твердом состоянии практически нерастворимы друг в друге и в химическом соединении)

- Во многих случаях химическое соединение **распадается до того, как будет достигнута его точка плавления.**
- *Плавление соединения, в ходе которого состав кристаллической фазы не совпадает с составом расплава, называется **инконгруэнтным**.*
- Неустойчивые химические соединения плавятся **инконгруэнтно, т. е. с разложением** (в твердом состоянии). В этом случае состав расплава не совпадает с составом твердого химического соединения  $A_xB_y$ , из которого этот расплав получают нагреванием.

# Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося химического соединения $A_xB_y$



□ Оба компонента А и В образуют одно химическое соединение  $A_xB_y$ , плавящееся инконгруэнтно.

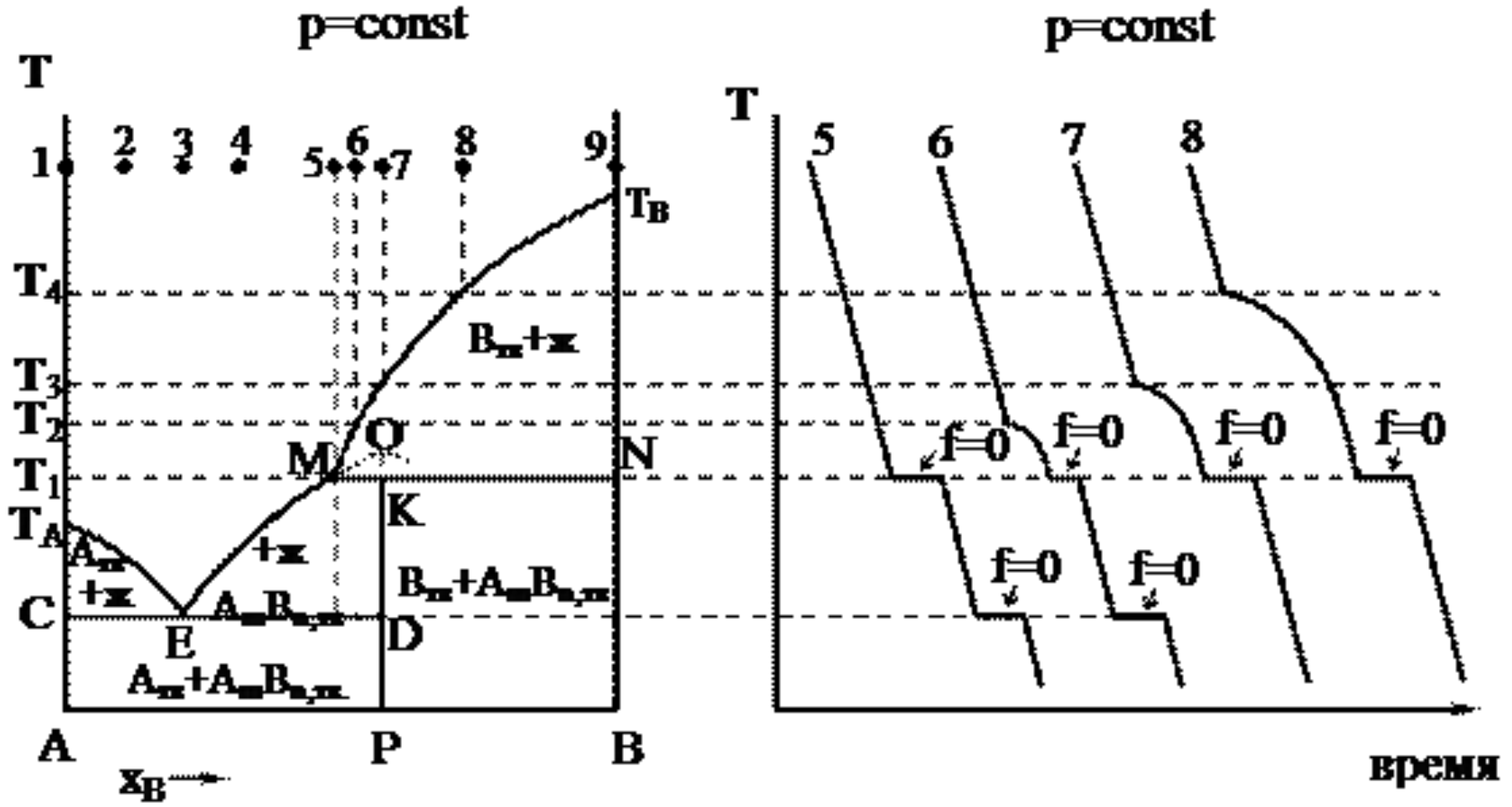
□ Области:

$$\begin{aligned}
 \text{I} &- \text{Ж}; \quad \text{II} - A_T + \text{Ж}; \quad \text{III} - \text{Ж} + A_xB_{y,T}; \\
 \text{IV} &- A_T + A_xB_{y,T}; \quad \text{V} - \text{Ж} + B_T; \\
 \text{VI} &- A_xB_{y,T} + B_T
 \end{aligned}$$



- Так как неустойчивое химическое соединение  $A_xB_y$  полностью разлагается (на расплав, состав которого отвечает фазовой точке  $M$ , и твердое вещество  $B$ ) при температуре  $T_{AB}$ , которая ниже его температуры плавления, то максимум, отвечающий температуре плавления (точка  $O$ ), не реализуется, а попадает в область, находящуюся под линией ликвидуса.
- Такой максимум называется *скрытым*.
- При температуре  $T_{AB}$  химическое соединение  $A_xB_y$  распадается на расплав, изображенный на диаграмме точкой  $M$ , и кристаллы компонента  $B$  – точка  $N$ .
- Состав расплава не соответствует составу твердого соединения ( $A_xB_y$ ).
- Точку  $M$  называют *переходной или перитектической точкой*, поскольку по характеру взаимодействия фаз данное взаимодействие напоминает перитектическое.
- В процессе распада химического соединения расплав находится в равновесии с двумя твердыми фазами: кристаллами химического соединения  $A_xB_y$  и кристаллами компонента  $B$ , поэтому система **инвариантна**, т. к.  $f = k - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ .

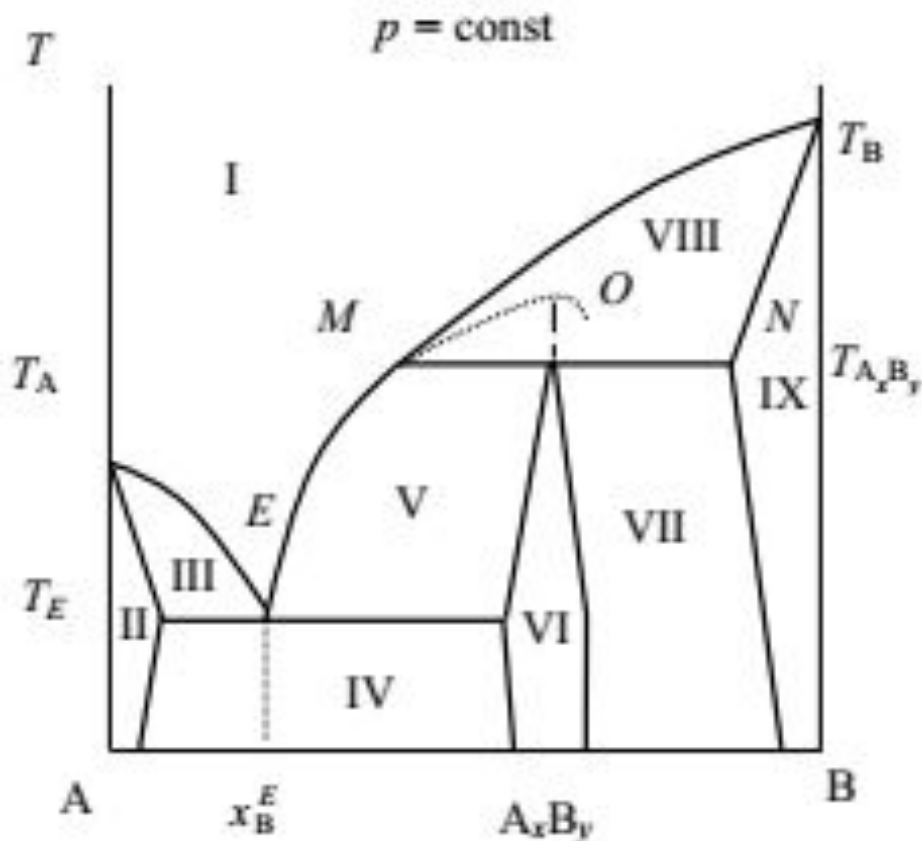
# Кривые охлаждения



- ❑ В процессе распада химического соединения расплав находится в равновесии с двумя твердыми фазами: кристаллами химического соединения  $A_m B_n$  и кристаллами компонента В, поэтому система – нонвариантная, так как  $f = 2 - 3 + 1 = 0$ .
- ❑ Области диаграммы плавкости и равновесные фазы системы указаны на рисунке.
- ❑ Процессы охлаждения смесей составов 1–4, 9 не отличаются от рассмотренных ранее. (нарисовать самостоятельно!!!)
- ❑ При охлаждении расплава состава, заданного фигуративной точкой 6, в интервале температур от  $T_2$  до  $T_1$  из расплава кристаллизуется компонент В ( $f = 2 - 2 + 1 = 1$ ). При температуре  $T_1$  из кристаллов компонента В и расплава образуется химическое соединение  $A_m B_n$ . Так как содержание компонента В в расплаве состава 6 меньше, чем в химическом соединении  $A_m B_n$ , то при  $T_1$  ранее выпавшие кристаллы компонента В будут израсходованы, а до тех пор, пока не исчезнут последние кристаллы компонента В, система будет двухкомпонентной  $k = 2$  и трехфазной  $\Phi = 3$ , поэтому  $f = 2 - 3 + 1 = 0$ .

- 
- После исчезновения всех кристаллов компонента В система становится двухфазной ( $f = 2 - 2 + 1 = 1$ ), следовательно, температура начнет падать (независимый параметр), и состав расплава при дальнейшей кристаллизации соединения  $A_m B_n$  будет изменяться по кривой МЕ (зависимый параметр).
  - При эвтектической температуре  $T_E$  будет кристаллизоваться эвтектика, состоящая из кристаллов  $A_m B_n$  и чистого твердого компонента А ( $f = 0$ ).
  - Таким образом, в перитектической точке, как и в эвтектической, в равновесии находятся раствор и две твердые фазы. Однако процессы охлаждения этих трехфазных систем существенно различаются между собой:
    - *в эвтектической точке одновременно выпадают две твердые фазы,*
    - *в перитектической точке – одна твердая фаза выпадает, а другая – растворяется.*

Диаграмма плавкости ( $p = \text{const}$ ) двухкомпонентной системы с образованием в ней химического соединения, плавящегося инконгруэнтно (с разложением) в случае ограниченной растворимости компонентов друг в друге и в химическом соединении



Области: I – Ж; II –  $\alpha_T$ ; III –  $\alpha_T + \text{Ж}$ ;  
 IV –  $\alpha_T + A_xB_{y,T}$ ; V – Ж +  $A_xB_{y,T}$ ;  
 VI –  $A_xB_{y,T}$ ; VII –  $A_xB_{y,T} + \beta_T$ ;  
 VIII – Ж +  $\beta_T$ ; IX –  $\beta_T$

- Если образующие систему компоненты А и В в твердом состоянии частично (ограниченно) растворимы друг в друге и в химическом соединении  $A_xB_y$ , то вид диаграммы состояния усложняется, и вместо шести фазовых областей (полей) она содержит девять.
- Принципиальные различия данной системы от предыдущей:
  - 1) химическое соединение  $A_xB_y$  обладает ненулевой областью гомогенности по компонентам А и В, вследствие чего может образовываться не только при целочисленном соотношении количеств веществ А и В в его составе, но и при избытке (недостатке) каждого из компонентов. Ширина области гомогенности соединения  $A_xB_y$  зависит от температуры и максимальна при эвтектической температуре.
  - 2) В эвтектической и перитектической реакциях в данном случае принимают участие не чистые вещества  $A_T$  и  $B_T$ , а твердые растворы ( $\alpha_T$  и  $\beta_T$ ) на их основе, а сами реакции имеют вид:

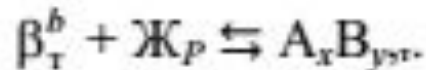
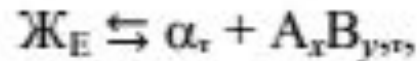
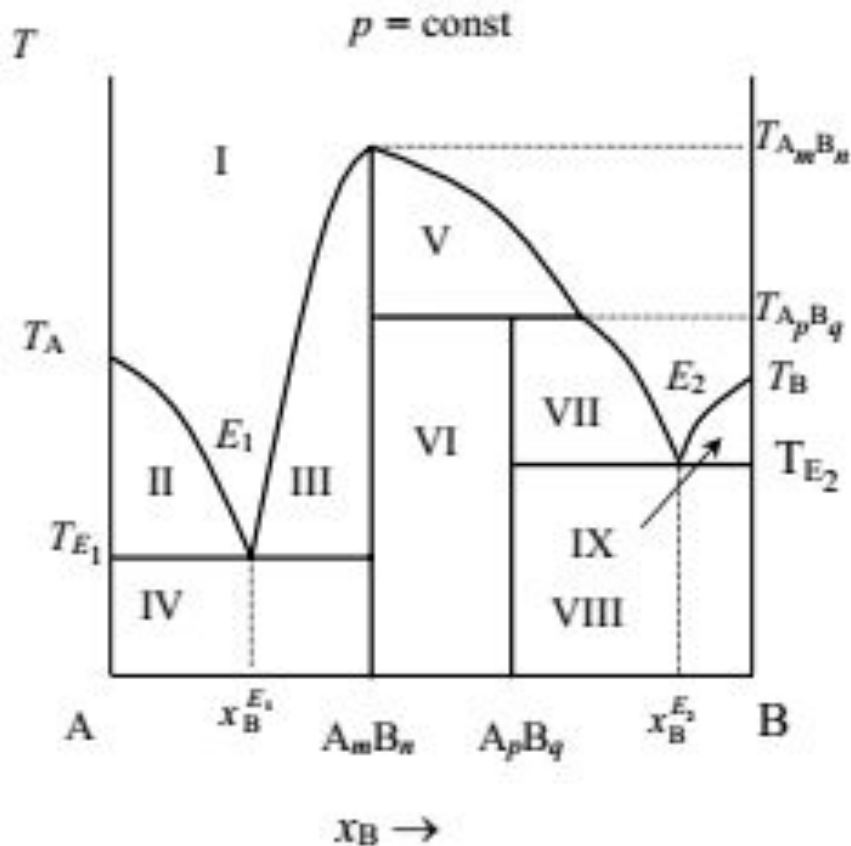
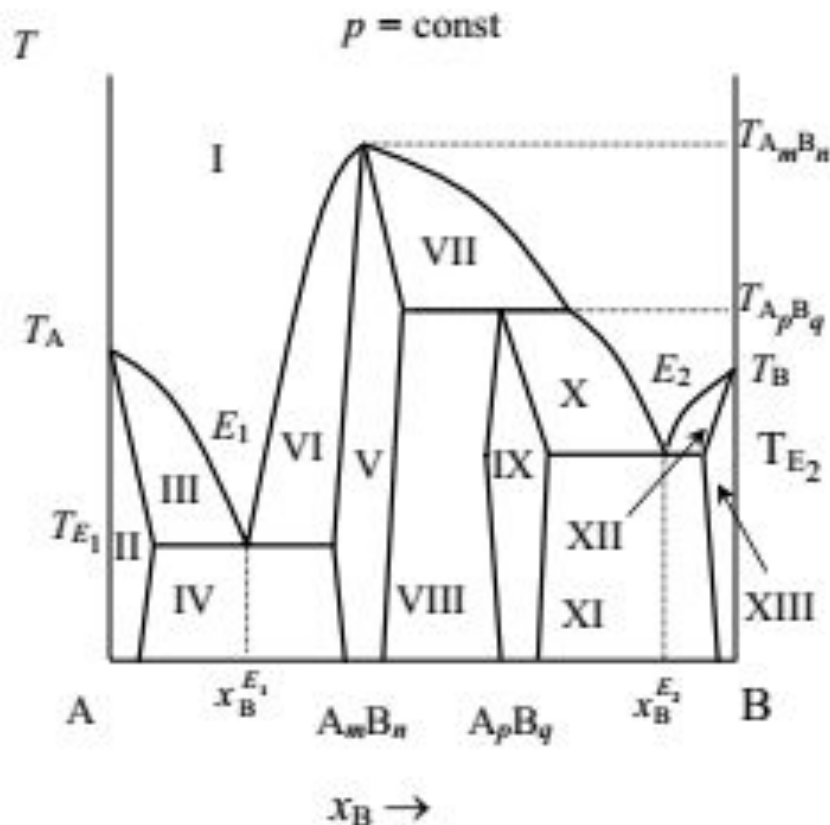


Диаграмма плавкости ( $p = \text{const}$ ) двухкомпонентной системы с образованием двух химических соединений:  $A_mB_n$ , плавящегося конгруэнтно, и  $A_pB_q$ , плавящегося инконгруэнтно, в случае, если компоненты А и В практически нерастворимы друг в друге и в химических соединениях  $A_mB_n$  и  $A_pB_q$ .



Области: I – Ж; II –  $A_T + Ж$ ;  
 III –  $Ж + A_mB_{n,T}$ ; IV –  $A_T + A_mB_{n,T}$ ;  
 V –  $A_mB_{n,T} + Ж$ ; VI –  $A_mB_{n,T} + A_pB_{q,T}$ ;  
 VII –  $A_pB_{q,T} + Ж$ ; VIII –  $A_pB_{q,T} + B_T$ ;  
 IX –  $B_T + Ж$

Диаграмма плавкости ( $p = \text{const}$ ) двухкомпонентной системы с образованием двух химических соединений:  $A_mB_n$ , плавящегося конгруэнтно, и  $A_pB_q$ , плавящегося инконгруэнтно, в случае ограниченной растворимости компонентов А и В друг в друге и в химических соединениях  $A_mB_n$  и  $A_pB_q$



Области: I – Ж; II –  $\alpha_1$ ; III –  $\alpha_1 + \text{Ж}$ ; IV –  $\alpha_1 + A_mB_n$ ;  
 V –  $A_mB_n$ ; VI –  $A_mB_n + \text{Ж}$ ; VII –  $A_mB_n + \text{Ж}$ ;  
 VIII –  $A_mB_n + A_pB_q$ ; IX –  $A_pB_q$ ; X –  $A_pB_q + \text{Ж}$ ;  
 XI –  $A_pB_q + \beta_1$ ; XII –  $\beta_1 + \text{Ж}$ ; XIII –  $\beta_1$



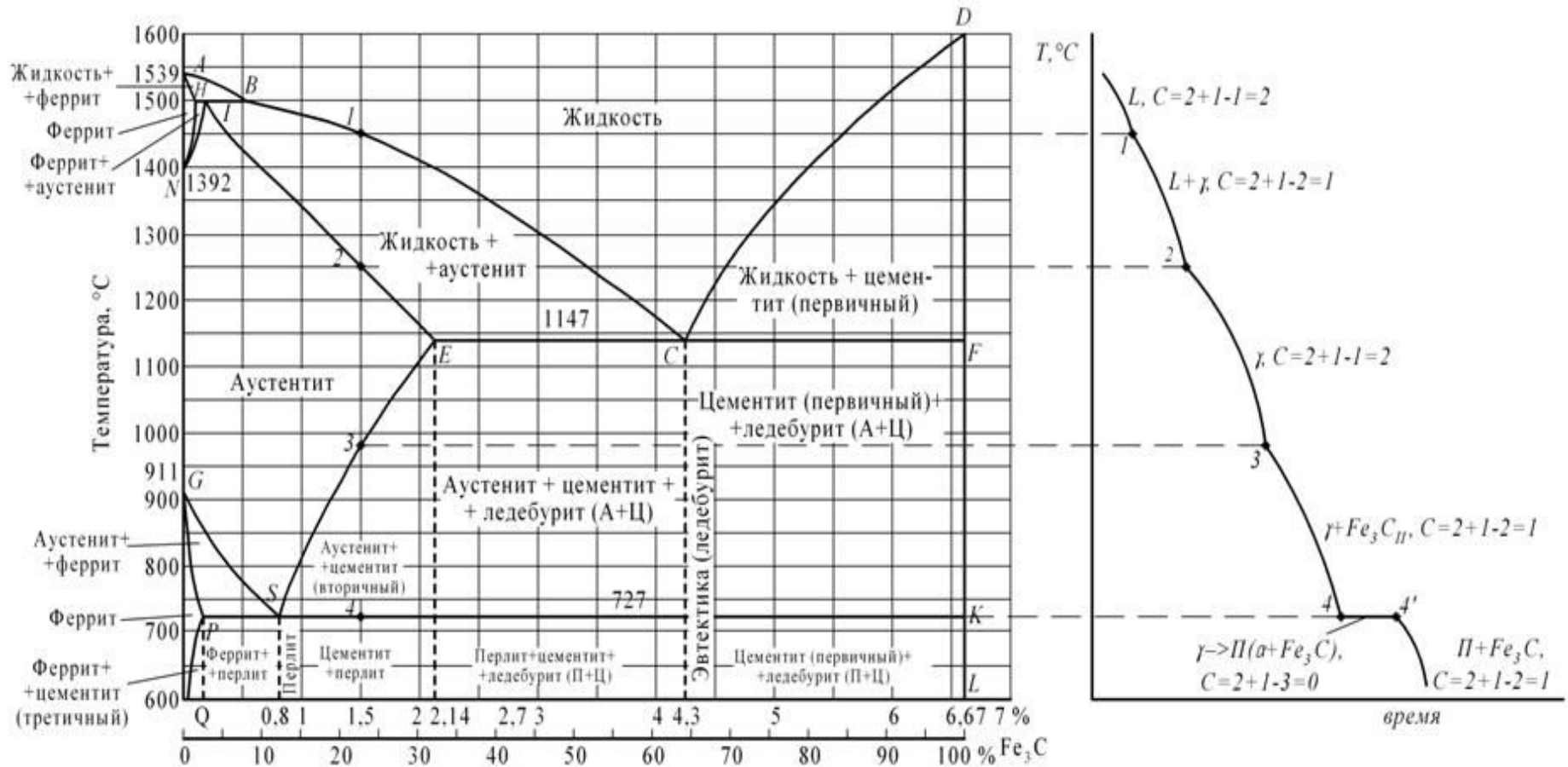
# Диаграмма железо-цементит.

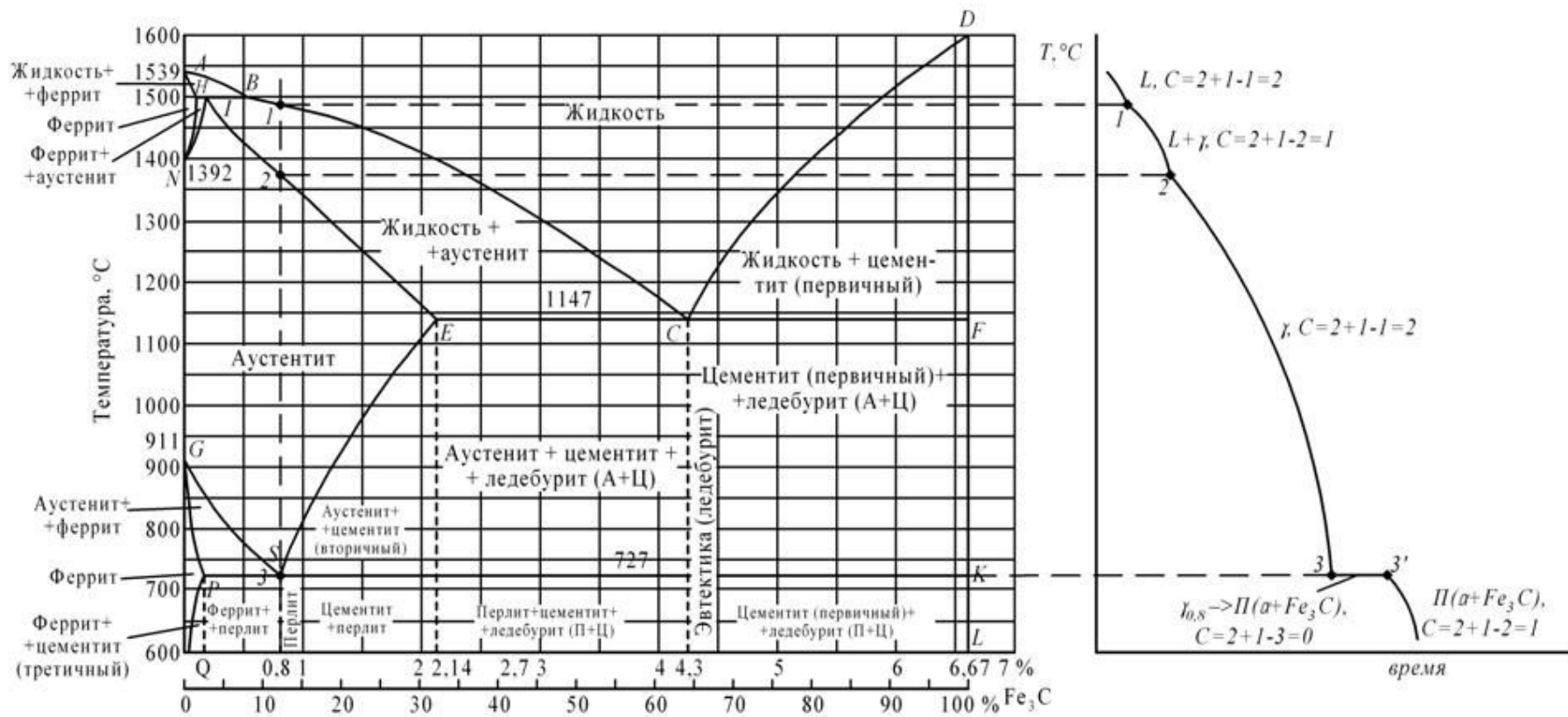
- Углерод растворим в железе в жидком и твердом состоянии, с железом может образовывать химическое соединение — цементит.
- На диаграмме "Fe-C" могут быть четыре фазы:
- 1) жидкая фаза (Ж); 2) феррит (Ф); 3) аустенит (А); 4) цементит (Ц).
- Жидкая фаза — существует выше линии ликвидус. Железо хорошо растворяет углерод, образуя однородную жидкую фазу.
- **Феррит** — твердый раствор внедрения углерода в  $Fe_a$ .
- Углерод располагается в решетке  $\alpha$ -Fe в центре грани куба. Максимальная растворимость достигает 0,02 % C при 727 °C. При комнатной температуре максимально растворяется до 0,006 % C. Твердость и механические свойства феррита близки к свойствам технического железа.
- **Аустенит** — твердый раствор внедрения углерода в  $Fe_g$ . Атом углерода располагается в центре элементарной ячейки. Предельная растворимость углерода в  $\gamma$ -Fe 2,14 % при 1147 °C и 0,8 % при 727 °C.
- **Цементит** — химическое соединение железа с углеродом  $Fe_3C$ .

- 
- В цементите содержится 6,67 % С. Он имеет сложную орторомбическую решетку, в элементарной ячейке которой находятся 12 атомов железа и 4 атома углерода. Температура плавления цементита точно не определена и составляет около 1500 °С. Цементит обладает очень высокой твердостью — порядка 800 НВ, хрупкий. До 217 °С имеет слабые ферромагнитные свойства. По моменту образования в сплаве цементит условно подразделяется на первичный (Ц<sub>I</sub>) — кристаллизуется из жидкой фазы, вторичный (Ц<sub>II</sub>) — выделяется из аустенита, третичный (Ц<sub>III</sub>) — выделяется из феррита.
  - Цементит — соединение неустойчивое и при определенных условиях распадается с образованием свободного углерода в виде графита.

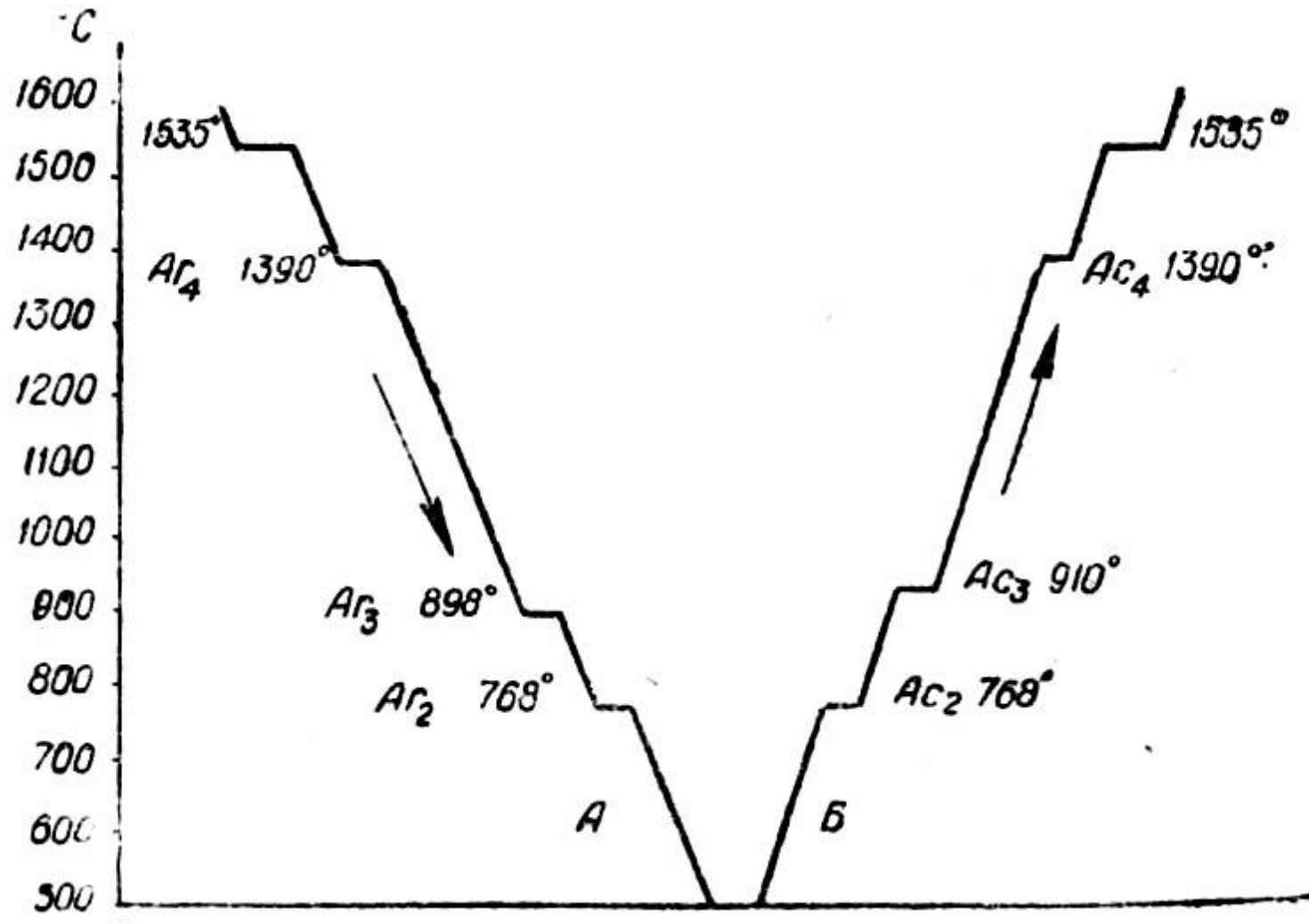
# Диаграмма железо-цементит.

## Кривая охлаждения для сплава, содержащего 1,5% углерода





# Кривые охлаждения и нагрева стали



# Диаграммы плавкости реальных систем

---

- диаграммы плавкости **реальных систем** могут иметь (и, как правило, имеют) более сложный вид, чем диаграммы, рассмотренные выше
- В реальной системе может образовываться несколько конгруэнтно или инконгруэнтно плавящихся химических соединений, причем компоненты системы могут быть как практически нерастворимы, так и ограниченно растворимы друг в друге и в образующихся химических соединениях
- Образующие систему компоненты и/или образующиеся в системе химические соединения могут проявлять полиморфизм (т. е. существовать в различных полиморфных модификациях в зависимости от температуры), компоненты системы могут быть ограниченно растворимы друг в друге не только в твердом, но и в жидком состоянии и т. д.

# Связь между свойствами сплавов и типом диаграммы состояния

---

1. При образовании механических смесей свойства изменяются по линейному закону. Значения характеристик свойств сплава находятся в интервале между характеристиками чистых компонентов.
2. При образовании твердых растворов с неограниченной растворимостью свойства сплавов изменяются по криволинейной зависимости, причем некоторые свойства, например, электросопротивление, могут значительно отличаться от свойств компонентов.



- 
3. При образовании твердых растворов с ограниченной растворимостью свойства в интервале концентраций, отвечающих однофазным твердым растворам, изменяются по криволинейному закону, а в двухфазной области – по линейному закону. Причем крайние точки на прямой являются свойствами чистых фаз, предельно насыщенных твердых растворов, образующих данную смесь.
  4. При образовании химических соединений концентрация химического соединения отвечает максимуму на кривой. Эта точка перелома, соответствующая химическому соединению, называется сингулярной точкой.
- 





## Термины и определения при анализе двухкомпонентных диаграмм

---

- **Компонент** — составная часть, в данном случае химический элемент, образующий сплав.
- **Конода** — горизонтальный отрезок, концы которого ограничены равновесными сосуществующими фазами и содержанием в них компонентов; характеризует состав фаз, находящихся в равновесии.
- **Ликвидус** — геометрическое место точек начала затвердевания бинарных сплавов с различным содержанием компонентов на диаграмме состояния.
- **Линии фигуративных точек** — вертикальные линии на диаграмме состояния, соответствующие определенному химическому составу сплава.
- **Линия предельной растворимости** — линия на диаграмме состояния бинарных сплавов, характеризующая изменение растворимости компонента с изменением температуры.
- **Перитектика** — структурная составляющая сплава, представляющая собой механическую смесь фаз, образующуюся за счет ранее выделившейся твердой фазы и закристилизовавшейся жидкой части сплава определенного состава.

- **Раствор твердый** — однофазный в твердом состоянии сплав, в котором соотношение компонент может быть переменным и один из компонентов (растворитель) сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы другого (или других) компонента располагаются в решетке этого компонента, изменяя ее размеры (периоды решетки).
- **Система (гетерогенная)** — макроскопически неоднородная термодинамическая система, состоящая из различных по физическим свойствам или химическому составу частей (фаз).
- **Соединение химическое** — фаза, кристаллическая решетка которой отличается от решеток компонентов, ее образующих.
- **Солидус** — на диаграмме состояния геометрическое место точек конца затвердевания бинарных сплавов с различным содержанием компонентов.
- **Составляющая структурная** — часть сплава (однофазная или многофазная), имеющая характерную (однообразную) структуру и отделенная от остальных частей сплава поверхностями раздела.
- **Состав фазовый** — количественная характеристика содержания в сплаве различных фаз.
- **Состав химический** — количественная характеристика содержания в сплаве химических элементов.

- ▣ **Строение** — совокупность устойчивых связей вещества, обеспечивающих его целостность и тождественность самому себе, т.е. сохранение основных свойств.

---

- ▣ **Микроструктура** — форма, размеры, количество и характер взаимного распределения фаз гетерогенной системы, наблюдаемые с помощью оптического или электронного микроскопа.
- ▣ **Фаза** — термодинамически равновесное состояние вещества, характеризующееся агрегатным состоянием, атомным (молекулярным) составом и строением, а также отделенное пространственными границами от других возможных равновесных состояний (фаз) того же вещества.
- ▣ **Эвтектика** — структурная составляющая сплава, представляющая собой механическую смесь фаз, образующуюся при одновременной кристаллизации двух (или более) фаз из расплава.
- ▣ **Эвтектоид** — структурная составляющая сплава, представляющая собой механическую смесь фаз, образующуюся при одновременной вторичной кристаллизации двух (или более) фаз из твердого раствора.