

Учебно-методическое издание

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Северо-Осетинский государственный университет
имени К.Л. Хетагурова»

Сергей Владимирович Кабанов

С.В. Кабанов

**ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ**

**ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ**

Учебно-методическое пособие

Сдано в набор 14.01.2009. Подписано в печать 23.03.2009.
Лицензия ЛР № 020218. Формат бумаги 60х90 1/16. Бум. офс.
Гарнитура шрифта «Times». Печать на ризографе. Усл. п. л. 2,79.
Уч.-изд. л. 2,53. Тираж 50 экз. Заказ № 50. С 37.

Издательство Северо-Осетинского государственного университета
имени К.Л. Хетагурова, 362025, г. Владикавказ, ул. Ватутина, 46.

Владикавказ 2009

Утверждено решением методического
совета химико-технологического
факультета СОГУ

Научный редактор - канд. хим. наук, доцент МГУ М.В. Раевская
Рецензент - докт. хим. наук, профессор СОГУ К.Б. Дзеранова

Пособие включает учебный материал курса «Физико-химический анализ», изучаемого на химико-технологическом факультете Северо-Осетинского государственного университета.

© Издательство Северо-Осетинского государственного
университета имени К.Л. Хетагурова, 2009.

Литература

1. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1976.
2. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. – М.: Металлургия, 1978.
3. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. – М.: Металлургиздат, 1960.

Содержание

1. Элементы строения диаграмм состояния двухкомпонентных систем.....	3
2. Двойные системы с неограниченной растворимостью компонентов.....	9
3. Системы эвтектического типа.....	13
4. Эвтектоидное равновесие.....	18
5. Монотектическое равновесие.....	19
6. Метатектическое равновесие.....	21
7. Диаграммы состояния систем перитектического типа.....	22
8. Перитектоидная реакция.....	24
9. Синтектическая реакция.....	25
10. Предельные случаи трехфазных реакций.....	26
11. Промежуточные фазы на диаграммах состояния.....	28
12. Учение Н.С. Курнакова о сингулярной точке. Бертоллиды и дальтониды.....	31
13. Усложненные диаграммы состояния двойных систем.....	33
14. Вопросы, задачи и упражнения.....	35

1. Элементы строения диаграмм состояния двухкомпонентных систем

Под «состоянием» системы в физико-химическом анализе понимают сочетание следующих параметров и характеристик: температуры (Т), давления (р), химического состава (с), фазового состава — числа и количественного соотношения фаз, а также наличия или отсутствия взаимодействия между фазами.

Диаграмма состояния — это геометрический образ, отражающий все особенности состояния системы в зависимости от выбранных параметров. Любая точка на диаграмме полностью описывает состояние системы при данном сочетании условий. Такую точку называют фигуративной.

Для изображения двухкомпонентной системы в координатах Т-р-с необходимо пользоваться объемными диаграммами в трехмерном пространстве (рис. 1а). Конденсированные системы включают только твердые и жидкие фазы. На равновесия с участием этих фаз давление оказывает незначительное влияние, поэтому диаграммы состояния двухкомпонентных конденсированных систем строят в координатах Т-с ($p = \text{const}$). Такие диаграммы изображают в виде прямоугольника, на основании которого откладывается содержание одного из компонентов в массовых или мольных долях (обычно в %), а на боковых сторонах откладывается температура ($^{\circ}\text{C}$ или К). Нижние углы на диаграмме отвечают чистым компонентам А и В (рис. 1б).

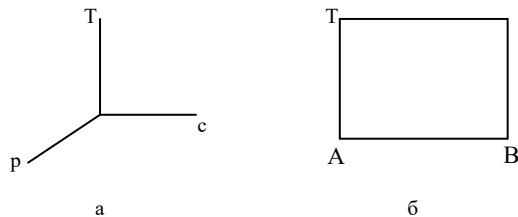


Рис. 1. Построение диаграмм состояния в координатах Т-р-с (а) и Т-с (б).

Для системы, находящейся в равновесии, применяется правило фаз Гиббса:

$$C + \Phi = K + 2, \quad (1)$$

где C — число степеней свободы, Φ — число фаз, K — число компонентов, а 2 — число независимых параметров состояния, которыми обычно являются T и p .

В конденсированных системах, при $p = \text{const}$, правило фаз имеет следующий вид:

$$C + \Phi = K + 1. \quad (2)$$

В двухкомпонентной системе $K = 2$, поэтому:

$$C + \Phi = 3. \quad (3)$$

Согласно принципу соответствия каждому комплексу фаз на диаграмме состояния отвечает определенный геометрический образ. Рассмотрим основные виды равновесий в двухкомпонентных конденсированных системах с точки зрения их геометрической интерпретации.

1. Однофазное равновесие: $\Phi = 1, C = 2$

В однофазном состоянии система имеет 2 степени свободы. Можно изменять и температуру, и состав без изменения фазового состояния. Такое равновесие называется дивариантным. Геометрическим образом однофазного состояния является часть плоскости диаграммы (область).

2. Двухфазное равновесие: $\Phi = 2, C = 1$

Если в равновесии находятся две фазы, то такое состояние может поддерживаться при независимом изменении одного параметра (например, c) и зависимом изменении другого параметра (T). На диаграмме это отражается кривой зависимости T от c .

Рассмотрим систему А-В, в которой наблюдается неограниченная растворимость компонентов в жидком и в твердом состояниях. В системе возможно существование только двух фаз – жидкого раствора (L) и твердого раствора (α). Исходя из правила фаз, можно предположить, что двухфазные равновесия $L \rightleftharpoons \alpha$ (процесс кристаллизации при охлаждении системы) и $\alpha \rightleftharpoons L$ (процесс плавления при нагревании системы) изображаются одной кривой:

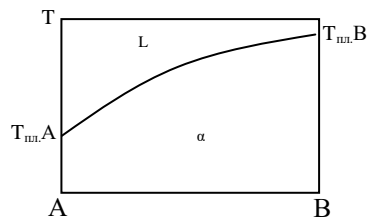


Рис. 2.

Но это неверно, поскольку состав расплава и кристаллизующейся фазы совпадает только при плавлении чистых компонентов и некоторых соединений. В общем случае двухфазное равновесие изображается двумя сопряженными кривыми. В частности, равновесие *расплав* \rightleftharpoons *твердый раствор* можно изобразить следующим образом:

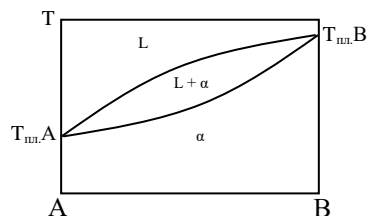


Рис. 3. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов.

Верхняя кривая на диаграмме называется ликвидусом. Она изображает зависимость температуры начала кристаллизации расплава от состава при охлаждении системы. Нижняя кривая называется солидусом. Она изображает зависимость температуры

начала плавления твердого раствора от состава системы при нагревании. Область на диаграмме, расположенная между сопряженными кривыми, отвечает двухфазному состоянию системы. Составы фаз, находящихся в равновесии в любой фигуративной точке двухфазной области, можно определить, проведя через фигуративную точку горизонтальный отрезок до пересечения с кривыми. Этот отрезок называется конодой. Концы коноды указывают составы равновесных фаз.

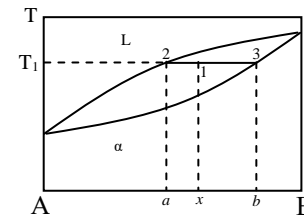


Рис. 4. В сплаве состава x при температуре T_1 в равновесии находятся L-фаза состава a и α -фаза состава b .

Количественное соотношение фаз в двухфазном сплаве можно определить по правилу рычага:

а) если состав выражен в массовых долях:

$$\frac{m(\alpha)}{m(L)} = \frac{ax}{xb} \quad (4)$$

б) если состав выражен в мольных долях:

$$\frac{n(\alpha)}{n(L)} = \frac{ax}{xb} \quad (5)$$

Правило рычага: отношение масс (количеств веществ) фазовых составляющих равно отношению противолежащих отрезков.

Обратным является правило соединительной прямой, которое применяется для нахождения состава образца, полученного при сплавлении двух и более сплавов разного состава.

Двухфазная область занимает часть плоскости диаграммы так же, как и однофазная. Однако если фигуративная точка находится в однофазной области, то она одновременно является и точкой состава. При нахождении фигуративной точки в двухфазной области (точка 1 на рис. 4) в равновесии находятся твердая и жидкая фазы, составы которых лежат на соответствующих кривых (точки 2 и 3).

В двухфазных равновесиях могут участвовать жидкие и твердые фазы. В таблице 1 приведены основные виды двухфазных равновесий в системах, не содержащих новых соединений.

Таблица 1

Двухфазные равновесия

Равновесие	Область на диаграмме	Характеристика равновесия
$L_1 \rightleftharpoons L_2$	$L_1 + L_2$	Расслаивание жидкости
$L \rightleftharpoons \alpha$	$L + \alpha$	Первичная кристаллизация
$L \rightleftharpoons A$	$L + A$	Кристаллизация компонента
$\alpha \rightleftharpoons \beta$	$\alpha + \beta$	Вторичная кристаллизация
$A \rightleftharpoons B$	$A + B$	Механическая смесь

3. Трехфазное равновесие: $\Phi = 3$, $C = 0$

Отсутствие степеней свободы у трехфазного равновесия означает, что данное состояние осуществляется при постоянной температуре при участии трех фаз постоянного состава. Такое равновесие называется нонвариантным. Геометрическим образом нонвариантного равновесия в двухкомпонентных системах является горизонтальный отрезок, на котором имеются 3 точки, отвечающие составам равновесных фаз.

Возможны только два варианта трехфазных реакций: или одна фаза распадается на две другие, или две фазы, реагируя между собой,

дают третью фазу. В обозначениях рис. 5 можно написать:

а) распад фазы: $F_2 \rightleftharpoons F_1 + F_3$, б) образование фазы: $F_1 + F_3 \rightleftharpoons F_2$.

Варианты типа $F_1 + F_2 \rightleftharpoons F_3$ исключены из соображений материального баланса.

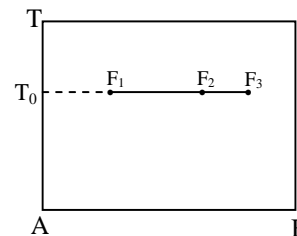


Рис. 5. При температуре T_0 в равновесии находятся фазы F_1 , F_2 и F_3 .

Рассмотрим равновесия с участием следующих фаз: L , L_1 , L_2 , α , β , γ , где L – гомогенный расплав, L_1 и L_2 – две жидкие фазы в случае расслаивания, α , β и γ – твердые растворы на основе компонентов A и B или соединения S .

Таблица 2

Трехфазные равновесия

Геометрический образ	Реакция	Название реакции
$\alpha \rightleftharpoons L \rightleftharpoons \beta$	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$	эвтектическая
$\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \beta$	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$	эвтектоидная
$L_1 \rightleftharpoons L_2 \rightleftharpoons \beta$	$L_2 \rightleftharpoons L_1 + \beta$	монотектическая
$\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons L$	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + L$	метатектическая
$L \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \beta$	$L + \beta \rightleftharpoons \alpha$	перитектическая
$\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \beta$	$\alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$	перитектоидная
$L_1 \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons L_2$	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons \gamma$	синтектическая

2. Двойные системы с неограниченной растворимостью компонентов

Пример диаграммы состояния двухкомпонентной системы, в которой наблюдается неограниченная растворимость компонентов как в жидком, так и в твердом состояниях приведен на рис. 3. На данной диаграмме наблюдается постепенное снижение температуры кристаллизации сплавов при добавлении более низкоплавкого компонента к более тугоплавкому. Возможны также случаи, когда компоненты взаимно повышают или понижают температуру кристаллизации сплавов. Это приводит к появлению на кривых ликвидуса и солидуса точек минимума или максимума.

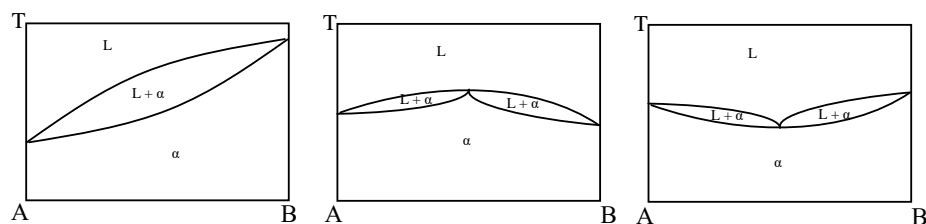


Рис. 6. Диаграммы состояния I, II и III типов по Розебому.

Экстремальные точки являются общими для кривых ликвидуса и солидуса. В противном случае диаграммы будут содержать грубые ошибки. Например, на рис. 7 коноды соединяют точки одной и той же фазы. Но это невозможно, так как концы коноды должны указывать составы двух разных фаз, находящихся в равновесии.

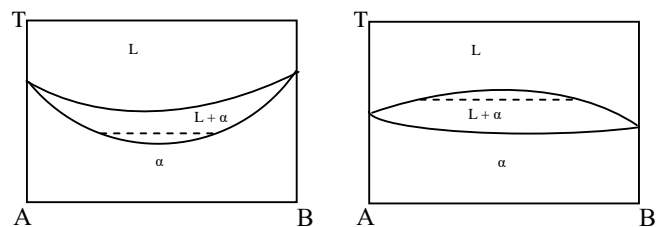


Рис. 7

2.1. Кристаллизация сплавов системы с неограниченной растворимостью компонентов

При охлаждении расплава фигуративная точка перемещается по ординате, отвечающей составу данного образца, в соответствии с изменением температуры. Пересечение ординаты с каждой кривой на диаграмме соответствующим образом сказывается на кривой охлаждения.

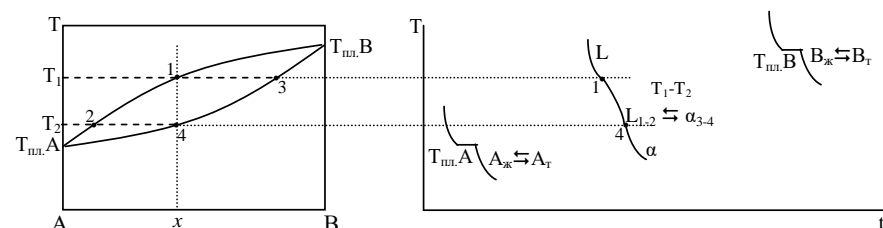


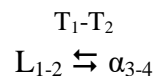
Рис. 8. Кривые охлаждения компонентов A и B и сплава x.

Плавление чистых компонентов – это неинвариантное превращение, так как $C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$. Поэтому на кривых охлаждения компонентов имеются площадки – температура не меняется, пока не закончится процесс кристаллизации.

Охлаждение расплава x идет примерно с постоянной скоростью до момента достижения фигуративной точкой сплава кривой ликвидуса (точка 1). В этот момент из расплава начинают выпадать первые кристаллы α – твердого раствора состава 3. При дальнейшем охлаждении фигуративная точка сплава проходит путь 1-4, состав жидкости меняется по кривой ликвидуса L_{1-2} , а состав выпадающих кристаллов – по кривой солидуса α_{3-4} . Весь процесс охлаждения протекает в интервале температур T_1-T_2 .

При кристаллизации наблюдается выделение теплоты, поэтому скорость охлаждения системы $L \rightleftharpoons \alpha$ уменьшается по сравнению со скоростью охлаждения однофазных систем, на кривой охлаждения появляются перегибы, отвечающие началу и концу процесса.

Диаграмма состояния отражает равновесное состояние системы. Соответственно и схема:



описывает процесс кристаллизации только в равновесных условиях, т. е. при бесконечно малой скорости охлаждения. В реальных условиях скорость охлаждения слишком велика по сравнению со скоростью диффузии атомов в растущих кристаллах. Поэтому каждая последующая порция кристаллов оказывается менее обогащенной легкоплавким компонентом, чем это указывает равновесная кривая.

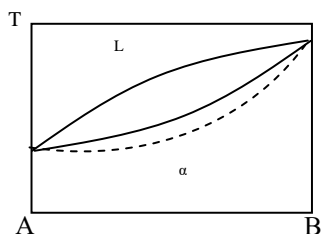


Рис. 9. Изменение положения солидуса (пунктирная линия) при неравновесной кристаллизации

В литом сплаве наблюдается неравномерность состава в пределах каждого кристаллита, которая называется ликвацией. Так как часто образующиеся кристаллы имеют ветвистое строение (дендрит), то используется термин «дендритная ликвация». Для приведения в равновесное при данной температуре состояние литые сплавы подвергают длительному гомогенизирующему отжигу.

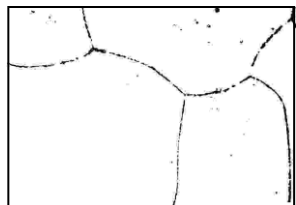


Рис. 10. Структура твердого раствора в литом состоянии (а) и после отжига (б).

11

2.2. Кривые «состав-свойство»

В области гомогенности твердого раствора состав фазы меняется непрерывно без фазовых превращений. В соответствии с принципом непрерывности также непрерывно меняются и свойства образцов из данной фазовой области. В частности, на диаграмме состояния I типа по Розебому имеются непрерывные (без точек разрыва) кривые ликвидуса и солидуса. Зависимость других свойств от состава также представляет собой непрерывные кривые. Характерной для систем с непрерывным рядом твердых растворов является кривая «состав-свойство» с максимумом или минимумом в средней части диаграммы.

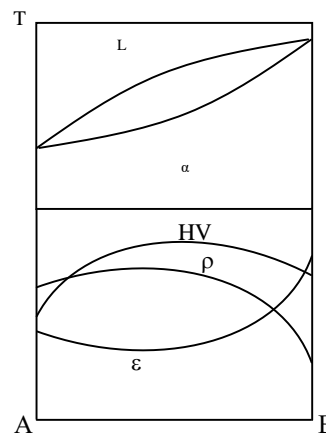
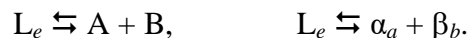


Рис. 11. Изменение твердости (HV), электропроводности (ρ) и пластичности (ε) в металлических системах с неограниченной растворимостью.

Кривые такого вида характерны для структурно чувствительных свойств, таких, как твердость, предел прочности, пластичность, электрические, магнитные свойства. Структурно нечувствительные свойства (например, плотность) изменяются только в зависимости от внешних факторов: температуры, давления и состава. В этом случае зависимость от состава должна быть линейной. На практике часто наблюдаются положительные и отрицательные отклонения от идеальной прямой.

3. Системы эвтектического типа

В зависимости от наличия или отсутствия растворимости в твердом состоянии в эвтектических системах возможны следующие невариантные превращения:



Нижние индексы в данных схемах указывают составы фаз, участвующих в равновесии.

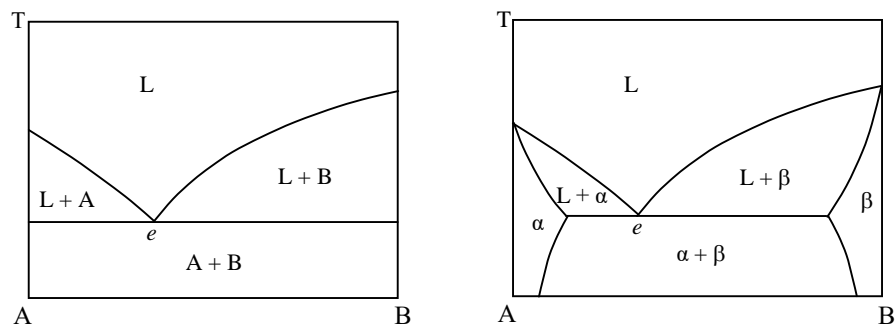


Рис. 12. Диаграммы состояния эвтектических систем.

Эвтектический характер взаимодействия наблюдается в тех случаях, когда компоненты взаимно понижают температуру плавления сплавов, а в твердом состоянии растворяются ограниченно или образуют механическую смесь.

Кривая ликвидуса эвтектической системы состоит из двух ветвей, отвечающих кристаллизации каждого из компонентов или их твердых растворов. Точка минимума называется эвтектической или просто эвтектикой («эвтектика» - легко плавится). Эвтектикой также называется смесь твердых фаз, образовавшаяся в результате эвтектической реакции.

Сплавы, составы которых расположены левее эвтектической точки называются доэвтектическими, а сплавы, составы которых расположены правее – заэвтектическими.

Рассмотрим кристаллизацию сплавов эвтектической системы без растворимости в твердом состоянии (рис. 13). Так как трехфазные реакции в двойных системах являются невариантными, то на всех кривых охлаждения данной системы имеются площадки.

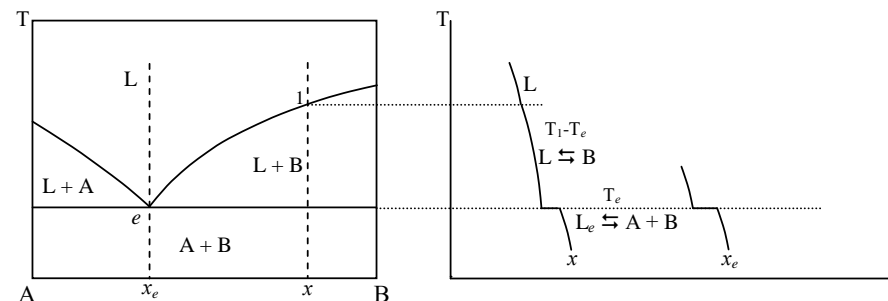


Рис. 13. Кривые охлаждения эвтектических сплавов.

Процесс охлаждения всех сплавов данной системы, кроме эвтектического, аналогичен процессу охлаждения сплава x . При температуре выше T_1 расплав системы охлаждается примерно с постоянной скоростью. При температуре T_1 начинается первичная кристаллизация компонента B. Это вызывает замедление процесса охлаждения и к появлению соответствующего перегиба на кривой охлаждения. Далее до достижения фигуративной точки эвтектической температуры состав жидкости меняется по кривой 1-е. При температуре T_e процесс кристаллизации заканчивается одновременным выделением из жидкости эвтектического состава твердых компонентов A и B. Процесс кристаллизации сплава x можно иллюстрировать следующей схемой изменения микроструктуры:

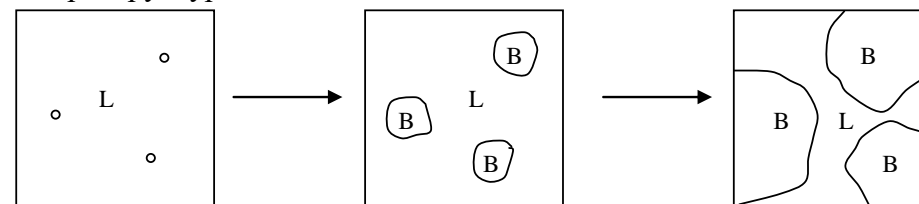


Рис. 14. Схема процесса кристаллизации сплава x .

Процесс охлаждения включает следующие стадии: зарождение кристаллов компонента В при температуре T_1 и их последующий рост. При температуре T_e из оставшейся жидкости одновременно выделяются две твердые фазы. Поэтому эвтектика представляет собой мелкофазную смесь. Литой сплав x содержит две фазы А и В, но две структурные составляющие: первичные кристаллы В и эвтектику (А+В). Количественное соотношение фаз и структурных составляющих можно найти по правилу рычага.

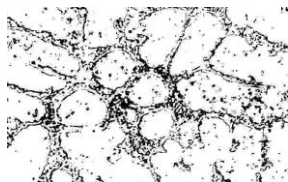


Рис. 15. Микроструктура доэвтектического сплава системы Ru-V. Зерна первичных кристаллов твердого раствора на основе рутения окружены эвтектикой (Ru+RuV).

В эвтектических системах часто наблюдается ограниченная растворимость в твердом состоянии. Кривые, ограничивающие области α - и β -твердых растворов (aa' и bb' на рис. 16), называются кривыми сольвуса.

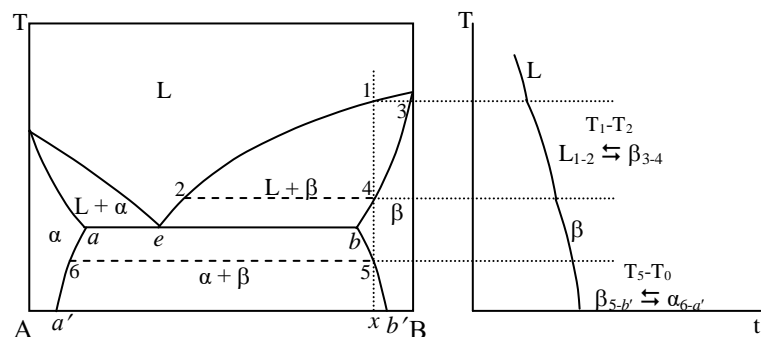


Рис. 16. Кривая охлаждения сплава x .

Если фигуративная точка сплава при его охлаждении попадает на кривую сольвуса, то помимо первичной кристаллизации из расплава в данном сплаве наблюдается вторичная кристаллизация – выделение второй фазы из первичного твердого раствора. Соответствующие процессы отмечены на кривой охлаждения сплава x (рис. 16). Схематичное изменение микроструктуры твердого раствора при вторичной кристаллизации показано на рис. 17.

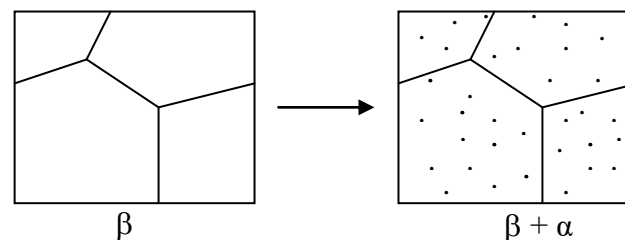


Рис.17. Вторичная кристаллизация α -фазы из β -твердого раствора.

Для установления или уточнения координат эвтектической точки используется соответствие между размером площадки на кривой охлаждения и количеством эвтектики в сплаве. Если эвтектические площадки нанести на диаграмму как показано на рис.18, то можно построить треугольник Таммана. Вершина треугольника указывает состав эвтектики.

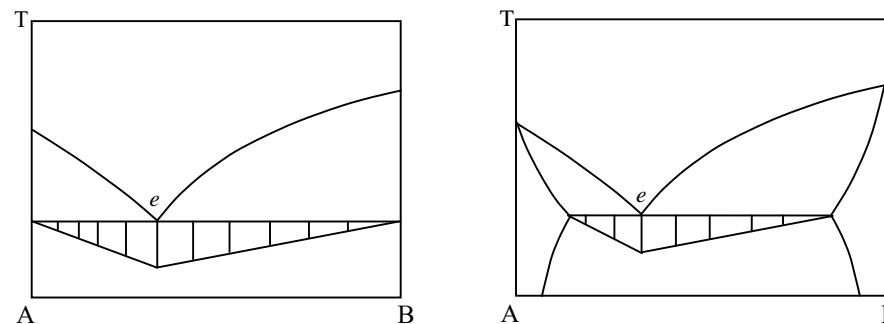


Рис. 18. Треугольник Таммана.

Изучение свойств сплавов систем с разрывом растворимости в твердом состоянии позволяет определить положение границ твердых растворов. При переходе из одной фазовой области в другую (например, из α в $(\alpha + \beta)$), рис. 19) на кривой «состав-свойство» появляется разрыв непрерывности, т.е. излом. Это относится как к макросвойствам – свойствам всего сплава, так и к микросвойствам – свойствам отдельных фазовых или структурных составляющих.

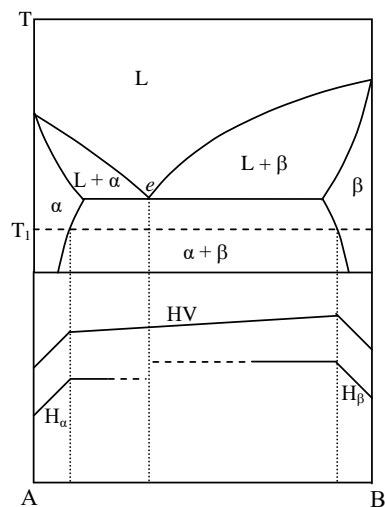
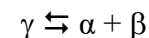


Рис. 19. Идеальные кривые твердости (HV) и микротвердости (H_α и H_β) сплавов эвтектической системы при температуре T_1 .

Линейный характер изменения свойства сплава в пределах области гомогенности наблюдается только в идеальном случае, когда свойства фазы складываются из свойств фазовых составляющих пропорционально составу. В реальном поликристаллическом образце большое влияние на свойства оказывают размеры зерен, их форма, наличие дефектов структуры. Часто это приводит к значительным отклонениям от линейной зависимости свойства от состава. Отклонения от идеальности зависимости свойства от состава особенно характерны для эвтектических систем в связи с микрозернистостью состава эвтектики.

3. Эвтектоидное равновесие

Аналогично эвтектической реакции в эвтектоидной реакции участвуют 3 фазы, однако распаду подвергается не жидкая, а твердая фаза:



Данное превращение встречается в системах полиморфных компонентов и в системах, содержащих промежуточные фазы. В системе, изображенной на рис. 20, компоненты A и B имеют по две полиморфные модификации.

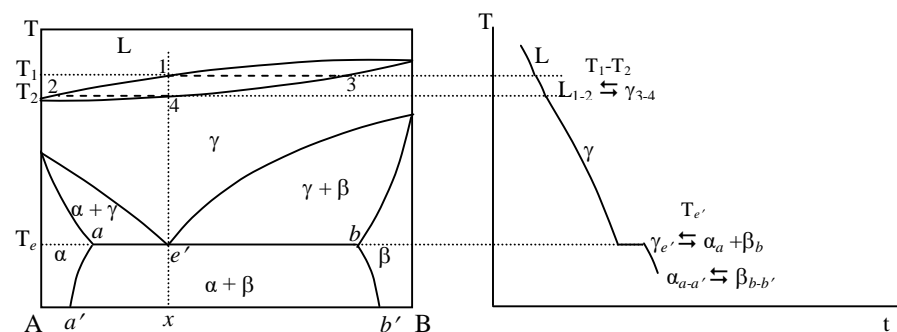


Рис. 20. Кривая охлаждения сплава эвтектоидного состава.

Эвтектоидная реакция аналогична эвтектической не только по числу участвующих в равновесии фаз, но и по виду микроструктуры.



Рис. 21. Микроструктура эвтектоидного сплава системы Fe-C (перлит).

4. Монотектическое равновесие

Монотектическая реакция встречается в системах с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. Типичными для таких систем являются два варианта диаграмм состояния.

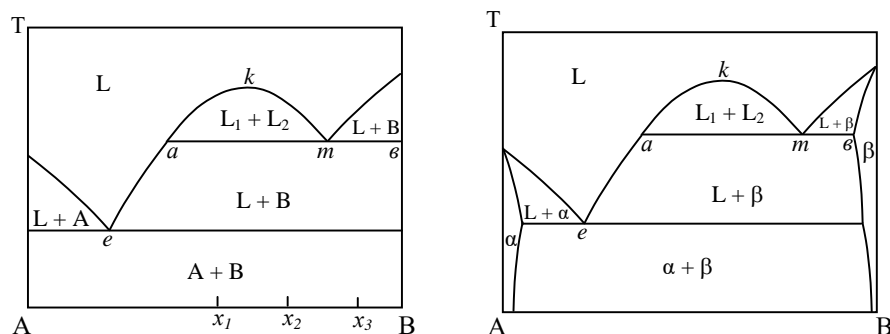


Рис. 22. Системы с монотектикой.

Ограниченная растворимость в жидком состоянии (расслаивание) наблюдается у сплавов данной системы в интервале составов между точками a и m . Куполообразная кривая, соединяющая эти точки, называется бинодалью. Она состоит из двух ветвей: ak – выделение L_2 из L_1 и km – выделение L_1 из L_2 , где k – критическая точка, максимум бинодали.

Рассмотрим последовательность процессов, протекающих при охлаждении монотектических сплавов до температуры монотектики:

x_1 : $L(L_1)$, $L_1 \rightleftharpoons L_2$, $L_2 \rightleftharpoons L_1 + B$;

x_2 : $L(L_2)$, $L_2 \rightleftharpoons L_1$, $L_2 \rightleftharpoons L_1 + B$;

x_3 : $L(L_2)$, $L_2 \rightleftharpoons B$, $L_2 \rightleftharpoons L_1 + B$.

После завершения монотектической реакции в сплавах x_1 и x_2 преобладает жидкая фаза L_1 , а в сплаве x_3 – твердая фаза B . В самой

же монотектике ($L_1 + B$) обычно преобладает твердая фаза, так как монотектическая точка чаще располагается ближе к точке b , чем к точке a .

Характерной особенностью микроструктуры монотектических сплавов является наличие округлых образований, окруженных второй фазой.



Рис. 23. Микроструктура литого монотектического сплава системы Cu-Pb.

Монотектическая, как и эвтектическая, реакции могут проявляться на диаграммах состояния в виде предельного случая, когда состав жидкости, распадающейся на две фазы, почти совпадает с составом твердой фазы.

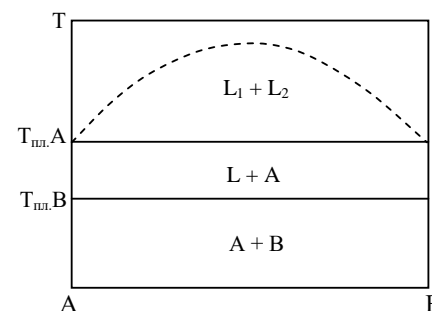


Рис. 24. Крайний случай монотектики.

Верхний горизонтальный отрезок на данной диаграмме отвечает монотектической реакции, в которой монотектическая точка практически совпадает с точкой плавления компонента A . На нижнем отрезке эвтектическая точка совпадает с точкой плавления B .

6. Метатектическое равновесие

Метатектическое равновесие встречается в системах с полиморфизмом компонентов. Предложено также называть это равновесие экстетическим или кататектическим. В ходе метатектической реакции из твердой фазы выделяются жидкая и твердая фазы: $\gamma \rightleftharpoons L + \alpha$

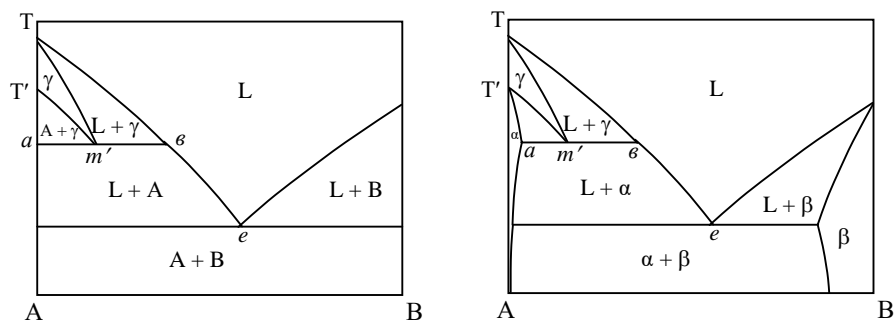


Рис. 25. Метатектические системы.

Метатектический – дословно «плавящийся после». Название объясняется тем, что в сплавах, состав которых лежит между точками a и e , первичные кристаллы γ -фазы по достижении температуры метатектической реакции распадаются на смесь расплава и другой твердой фазы, т.е. частично плавятся. Оплавление твердого раствора проявляется на микроструктуре в виде утолщенных границ между зернами.

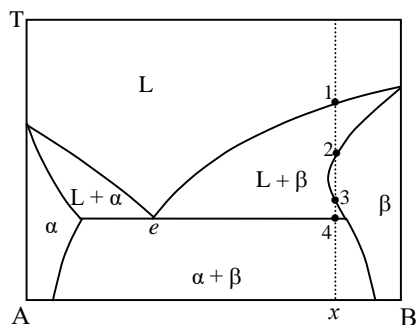


Рис. 26. Ретроградное плавление.

Метатектическая реакция – не единственно возможная причина оплавления твердого раствора при его охлаждении. В случае необычного вида кривой солидуса наблюдается так называемое ретроградное плавление (участок 3-4, рис. 26).

7. Диаграммы состояния систем перитектического типа

Перитектический характер взаимодействия наблюдается в том случае, когда более тугоплавкий компонент повышает, а более легкоплавкий понижает температуру плавления второго компонента. Соответственно меняется форма кривой ликвидуса. Можно отметить аналогию в строении ликвидуса эвтектических и перитектических систем, с одной стороны, и систем I и III типов по Розебому. В соответствии с классификацией Розебома эвтектические и перитектические системы считаются системами IV и V типов.

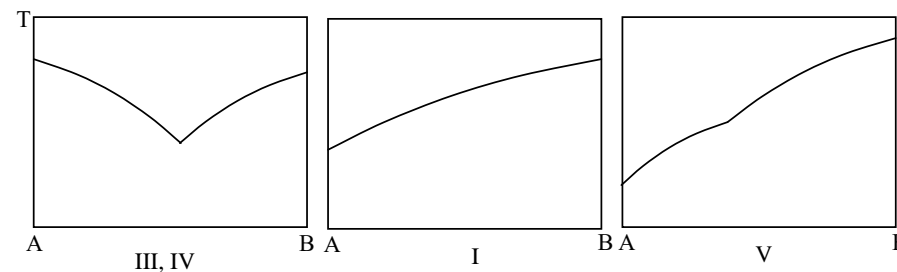


Рис. 27. Форма кривой ликвидуса в системах различных типов.

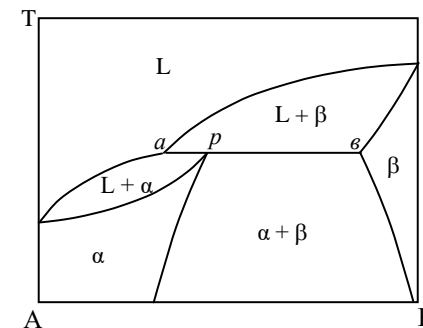
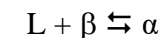


Рис. 28. Система перитектического типа

Перитектическая реакция – это взаимодействие жидкости с первичными кристаллами твердой фазы с образованием другой твердой фазы.



При охлаждении перитектических сплавов (рис. 28) вначале наблюдается первичная кристаллизация β -твердого раствора, которая в соответствии с моновариантным характером превращения протекает в интервале температур. В момент достижения фигуративной точки системы перитектической температуры происходит невариантная перитектическая реакция.

Если состав сплава лежит между точками p и e , то в ходе реакции β -фаза будет в избытке, и перитектическая реакция завершится полным затвердеванием сплава. Если состав сплава лежит левее перитектической точки, то β -фаза присутствует в недостатке, и часть жидкости останется после завершения реакции. Из этой жидкости при дальнейшем охлаждении выделится α -фаза. При совпадении состава сплава с перитектической точкой p перитектическая реакция завершается полным превращением L и β -фаз в α -фазу.

Две фазы могут реагировать только на поверхности раздела. Поэтому новая фаза α образуется в виде оболочек вокруг зерен первичной β -фазы. Чем толще слой α -фазы, тем более затруднен процесс диффузии атомов, поэтому в условиях реального охлаждения перитектическая реакция не может дойти до конца. наличие структур охлаждения (это примерный перевод слова «перитектика») – характерный признак перитектических сплавов.

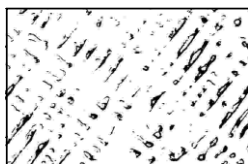


Рис. 29. Перитектическая структура.

8. Перитектоидная реакция

По перитектоидной реакции образуются промежуточные фазы (рис. 30) или полиморфные модификации компонентов:

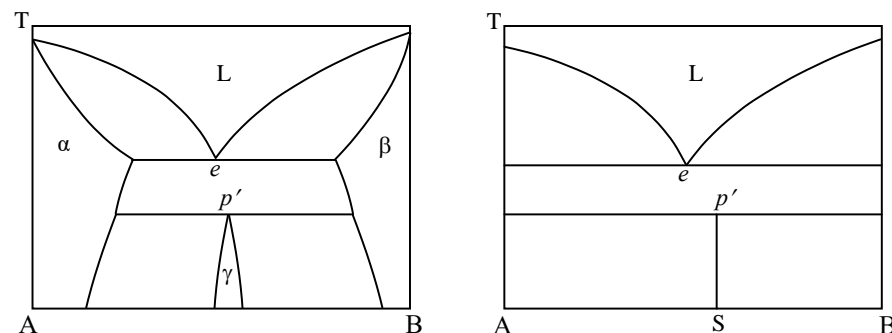


Рис. 30. Системы с перитектоидной реакцией.

Процесс образования промежуточной фазы по перитектоидной реакции еще более заторможен кинетически по сравнению с перитектической реакцией. Так как третья фаза образуется при взаимодействии двух твердых фаз, ее зерна имеют острые углы. Часто наблюдается преимущественный рост фазы в определенных направлениях, что приводит к образованию игольчатых кристаллов.

9. Синтектическая реакция

Синтектической реакцией называется взаимодействие двух несмешивающихся жидкостей с образованием промежуточной фазы:

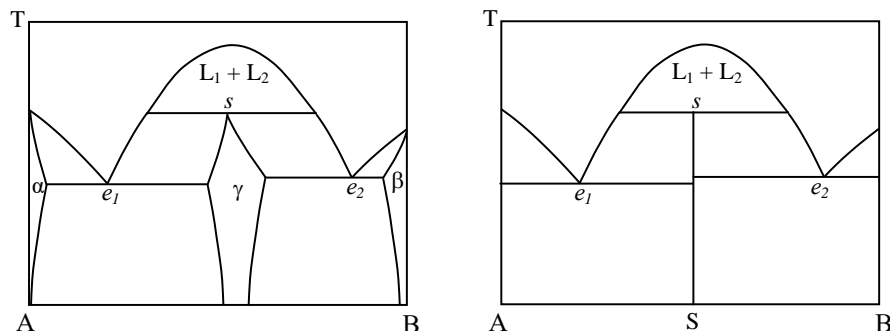
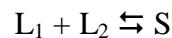
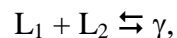


Рис. 32. Образование промежуточной фазы по синтектической реакции.

Как и в случае перитектики, образование промежуточной фазы идет на границе раздела двух фаз в условиях жидкого окружения. Это приводит к микроструктурам типа перитектических. Если жидкости образуют отдельные слои, то промежуточная фаза формируется в виде прослоек между слоями. Например, на микроструктуре литого сплава системы Na-Zn (рис. 33) нижний слой



Рис. 33

— затвердевший расплав на основе натрия, а верхний — на основе цинка. Округлые темные зерна — это промежуточная фаза, образовавшаяся в результате синтектической реакции.

10. Предельные случаи трехфазных реакций

Точки невариантных превращений (эвтектическая, монтектическая, перитектическая и др.) на многих диаграммах оказываются максимально приближенными к составу компонента. Такие диаграммы называют предельными. Например, диаграммы, изображенные на рис. 34, можно отнести к предельному случаю эвтектики (а) или перитектики (б) только после тщательного сравнения температуры превращения с температурой плавления компонента В.

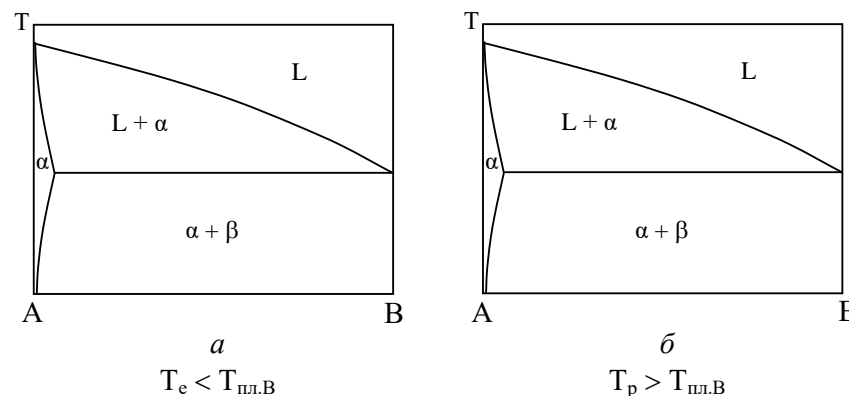


Рис. 34. Предельные случаи эвтектики (а) и перитектики (б).

Область β -твердого раствора в данных системах настолько узка, что не может быть показана на диаграммах. Как и в других случаях крайне малой взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии (например, рис. 12, 13) обычно предполагается, что растворимость отсутствует, и на диаграммах твердые фазы обозначаются символом компонента.

На микроструктуре предельные случаи эвтектики и перитектики проявляются в виде очень мелких выделений второй фазы на фоне первичного твердого раствора. Свойства таких сплавов близки к свойствам твердого раствора на основе компонента.

Предельные случаи эвтектоидной и перитектоидной реакции часто встречаются на диаграммах состояния одновременно. На рис. 35 β -фаза участвует в обоих превращениях:



Изотерма эвтектоидной реакции расположена ниже перитектоидной.

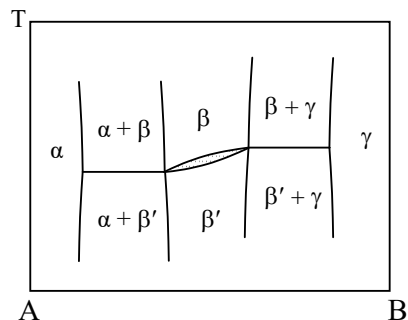


Рис. 35.

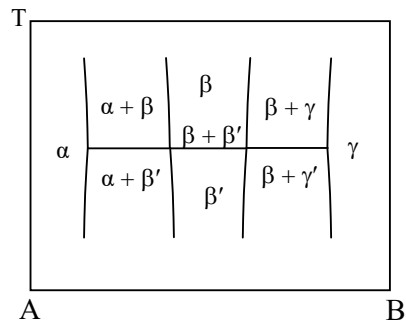


Рис. 36.

В случае, когда температуры эвтектоидной и перитектоидной реакций близки, двухфазная область ($\beta + \beta'$) превращается в горизонтальную линию (рис. 36).

Если два металла практически нерастворимы друг в друге как в жидком, так и в твердом состояниях, то это приводит к диаграммам состояния с предельным случаем монотектической и эвтектической или перитектической реакции.



Рис. 37. Предельный случай монотектики и эвтектики: монотектическая точка почти совпадает с $T_{пл.А}$ и эвтектическая точка почти совпадает с $T_{пл.В}$.

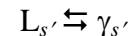
11. Промежуточные фазы на диаграммах состояния

Промежуточными считаются все гомогенные фазы, расположенные на диаграмме состояния между компонентами или твердыми растворами на основе компонентов. В металлических системах промежуточные фазы называются интерметаллическими соединениями, а в солевых – двойными или комплексными солями.

В зависимости от способа образования все промежуточные фазы делятся на конгруэнтные и инконгруэнтные.

Конгруэнтными называются такие превращения, при которых составы фаз совпадают. К ним, в частности, относятся фазовые превращения чистых компонентов – плавление, кристаллизация, полиморфные превращения. Конгруэнтные превращения наблюдаются также у многих промежуточных фаз.

Соединение называется конгруэнтно плавящимся или просто конгруэнтным, если составы твердого соединения и его расплава совпадают:



Этому превращению отвечает состояние системы в точке s' , которая называется дистектической.

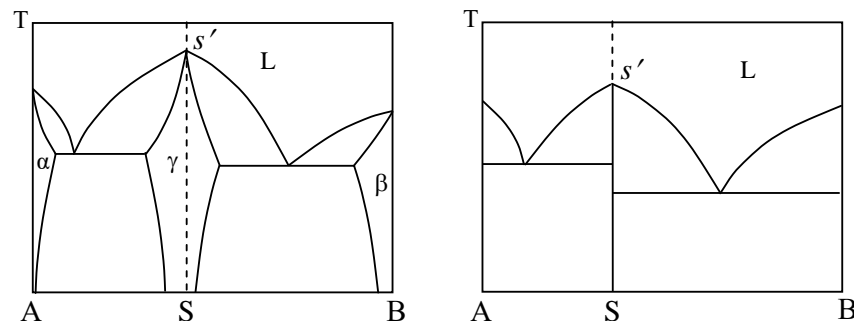


Рис. 38. Системы, содержащие конгруэнтно плавящиеся соединения S. AS и BS – частные системы.

Поскольку конгруэнтные превращения неварианты, в соответствии с правилом фаз они однокомпонентные:

$$C + \Phi = K + 1, \quad 0 + 2 = 1 + 1.$$

Поэтому конгруэнтные соединения можно считать компонентами частных систем, на которые разбивается вся система вертикалью, проведенной через состав данного соединения.

Конгруэнтными являются процессы плавления и кристаллизации только системы, отвечающей точному составу S. Твердые растворы, как на основе исходных компонентов, так и на основе соединений, плавятся в интервале температур, и составы твердой и жидкой фаз всегда различаются.

Конгруэнтным является также процесс упорядочения твердого раствора с образованием так называемых соединений Курнакова. В отличие от неупорядоченного твердого раствора в упорядоченной структуре наблюдается повторяющееся чередование атомов в кристаллической решетке. В некоторых системах процесс перехода из неупорядоченного в упорядоченное состояние рассматривается как фазовый переход II рода, поэтому соответствующая граница на фазовую диаграмму наносится пунктиром.

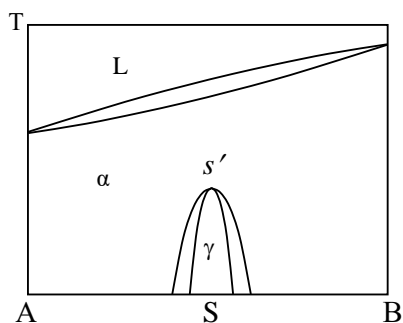


Рис. 39. Образование соединения Курнакова:

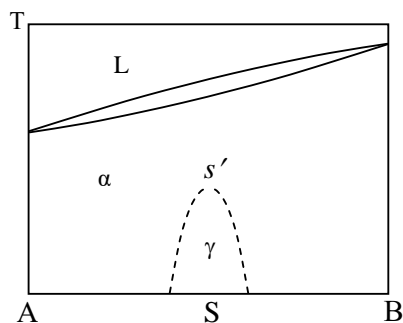


Рис. 40. Упорядочение твердого раствора как фазовый переход II рода.

Если из одной фазы в результате невариантного превращения образуются две другие фазы, то составы фаз не могут совпадать по причинам материального баланса. Поэтому такое превращение называется инконгруэнтным. Инконгруэнтные промежуточные фазы образуются по перитектической, перитектоидной или синтектической реакции (рис. 41):

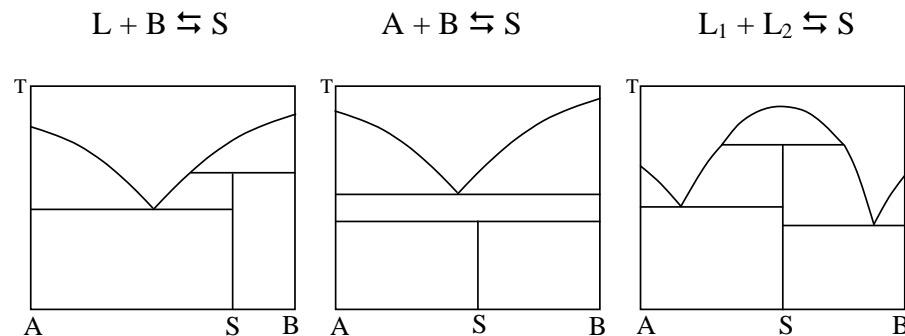


Рис. 41. Инконгруэнтные соединения.

Если область гомогенности промежуточной фазы настолько мала, что не может быть установлена методами ФХА, то такую фазу считают фазой постоянного состава. На диаграммах состояния геометрическим образом фазы постоянного состава является вертикальная линия. В частности, все промежуточные фазы на рис. 41 являются соединениями постоянного состава.

В случае твердофазных соединений немолекулярного строения понятие «фаза постоянного состава» имеет условный характер. В любом кристалле атомарного строения всегда присутствуют точечные дефекты. Концентрация дефектов, а значит, и состав кристалла в разных точках несколько различается. Можно считать, что фазы постоянного состава – это фазы переменного состава, у которых область гомогенности стремится к нулю.

12. Учение Н.С. Курнакова о сингулярной точке. Бертоллиды и дальтониды

Промежуточные фазы делятся на бертоллиды и дальтониды в зависимости от вида кривых «состав-свойство» вблизи состава соединения. В работах Н.С. Курнакова и его учеников было показано, что острота максимума на кривых ликвидуса и солидуса в дистектической точке отражает степень диссоциации или устойчивости соединения в жидком или твердом состояниях. Острый максимум на кривой «состав-свойство» называется сингулярной точкой.

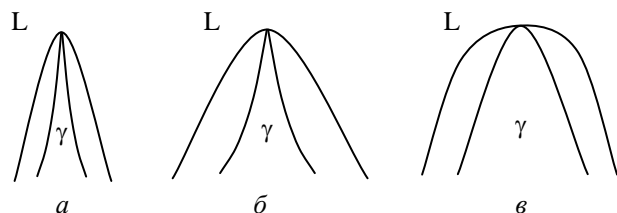


Рис. 42. Различные формы ликвидуса и солидуса вблизи дистектической точки:
а) соединение устойчиво в жидком и твердом состояниях;
б) соединение устойчиво в твердом и диссоциирует в жидком состоянии;
в) полностью диссоциированное соединение.

Сингулярная точка может быть обнаружена не только на диаграммах состояния, но и на кривых зависимости твердости, электропроводности и других свойств от состава системы.

Соединения, имеющие сингулярные точки на кривых «состав-свойство», называются дальтонидами. В области гомогенности соединений, называемых бертоллидами, сингулярных точек нет. Поскольку соединения постоянного состава, как правило, являются дальтонидами, то иногда эти понятия ошибочно отождествляют, так же, как и понятия бертоллида и соединения переменного состава. Это неверно хотя бы потому, что дальтониды часто образуют твердые растворы, т.е. фазы переменного состава. Также ошибочно считать все инконгруэнтные соединения бертоллидами.

Классификация промежуточных фаз

Способ классификации	Тип соединения
По реакции образования	Конгруэнтные
	Инконгруэнтные
По составу	Постоянного состава
	Переменного состава
В зависимости от наличия сингулярной точки	Дальтониды
	Бертоллиды

Было предложено область гомогенности дальтонида считать твердым раствором на основе реального устойчивого соединения состава сингулярной точки, а бертоллидную фазу – областью гомогенности на основе мнимых, диссоциированных соединений, состав которых не попадает в область гомогенности данной фазы. Иногда бертоллид рассматривают как твердый раствор на основе мнимой полиморфной модификации компонента.

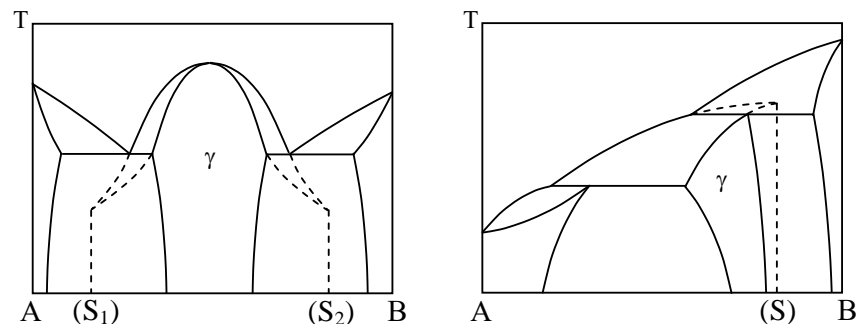


Рис. 43. Бертоллиды как твердые растворы на основе мнимых соединений.

13. Усложненные диаграммы состояния двойных систем

Степень сложности диаграммы состояния зависит от числа и способа образования промежуточных фаз, а также от наличия полиморфизма у компонентов и соединений. Число возможных двойных систем практически не ограничено. Для понимания каждой конкретной диаграммы и правильного построения диаграмм необходимо выполнять следующие правила.

1. Две однофазные области могут соприкасаться только в точке конгруэнтного превращения одной из этих фаз в другую. В остальных случаях однофазные области разделяются двухфазными, содержащими те же самые фазы.
2. Двухфазные области разделяются или однофазными областями, или вертикалями соединений постоянного состава, или горизонталями невариантных трехфазных равновесий.
3. Две трехфазные изотермы могут быть разделены только областью двухфазного равновесия, в котором участвуют две фазы, общие для обоих трехфазных превращений.
4. Так как из трех фаз можно составить три сочетания по две фазы, то обязательно от каждой горизонтали трехфазного равновесия должны исходить три двухфазные области. Каждая двухфазная область ограничивается двумя сопряженными кривыми. Значит, от изотермы должно исходить шесть граничных линий.
5. Все граничные линии при своем продолжении должны попадать в двухфазные поля и никогда – в однофазные (рис. 44). Это правило вытекает из принципов геометрической термодинамики.

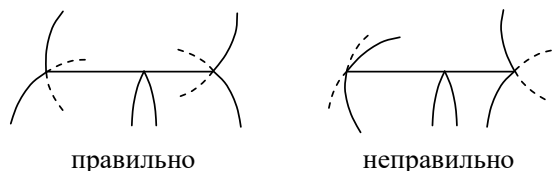


Рис. 44

Правила 1-3 могут быть обобщены следующим образом: число фаз в граничных областях, разделенных кривыми, отличается на единицу. Это правило является общим для всех возможных равновесий, включая и трехфазные, если считать трехфазную изотерму областью, вырожденную в отрезок.

При построении сложной диаграммы следует, прежде всего, нанести на диаграмму изотермы невариантных равновесий с примыкающими к ним кривыми. Затем надо проверить различные варианты соединения всех линий в единую систему. Критерием правильности построенной диаграммы является соблюдение приведенных выше правил.

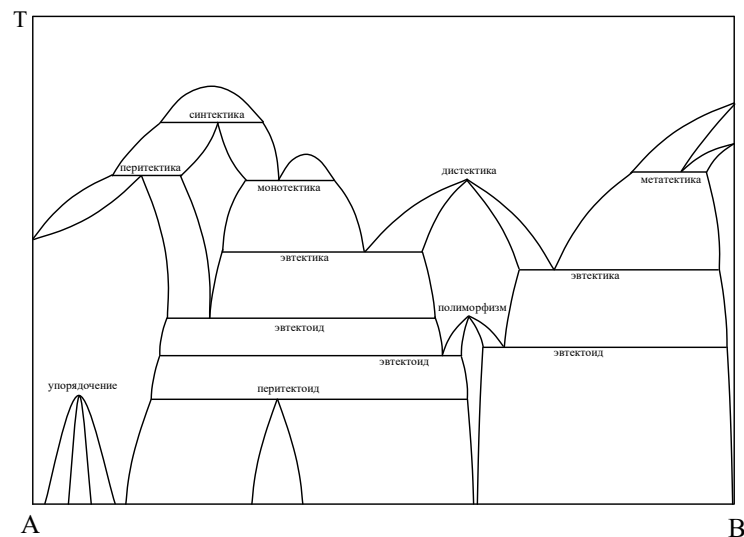


Рис. 45. Воображаемая диаграмма состояния, включающая 16 невариантных превращений.

14. Вопросы, задачи и упражнения

- Графически (по правилу рычага) и аналитически определить состав сплава Cu-Ni, полученного при сплавлении 10 г сплава, содержащего 25 % Ni и 50 г сплава, содержащего 75 % Ni.
- Определить массовые доли металлов в соединении состава RuV. Какую массу ванадия надо сплавить с 20 г этого соединения, чтобы получить сплав, содержащий 90 % ванадия?
- Для получения сплава были использованы равные массы сплавов системы A-B, содержащих 10, 30 и 50 % B. Графически и аналитически определить состав полученного соединения.
- Двухфазный сплав содержит 10 % α -фазы состава 90 % A, 10 % B и 90 % β -фазы состава 40 % A, 60 % B. Определить состав данного сплава.
- Какого состава получится образец системы A-B после сплавления равных масс сплавов, содержащих 10 % B и 80 % B?
- Какого состава получится сплав системы A-B после сплавления в отношении 1 : 2 образца, содержащего 20 % B, и образца, содержащего 50 % B?
- Двумя способами – графическим и аналитическим – рассчитать состав (масс. %, мол. %) сплава, приготовленного при сплавлении:
 - 10 г Cd и 20 г сплава на основе Al, содержащего 10 мол. % Cd;
 - 20 г Fe и 10 г сплава на основе Fe, содержащего 30 мол. % Al;
 - 50 г сплава Zn с Cu, содержащего 30 мол. % Cu и 20 г сплава, содержащего 10 мол. % Cu.
- Определить мольные доли компонентов по известным массовым долям: а) 10 % Mg, 90 % Ru; б) 50 % Mn, 50 % Pt; в) 30 % Ca, 70 % Sc.

9. Определить массовые доли компонентов по известным мольным долям: а) 10 % Mg, 90 % Ru; б) 50 % Mn, 50 % Pt; в) 30 % Ca, 70 % Sc.

10. Определить формулу интерметаллического соединения следующего состава:

- 22 % Al, остальное Zn,
- 60 % Zn остальное Cu,
- 32 % Ca остальное Al,
- 55 % Cr остальное Pt,
- 70 % W остальное Ir,
- 25 % Nb остальное Rh,
- 32 % Ru остальное V.

11. Определить координаты эвтектической точки по следующим данным:

Состав системы, % B	Площадь пика на кривой ДТА, относ. ед.
0	0
20	6
40	11
60	17
80	15
100	0

12. В системе эвтектического типа без растворимости компонентов в твердом состоянии эвтектика содержит 60 % компонента B. Во сколько раз площадь пика, отвечающего эвтектической реакции, на кривой ДТА сплава, содержащего 10 % B, будет меньше площади аналогичного пика для сплава, содержащего 50 % B?

С.В. Кабанов

**ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ**

Владикавказ 2009

13. Построить диаграмму состояния системы, включающей эвтектическую, монотектическую и перитектическую реакции.
14. Построить диаграмму состояния системы, включающей эвтектоидную, эвтектическую и перитектоидную реакции.
15. Построить диаграмму состояния системы, в которой имеются конгруэнтно и инконгруэнтно плавящиеся промежуточные фазы. Всего в системе одна эвтектическая и две перитектические реакции.
16. Построить диаграмму состояния системы, в которой имеются конгруэнтно и инконгруэнтно плавящиеся промежуточные фазы. Всего в системе три перитектические реакции.
17. Построить диаграмму состояния системы, в которой имеются две эвтектические и одна перитектическая реакции.
18. Построить диаграмму состояния системы, в которой имеются одна эвтектическая и две перитектические реакции.
19. Построить диаграмму состояния системы, в которой имеются две конгруэнтно плавящиеся промежуточные фазы постоянного состава и отсутствует растворимость в твердом состоянии.
20. Построить диаграмму состояния системы, в которой имеются две промежуточные фазы, образующиеся по перитектическим реакциям.
21. Построить диаграмму состояния системы, в которой имеются две промежуточные фазы, плавящиеся конгруэнтно.
22. Построить диаграмму состояния системы, в которой имеются три перитектические реакции.
23. Построить диаграмму состояния системы, в которой имеются две перитектические, одна эвтектоидная и одна перитектоидная реакции.
24. Построить диаграмму состояния системы, в которой имеются две инконгруэнтные фазы постоянного состава.

25. Построить диаграмму состояния системы, в которой имеются две монотектические и одна перитектическая реакции.
26. Построить диаграмму состояния системы, в которой имеются две монотектические и одна эвтектическая реакции.
27. Построить диаграмму состояния системы эвтектического типа по следующим данным:
 - а) температура плавления компонента А – 500 °С, компонента В – 700 °С, эвтектической реакции – 300 °С;
 - б) растворимость в твердом состоянии отсутствует;
 - в) в сплаве состава 30 % В при эвтектической температуре соотношение жидкой и твердой составляющих равно 1 : 2.
28. В системе перитектического типа при температуре перитектической реакции (500 °С) в сплаве состава 50 % В в равновесии находятся первичная α -фаза (10 % В) и жидкость в соотношении 1 : 3. Определить координаты перитектической точки.
29. В системе А–В наблюдается реакция: $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$. Составы фаз: L – 40 % В, α – 20 % В, β – 40 % В. Найти массовую долю α -фазы в сплаве после завершения эвтектической реакции.
30. Построить диаграмму состояния А–В, удовлетворяющую следующим условиям: сплав состава 30 % В начинает кристаллизоваться с выделением β -фазы при температуре 550 °С; при 500 °С наблюдается перитектическая реакция, в которую вступают L -фаза и β -фаза в массовом соотношении 3 : 1; на момент завершения перитектической реакции система содержит равные массы L - и α -фаз; в интервале температур 500–450 °С кристаллизуются первичные кристаллы α -фазы, а ниже 400 °С – вторичные кристаллы β -фазы.
31. В системе А–В расслоение в жидком состоянии наблюдается в области составов 45–60 % В. Промежуточная фаза состава АВ образуется при 600 °С. В системе имеются 2 эвтектические реакции – при 400 и 300 °С. Растворимость в твердом состоянии отсутствует. Изобразить возможный вариант диаграммы состояния.

32. Построить диаграмму состояния по следующим данным:

а) температура плавления компонента А – 800 °С, компонента В – 900 °С, эвтектики – 500 °С, б) сплав состава 25 % В содержит α и β -фазы в соотношении 9 : 1, причем содержание эвтектики ($\alpha + \beta$) составляет 33,3 %, в) в сплаве состава 50 % В общее содержание β -фазы составляет 66,6%.

33. Построить диаграмму состояния по следующим данным:

а) температура плавления компонента А – 1000 °С, компонента В – 800 °С, эвтектики – 600 °С, б) сплав состава 50 % В содержит α и β -фазы в соотношении 2 : 1, причем содержание эвтектики ($\alpha + \beta$) составляет 50 %, в) в сплаве состава 80 % В общее содержание β -фазы составляет 83,3 %.

34. В системе эвтектического типа без растворимости компонентов в твердом состоянии сплав состава 20 % В содержит 30 % первичных кристаллов компонента А. Построить диаграмму состояния, если известны температуры плавления компонентов А (800 °С), В (1000 °С) и температура эвтектической реакции (500 °С).

35. При исследовании сплава эвтектической системы без растворимости компонентов в твердом состоянии было обнаружено, что он содержит 25 % первичных кристаллов компонента В, а общее содержание компонента В составляет 75 %. Определить состав эвтектического сплава.

36. Построить диаграмму состояния системы А–В по следующим данным:

а) температуры плавления компонентов: А – 900 °С, В – 1000 °С;
б) невариантные превращения: 600 °С: $L (50 \% В) \rightleftharpoons \alpha (20 \% В) + \gamma (60 \% В)$, 300 °С: $\gamma (70 \% В) \rightleftharpoons А + В$, 500 °С: $В_\gamma \rightleftharpoons В_\beta$.

37. Построить диаграмму состояния системы А–В по следующим данным: а) температуры плавления компонентов: А – 500 °С, В – 1000 °С; б) невариантные превращения: 800 °С: $L (30 \% В) + В \rightleftharpoons \beta (50 \% В)$, 300 °С: $\beta (10 \% В) \rightleftharpoons А + В$, 400 °С: $А_\alpha \rightleftharpoons А_\beta$.

38. Построить диаграмму состояния системы А–В по следующим данным: а) температуры плавления компонентов: А – 700 °С, В – 1000 °С; б) невариантные превращения: 500 °С: $L (30 \% В) \rightleftharpoons А + S (50 \% В)$, 800 °С: $L (40 \% В) + В \rightleftharpoons S$, 300 °С: $S \rightleftharpoons А + В$.

39. Построить диаграмму состояния системы А–В по следующим данным: а) температуры плавления компонентов: А – 800 °С, В – 700 °С; б) промежуточная фаза β , содержащая 50 % В, плавится конгруэнтно при 1000 °С, в) невариантные превращения: 850 °С: $L_I (60 \% В) \rightleftharpoons \beta (55 \% В) + L_{II} (80 \% В)$,

750 °С: $\beta (52 \% В) + L_{II} (95 \% В) \rightleftharpoons \sigma (85 \% В)$,

650 °С: $L_I (20 \% В) \rightleftharpoons \alpha (5 \% В) + \beta (40 \% В)$.

40. Построить диаграмму состояния системы А–В по следующим данным: а) температуры плавления компонентов: А – 1000 °С, В – 700 °С; б) невариантные превращения:

800 °С: $L (50 \% В) + \alpha (10 \% В) \rightleftharpoons \beta (30 \% В)$,

600 °С: $L (80 \% В) \rightleftharpoons \beta (60 \% В) + \gamma (95 \% В)$,

400 °С: $\beta (50 \% В) \rightleftharpoons \alpha (2 \% В) + \gamma (97 \% В)$.

41. В эвтектической системе А–В составы трех сопряженных фаз в эвтектике следующие: $\alpha = 15 \% В$, $L = 75 \% В$, $\beta = 95 \% В$. Предполагая равновесное охлаждение сплава, состоящего из равных количеств А и В, до температуры, лежащей ниже эвтектической на бесконечно малую величину, подсчитать массовые доли первичной фазы α и эвтектики ($\alpha + \beta$).

42. Начертить эвтектическую диаграмму для следующего случая: А плавится при 1000 °С, В – при 700 °С; затвердевание сплава, содержащего 25 % В, заканчивается при 500 °С, и в условиях равновесия его микроструктура состоит из $73 \frac{1}{3}$ % первичной фазы α и $26 \frac{2}{3}$ % эвтектики ($\alpha + \beta$), тогда как сплав, содержащий 50 % В при той же температуре состоит из 40 % первичной фазы α и 60 % эвтектики ($\alpha + \beta$). Общая массовая доля фазы α в этом сплаве 50 %.

43. Система А–В имеет соединение A_xB_y , плавящееся конгруэнтно. Сплавы между А и A_xB_y – эвтектического типа; сплавы между В и A_xB_y – перитектического типа. Начертить диаграмму состояния этой системы.

44. Начертить диаграмму состояния системы А–В, имеющей промежуточную фазу γ при 30 % В; частичная система А– γ – эвтектического типа, В– γ – монотектического типа при высокой температуре с эвтектической реакцией при низкой температуре. Растворимость в твердом состоянии отсутствует.

45. При каком составе находится перитектическая точка, если в сплаве, содержащем 60 % В в момент достижения перитектической температуры содержится 50 % α -фазы состава 30 % В?

46. В системе А–В эвтектическая точка находится при 40 % В. Найти массовую долю эвтектики в сплаве, содержащем 10 % В, если растворимость в твердом состоянии отсутствует.

47. Определить состав перитектической точки, если в сплаве состава 50 % В в момент достижения перитектической температуры содержится 20 % β -фазы, содержащей 90 % В.

48. Определить состав эвтектики, если жидкость эвтектического состава при распаде дает 30 % α -фазы, содержащей 40 % А и β -фазу, содержащую 80 % В.

49. В эвтектической системе А–В отсутствует растворимость в твердом состоянии. Эвтектическая точка находится при 30 % В. Найти массовую долю первичных кристаллов в сплаве, содержащем 50 % В.

50. Привести пример диаграммы состояния системы, включающей реакцию, обратную: а) перитектической, б) перитектоидной.

51. Почему оплавление твердого раствора начинается по границам зерен?

52. Каков физический смысл эвтектической точки?

53. Опишите диаграммы состояния систем Ge–Si, Ru–Os и Sb–Bi. Почему эти элементы образуют диаграммы состояния одного типа?

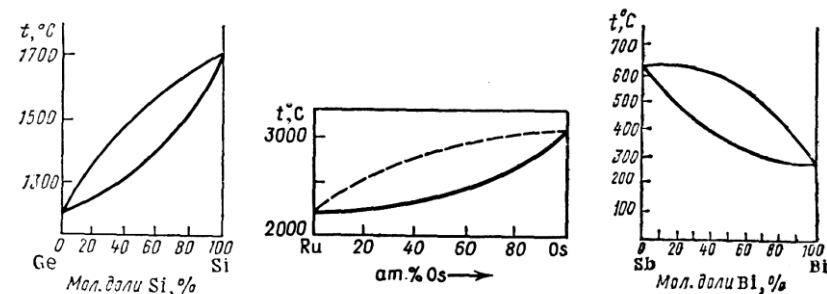


Рис. 46. Диаграммы состояния систем с непрерывным рядом твердых растворов

54. Предложите объяснение одинаковому характеру взаимодействия компонентов в системах Pb-Sb и Pb-Sn.

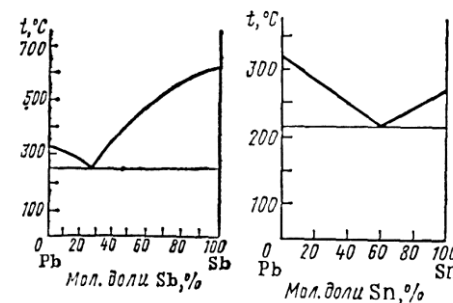


Рис. 47. Диаграммы состояния систем Pb-Sb и Pb-Sn

55. Определите формулу ИМС натрия с калием. Постройте кривую охлаждения сплава, содержащего 30 мол.% калия. Как влияют щелочные металлы на температуру плавления друг друга?

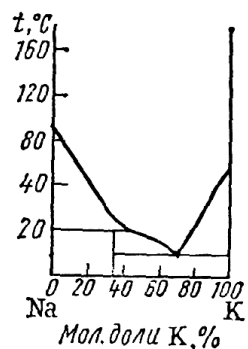


Рис. 48. Диаграмма состояния системы Na-K

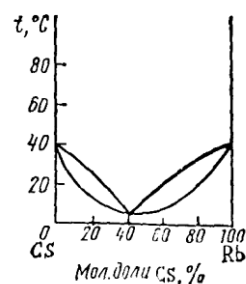


Рис. 49. Диаграмма состояния системы Cs-Rb

56. Равновесной или неравновесной является: а) эвтектическая структура, б) перитектическая структура?

57. Может ли соединение постоянного состава быть: а) дальтони́дом, б) бертолли́дом?

58. Используя диаграммы состояния систем: LiCl – KCl, KCl – NaCl и NaCl – CaCl₂, объясните, с какой целью добавляют хлориды кальция и калия к хлоридам натрия и лития при получении металлов электролизом расплавов.

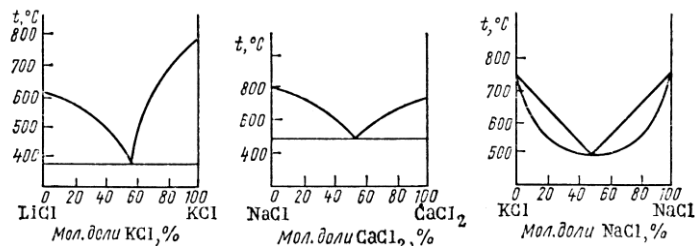


Рис. 50. Диаграммы состояния систем: LiCl-KCl, NaCl-CaCl₂, KCl-NaCl

59. Установите стехиометрический состав соединений, которые образуются в системах: NaCl – AlCl₃, KCl – AlCl₃, RbCl – AlCl₃ и CsCl – AlCl₃. Сравните термическую устойчивость соединений.

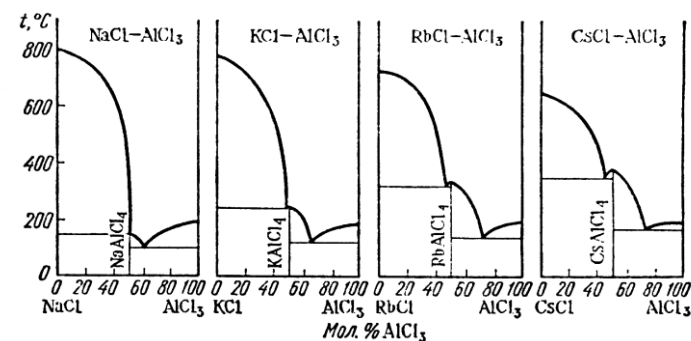


Рис. 51. Диаграммы состояния систем M^ICl-AlCl₃

60. Почему на диаграмме, изображенной на рис. 52, две оси состава?

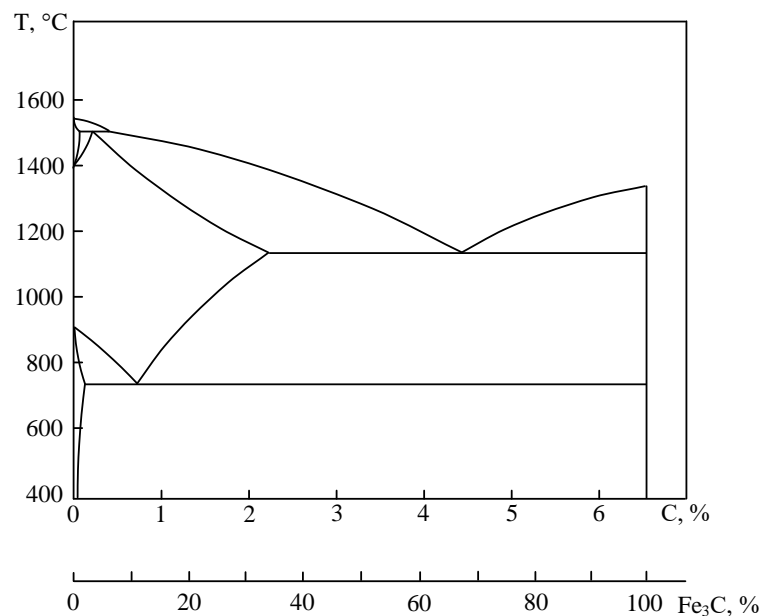


Рис. 52. Часть диаграммы железо-углерод.

61. Какая из диаграмм состояния является метастабильной – Fe-C или Fe-Fe₃C?

62. На рис. 52 обозначьте все фазовые области, используя следующие обозначения: А – аустенит, Ф – феррит, Ц – цементит.

63. Сколько нонвариантных превращений отражено на рис. 52? Напишите схемы всех трехфазных реакций в системе Fe-C.

64. Какие структурные составляющие системы Fe-C называются перлитом и ледебуритом? Почему они не обозначаются на равновесной диаграмме?

65. На диаграмме Fe-C укажите точку, отвечающую максимальному содержанию углерода в стали.

66. Опишите кристаллизацию сплава системы Fe-C, содержащего:
а) 0,1 % C; б) 0,1-0,16 % C; в) 0,16 % C; г) 0,16-0,51 % C (рис. 53).

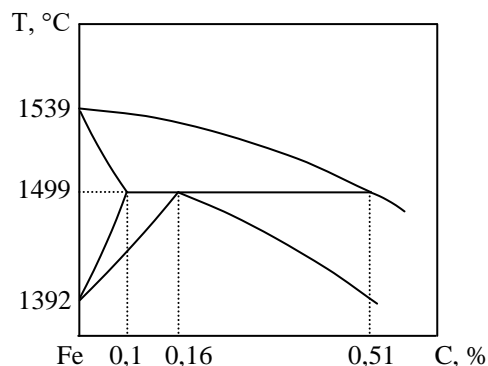


Рис. 53. Часть диаграммы Fe-C для сталей, испытывающих перитектическое превращение

67. Напишите уравнения реакций образования комплексных соединений в системах NaF-BeF₂ и NaCl-BeCl₂. Исходя из диаграмм состояния, сделайте вывод, какие комплексы бериллия более устойчивы – фторидные или хлоридные.

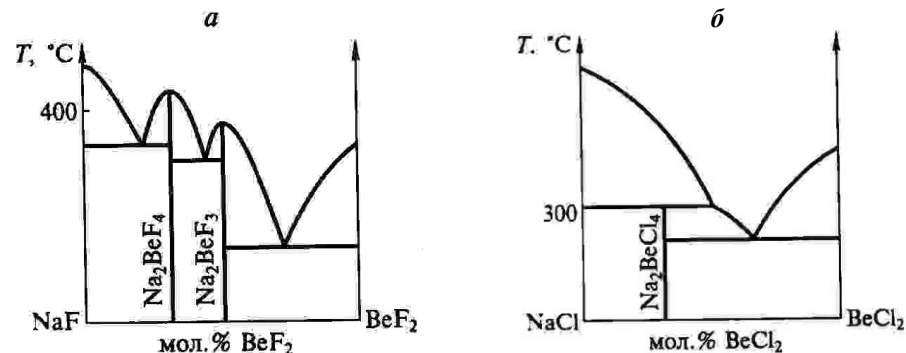


Рис. 54

68. Изобразите системы U-Ru и Ru-Al в более крупном масштабе. Обозначьте все фазовые области. Напишите схемы всех нонвариантных превращений.

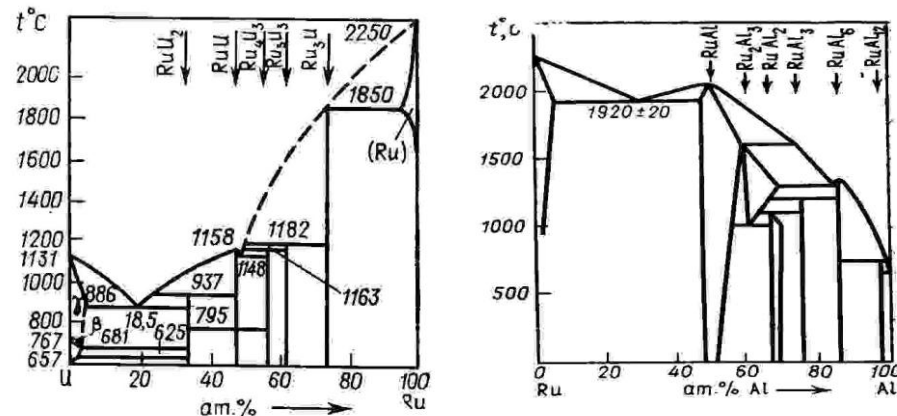


Рис. 55

