

7. Диаграммы фазового равновесия

Содержание

1. Определения: система, компонент, фаза.
2. Бинарная диаграмма с полной взаимной растворимостью.
3. Термодинамика фазовых диаграмм.
4. Фазовые диаграммы для систем с ближним атомным порядком.
5. Разрыв смешиваемости.
6. Эвтектика. 7. Монотектика. 8. Перитектика.
9. Правило фаз.
10. Практическое применение правила фаз.
11. Тройные диаграммы.
12. Электронная концепция фазового равновесия.

Терминология

Система - вещество, в котором имеют место кристаллографические превращения при изменении температуры и давления.

Простая система состоит из одного индивида – химического элемента или химического соединения.

В ней происходят фазовые и структурные превращения.

Пример: железо.

ОЦК (α -Fe) | ГЦК (γ -Fe) | ОЦК (δ -Fe) |
20 °C → 768 °C → 910 °C → 1405 °C → 1539 °C → L
ферромагнетик | парамагнетик | антиферромагнетик |

В сложной системе (напр. Cu-Zn, Fe-C) дополнительно имеют место химические взаимодействия:

образование твёрдых растворов, химических соединений etc.

Не путать с композициями!

Компоненты - химические индивиды (химические элементы или соединения), образующие систему.

При определении числа компонент в сложной системе, нужно помнить, что они независимы.

Например, чистый металл и твёрдый раствор на основе этого металла – одна и та же компонента.

В расчетах берётся минимум компонент, достаточных для образования данной системы.

Фазы - однородные составные части системы:

чистые элементы, химические соединения, твёрдые растворы или т.н. интерметаллидные соединения (фазы Лавеса, фазы Хойслера, электронные соединения, R-, ϵ -, σ -, ζ -, χ -фазы, etc).

Примеры фаз в углеродистой стали

Отожжённая углеродистая сталь, как система, состоит из двух фаз: чистого ОЦК железа и химического соединения Fe_3C (цементита).

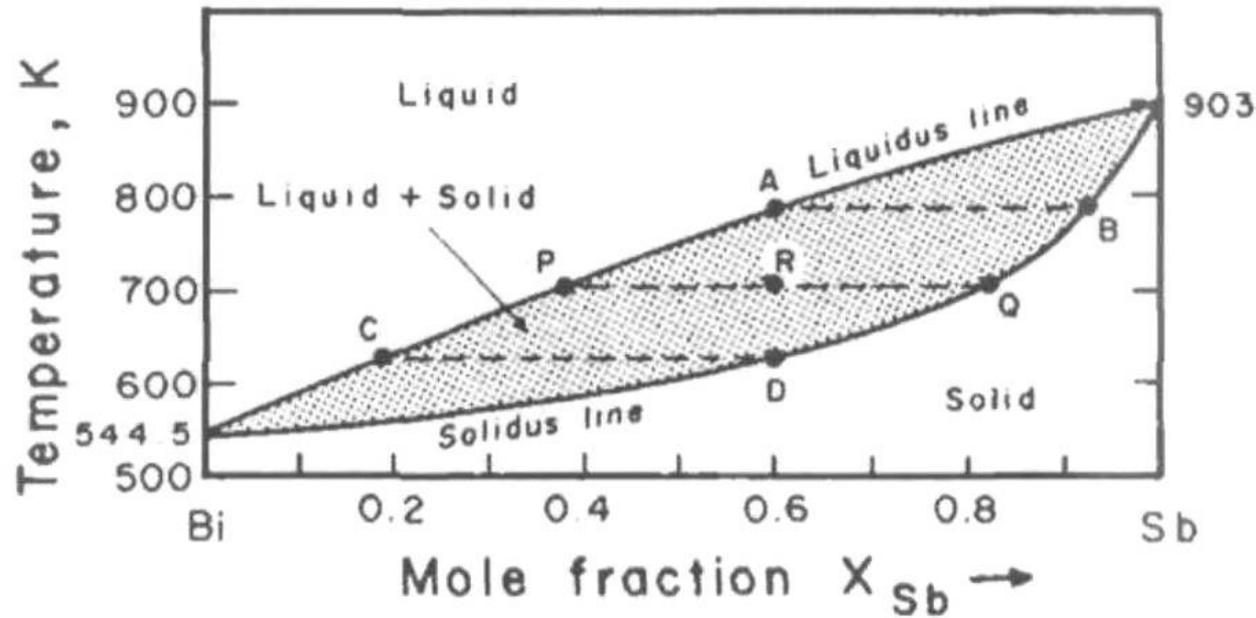
Если нагреть эту систему до температур выше 723-910 °С (в область существования ГЦК железа), цементит растворится.

Если затем резко охладить (закалка стали), возникнет новая фаза – мартенсит (метастабильный твёрдый раствор углерода в ОЦК железе).

При последующем нагреве (отпуске) мартенсит распадается с образованием мелкодисперсных выделений промежуточного ϵ -карбида, который с повышением температуры отпуска превращается в цементит

Диаграммы фазового равновесия - графическое представление термодинамического равновесия между фазами.

Бинарные фазовые диаграммы



Система **Bi-Sb** с неограниченной растворимостью элементов.

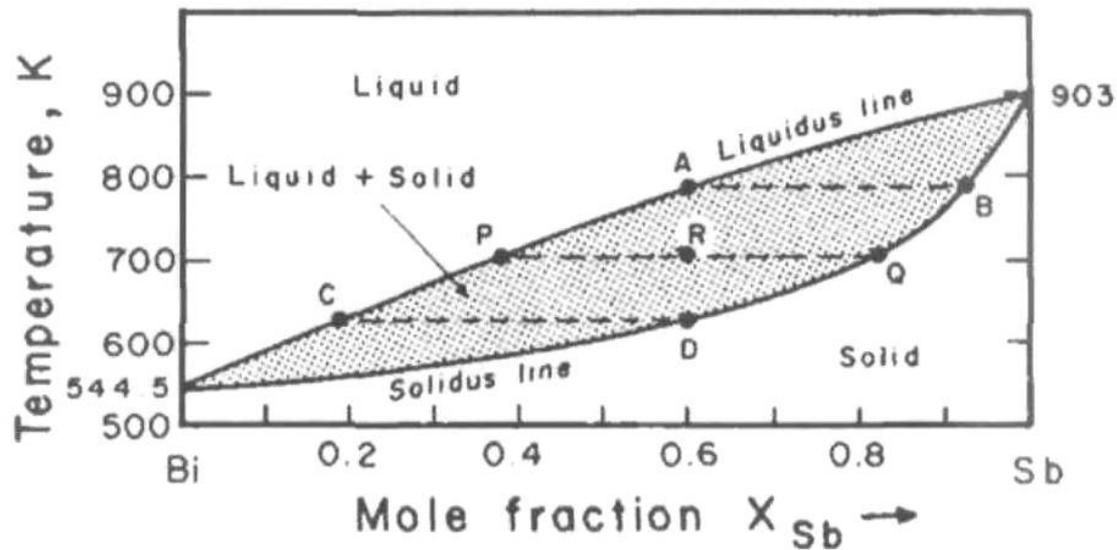
Фазы: **L** и **S**. Двухфазная область: **L+S**.

Точка **R**, обозначающая состав и температуру: **фигуративная точка**.

Фазы, находящиеся в равновесии при данной **T**: **сопряжённые фазы**.

Фигуративные точки **P** и **Q**: **сопряжённые точки**.

Прямая, соединяющая сопряжённые точки: **конода (conode)**.



При 700 К сплав с **0.6** моля Sb (точка **R**) состоит из жидкости, **0.37** моля (точка **P**) и твёрдой фазы – **0.83** моля **Sb** (точка **Q**).

Если изменять состав сплава при той же температуре (движение по коноде), изменяется количественное соотношение фаз без изменения их состава. Правило рычага: **$L/S = RQ/PR$** .

При охлаждении из жидкого состояния кристаллизующаяся твёрдая фаза обогащена тугоплавкой компонентой (0.93 моля Sb). Состав последней порции жидкой фазы: 0.18 моля Sb.

При изменении температуры в двухфазной области, составы жидкой и твёрдой фаз изменяются соответственно, вдоль линий liquidus и solidus.

Термодинамика фазовых диаграмм, система Ge-Si

g°_{Ge} и g°_{Si} : молярные энергии Гиббса.

$T = 1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

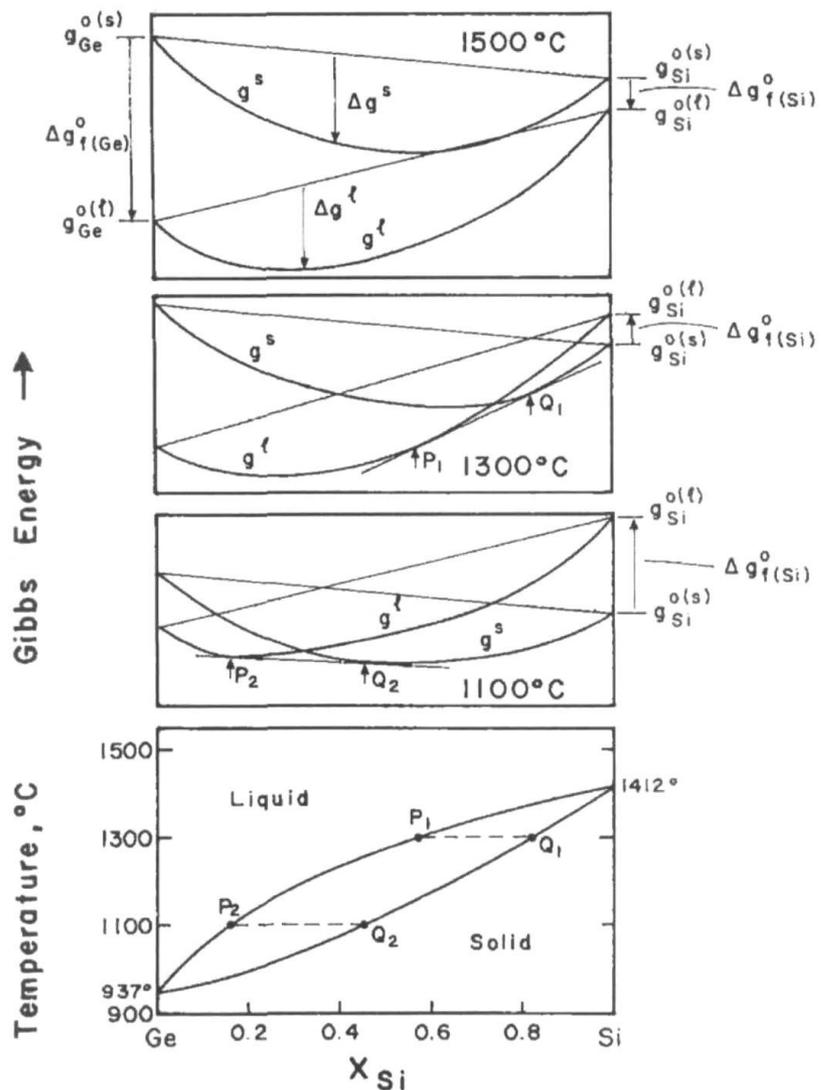
Абсолютные значения свободной энергии не могут быть определены. Поэтому относительные позиции $g^{\circ(l)}_{\text{Ge}}$ и $g^{\circ(l)}_{\text{Si}}$ выбраны произвольно.

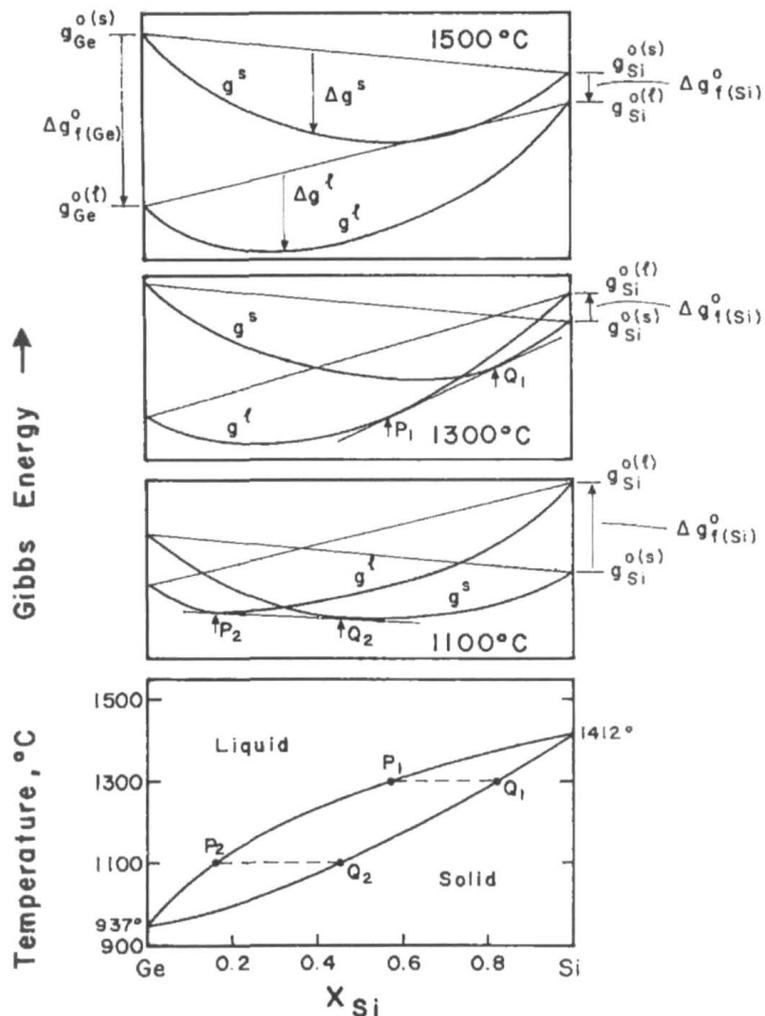
Но изменение молярной свободной энергии элементов при плавлении:

$$\Delta g^{\circ}_f(\text{Si}) = g^{\circ(l)}_{\text{Si}} - g^{\circ(s)}_{\text{Si}} \text{ и}$$

$$\Delta g^{\circ}_f(\text{Ge}) = g^{\circ(l)}_{\text{Ge}} - g^{\circ(s)}_{\text{Ge}}$$

определяются экспериментально и, при $T > T_f$, $\Delta g^{\circ}_f(\text{Ge}) > \Delta g^{\circ}_f(\text{Si})$.





При взаимном растворении, изменение молярных энергий Гиббса **Ge** и **Si** в твёрдом и жидком состояниях, Δg^s и Δg^l , отрицательно и равно разности свободных энергий раствора и простой средневзвешенной энергии механической смеси чистых компонент.

Смещение $\Delta g_0^f(\text{Si})$ и $\Delta g_0^f(\text{Ge})$ при постоянной температуре на одну и ту же произвольную величину по шкале энергий не изменяет взаимного положения этих кривых по шкале концентраций.

При 1500 °C для всех составов свободная энергия жидкой фазы меньше, чем твёрдой.

Жидкая фаза стабильна при любом соотношении компонент.

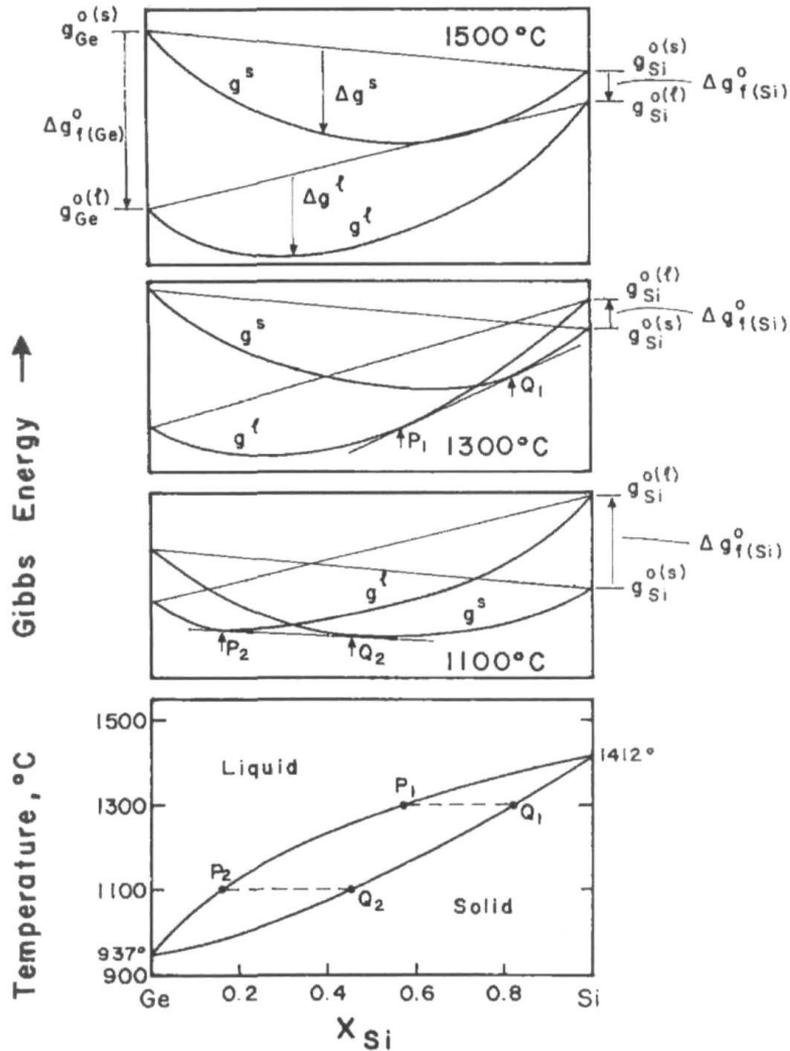
Изменение свободной энергии плавления (fusion) чистых компонент

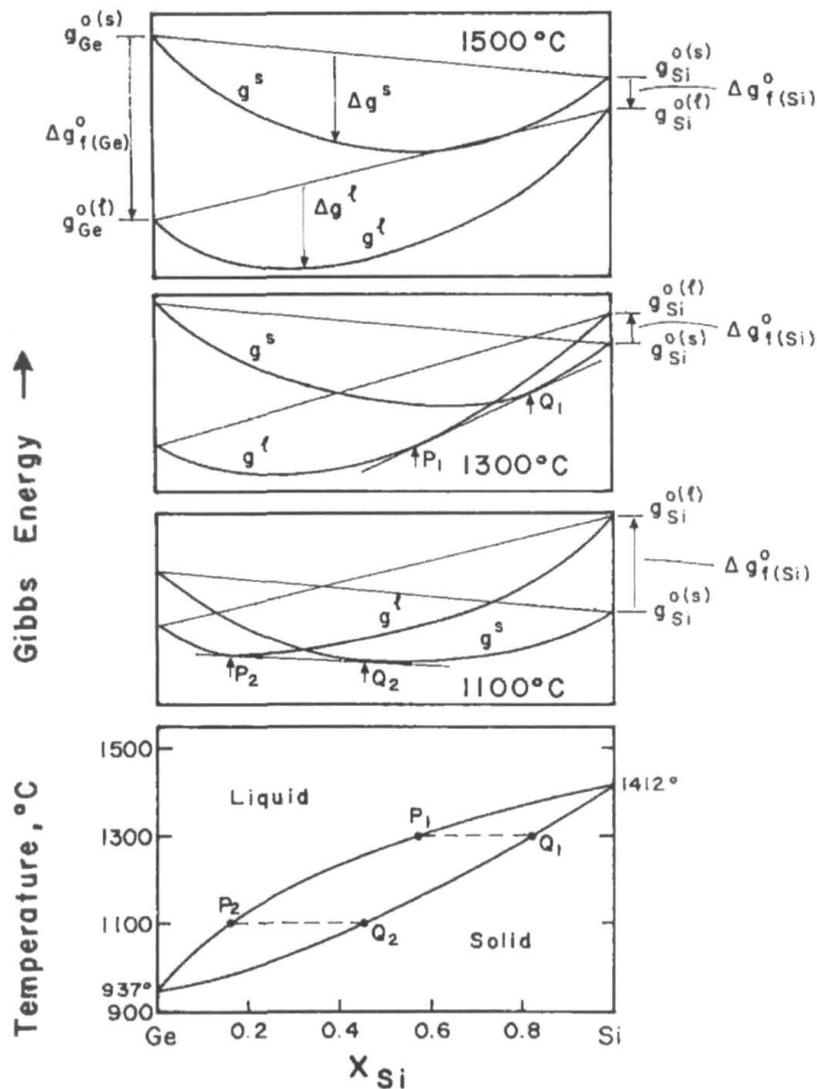
$$\Delta g^{\circ}_f = \Delta h^{\circ}_f - T\Delta s^{\circ}_f,$$

является линейной функцией температуры.

Δg°_f отрицательно, если температура выше температуры плавления, и положительно для температур ниже температуры плавления.

Следовательно, свободная энергия твёрдой фазы при понижении температуры проявляет тенденцию к уменьшению в сравнении с таковой для жидкой фазы.





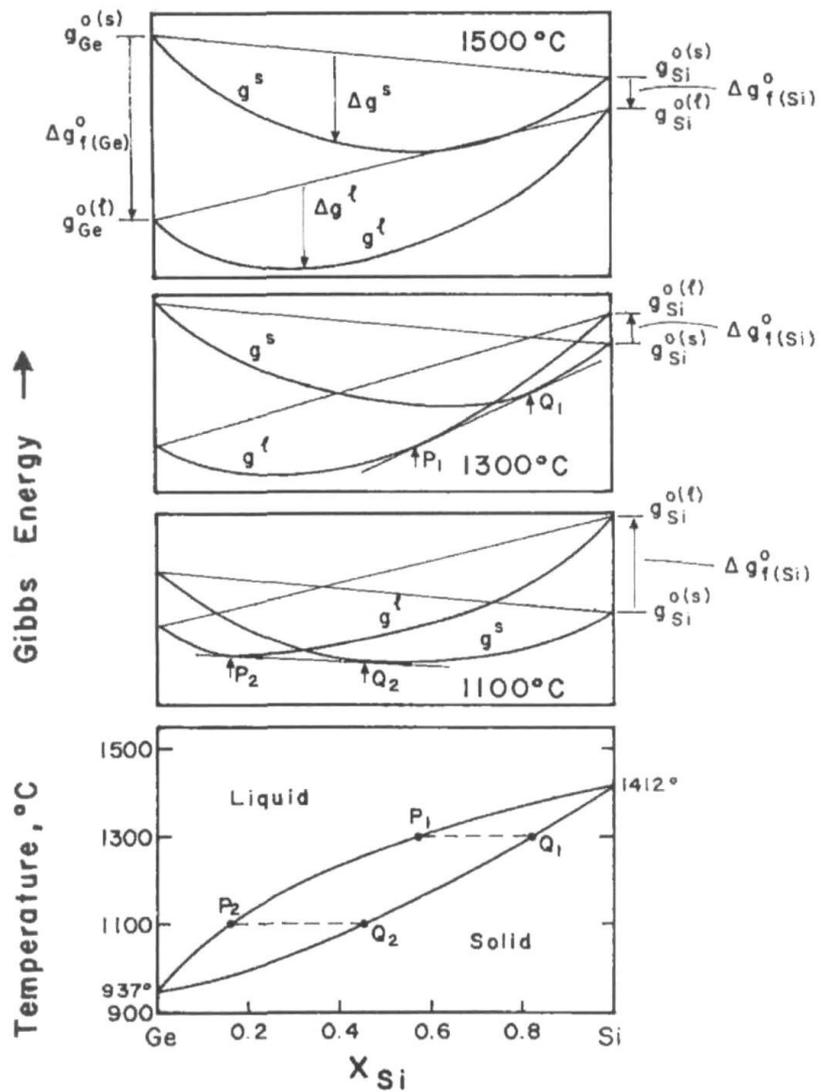
При $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ кривые g^s и g^l пересекаются.

Линия P_1Q_1 , касательная к двум кривым, делит область концентраций на три части.

Для концентраций между чистым **Ge** и P_1 жидкая фаза имеет наименьшую энергию и является стабильной.

Для составов между Q_1 и чистым **Si** стабильной является твёрдая фаза.

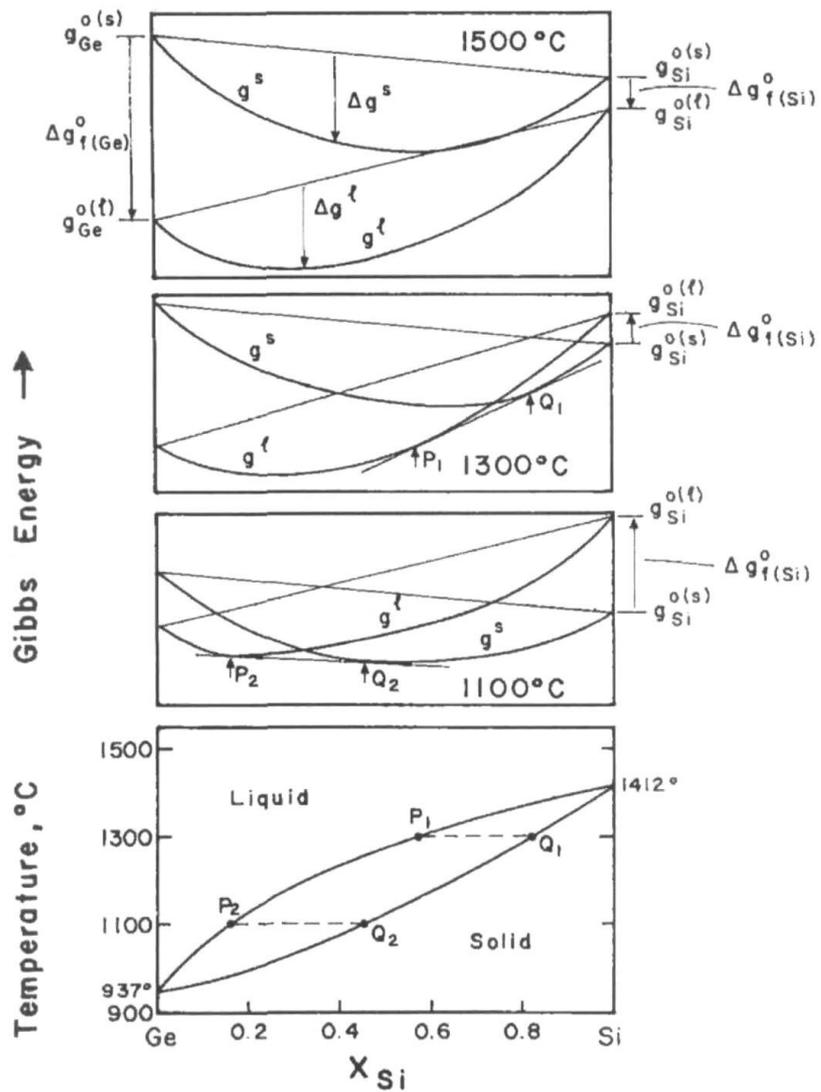
Между P_1 и Q_1 реализуется двухфазная область, и значения свободной энергии, лежащие на касательной P_1Q_1 , принадлежат системе из двух фаз с составами в точках P_1 и Q_1 , а их количество определяется правилом рычага.



Так как линия P_1Q_1 лежит ниже значений свободной энергии обеих фаз в данной концентрационной области, это двухфазное состояние более стабильно, чем любое из однофазных.

Когда температура понизится (напр., до **1100 °C**), точки общей касательной, P_2 и Q_2 , сместятся к повышенным концентрациям более легкоплавкой компоненты, Ge.

Проекция этих точек на график температура-концентрация дают диаграмму фазового равновесия в системе Ge-Si.



Пребывание значений свободной энергии двухфазной системы на общей касательной, соответствуют условию одинаковой термодинамической активности Si и Ge в обеих фазах.

В противном случае происходила бы диффузия в направлении выравнивания химического потенциала.

Таким образом, равенство активностей является таким же критерием термодинамического равновесия, как и минимизация суммарной свободной энергии двух фаз.

Бинарные системы с ближним атомным порядком

Свободная энергия смешения Δg^s в твёрдом или Δg^l в жидком состояниях может быть выражена как сумма двух термов:

чисто энтропийного, даваемого уравнением Больцмана для идеального раствора, характеризуемого случайным распределением атомов двух сортов,

и некоего «избыточного», учитывающего межатомное взаимодействие, т.е. отклонение от случайного распределения атомов:

$$\Delta g_{AB} = -RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + g^E.$$

В идеальном растворе атомы компонент А и В не взаимодействуют между собой, и $g^E = 0$.

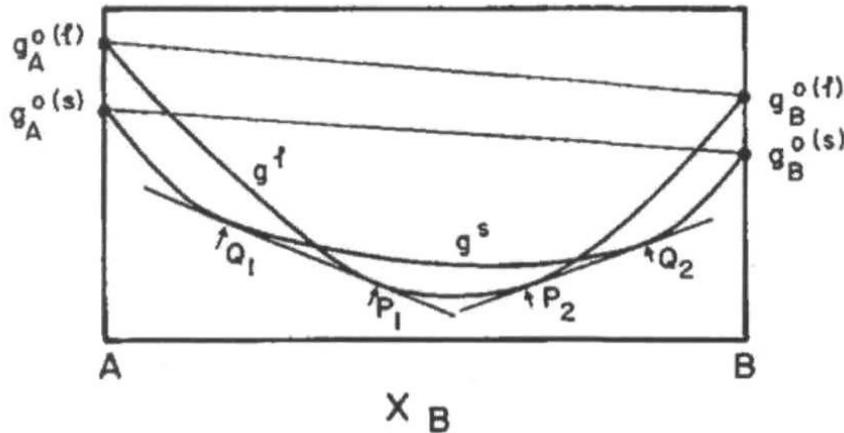
При наличии взаимодействия, распределение атомов в растворе не является статистически равномерным и характеризуется наличием ближнего атомного порядка.

Если пары AA и BB предпочтительнее, чем AB, терм $g^E > 0$, и отклонение от идеального раствора положительно. Это случай **ближнего расслоения** раствора.

Если атомы разного сорта предпочитают быть ближайшими соседями, $g^E < 0$, и отклонение от идеальности отрицательно, и раствор характеризуется наличием **ближнего атомного упорядочения**.

Сплавы Bi-Sb и Ge-Si близки к идеальным растворам. При наличии ближнего атомного порядка в двухфазных областях фазовых диаграмм могут появиться минимумы и максимумы.

Система А-В с ближним расслоением



Случай, когда температура лежит ниже точек плавления для обеих компонент, т. е. свободные энергии чистых компонент в твёрдом состоянии лежат ниже таковых для жидкого состояния.

При ближнем расслоении, терм g^E положителен.

Причины расслоения:

- 1) различие в размерах атомов, образующих раствор, что приводит к увеличению упругой энергии раствора.
- 2) существенное различие валентностей атомов.

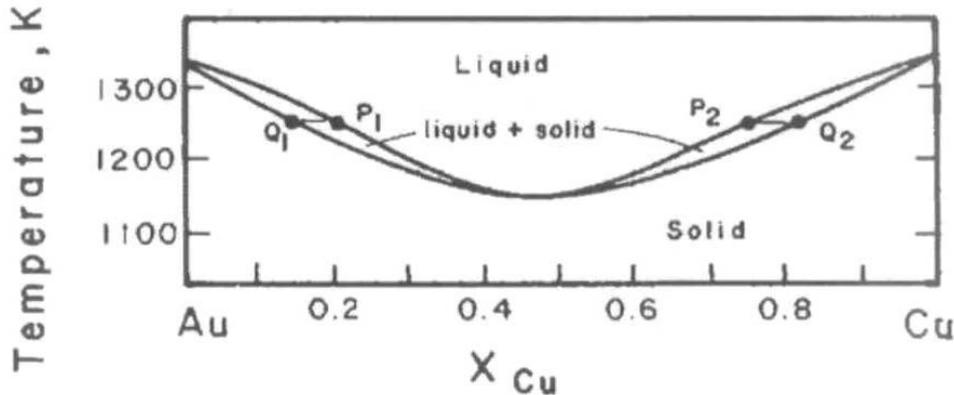
В жидкой фазе он меньше: $g^E(l) < g^E(s)$.

Поэтому g^s более плоская кривая, чем g^l , и на диаграмме появляется центральная область, где $g^l < g^s$.

Результат: две общие касательные P_1Q_1 и P_2Q_2 .

При снижении температуры g^l и g^s соприкоснутся.

Система Au-Cu с ближним атомным расслоением



При понижении температуры, кривые g^l и g^s соприкоснутся, поскольку Δg^o_f линейно зависит от температуры ($\Delta g^o_f = \Delta h^o_f - T\Delta s^o_f$),

а при температурах ниже точки плавления твёрдое состояние термодинамически выгоднее.

Соприкосновение выразится в появлении на фазовой диаграмме минимума в двухфазной области.

Если избыточный терм $g^{E(l)} > g^{E(s)}$,

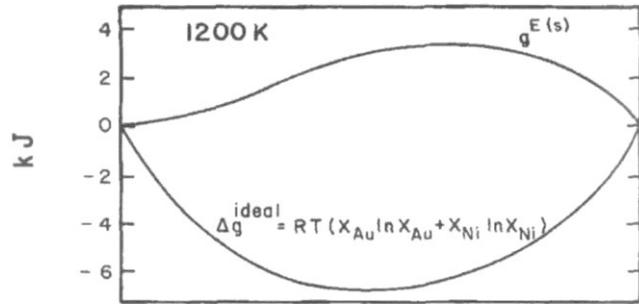
получают двухфазную область с максимумом.

Обычно это реализуется в диаграммах с наличием

химического или интерметаллического соединения A_xB_y , т.е.

это случай систем, где преобладает ближнее упорядочение.

Разрыв смешиваемости в твёрдой фазе

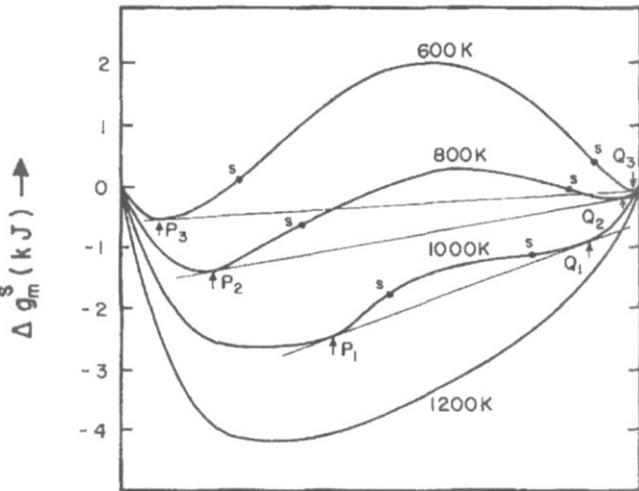


В системе **золото-никель** $g^E \gg 0$ в твёрдой фазе. В верхней части рисунка $g^E(s)$ и свободная энергия идеального раствора нанесены для 1200 К.

Сумма этих двух термов есть энергия Гиббса твёрдого раствора

$$\Delta g^s = \Delta g^{\text{ideal}(s)} + g^E(s),$$

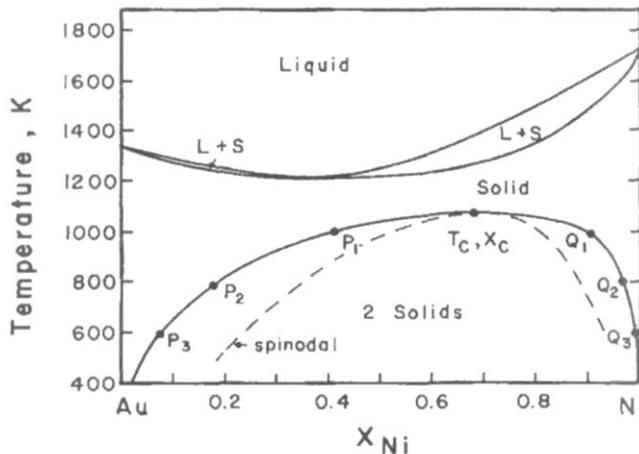
нанесенная на рисунке для различных температур.

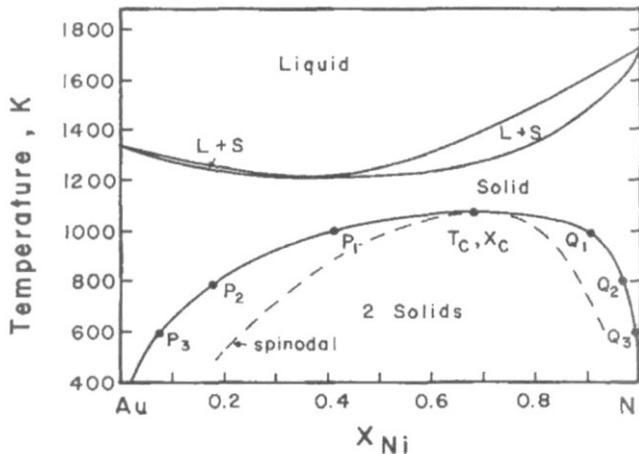
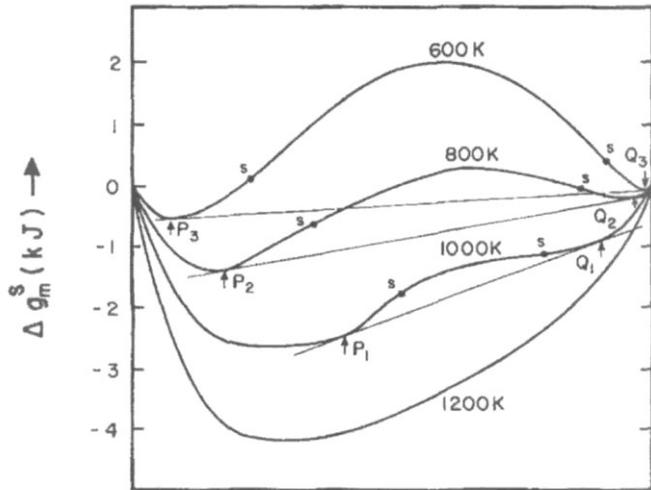
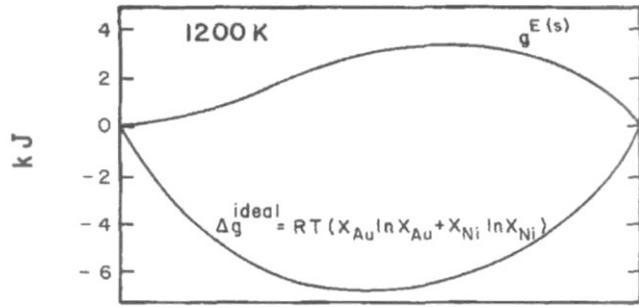


Имеется принципиальное различие между температурными и

концентрационными зависимостями идеальной части свободной энергии

раствора и избыточного терма, обусловленного взаимодействием между атомами в растворе.





В отношении концентрационной зависимости различие заключается в том, что предельный наклон кривых Δg^{ideal} при концентрациях компонент, стремящихся к 1, стремится к 90° , т.е. производная

$$\frac{\partial(\Delta g^{\text{ideal}})}{\partial X_{\text{Au, Ni}}} \rightarrow \infty \text{ в точках } \underline{X_{\text{Au}} = 1} \text{ и } \underline{X_{\text{Ni}} = 1}.$$

Это следует из закона Рауля: «активность растворителя стремится к 1, если его концентрация стремится к 1».

Предельный наклон кривых g^E всегда конечен, согласно закону Генри для растворённого вещества:

$$\frac{\partial a_i}{\partial c_i} \neq 0 \text{ при } c_i \rightarrow 0.$$

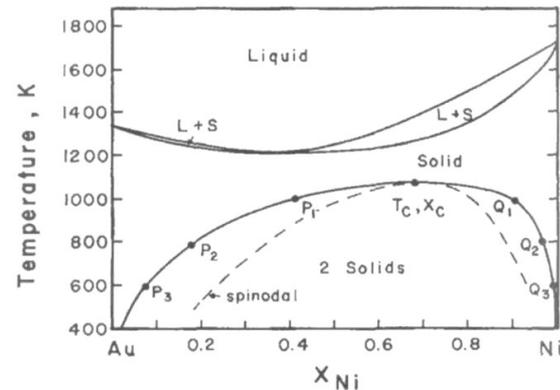
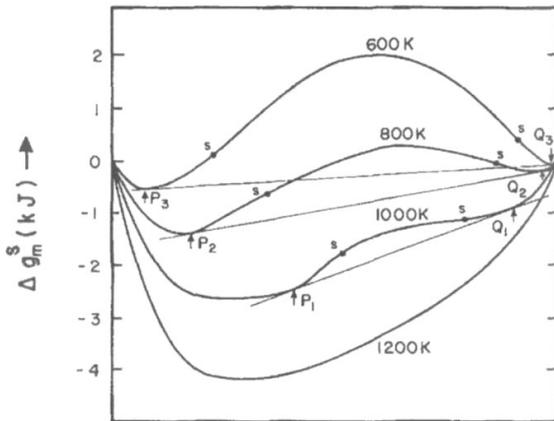
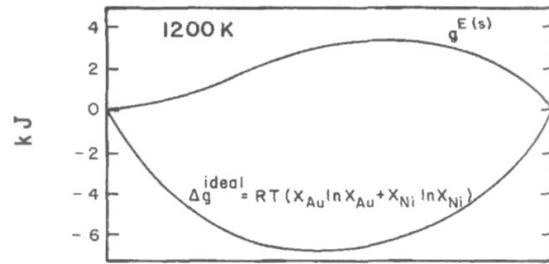
В отношении температурной зависимости особенность такова, что идеальная часть всегда отрицательна и изменяется пропорционально температуре, в то время как составляющая g^E в данном случае положительна и слабее зависит от неё.

Следовательно, при понижении температуры суммарная кривая становится менее отрицательной.

В результате: значения полной свободной энергии твёрдой фазы в концентрационных областях, близких к чистым компонентам, будут отрицательны при любой температуре,

в то время как, начиная с определённой температуры,

вклад положительного терма будет преобладать в области больших концентраций растворённых элементов, где межатомное взаимодействие становится существенным.



Ниже определённой температуры на суммарной кривой появятся 2 отрицательных холма.

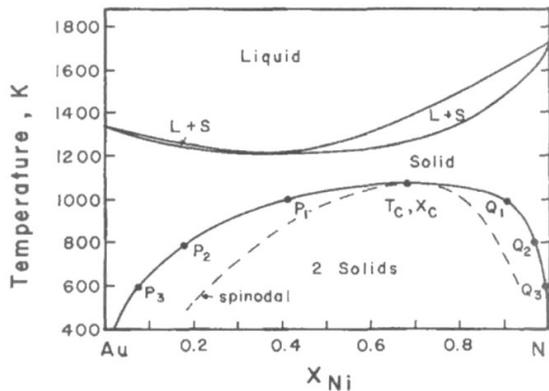
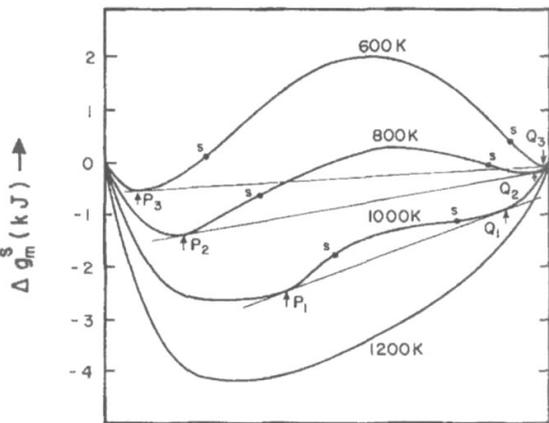
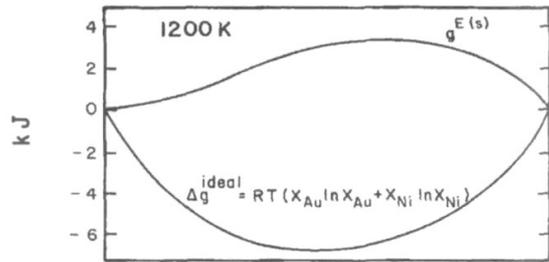
Общие касательные к ним являются конодами в двухфазной области разрыва смешиваемости твёрдого раствора.

Точка в пике разрыва смешиваемости называется критической температурой T_c при X_c (consolute).

Ниже точки consolute кривая Δg^s имеет две точки перегиба „s“. Они очерчивают область с отрицательной второй производной Δg от концентрации.

На фазовой диаграмме – **область спиnodального распада**.

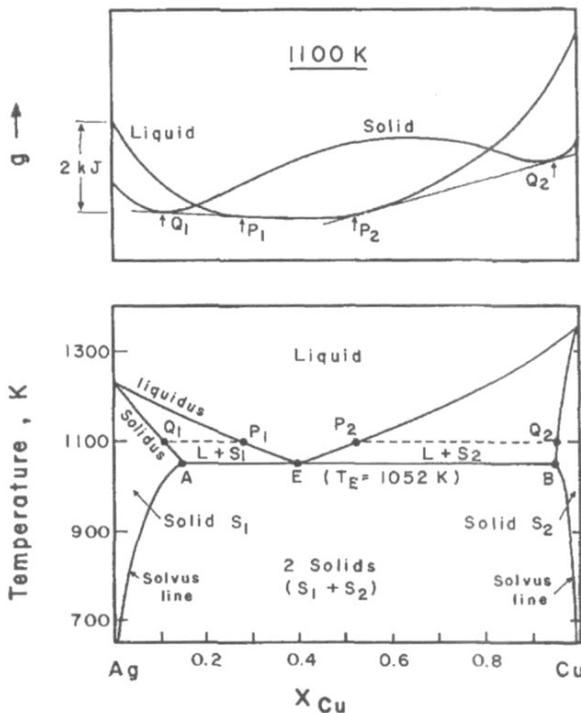
Она не является частью равновесной диаграммы, но определяет механизм и кинетику расслоения.



Эвтектические системы

Чем положительнее g^E , тем выше критическая температура T_c и шире область разрыва смешиваемости при любой температуре.

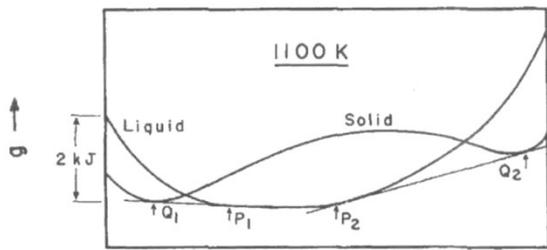
Предположим, что $g^{E(s)}$ достаточно положителен, чтобы T_c стала выше температуры минимума двухфазной области **L+S**.



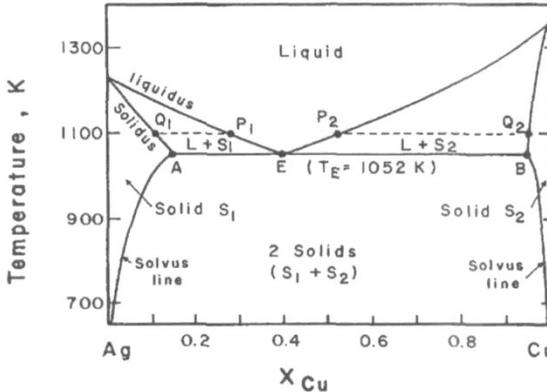
При достаточно большой концентрации растворённого элемента, кривая солидус пересечёт кривую ликвидус и станут возможными две общие касательные.

Они определяют наличие двух двухфазных областей как, например, на диаграмме Ag-Cu.

При снижении температуры, кривая g^s снижается и её идеальная часть сильнее зависит от температуры, чем избыточный терм $g^{E(s)}$. Кривая g^l повышается, и точки P_1 и P_2 сближаются. При некоторой температуре они сольются.



При этой температуре ($T_E = 1052$ К для Ag-Cu) существует одна касательная, касающаяся кривой g^l в точке **E** и двух участков кривой g^s в точках **A** и **B**.



Температура T_E называется эвтектической, а состав **E** – эвтектическим.

Ниже T_E имеет место разрыв смешиваемости и сосуществуют два твёрдых раствора S_1 и S_2 с ограниченной растворимостью.

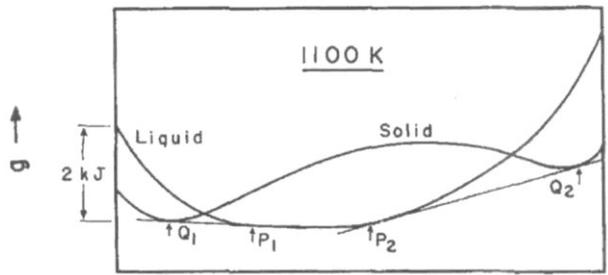
Количественное соотношение двух фаз определяют используя правило рычага.

Как происходит фазовый переход при снижении температуры?

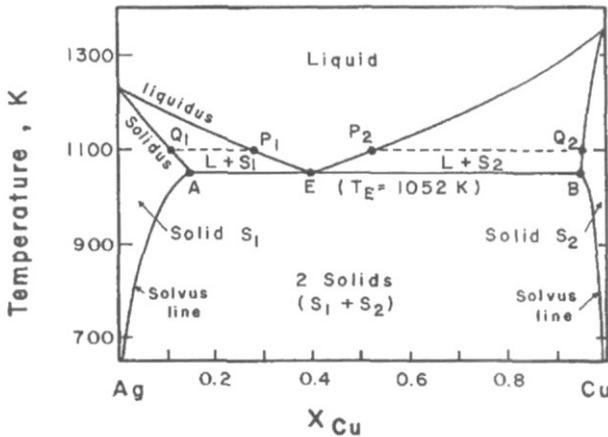
Пусть сплав Ag-Cu состава $X_{Cu} = 0.28$ медленно охлаждается из области жидкой фазы.

При 1100 К появятся кристаллы твёрдой фазы с составом Q_1 .

При дальнейшем охлаждении состав выделяющейся твёрдой фазы изменяется от **Q_1 до A**, а состав остающейся жидкой фазы обогащается медью и меняется от **P_1 до E**.



Сплав эвтектического состава выше T_E состоит из жидкости состава E и твёрдого раствора Cu в Ag состава A.



Ниже T_E сплав состоит из двух твёрдых растворов.

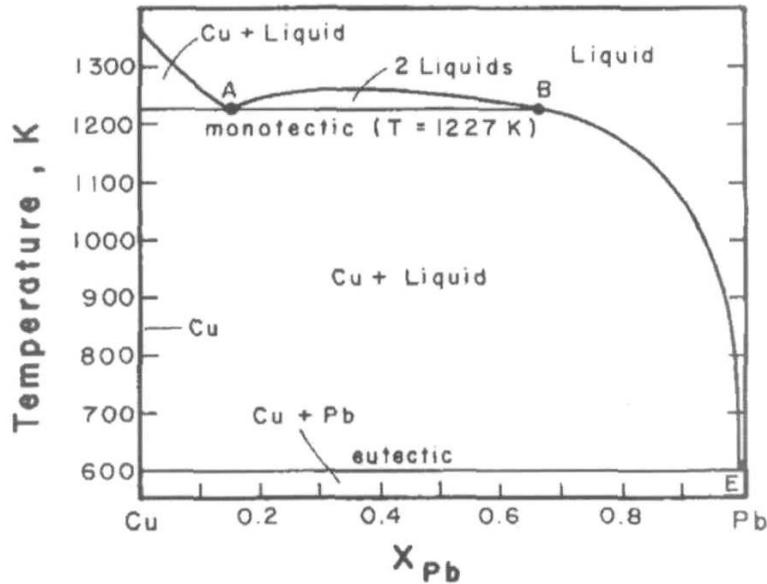
В точке E происходит жидкость превращается по эвтектической реакции



В процессе реакции температура остаётся постоянной. Таким образом, при наличии 3 фаз в бинарной системе фазовые переходы могут осуществляться лишь при постоянной температуре.

Система не имеет степеней свободы, и эвтектическая реакция является инвариантной.

Монотектика



Положительное отклонение от идеальности в жидкости реализуется в разрыве смешиваемости $L_1 + L_2$.

Примером является система **Cu-Pb**. Если сплав с $X_{Pb} = 0.1$ охлаждается медленно из жидкого состояния, кристаллы **Cu** начинают выделяться при 1260 К.

При дальнейшем охлаждении состав жидкости изменяется по линии

ликвидус вплоть до точки **A** при $T = 1227$ К.

Затем имеет место монотектическая реакция:

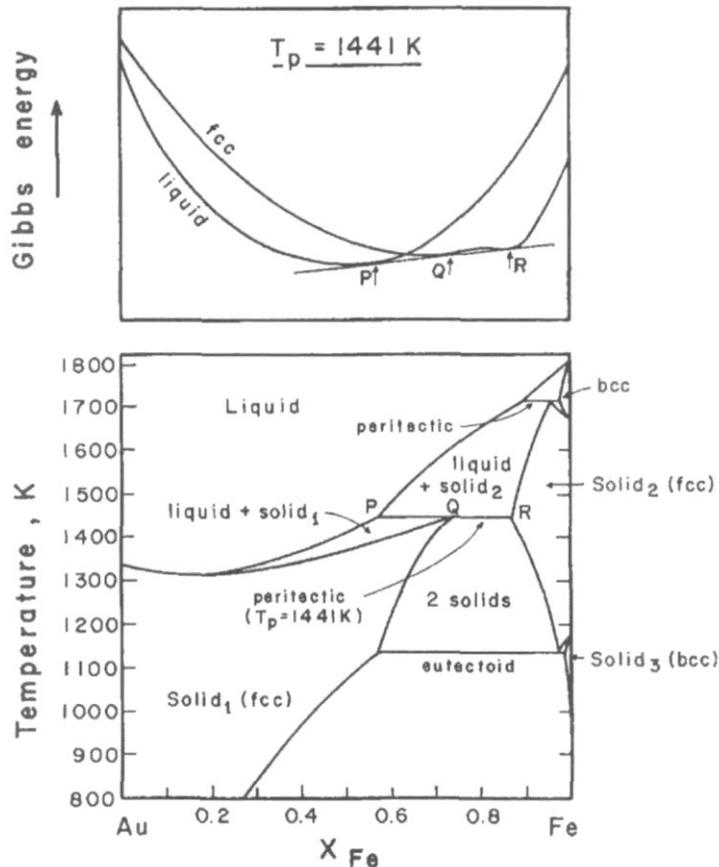


где **liquid_A** и **liquid_B** – жидкости с составом в точках **A** и **B**.

Температура и составы остаются фиксированными, пока не завершится монотектическая реакция.

Дальнейшее охлаждение сопровождается выделением **Cu** из жидкой фазы с составом, изменяющимся по линии ликвидус от точки **B** до эвтектической точки **E**.

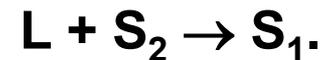
Перитектика



Пример: система **Au-Fe**. Линия PQR при 1441 °С является перитектикой.

Когда сплав с составом $X_{Fe} = 0.65$ охлаждается из жидкой фазы, выше линии **PQR**, в равновесии находятся жидкость состава **P** и твёрдый раствор **Au** в **Fe** состава **R** (**S₂**)

Ниже линии PQR выделяются кристаллы твёрдого раствора **Fe** в **Au** (**S₁**) состава **Q** по перитектической реакции:



В точке **Q** все три фазы имеют фиксированный состав и температуру: число степеней свободы равно нулю.

В области составов между P и Q, реакция имеет вид: $L + S_2 \rightarrow L + S_1$, т.е., не вся жидкость участвует в перитектической реакции.

Между Q и R:

$L + S_2 \rightarrow S_1 + S_2$, т.е., не весь твёрдый раствор S_2 участвует в реакции.

Правило фаз Гиббса

Произвольное изменение состава и температуры в однофазной области,

изменение состава по кривым термодинамического равновесия при жёсткой связи между температурой и составом в двухфазной области и

неизменность температуры и состава при эвтектической и перитектической реакциях

иллюстрируют фундаментальное эмпирическое правило термодинамики – правило фаз Гиббса.

Оно устанавливает соотношение между числом степеней свободы системы, числом фаз и числом компонент.

Пусть система содержит **C компонент** и **P фаз**. Её термодинамическое описание требует определения температуры, давления и химического состава каждой из фаз.

Состав каждой фазы определён, если известна концентрация в ней **C-1** компонент.

Следовательно, общее число переменных в системе равно

$$P \text{ давлений} + P \text{ температур} + P(C-1) \text{ концентраций} = P(C+1).$$

В термодинамическом равновесии каждая из **P** фаз должна быть при одной и той же температуре и давлении, и химические потенциалы (активности) каждой компоненты должны быть одинаковы во всех фазах.

Таким образом, для равновесного состояния имеется (P-1) уравнений температуры, (P-1) уравнений давления и (P-1)C уравнений активности.

Отсюда общее число уравнений: **(P-1)(C+2).**

Число степеней свободы системы, **F**, определяется как общее число независимых переменных, которые могут изменяться не нарушая равновесия системы.

Это число получается как разность между общим числом переменных, имеющихся в системе, и минимальным числом уравнений с этими переменными, требуемых для поддержания равновесия, т.е.

$$\mathbf{F = P(C+1) - (P-1)(C+2) = C + 2 - P}$$

Если измерения проводятся при постоянном давлении, что обычно имеет место (1 бар), правило фаз запишется как

$$\mathbf{F = C + 1 - P.}$$

В бинарной системе $C = 2$, и следовательно

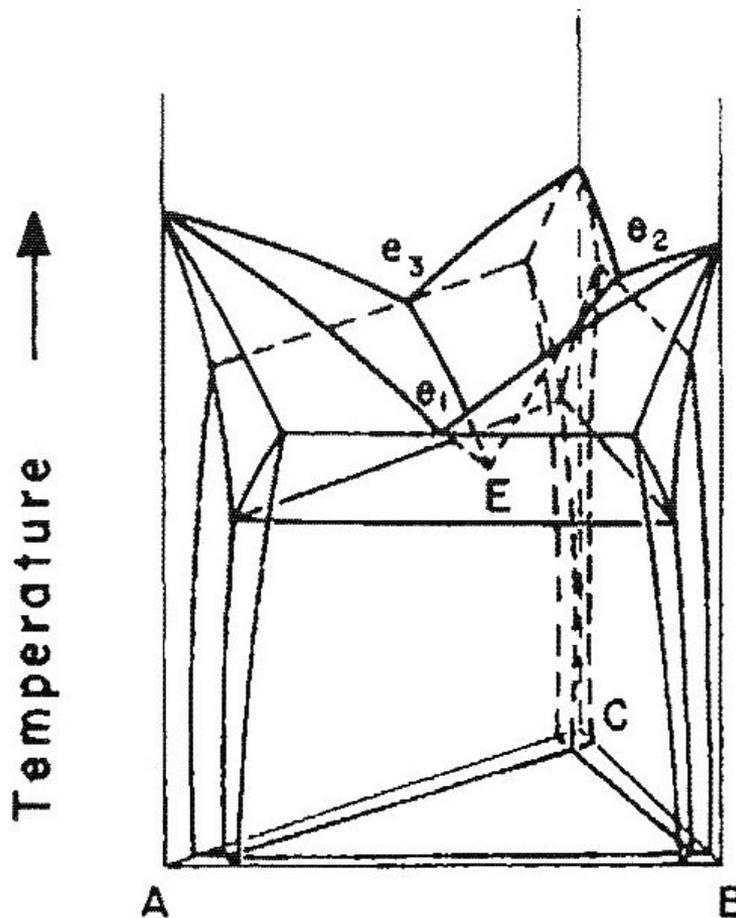
$$\mathbf{F = 3 - P.}$$

В однофазной области $\mathbf{F = 2}$.

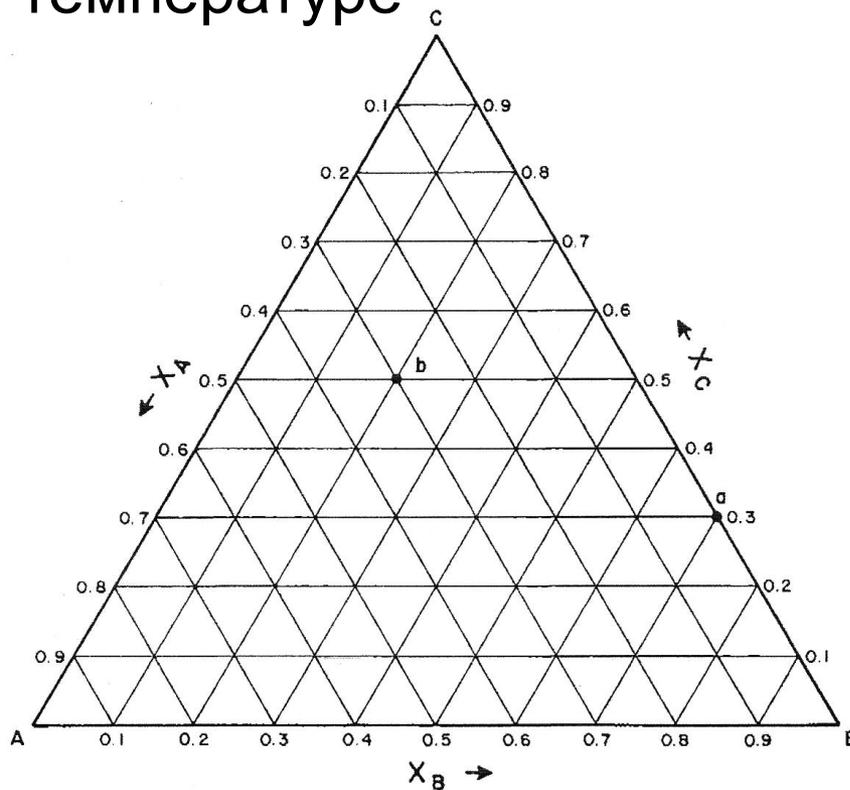
В двухфазной $\mathbf{F = 1}$, При сосуществовании трёх фаз $\mathbf{F = 0}$.

Тройные диаграммы

Изображаются трёхгранными призмами

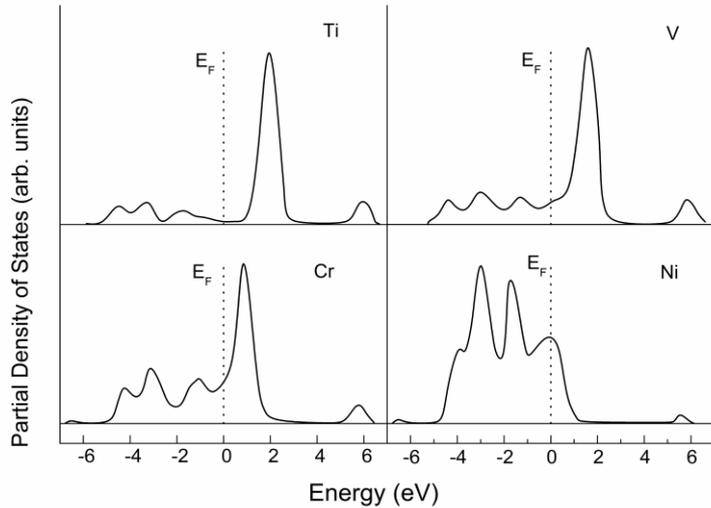


Сечение при постоянной температуре



Определение концентрации элементов **A**, **B**, **C** сплава в точке **b**:
A – по линии **BC**, **B** – по линии **AC**, **C** – по линии **AB**/

Электронная концепция термодинамической стабильности фаз в 3d металлах



M. Morinaga et al. J Phys Soc Japan 1984;53(2):653-663.

Концепция основана на наличии виртуального пика плотности электронных состояний выше уровня Ферми. Заполнение одними и теми же электронами состояний ниже и выше уровня Ферми свидетельствует о нестабильности кристаллической решётки.

Позиция этого уровня, M_d , коррелирует со значениями электроотрицательности элемента и его атомным радиусом.

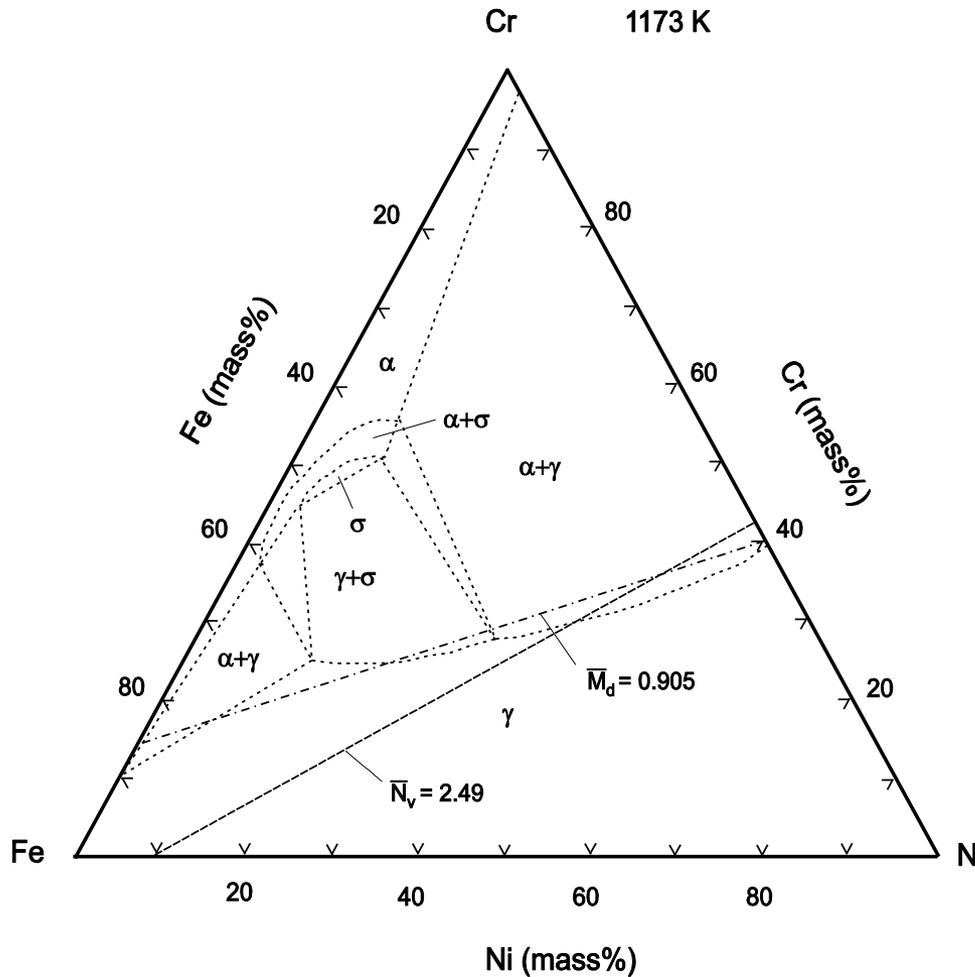
Элемент:	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Nb	Mo	Hf	W
M_d (eV)	2.27	1.54	1.14	0.96	0.86	0.78	0.72	0.62	2.12	1.55	3.02	1.65

$$\bar{M}_d = \sum_i^n x_i (M_d)_i$$

Если любой d-элемент (Ti, V, Cr, Mo...) добавляется, напр., к Fe или Ni, M_d уровень смещается. При неком критическом смещении возникает фазовая нестабильность (превращение или выделение другой фазы).

Фазовое равновесие в системе Fe-Cr-Ni

M. Morinaga et al. Phil Mag A
1985;51(2):223-246



Границы существования хрупкой σ -фазы.

Штрих-пунктирная линия:
химический состав, соответствующий критическому значению $M_d = 0.95$ стабильности однофазного раствора Fe-Cr-Ni.

Пунктирная линия:
то же, согласно концепции критического значения количества электронных вакансий $N_v = 2.49$ выше уровня Ферми (Decker 1969).

M_d -концепция Морианаги лучше описывает температурно-концентрационные границы выделения σ -фазы.