

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н. Э. БАУМАНА
КАЛУЖСКИЙ ФИЛИАЛ

КАФЕДРА ХИМИИ

Ю.А.Киреев

ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ
Методические указания для
проведения практических
занятий по общей химии

Калуга 1997

§ 1.

Металлы обладают одним из общих свойств - способностью образовывать сплавы. Эта способность имеет важное значение для техники. Чистые металлы (по разным причинам) не могут полностью удовлетворять требования, предъявляемым к материалам по прочности, коррозионной стойкости и др. свойствам.

Например, в настоящее время необходимы жаропрочные материалы, способные работать в турбинах не менее 10^5 часов, материалы для сопел ракет должны выдерживать температуру около 4000°C в течение 30 минут. Напомним, самый тугоплавкий металл вольфрам имеет т. пл. 3390°C .

Сочетание двух или более металлов или металлов с неметаллами (азотом, углеродом, бором, кремнием и др.) позволяет получить материалы с нужными свойствами.

Например, медь и цинк имеют соответственно предел прочности ($\sigma_{\text{в}}$, $\text{Мн}/\text{м}^2$) 210,5 и 127,0, а их сплав с содержанием 30% цинка (остальное медь) - 665.

Поэтому сплавы являются ведущими материалами современной техники.

Сплавы получают из смеси металлов плавлением и последующей кристаллизацией, также методом диффузии твердых компонентов при повышенной температуре, методом порошковой металлургии и др.

Свойства сплавов определяются составом, температурой и природой химического взаимодействия компонентов. Изучаются различные свойства: тепловые, механические, электрические и др., всего около тридцати. Измерив исследуемое свойство чистых компонентов, сплавов известного состава, графически фиксируют результаты в виде диаграммы в координатах состав-свойство. Диаграммы компактны и нагляднее таблиц.

Если в качестве свойства рассматривается температура, то такие диаграммы состав-свойство называются диаграммами плавкости.

§ 2.

Наиболее простыми являются диаграммы плавкости для бинарных сплавов. Рассмотрим принципиально различающиеся простейшие бинарные диаграммы плавкости. Природа химического взаимодействия между частицами металлов зависит от положения их в периодической системе элементов и, в частности, определяется:

1. Радиусами атомов (размерный фактор);
2. Типом кристаллических решеток (структурный фактор);
3. Валентностью и потенциалом ионизации (электрохимический фактор).

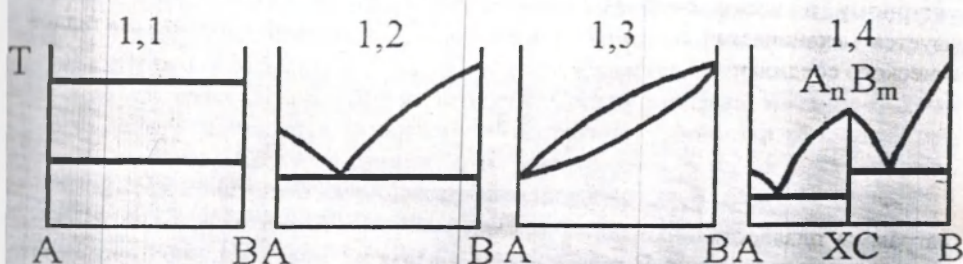
Отсутствие химического взаимодействия между частицами металлов приводит к их взаимной нерастворимости. В жидком и твердом состоянии образуются два слоя, распределяющиеся по плотности (ликвация). Такие системы дают алюминий-

свинец, алюминий-кадмий, цинк-свинец и др. Эти металлы в указанном сочетании не применяются в качестве конструктивных сплавов.

С увеличением химического взаимодействия между частицами металлов, появляется неограниченная взаимная растворимость в жидком состоянии. Кристаллизация сплавов приводит к трем принципиальным результатам:

1. образуется механическая смесь кристаллов;
2. образуется твердый раствор;
3. образуются химические (интерметаллические) соединения одно или несколько.

Диаграммы плавкости изображены на рис. 1



Состав (массовая доля, %)

Рис. 1 Диаграммы плавкости (ДП)

- 1,1 - для компонентов с отсутствием растворимости (ликвация);
 - 1,2 - механическая смесь кристаллов (ДП типа "эвтектика");
 - 1,3 - твердый раствор (ДП типа "твердый раствор");
 - 1,4 - одного химического соединения (ДП типа "химическое соединение")
- A, B - обозначение компонентов.

Чтобы уяснить принципиальное различие диаграмм плавкости, вспомним материал из темы "Строение кристаллов".

Изоморфными являются вещества различные по составу и способные давать кристаллы одинаковой формы. При совместной кристаллизации двух таких веществ образуются кристаллы с одновременным содержанием частиц обоих веществ в узлах кристаллической решетки (твердые растворы замещения и др.). Частицы таких веществ имеют близкие значения радиусов (различия радиусов частиц менее 15 %), образуют одинаковые по типу кристаллические решетки и имеют близкие значения валентности и потенциала ионизации, т.е. частицы имеют большое сходство по трем факторам - размерному, структурному и электрохимическому. Металлы находятся в одной группе или являются соседями по периоду.

При полной кристаллизации такой системы образуется одна твердая фаза - кристаллы твердого раствора (диаграмма плавкости 1,3 рис. 1,)

Неизоморфные смеси образуют вещества, частицы которых имеют существенные различия по размерному (радиусы частиц различаются более 15%) и структурному факторам. Вследствие этого они не могут образовать общего кристалла с содержанием частиц обоих веществ. Каждое вещество дает свои кристаллы при полной совместной кристаллизации и образуется механическая смесь кристаллов двух видов (диаграмма плавкости 1,2 рис. 1).

Диаграмму плавкости 1,4 рис. 1 дают вещества, относящиеся также к неизоморфным. Между частицами таких веществ при определенном составе образуется одно устойчивое химическое соединение общей формулы $A_n B_m$ (или несколько). Частицы таких веществ имеют значительные различия по структурному и электрохимическому факторам. При полной кристаллизации образуется механическая смесь кристаллов одного из компонентов и кристаллов химического соединения.

§ 3.

Диаграммы плавкости строятся на основании термического анализа по кривым охлаждения или нагревания. В термическом анализе экспериментально определяют температуры фазовых превращений (кристаллизации, плавления), перехода одной кристаллической структуры в другую.

Кривые охлаждения получают следующим образом. Расплавленное чистое вещество (или смесь веществ) медленно охлаждают и одновременно на движущейся ленте отмечают температуру. Таким же путем при нагревании твердого вещества получают кривые нагревания.

Кривые охлаждения приведены на рис. 2.

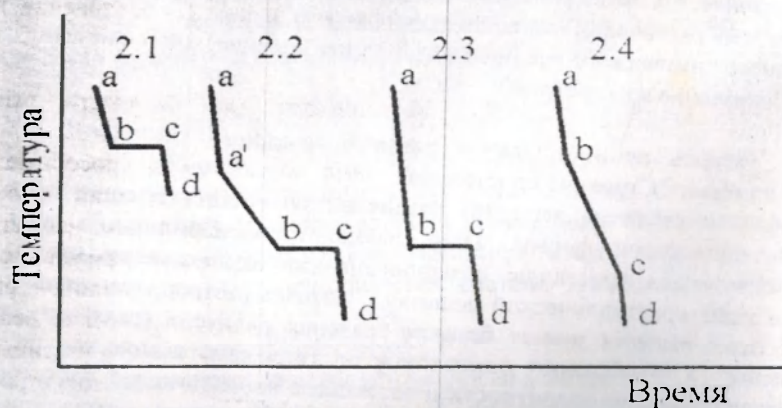


Рис 2 Кривые охлаждения (схема)

- 2,1 - индивидуальная жидкость;
- 2,2 - расплав, образующий механическую смесь кристаллов;
- 2,3 - расплав, образующий механическую смесь кристаллов эвтектического состава;
- 2,4 - расплав, образующий твердый раствор.

При охлаждении индивидуальной жидкости (рис.2,1) на участке **a-b** идет понижение температуры жидкости. На участке **b-c** происходит кристаллизация. Этот участок горизонтальный, т.к. выделяющаяся теплота кристаллизации компенсирует охлаждение. Чистые вещества кристаллизуются при постоянной температуре. На участке **c-d** - охлаждение кристаллов.

При охлаждении расплава, состоящего из двух веществ не растворяющихся друг в друге в твердом состоянии, образуется механическая смесь кристаллов компонентов (рис.2,2). На участке **a-a** охлаждается расплав. На участке **a-b** выделяются кристаллы одного из веществ. Состав расплава, начиная с точки **a** непрерывно изменяется, поэтому постоянно понижается температура кристаллизации. Крутизна линии **a-b** уменьшается т.к. за счет выделения температуры кристаллизации охлаждение замедляется. В точке **b** жидкая часть становится насыщенной относительно обоих компонентов. Начинается одновременное выделение обоих компонентов в виде механической смеси кристаллов. Состав расплава и механической смеси кристаллов одинаковый. Поэтому температура кристаллизации постоянна (горизонтальный участок **b-c**). Смесь такого состава называется эвтектической (в переводе - хорошо плавящейся).

Далее охлаждается механическая смесь кристаллов - участок **c-d**.

Как видно из рисунка 2, кривая охлаждения расплава эвтектического состава (кривая 2,3) подобна кривой охлаждения индивидуального жидкого вещества.

На рисунке 2,4 представлена кривая охлаждения расплава двух веществ, растворимых друг в друге и в твердом состоянии: участок **a-b** охлаждение расплава, участок **b-c** кристаллизация твердого раствора, участок **c-d** охлаждение твердого раствора.

§ 4.

Диаграмма плавкости типа "эвтектика" (неизоморфная смесь с простой эвтектикой).

Кривые охлаждения и построения диаграмм плавкости этого типа приведены на рисунке 3. Кривые охлаждения (рис.3а) 1 и 5 принадлежат чистым компонентам А и В, кривые охлаждения 2,3,4 - сплавам различного состава, кривая охлаждения 3 - эвтектического состава.

При построении диаграмм плавкости по оси ординат откладывают температуру, а по оси абсцисс - состав в массовых долях. На ординатах, соответствующих определенному составу, откладывают температуры плавления чистых веществ,

температуры начала и конца кристаллизации сплавов. Соединяют точки температур плавления чистых А и В и точки температур начала кристаллизации сплавов - получают линию начала кристаллизации, состоящую из двух ветвей T_{AE} и ET_B , пересекающихся в точке Е.

Линия начала кристаллизации называется линией ликвидуса (от латинского - жидкий).

Соединяют точки конца кристаллизации сплавов - получают горизонтальную линию (солидус) конца кристаллизации, проходящую через эвтектическую точку Е. Сплав эвтектического состава имеет наименьшую температуру кристаллизации T_E . Сплав любого состава заканчивает кристаллизацию при температуре T_E .

Линиями ликвидуса и солидуса диаграмма делится на четыре области I, II, III, IV.

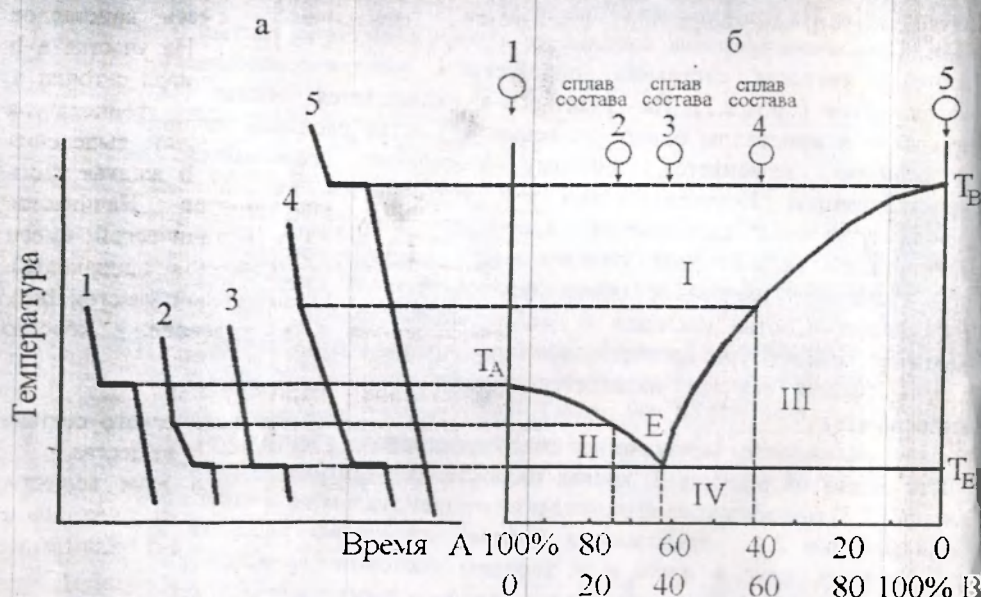


Рис. 3. Кривые охлаждения (а) и диаграмма плавкости с эвтектикой (б)

§ 5.

Каждая область диаграммы (рис. 3б) представляет собой равновесные системы. Условия равновесного состояния любой системы определяются правилом фаз Гиббса:

$$C = K - \Phi + 2, \quad \text{где}$$

C - число степеней свободы, т.е. число параметров (температура, давление, концентрация) произвольно изменяемых в определенных пределах без изменения числа и вида фаз системы; т.е. не нарушая состояния равновесия

K - число независимых компонентов; для фазовых равновесий (без изменения химического состава) число независимых компонентов равно числу исходных компонентов.

Φ - число фаз.

Диаграммы плавкости строятся при постоянном давлении $P = 1$ атм. Такое давление не оказывает влияния на равновесие нелетучих компонентов. Правило фаз в этом случае имеет вид:

$$C = K - \Phi + 1$$

§ 6.

Проведем анализ характерных точек и областей диаграммы плавкости с эвтектикой (рис. 3б) по правилу фаз.

Точка T_A . При температуре T_A расплава происходит кристаллизация вещества A из его расплава. Компонент один, фаз две. $C = 1 - 2 + 1 = 0$.

Система безвариантна. Кристаллизация (плавление) чистого вещества происходит при постоянной температуре $T_{плA} = \text{Const}$

Точка T_B . Аналогична точке T_A . $T_{плB} = \text{Const}$

Область I. Сплав любого состава находится в расплавленном состоянии. Компонентов два, фаза одна. $C = 2 - 1 + 1 = 2$

Система двухвариантна - одновременно можно изменять независимо температуру и состав в определенных пределах.

Область II. Из расплава выпадают кристаллы A . Компонентов два, фазы две.

$C = 2 - 2 + 1 = 1$ Система одновариантна.

Область III. Аналогична области II. Различие - кристаллизуется компонент B , соотношение компонентов.

Эвтектическая точка E . Из расплава эвтектического состава одновременно выпадают кристаллы A и кристаллы B . Компонентов два, фазы три - расплав, кристаллы A , кристаллы B . $C = 2 - 3 + 1 = 0$ Система безвариантна. $T_{плE} = \text{Const}$

Область IV. Механическая смесь кристаллов обоих компонентов ($K=2$). Две твердые фазы ($\Phi=2$). $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Система одновариантна. В определенных пределах можно изменять либо состав, либо температуру. Для каждой области и для любой точки диаграммы научиться определять:

1. число компонентов;
2. число фаз;
3. состав фаз;
4. число степеней свободы.

§ 7.

Диаграмма плавкости " твердый раствор" (изоморфная смесь с неограниченной растворимостью в твердом состоянии).

На рис. 4 изображены кривые охлаждения (рис. 4а) и построение по ним диаграммы плавкости (рис. 4б) "твердый раствор". Диаграмма строится так же как предыдущая.

Индивидуальные компоненты А и В соответственно имеют температуру кристаллизации (плавления) T_A , T_B .

Сплавы состава 1 и состава 2 имеют точки начала кристаллизации $n1$ и $n2$. С температурами T_{n1} и T_{n2} .

Сплавы состава 1 и состава 2 имеют точки конца кристаллизации $k1$ и $k2$ с температурами T_{k1} и T_{k2} .

Соединив плавной линией точки T_A - $n1$ - $n2$ - T_B получим линию начала кристаллизации (линию ликвидуса).

Таким же образом получим линию T_A - $k1$ - $k2$ - T_B - линию конца кристаллизации (линию солидуса).

Линиями начала и конца кристаллизации диаграмма делится на три области I, II, III.

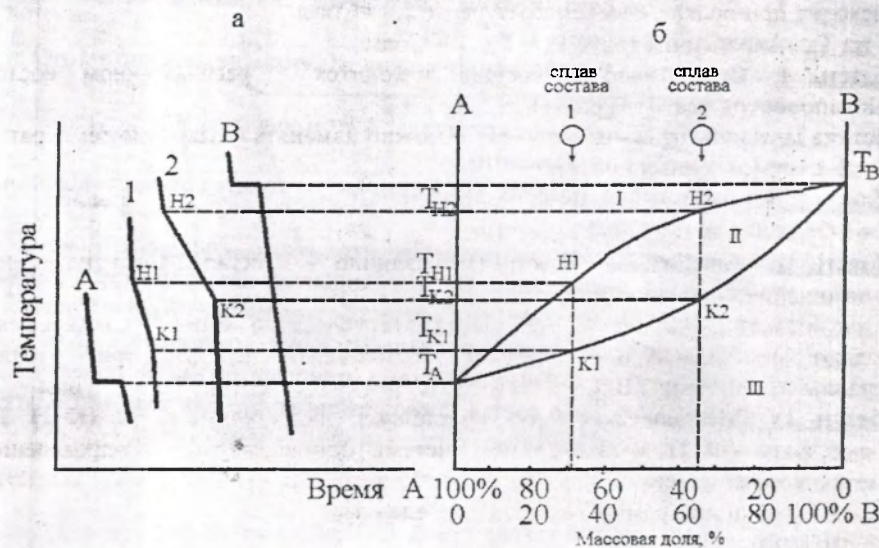


Рис. 4. Кривые охлаждения (а) и диаграмма плавкости "твердый раствор" (б)

§ 8.

Каждая область диаграммы (рис. 4б) представляет собой равновесные системы. Проведем анализ точек и областей по правилу фаз Гиббса.

Точка T_A является температурой кристаллизации (плавления) чистого компонента А. Компонент один, фаз две. $C = 1 - 2 + 1 = 0$. Система безвариантна.

$T_{пл\ A} = \text{Const}$

Точка T_B аналогична точке T_A . Точки T_A и T_B по физико-химическим процессам одинаковы. Различие по веществу и численным значениям температуры кристаллизации.

Область I представляет собой жидкий расплав обоих компонентов $(A+B)_ж$, т.к. все системы находятся выше линии начала кристаллизации. Компонентов два, фаза одна. $C = 2 - 1 + 1 = 2$. Система двухвариантна. Одновременно можно изменять в определенных пределах и состав, и температуру.

Область II представляет системы, находящиеся между линиями начала и конца кристаллизации. В этой области происходит выделение кристаллов твердого раствора из жидкого расплава. Компонентов два, фаз две. $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Система одновариантна. Можно изменять в определенных пределах один параметр: либо состав, либо температуру.

Область III. Все системы находятся ниже линии конца кристаллизации. Поэтому все системы представляют собой одну твердую фазу-кристаллы твердого раствора. Компонентов два. $C = 2 - 1 + 1 = 2$. Система двухвариантна. Можно изменять в определенных пределах одновременно состав и температуру.

§ 9.

Диаграммы плавкости типа “химическое соединение” (неизоморфная система).

Простые и сложные вещества между собой могут образовывать химические соединения. Если такую диаграмму дают два металла, то оба металла имеют в твердом состоянии различные кристаллические решетки и значительные различия в электронном строении атомов, т.е. свойства металлов существенно различаются по структурному и электрохимическому факторам.

Диаграмма такого типа изображена на рисунке 5.

Составу x_s (химическое соединение) соответствует образование химического соединения общей формулы $A_n B_m$

Точка плавления химического соединения может лежать выше точки плавления чистых компонентов, или ниже температуры плавления более легкоплавкого компонента.

В химическом соединении сохраняется простое кратное массовое отношение элементов, поэтому в общей формуле $A_n B_m$ n и m простые целые числа. Зная содержание обоих компонентов, вычисляют значения n и m .

Максимум на диаграмме соответствует температуре плавления устойчивого химического соединения. Чем острее максимум, тем устойчивее соединение. Что значит устойчивое соединение? При плавлении устойчивое химическое соединение переходит в жидкость того же состава, что и твердая фаза, т.е. без разложения.

Если образуется неустойчивое химическое соединение, то вид диаграммы плавкости будет несколько иным.

Данную диаграмму плавкости (рис.5) можно рассматривать как две независимые диаграммы плавкости двух бинарных систем:

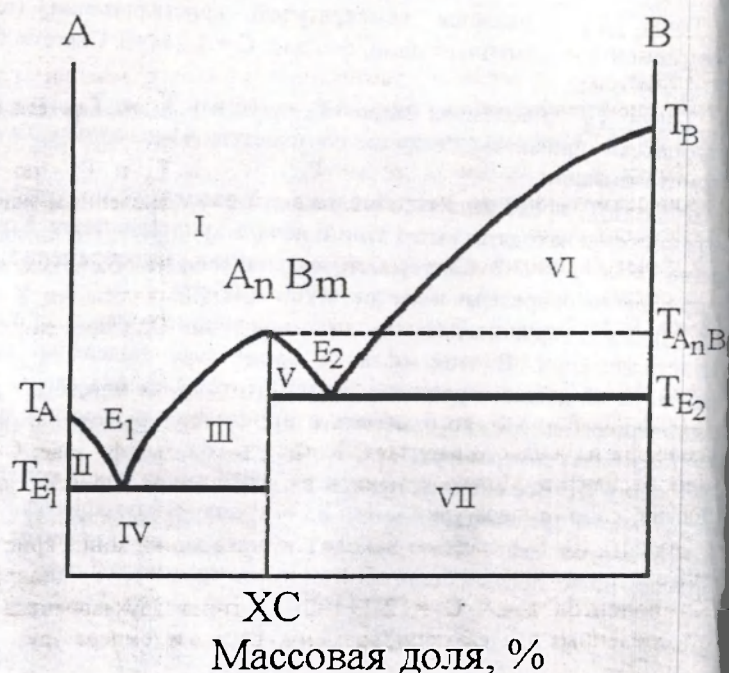


Рис. 5
Диаграмма плавкости с образованием одного устойчивого химического соединения.

$A - A_n B_m$ и $A_n B_m - B$.

Обе эти диаграммы являются диаграммами плавкости с эвтектикой.

Проведем анализ областей и некоторых точек диаграммы плавкости "химическое соединение".

Область I. Жидкий расплав $A+B$. Фаз одна, компонентов два. $C = 2-1+1=2$

Система двухвариантна.

Область II. Из жидкого расплава $A + A_n B_m$ выпадают кристаллы A . Фаз две, компонентов два. $C = 2-2+1=1$. Система одновариантна.

Область III. Из жидкого расплава $A_n B_m + A$ выделяются кристаллы химического соединения $A_n B_m$. $C = 2-2+1=1$. Система одновариантна.

Точка E_1 . Точка является эвтектической диаграммы плавкости $A - A_n B_m$

В точке E_1 (как в любой другой эвтектической точке) имеются три фазы:

первая - жидкий расплав $A + A_n B_m$ эвт.сост.; вторая - кристалл A ;

третья - кристаллы $A_n B_m$. Компонентов два. $C = 2-3+1=0$. Система безвариантна.

$T_{пл E_1} = \text{Const.}$

Область IV. Механическая смесь химического соединения $A_n B_m$ и кристаллов A . $C = 2-2+1=1$. Система одновариантна.

Из жидкого расплава $A_n B_m + B$ выпадают кристаллы химического соединения $A_n B_m$. Фаз две, компонентов два. $C = 2-2+1=1$.

Эта область по физико-химическим процессам одинакова области II. Различие в одном компоненте и количественном соотношении компонентов.

Точка, отвечающая максимуму $A_n B_m$ является точкой плавления химического соединения. Эта точка аналогична точкам T_A и T_B . Фаз две, компонент один.

$C = 1 - 2 + 1 = 0$. Система безвариантна. $T_{пл} A_n B_m = \text{Const}$.

Область VI аналогична области II. Из расплава $B + A_n B_m$ идет кристаллизация II. Фаз две, компонентов два. $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Система одновариантна.

Точка E - Вторая эвтектика. Компонентов два. Три фазы:

первая - $B + A_n B_m$ расплав эвтектического состава,

вторая - кристаллы B,

третья - кристаллы $A_n B_m$.

$C = 2 - 3 + 1 = 0$. Система безвариантна. $T_{эвт} = \text{Const}$.

Область VII. Две твердые фазы - механическая смесь кристаллов $A_n B_m$ и кристаллов B. $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Системы одновариантны.

§ 10.

Анализ диаграммы плавкости позволяет определить число и химическую природу фаз, границы существования фаз по составу и температуре, образование химических соединений, их состав и относительную устойчивость.

Но это не все, что можно извлечь, анализируя диаграммы плавкости.

Оказывается, свойства сплавов для каждого типа диаграммы плавкости изменяются своим определенным, характерным образом. На рис.6 показаны для каждого типа диаграммы плавкости изменения твердости сплавов в зависимости от состава.

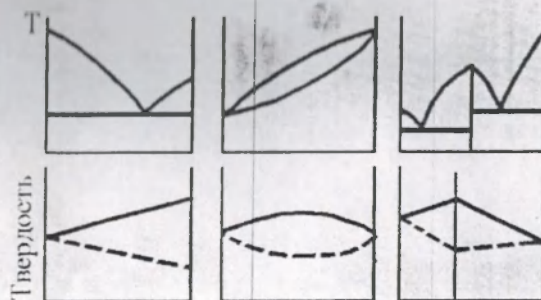


Рис.6

Таким образом, зная тип диаграммы плавкости, можно оценить изменение других различных свойств в зависимости от состава сплава. Это облегчает целенаправленный поиск и выбор сплавов с нужными свойствами.