



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
КАФЕДРА «МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИИ МЕТАЛЛОВ»

**Методические указания
к выполнению контрольной работы по дисциплине
«НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ»
для студентов заочной формы обучения**

Приложение 1.

Ростов-на-Дону. 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	2
1. Термодинамические стимулы фазовых превращений	4
2. Значение энтропии	6
3. Химический потенциал	9
4. Термодинамическая типология двухкомпонентных диаграмм	12
4.1 Однофазная система	12
4.2 Двухфазная система	18
4.3 Трехфазная система	19

Введение

В методических указаниях приведены основные теоретические сведения из области термодинамики фазовых равновесий, необходимые для выполнения первого задания контрольной работы. Дисциплина «Неравновесные процессы и фазовые переходы» включает три тематических раздела. Они тесно связаны между собой, поскольку в историческом процессе формирования науки о неравновесных процессах каждый из них логически вырос на плечах предыдущего. Это – равновесная, линейная неравновесная и нелинейная неравновесная термодинамика. Каждый из этих разделов предлагает теоретический аппарат для описания и исследования определенной группы процессов, происходящих в различных материалах при их обработке. В частности, для описания подавляющего большинства процессов коррозии достаточно использование аппарата равновесной термодинамики, а для понимания эффектов лазерного термоупрочнения стали необходимо использование законов нелинейной неравновесной термодинамики и теории диссипативных структур.

Текстовый и иллюстративный материал, приведенный ниже, посвящен геометрической термодинамике, которая представляет собой прикладной аспект равновесной термодинамики, используемый в физической химии и материаловедении для построения, анализа и исследования диаграмм фазовых состояний и переходов в металлических сплавах.

Металлический сплав состоит из огромного числа частиц (однородных или разнородных атомов), которые находятся во взаимосвязи друг с другом, способны обмениваться энергией и перемещаться. В результате этих перемещений происходит обмен энергией и веществом (количеством атомов) между различными областями сплава (фазами). Это ведет к тому, что каждая такая область может изменить свой состав и (или) строение, а с ними и свойства (то есть превратиться уже в другую фазу). Несмотря на доступность и наглядность такого образного представления происходящих в сплаве

процессов, оперируя понятиями межатомных взаимодействий, мы не можем прогнозировать характер рассматриваемых изменений. Проблема в том, что из-за огромного количества частиц и ещё большего числа функций, описывающих их взаимодействия, ни один компьютер не в силах обработать эти данные и проследить за всеми частицами (атомами) сплава. А изучения поведения отдельной частицы (или группы частиц) недостаточно, чтобы описать поведение системы в целом.

Проблема разрешается на языке термодинамики, поскольку термодинамические критерии применяются к термодинамической системе в целом, под которой понимается любая совокупность достаточно большого количества частиц, способных к переносу энергии без учета природы этих частиц.

1. Термодинамические стимулы фазовых превращений

Для сплава, как физико-химической и термодинамической системы, управляющими параметрами, являются: температура $T(K)$ и давление P – внешние термодинамические факторы, а концентрация компонентов $x(\%)$ – внутренний. Изменение этих параметров определяет изменение состояния системы. Фундаментальным критерием для оценки того, какое именно состояние выберет система при заданных T , P и x , является термодинамический потенциал G :

любая термодинамическая система всегда стремится к такому своему состоянию, которое обладает минимальным значением G .

Состояние системы с $G=G_{\min}$ называется равновесным. Оно не изменяется со временем.

Если в качестве термодинамической системы рассматривается сплав, то под его состоянием понимается фазовый состав, характеризующийся: общим числом фаз, их относительным количеством, химическим составом (концентрацией компонентов) и кристаллическим строением (для твердых фаз) каждой фазы. Переход сплава из одного равновесного состояния в другое

равновесное при изменении T , P и/или x означает изменение фазового состава сплава путем протекания фазовых превращений (то есть появляются новые и исчезают исходные фазы).

В общем случае:

$$G = U - S \cdot T + W, \quad (1)$$

где U – внутренняя энергия системы, составляющая сумму кинетических и потенциальных энергий частиц системы; для системы, изолированной от внешней среды, $U = \text{const}$;

S – энтропия (подробнее об энтропии см. ниже);

W – работа, совершаемая системой против внешнего давления, действия поверхностных сил и внешних полей.

Ранее мы условились не учитывать внешнее давление ($P = \text{const} = 1 \text{ атм}$), как это обычно принято при анализе фазовых диаграмм равновесия сплавов. Будем также считать, что на наши сплавы не действуют мощные внешние поля. Тогда для конденсированной системы фактор W оказывается очень незначительным и им можно пренебречь. В этом случае состояние системы описывается функцией свободной энергии F :

$$F = U - S \cdot T, \quad (2)$$

а равновесное состояние определяется значением $F = F_{\text{min}}$.

Для удобства и компактности дальнейших термодинамических представлений введем ряд новых обозначений.

В настоящем пособии рассматриваются только двухкомпонентные (двойные) системы сплавов, большинство фаз которых обычно представлено твердыми растворами. Для твердых растворов строгие утверждения о положениях атомов невозможны – здесь приходится рассматривать вероятность того, что в данном узле решетки находится атом определенного сорта. Исходя из этого представления, рассмотрим твердый раствор, состоящий из компонентов А и В с атомными концентрациями x_A и x_B , причем каждый атом может занимать любой атомный узел. Тогда вероятность того, что некоторый

данный узел занят атомом определенного сорта, в точности равна концентрации атомов данного сорта независимо от природы межатомных сил. В такой системе $x_A + x_B = 1$, и удобно ввести одну переменную состава $x = x_B$, $1 - x = x_A$. Тогда состав сплава изменяется от чистого компонента А до чистого В при возрастании x от 0 до 1. Для числа атомов А и В в кристалле, содержащем всего N атомов, введем обозначения $N_A = N \cdot (1 - x)$, $N_B = N \cdot x$.

Обозначим также через g_A^α и g_B^α свободные энергии чистых компонентов А и В в α -фазе в расчете на атом, тогда свободная энергия на атом однородного α -твердого раствора концентрации x может быть выражена как:

$$g^\alpha = (1-x) \cdot g_A^\alpha + x \cdot g_B^\alpha + \Delta g^\alpha, \quad (3)$$

где Δg^α называют свободной энергией смешения или свободной энергией образования α -раствора и измеряют относительно стандартного состояния чистых компонентов, поэтому ясно, что при $x=0$ и при $x=1$: $\Delta g^\alpha = 0$.

В РЕАЛЬНЫХ СПЛАВАХ при образовании твердых растворов практически любого типа атомы растворенного компонента распределяются в решетке растворителя неравномерно. Если в среднем раствор содержит x компонента В, то в каком-то объеме металла может оказаться компонента В больше или меньше, чем x . Отклонение состава твердого раствора в отдельных весьма малых объемах от среднего состава называется флуктуациями концентрации. Это понятие имеет важное значение для понимания процесса зарождения кристаллов новой фазы, по концентрации сильно отличающейся от исходной.

2. Значение энтропии

Наиболее важной составляющей свободной энергии для твердых фаз (особенно при высоких температурах) является энтропия S . Из многочисленных толкований этой термодинамической функции для наших условий более всего подходит представление Л. Больцмана:

$$S = k \cdot \ln p, \quad (4)$$

где k - постоянная Больцмана;

p - термодинамическая вероятность состояния системы; она равна числу всевозможных распределений частиц системы по координатам и скоростям, соответствующих данному термодинамическому состоянию.

По определению p есть целое число, причем $p \geq 1$. Фактически p представляет собой число вариантов возможных перестановок частиц системы. Чем больше таких вариантов, тем менее упорядоченной является система. Поэтому **энтропия – это показатель степени разупорядоченности системы** (по Больцману).

Энтропия твердого раствора имеет две составляющие – тепловую и конфигурационную.

Тепловая (или колебательная) энтропия возникает вследствие теплового движения атомов. Она определяется только числом атомов каждого сорта, поэтому образование твердого раствора из атомов компонентов практически не сопровождается изменением тепловой энтропии. А вот изменение температуры существенно влияет на тепловую составляющую энтропии. С повышением температуры оба слагаемых свободной энергии (U и $S \cdot T$) в формуле (2) растут. Однако U растет значительно медленнее, чем тепловая составляющая энтропии. Поэтому свободная энергия является убывающей функцией температуры (рис. 1). При равновесной температуре T_s отсутствует энергетический стимул (выигрыш энергии в виде снижения F) фазового превращения $\alpha \leftrightarrow \beta$. Поэтому при T_s будет сохраняться исходная фаза. При переходе через T_s происходит превращение: при нагреве $\beta \rightarrow \alpha$, при охлаждении $\alpha \rightarrow \beta$. При $T < T_s$ равновесной фазой является β , при $T > T_s$ – фаза α . В реальности эти фазовые переходы происходят при перегреве или переохлаждении относительно точки фазового равновесия T_s , когда существует определенный «выигрыш свободной энергии» в виде снижения её на величину ΔF (которой соответствует температура реального фазового перехода T_d).

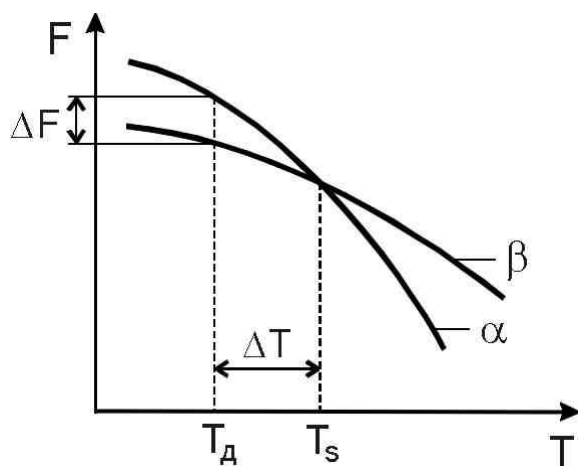


Рисунок 1 – Изменение свободной энергии в зависимости от температуры

Конфигурационная составляющая энтропии существенно зависит от концентрации компонентов (и практически не зависит от температуры). Она обусловлена хаотичностью (вероятностным распределением) размещения атомов по узлам и определяется как избыточная энтропия, которой обладает твердый раствор по сравнению с соответствующей энтропией чистых компонентов. То есть энтропия твердого раствора больше энтропии чистых компонентов на величину энтропии смешения (которая равна конфигурационной энтропии хаотического расположения). Это заключение следует из формулы (4), так как, при увеличении числа сортов атомов (компонентов) в твердом растворе, количество вариантов их распределения в решетке растворителя (величина p) существенно возрастает.

Таким образом, значение энтропии в фазовых превращениях выражается в её решающем влиянии на величину свободной энергии, поскольку при прочих равных условиях по формуле (2): если $S=S_{\max.}$, то $F=F_{\min.}$ Это означает, что при заданной температуре наиболее вероятным (равновесным, стабильным) состоянием системы будет наиболее разупорядоченное состояние. Система всегда стремится к максимально возможной степени беспорядка!

Это не совсем очевидное обстоятельство имеет важное значение для изучения фазовых превращений:

если вектор убывания свободной энергии F указывает направление фазового превращения (например, $\alpha \rightarrow \beta$ при $F_\alpha > F_\beta$), то локальное значение энтропии S определяет преимущественные места зарождения

новой фазы – она всегда зарождается в тех областях сплава, где разупорядоченность выше (S_{\max}).

В реальном сплаве местами наибольшего разупорядочения являются границы зерен или межфазные границы – именно там и зарождается новая фаза в процессах, близких к равновесным¹.

3. Химический потенциал

Когда рассматриваются фазовые превращения в многофазной системе, неизбежно возникает вопрос о том, как происходит превращение (то есть вопрос о его механизме). Для достаточно полного ответа на этот вопрос применимость методов классической термодинамики весьма ограничена, поэтому здесь лучше обратиться к специальной литературе. Для наших целей – понимания физической природы и умения анализировать фазовые равновесия – ограничимся введением понятия химического потенциала μ .

- По определению химические потенциалы (парциальные свободные энергии на атом каждого сорта) компонентов А и В в α -фазе равны (с учетом допущения, что $W \rightarrow 0$):

$$\mu_A^\alpha = \partial G_\alpha / \partial N_A = \partial F_\alpha / \partial N_A, \quad \mu_B^\alpha = \partial G_\alpha / \partial N_B = \partial F_\alpha / \partial N_B. \quad (5)$$

С точки зрения геометрической термодинамики, которая широко применяется для анализа фазовых диаграмм сплавов, химический потенциал компонентов представляет собой касательную к кривой свободной энергии фазы в точке заданной концентрации компонентов.

Средняя свободная энергия на атом связана с химическими потенциалами соотношениями

$$g^\alpha = (1-x) \cdot \mu_A^\alpha + x \cdot \mu_B^\alpha, \quad \partial g^\alpha / \partial x = \mu_B^\alpha - \mu_A^\alpha. \quad (6)$$

¹ При усилении неравновесности процесса (например, при повышении скорости нагрева или охлаждения) новая фаза может зарождаться не только на границах, но и внутри кристаллитов – в местах скопления дефектов кристаллического строения (дислокаций, дисклинаций, дефектов упаковки и т.д.)

Эти зависимости схематически показаны на рис. 2. Касательная к кривой g^α в точке с концентрацией x при пересечении с осью ординат $x=0$

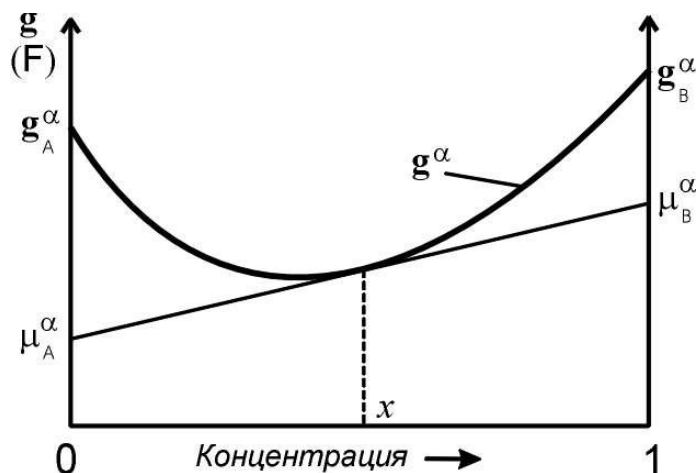


Рисунок 2 – Связь химических потенциалов с кривой зависимости свободной энергии от концентрации

дает химический потенциал μ_A^α , а при пересечении с прямой $x=1$ – химический потенциал μ_B^α . Очевидно, что для общей касательной на рис. 2:

$$\mu_A^\alpha(x_1) = \mu_A^\alpha(x_2) = \mu_A^\alpha(x_3) = \dots, \mu_B^\alpha(x_1) = \mu_B^\alpha(x_2) = \mu_B^\alpha(x_3) = \dots \quad (7)$$

Соотношения (10) представляют собой условия фазового равновесия, которые выражены через соответствующие интенсивные термодинамические величины (химические потенциалы) и отвечают минимуму экстенсивной величины G (или F). То есть:

для устойчивого фазового равновесия необходимо, чтобы обеспечивалось равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах.

Если это условие не выполняется, то количество атомов компонента в неравновесных фазах будет самопроизвольно меняться до тех пор, пока не установится равенство химических потенциалов. Другими словами, будет запущен механизм диффузионного перемещения атомов этого компонента между неравновесными фазами (диффузионный механизм фазового превращения). Ведь химический потенциал представляет собой работу, которая совершается при увеличении числа частиц в системе на единицу (в изобарно-изотермических условиях, т. е. когда $T=\text{const}$ и $P=\text{const}$). Поэтому число перемещенных атомов компонента между неравновесными фазами будет

таково, чтобы суммарное количество перенесенной ими энергии уравнило химические потенциалы этого компонента в этих фазах. Тогда превращение заканчивается и между фазами устанавливается химическое (фазовое) равновесие.

Описанный механизм равновесного фазового превращения, как процесс чисто диффузионный, лимитируется только подвижностью атомов, которая экспоненциально зависит от температуры. Поэтому при высоких температурах фазовые равновесия устанавливаются достаточно быстро, а при низких температурах могут не наступать вовсе (в этом случае неравновесные фазы «замораживаются»).

Используя соотношения (7) несложно вывести правило фаз, как это сделал в своё время Дж. Гиббс.

Вывод правила фаз основан на той простой мысли, что степень свободы любой системы есть число независимых переменных, определяемое как разность числа всех переменных и числа связывающих их уравнений.

Пусть система состоит из κ компонентов, которые формируют ϕ фаз. Как уже обсуждалось выше, для химического (концентрационного) равновесия необходимо равенство химических потенциалов компонентов во всех фазах:

$$\begin{aligned}\mu_1^1 &= \mu_1^2 = \dots = \mu_1^\phi \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_2^\phi \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_\kappa^1 &= \mu_\kappa^2 = \dots = \mu_\kappa^\phi\end{aligned}\tag{8}$$

где нижний индекс – номер компонента от 1 до κ ;

верхний индекс – номер фазы от 1 до ϕ .

В системе (9) имеется κ строк по $(\phi-1)$ уравнений в каждой, значит всего $\kappa \cdot (\phi-1)$ уравнений. В каждой фазе можно менять концентрацию $(\kappa-1)$ компонентов (внутренний фактор), да ещё и внешние факторы v (обычно $v=2$, т.е. температура и давление). Всего получается $\phi \cdot (\kappa-1) + v$ переменных.

Тогда
$$\underline{C} = \phi \cdot (\kappa - 1) + \nu - \kappa \cdot (\phi - 1) = \underline{\kappa + \nu - \phi}$$

Можно также показать, что запись правила фаз не изменится, если не все компоненты присутствуют во всех фазах. В этом случае отсутствующие в данной фазе компоненты называют возможными, а присутствующие – действительными.

4. Термодинамическая типология двухкомпонентных диаграмм

Кроме экспериментального способа построения диаграмм состояния (по совокупности экспериментальных термограмм) существует и теоретический путь построения диаграмм на базе принципов геометрической термодинамики, рассмотренных выше. На основе фундаментальных закономерностей изменения термодинамических и химических потенциалов представляется возможным объективно оценить правильность построения образа диаграммы состояния. Поэтому начнем знакомство с классификацией диаграмм двухкомпонентных сплавов с уже известного нам термодинамического подхода.

При термодинамическом анализе мы будем располагать на вертикальных осях значения термодинамического потенциала G или, что то же самое, значения свободной энергии на атом g . Горизонтальная ось, как и у диаграммы состояния сплава, является осью концентрации компонентов x (или % компонента B). Таким образом, диаграмма в координатах G - x показывает значения свободной энергии фаз при фиксированной температуре.

В соответствии с правилом фаз двухкомпонентный сплав, находящийся при постоянном нормальном давлении, может состоять только из 1, 2 или 3-х равновесных фаз. Проанализируем последовательно эти ситуации с точки зрения геометрической термодинамики.

4.1. Однофазная система

Свободная энергия однофазной системы g^α в зависимости от концентрации компонентов определяется формулой (3), где отклонение g^α от среднеарифметической зависимости свободной энергии чистых компонентов

$g_{(A+B)}^{\alpha}$ (прямая линия на рис. 3) задается значением свободной энергии смешения Δg^{α} . Поэтому вид кривой g^{α} определяется характером изменения Δg^{α} . Для сплава в виде смеси чистых компонентов $\Delta g^{\alpha}=0$. Для твердого (или жидкого) раствора значение Δg^{α} будет отрицательным за счет возрастания конфигурационной составляющей энтропии S по мере увеличения количества атомов второго компонента (т. к. число вариантов перестановок атомов в этом случае растет). Это следует из формул (2) и (4), т.к. при $T=\text{const}$: $U \rightarrow \text{const}$. Поэтому кривая g^{α} твердого раствора всегда будет располагаться ниже прямой $g_{(A+B)}^{\alpha}$ для смеси чистых компонентов (рис. 3). То есть твердый раствор всегда более устойчив, чем смесь чистых компонентов.

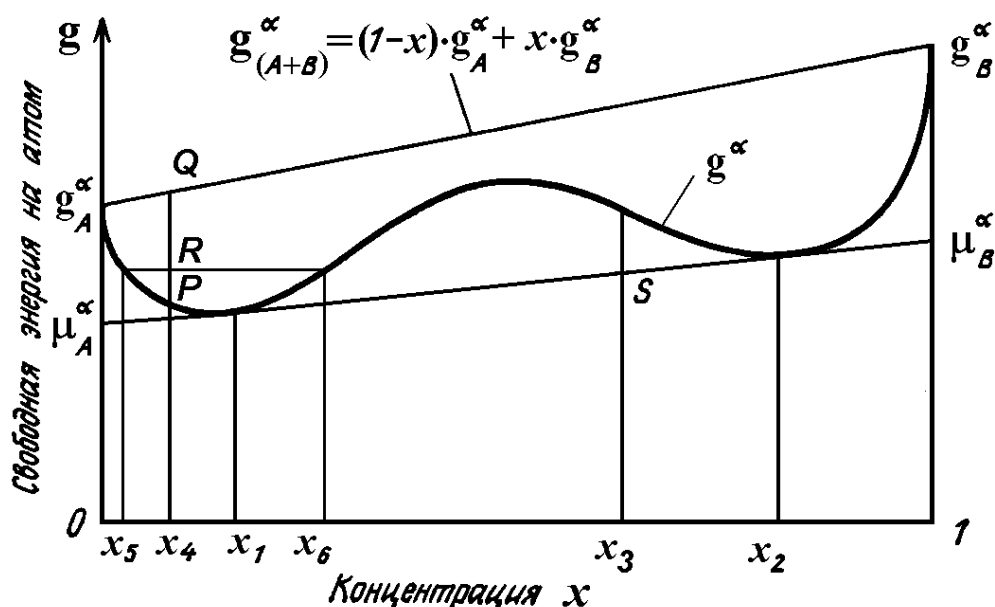


Рисунок 3 – Схематическая зависимость свободной энергии сплава (в расчете на атом) от концентрации

В общем случае зависимость свободной энергии однофазной системы (жидкой $g^{\text{ж}}$ или твердой g^{α} фаз²) от концентрации x при фиксированных температуре и давлении имеет вид, показанный на рис. 3. Сплав состава x_4 обладает свободной энергией на атом, отвечающей точке Р, если это

² Агрегатное состояние существенно не влияет на форму кривой свободной энергии и закономерности $g^{\text{ж}}$ и g^{α} являются, как правило, однотипными

однородный твердый α -раствор, и точке Q, если это смесь чистых компонентов А и В (каждый в виде кристаллической решетки α -типа). Если система состоит из двух α -растворов различного состава $\alpha_1 + \alpha_2$ (их кристаллические решетки одинаковы – α -типа, а концентрация компонентов в этих решетках разная), то кривая g^α даст свободную энергию на атом для каждого из них (то есть среднюю свободную энергию на атом $g^\alpha_{(\alpha_1 + \alpha_2)}$). В этом случае средняя свободная энергия на атом сплава концентрации x_4 отвечает точке R, а сплав представляет собой двухфазную смесь α -растворов $\alpha_1 + \alpha_2$ с концентрациями соответственно x_5 и x_6 . Ясно, что относительная устойчивость единичного твердого α -раствора и двухфазной смеси $\alpha_1 + \alpha_2$ зависит от того, находится ли точка R выше или ниже точки P. Здесь все определяется вогнутостью или выпуклостью кривой g^α . Если кривая g^α для всех x вогнута вниз (то есть $\partial^2 g^\alpha / \partial x^2 > 0$ для всех x), то единичный твердый раствор всегда будет устойчивее, чем смесь двух α -растворов $\alpha_1 + \alpha_2$. Если же кривая g^α содержит область, где вторая производная $\partial^2 g^\alpha / \partial x^2$ отрицательна (как на рис. 3), то для некоторых составов равновесным состоянием сплава будет двухфазная смесь $\alpha_1 + \alpha_2$. Так, например, наименьшая свободная энергия сплава состава x_3 представляется точкой S и отвечает смеси двух фаз $\alpha_1 + \alpha_2$ составов x_1 и x_2 . Эти концентрации соответствуют точкам касания общей касательной к двум частям кривой g^α . Все другие сплавы, для которых $x_1 < x < x_2$, также существуют в равновесии как смесь двух фаз $\alpha_1 + \alpha_2$ составов x_1 и x_2 , причем относительное количество фаз определяется общей концентрацией (то есть отрезками $x_1 - x_3$ и $x_3 - x_2$ по правилу рычага).

Чтобы понять, почему наименьшая свободная энергия сплава состава x_3 представляется точкой S, необходимо обратиться к понятию химического потенциала, рассмотренного выше. Как указывалось, многофазная система находится в равновесии только в том случае, если химические потенциалы μ_A и μ_B каждого компонента во всех фазах равны, то есть $\mu_A^{\alpha 1} = \mu_A^{\alpha 2} = \mu_A^\alpha$ и $\mu_B^{\alpha 1} =$

$\mu_B^{\alpha_2} = \mu_B^{\alpha}$. Поскольку с геометрической точки зрения химический потенциал выражается касательной к кривой свободной энергии g^{α} , то в случае равновесия двух твердых α -растворов касательная должна быть общей и для α_1 , и для α_2 ; а также она должна связывать точки μ_A^{α} и μ_B^{α} (см. рис. 2). Выполнение этих условий возможно только в положении, изображенном на рис. 3 для точки S, где $\alpha_1 = \alpha(x_1)$ и $\alpha_2 = \alpha(x_2)$.

Таким образом, несмотря на то, что на рис. 3 существует кривая свободной энергии только одной фазы α , при $\partial^2 g^{\alpha} / \partial x^2 < 0$ даже для очень малых флуктуаций в α -растворе результирующая свободная энергия понизится и однородный твердый раствор должен спонтанно распадаться (диффузионным путем) на смесь двух фаз $\alpha_1 + \alpha_2$. Для жидкой фазы подобный процесс ($Ж \rightarrow Ж_1 + Ж_2$) называется «расслоением». Кривая

$$\partial^2 g / \partial x^2 = \partial^2 \Delta g / \partial x^2 = 0 \quad (9)$$

носит название спинодали³ (более точно – химической спинодали). Распад пересыщенного раствора под спинодалью не требует зарождения в классическом смысле и происходит по механизму «восходящей» или «отрицательной» диффузии.

Существование спинодали на кривой свободной энергии g^{α} на диаграмме состояния сплава с неограниченной растворимостью компонентов характеризуется появлением бинодали (кривая akb на рис. 4) – линии, ограничивающей область существования насыщенных один относительно другого двух твердых растворов α_1 и α_2 с одинаковой кристаллической решеткой (α) и разными составами. Составы α_1 и α_2 определяются соответственно участками бинодали ka и kb на рис. 4 по методу отрезков. Бинодаль указывает на то, что взаимная растворимость компонентов А и В в твердом состоянии уменьшается при понижении температуры. Кривая ka изображает переменную растворимость компонента В в компоненте А, а кривая

³ Первоначально эта кривая была названа Дж. Гиббсом «пределом метастабильности»

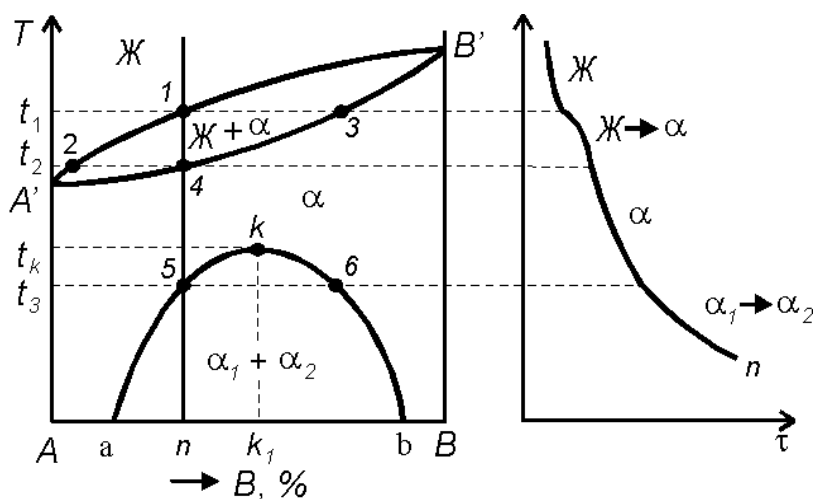


Рисунок 4 – Диаграмма состояния сплава с бинодальной кривой (ограниченная растворимость компонентов при низких температурах в твердом состоянии)

kb – соответственно растворимость компонента А в компоненте В в интервале температур от t_k до комнатной. Бинодальная кривая обычно несимметрична: вершина (точка k) сдвинута в сторону более тугоплавкого компонента; при заданной температуре растворимость больше в легкоплавком компоненте.

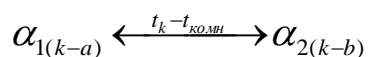
У большинства однофазных сплавов кривая свободной энергии имеет параболический вид с монотонной вогнутостью вниз (как на рис. 2). С понижением температуры экспоненциально уменьшается диффузионная способность атомов, что в некоторых сплавах является причиной ограничения взаимной растворимости компонентов. В таких сплавах и появляется спинодальная выпуклость на кривой g^α в среднем интервале концентраций компонентов. В этом случае снижение температуры в однофазной области постепенно изменяет форму термодинамической кривой g^α с вогнутой, показанной на рис. 2, на более сложную, показанную на рис. 3. На структурном уровне это характеризуется распадом твердого раствора $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ или расслоением жидкости $Ж \rightarrow Ж_1 + Ж_2$, то есть однофазная система становится двухфазной.

Однако, прежде чем перейти к изучению геометрической термодинамики двухфазной системы, рассмотрим процесс кристаллизации сплавов с бинодальной кривой на диаграмме состояния (рис. 4).

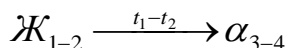
Распад твердых растворов при понижении температуры в таких сплавах обусловлен усилением взаимодействия одноименных атомов А-А и В-В по

сравнению с взаимодействием разноименных атомов А-В, то есть стремлением атомов одного сорта окружить себя атомами того же сорта (образованием ближнего порядка в расположении атомов). Соседние микрообъемы⁴ разного состава (α_1 и α_2), образующиеся при спинодальном распаде, отделены один от другого когерентными (дислокационными) границами, поэтому двухфазная структура $\alpha_1 + \alpha_2$ не видна под световым микроскопом.

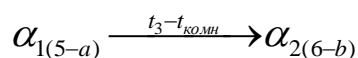
Процесс «расслоения» исходного α -раствора на области (слои) разного химического состава ($\alpha_1 + \alpha_2$) для сплавов, расположенных между точками а и б на рис. 4 (например, п или k_1) ниже бинодали акб, в самом общем виде может быть записан так:



в результате чего сплав из однофазного становится двухфазным $\alpha_1 + \alpha_2$. Кривая охлаждения сплава состава п с кратким описанием превращений показана на рис. 4. В интервале температур $t_1 - t_2$ этот сплав закристаллизуется как твердый α -раствор:



При охлаждении от температуры t_2 до t_3 в сплаве не происходит фазовых превращений. Как только температура сплава понизится до t_3 (точка 5 на кривой ka), α_1 -раствор состава точки 5 окажется насыщенным относительно другого α_2 -раствора, и при дальнейшем понижении температуры пойдет превращение $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$. Состав образующегося α_2 -раствора определится точкой 6 на кривой kb. При понижении температуры от t_3 до комнатной состав распадающегося α_1 -раствора изменится по кривой ka в направлении от точки 5 к точке а, а состав выделяющегося α_2 -раствора – по кривой kb в направлении от точки 6 к точке б, то есть:



⁴ Их часто называют «слоями», поскольку разориентация решеток у этих микрообъемов невелика, и они не образуют высокоугловых (межфазных) границ

Бинодальная кривая akb (рис. 4) всегда располагается ниже кривой солидуса и не может ее пересекать. Если бинодаль пересекает кривую солидуса, то неограниченная растворимость компонентов А и В в твердом состоянии при высоких температурах нарушается. В этом случае в равновесии с жидкой фазой оказываются два разных по составу и кристаллической структуре) твердых α - и β -раствора на основе компонентов А и В и на диаграмме состояния такой системы появляется горизонталь – геометрический образ трехфазного (т.е. невариантного) равновесия эвтектического ($Ж \leftrightarrow \alpha + \beta$) или перитектического ($Ж + \beta \leftrightarrow \alpha$) типа⁵.

4.2. Двухфазная система

В этой части рассмотрим систему, состоящую из двух фаз с различными кристаллическими структурами (решетками) α и β . Каждая из них характеризуется собственной кривой свободной энергии g^α и g^β . Фазовое равновесие в такой системе определяется взаимным расположением этих кривых. Наиболее типичное расположение кривых g^α и g^β представлено на рис.5. Очевидно, что форма кривых g^α и g^β исключает возможность существования сплава в виде двух фаз α и β во всем интервале концентраций

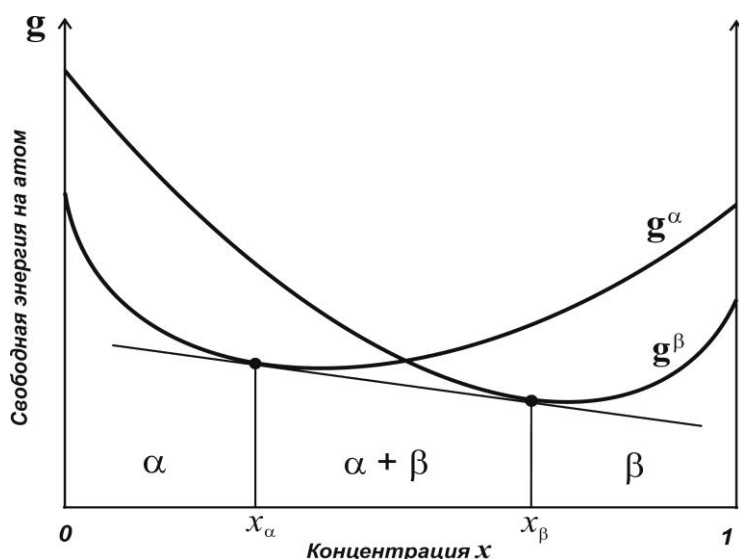


Рисунок 5 – Кривые зависимости свободной энергии от концентрации для жидкой и твердой фаз

⁵ Подробнее о трансформации диаграмм с бинодальным превращением в диаграммы с невариантными превращениями см. в главе 4 (рисунок 23)

$0 \leq x \leq 1$. Двухфазное равновесие в центральной области концентраций компонентов на рис. 5 сохраняется благодаря равенству химических потенциалов каждого компонента в фазах α и β (единая касательная к кривым g^α и g^β). Оно подчиняется той же термодинамической логике, что и подробно обсуждавшийся выше случай спинодали на рис. 3. Положение кривых g^α и g^β на рис. 5 отвечает фиксированной температуре, при которой предельная растворимость компонента В в компоненте А соответствует составу x_α , а предельная растворимость А в В соответствует x_β . Между x_α и x_β обе фазы существуют в равновесии в насыщенном состоянии (то есть в составах x_α и x_β). Левее x_α система существует в виде фазы α в ненасыщенном состоянии, а правее x_β – в виде ненасыщенной фазы β . При изменении температуры взаиморасположение кривых g^α и g^β изменится⁶. Когда одна из них полностью окажется выше другой, сплав перейдет в однофазное состояние – той фазы, кривая свободной энергии которой осталась ниже.

Подобные рассуждения полностью сохраняют свою силу, если одной из фаз является жидкость. Например, если вместо фазы β взять жидкость, то рис. 5 будет показывать примерное положение кривых свободной энергии фаз (Ж и α) системы, приведенной на рисунке 9 при температурах t_1 , t_2 или t_3 .

3.4.3. Трехфазная система

Рассмотрим термодинамическую систему (сплав), в состав которой входят три фазы – две кристаллических с разными решетками (α , β) и жидкая (Ж). Как нам уже известно, каждая из них в координатах «термодинамический потенциал – концентрация компонентов» будет характеризоваться собственной параболической кривой: g^α , g^β и g^J . Взаиморасположение этих кривых (при заданной температуре) определяет фазовое состояние сплава. Одно из возможных положений кривых показано на рис. 6.

⁶ Форма кривых в общем случае также может меняться от параболической к спинодальной, как это обсуждалось выше; однако для упрощения настоящего и последующего анализа будем считать форму кривых свободной энергии фаз неизменной – параболической (с вогнутостью вниз)

По правилу фаз двухкомпонентная система может состоять одновременно из трех фаз только при определенной фиксированной температуре. Такое нонвариантное равновесие означает, что химические потенциалы компонентов А и В во всех трех фазах равны:

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^{\text{ж}} \quad \text{и} \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^{\text{ж}}$$

С точки зрения геометрической термодинамики эта ситуация описывается *единой касательной к трем кривым* свободной энергии фаз g^α , g^β и $g^{\text{ж}}$. Для того, чтобы трехфазное равновесие зафиксировалось на рис. 6, необходимо некоторое повышение кривой $g^{\text{ж}}$ до тех пор, пока обе касательных не сольются в одну линию. В этом случае, три центральных фазовых зоны на рис. 6 ($\alpha+\text{ж}$, ж , $\beta+\text{ж}$) сольются в одну трехфазную ($\alpha+\text{ж}+\beta$). При дальнейшем повышении кривой $g^{\text{ж}}$ касательная не изменит своего положения, однако она будет касаться только двух кривых g^α и g^β . Поэтому существование жидкой фазы в этом случае становится термодинамически невозможным, а равновесным состоянием системы в центральной области концентраций компонентов (между точками касания) будет $\alpha+\beta$.

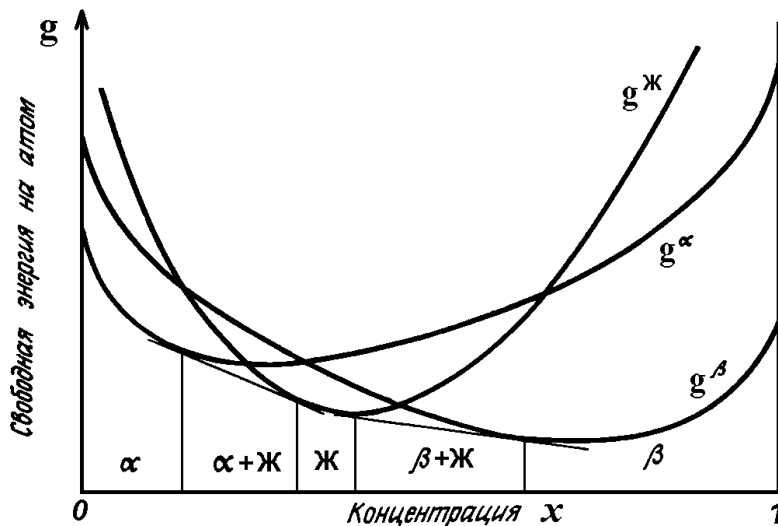


Рисунок 6 – Кривые зависимости свободной энергии от концентрации при эвтектической реакции

Рассмотренное изменение фазового состава системы, когда при снижении температуры из жидкости одновременно кристаллизуются две твердые фазы ($\text{ж} \rightarrow \alpha + \beta$), носит название эвтектического превращения. При этом сам процесс превращения, в результате которого жидкость полностью исчезает, протекает

при фиксированной температуре и является экзотермическим (как, впрочем, любой процесс кристаллизации).

Связь диаграммы состояния сплава с закономерностями изменения термодинамических и химических потенциалов фаз показана на рис. 7, который иллюстрирует проведенный выше термодинамический разбор эвтектического превращения.

Если на рис. 6 кривую свободной энергии жидкости $g^{\text{ж}}$ поменять местами с одной из кривых твердых фаз g^{α} или g^{β} и рассматривать повышение $g^{\text{ж}}$ при снижении температуры (почти не меняя при этом положение g^{α} и g^{β}), то результатом является перитектическое превращение ($\text{Ж}+\alpha\rightarrow\beta$ или $\text{Ж}+\beta\rightarrow\alpha$). Оно протекает при температуре, соответствующей единой касательной ко всем трем кривым $g^{\text{ж}}$, g^{α} и g^{β} . То же самое перитектическое превращение можно получить, если кривая $g^{\text{ж}}$ пересекает кривую g^{α} при $x=0$ ($\text{Ж}+\beta\rightarrow\alpha$) или кривую g^{β} при $x=1$ ($\text{Ж}+\alpha\rightarrow\beta$). Подобный подход можно применить и при рассмотрении других неинвариантных превращений.