

Wykresy równowagi fazowej

Reguła faz Gibbsa

- o budowie fazowej stopów (jakie i ile faz współistnieje) w stanie równowagi decydują trzy parametry: temperatura, ciśnienie oraz stężenie poszczególnych składników (skład chemiczny),
 - ograniczamy się do układów (stopów) dwuskładnikowych oraz warunków izobarycznych,

$$f + s = n + 1$$

lub

$$s = n - f + 1$$

suma maksymalnej liczby faz f , jakie mogą współistnieć w stanie równowagi, oraz liczby stopni swobody s jest równa liczbie składników n plus jeden (izobaryczne).

$$f_{\max} = n + 1$$

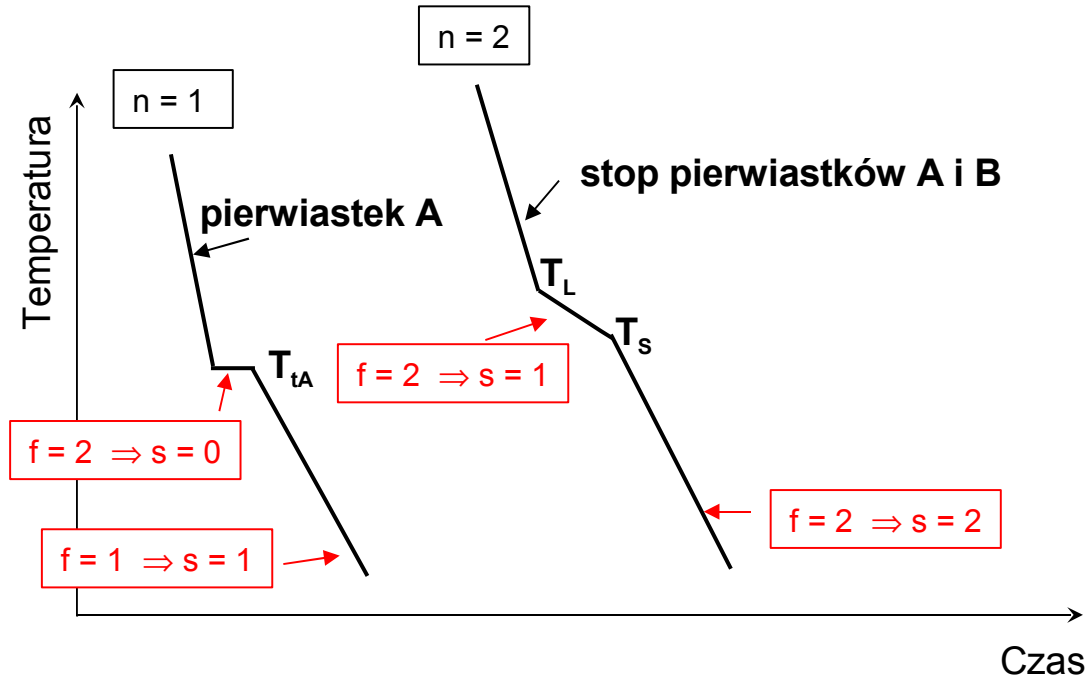
gdy: $s = 0$

układ – zbiór faz w stanie stałym, ciekłym lub gazowym zajmujący, przy określonej temperaturze i ciśnieniu, stałą objętość,

stopnie swobody (s) – liczba parametrów określających stan termodynamiczny układu (temperatura, ciśnienie, stężenie składników), które niezależnie mogą ulec zmianie nie wytrącając układu ze stanu równowagi,

układ jest niezmienny, gdy współistnieje ze sobą maksymalna liczba faz ($s = 0$)
(zmiana dowolnego parametru bez zmniejszenia liczby faz wytrąci układ ze stanu równowagi)

Krzywe chłodzenia czystego metalu A oraz stopu metalu A z pierwiastkiem B



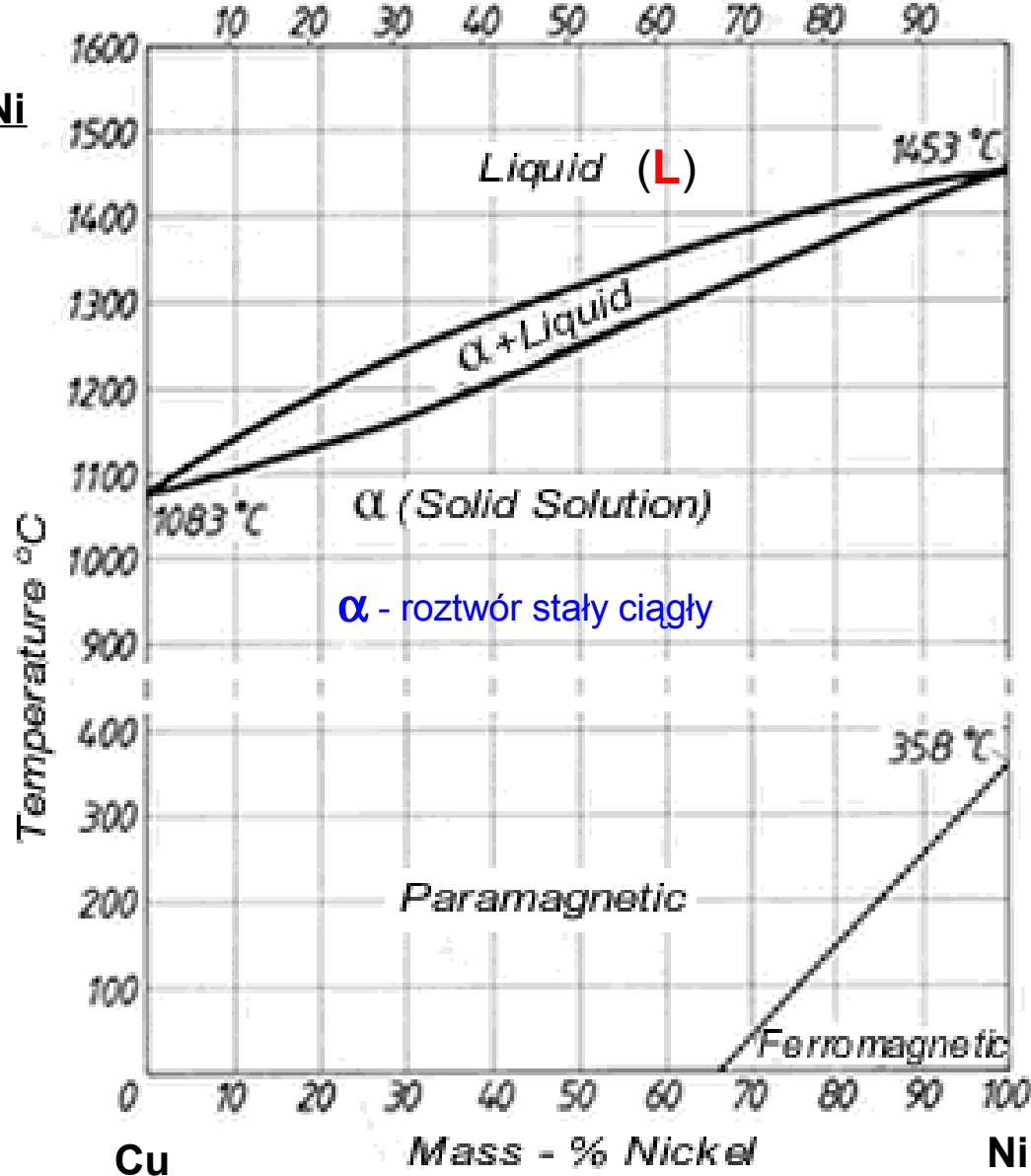
$$s = -f + n + 1$$

Wnioski dla układu dwuskładnikowego:

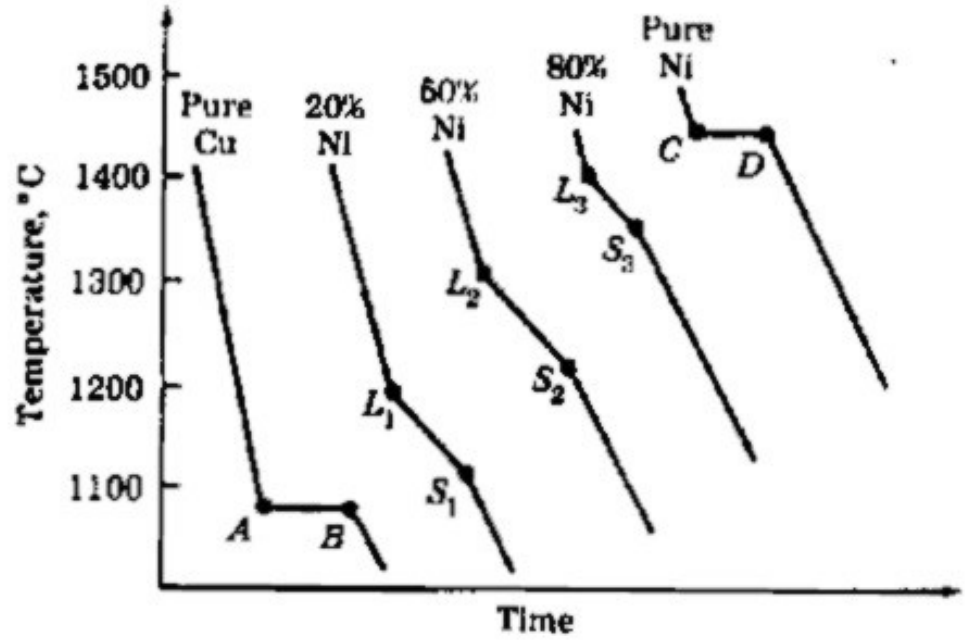
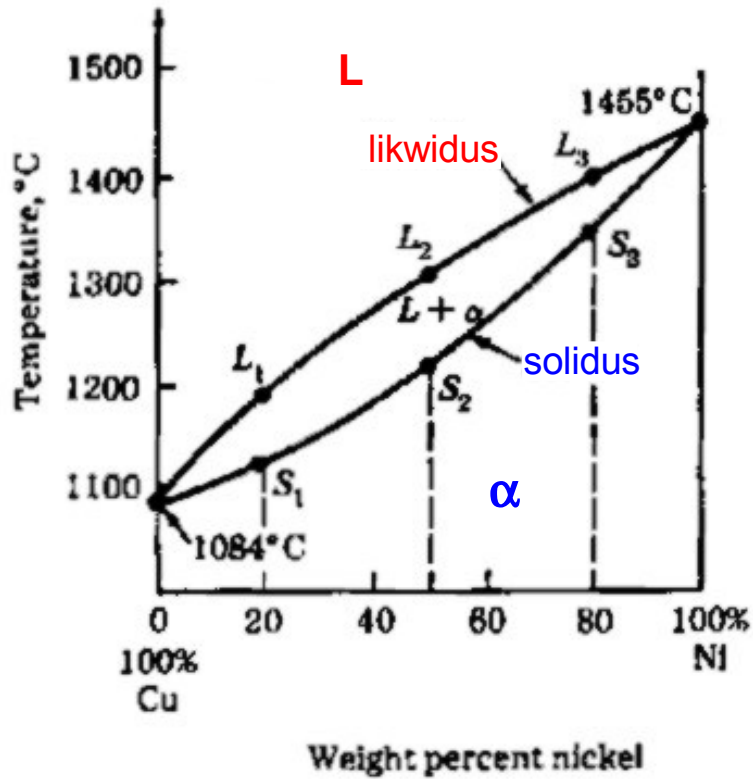
- gdy w stanie równowagi $f = 1 \Rightarrow s = 2$ (temperatura i stężenie mogą ulegać zmianie)
- gdy w stanie równowagi $f = 2 \Rightarrow s = 1$ (temperatura lub stężenie może ulegać zmianie)
- gdy w stanie równowagi $f = 3 \Rightarrow s = 0$ (temperatura = const, stężenie = const)
- stan równowagi w przypadku $f > 3$ jest niemożliwy.

Wykres równowagi fazowej układu o całkowitej rozpuszczalności składników w stanie ciekłym oraz w stanie stałym

przykład: układ **Cu-Ni**



Otrzymywanie wykresu na podstawie *krzywych chłodzenia*

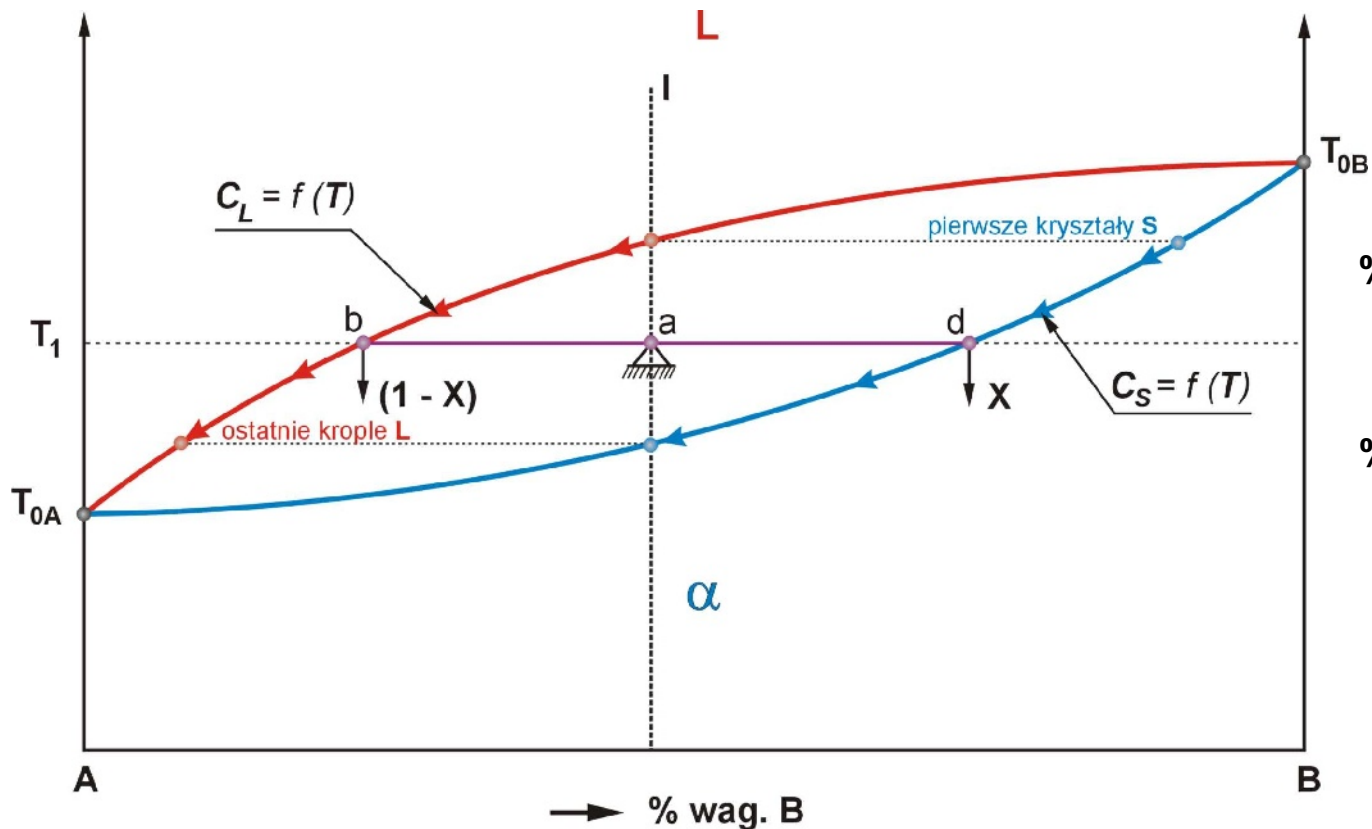


Właściwości **konody** – stwierdzenia **reguły dźwigni**

- **konoda** – odcinek izotermi (bd) zawarty w obszarze dwufazowym,
 - 1) końce konody wskazują jakie fazy współistnieją oraz jaki jest ich skład chemiczny,
 - 2) rozpatrywany stop dzieli konodę na odcinki proporcjonalne do udziału faz w stopie,
- traktując konodę jak mechaniczną dźwignię podpartą stężeniem naszego stopu:

X – udział fazy stałej (α), (**1 - X**) – udział fazy ciekłej (**L**), gdzie „1”- ciężar całego stopu,

równanie momentów (udziały traktujemy jak siły): $X \cdot ad = (1 - X) \cdot ab$ **więc:** $X = ab/bd$ oraz $(1 - X) = ad/bd$



dla stopu (I) w temp. T_1 :

udział fazy α :

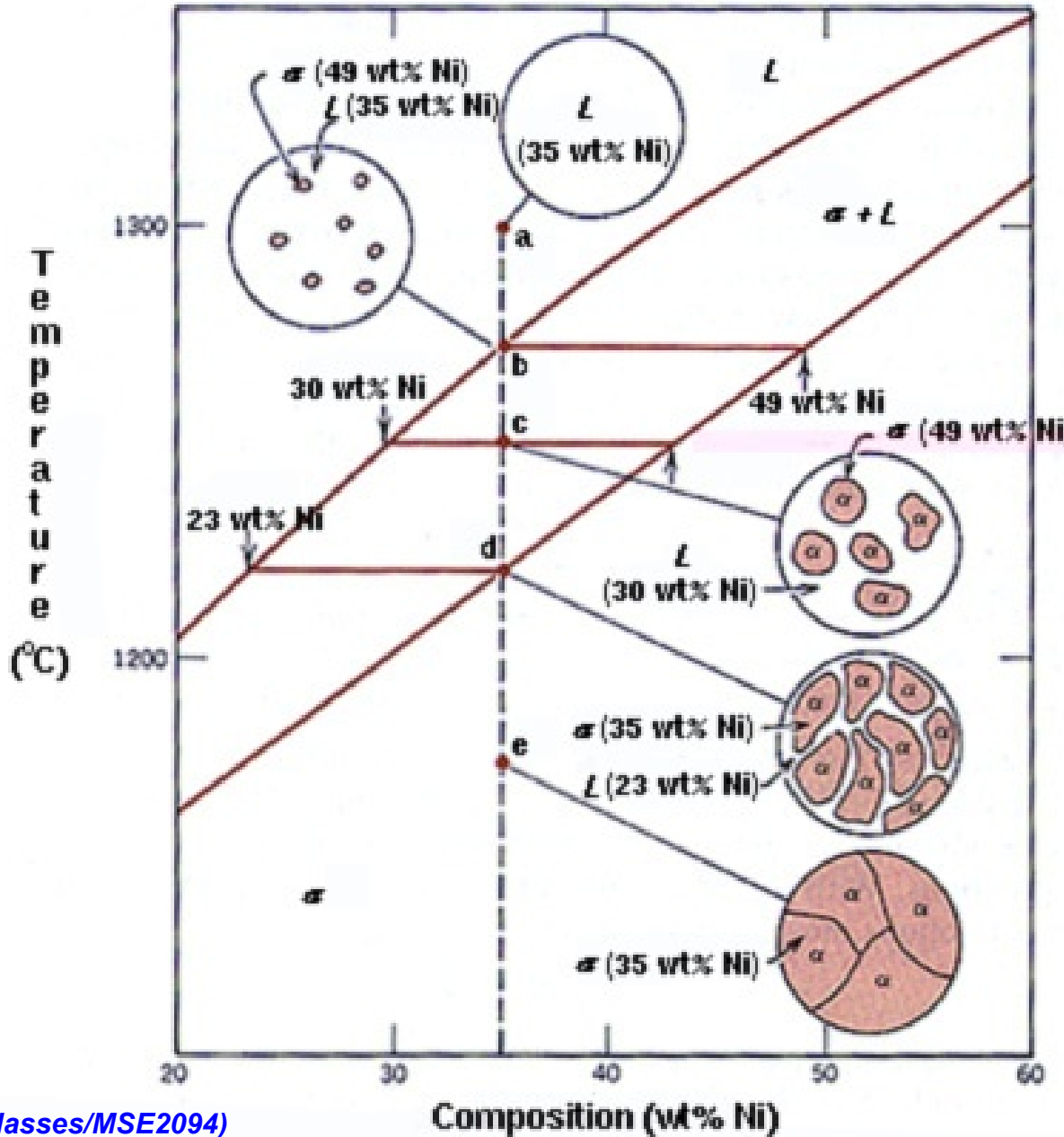
$$\% \alpha = (c_a - c_b) / (c_d - c_b) \cdot 100\%$$

udział cieczy **L**:

$$\% L = (c_d - c_a) / (c_d - c_b) \cdot 100\%$$

- **równowagowy współczynnik segregacji:** $k = c_s / c_L$ zwykle < 4

Kolejne fazy krzepnięcia przykładowego stopu

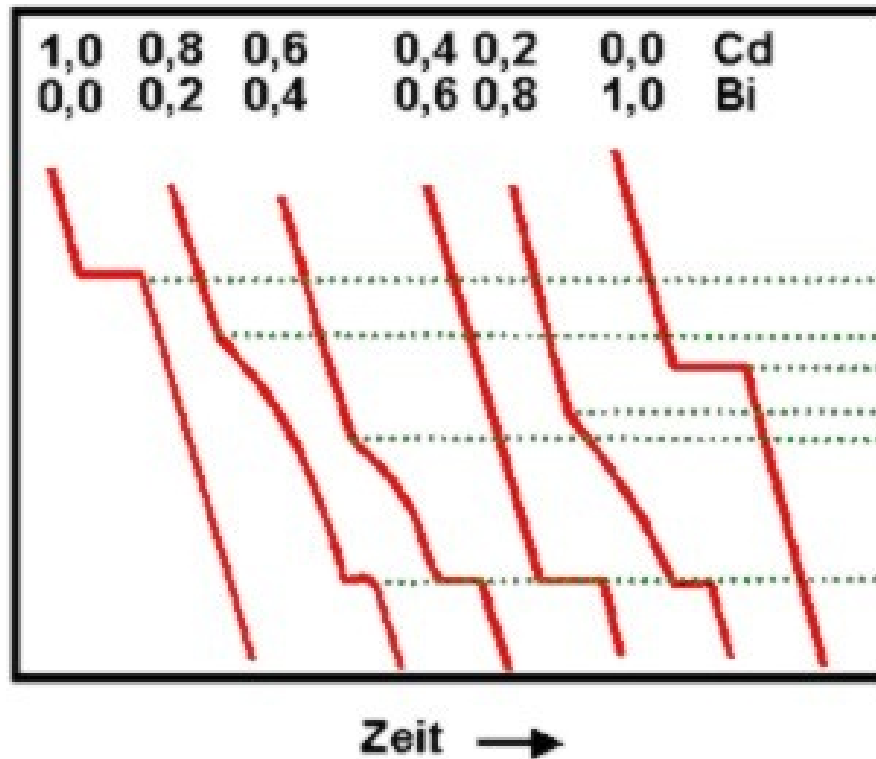


Wykres równowagi fazowej z *przemianą eutektyczną*

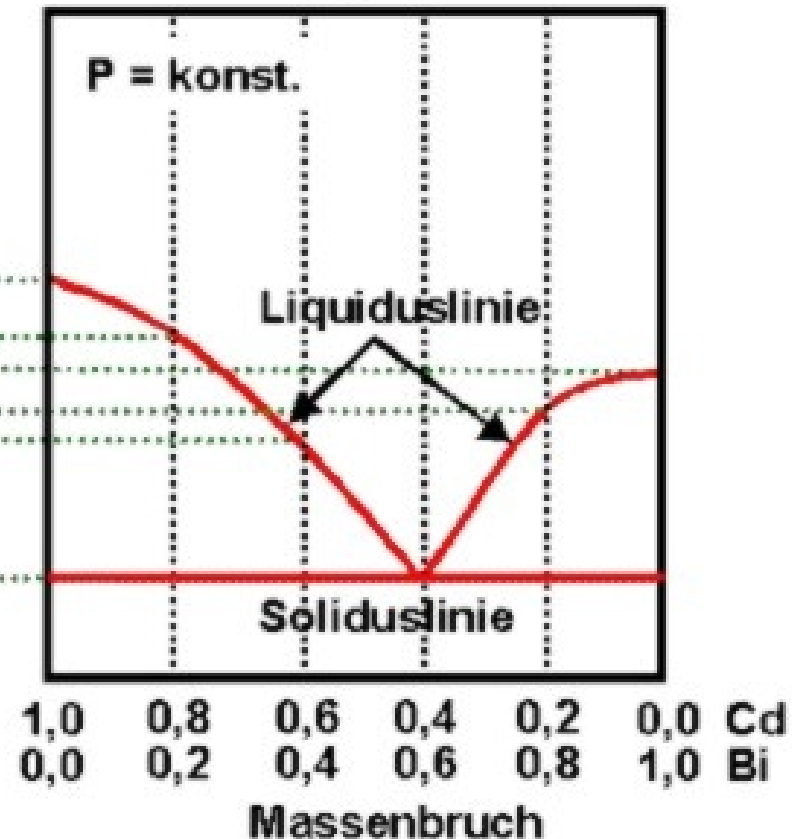
- składniki układu:
- nie rozpuszczają się w stanie stałym,
 - nie tworzą faz pośrednich,
 - nie są polimorficzne.

- otrzymywanie wykresu fazowego układu Bi-Cd na podstawie krzywych chłodzenia stopów:

Abkühlkurven

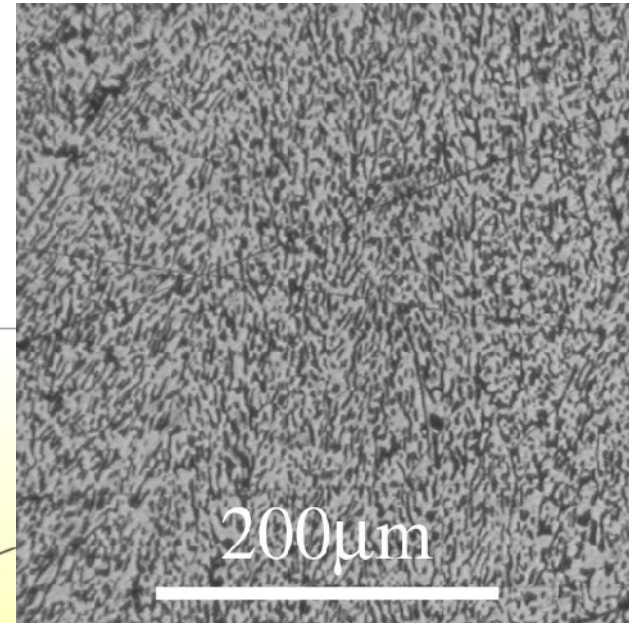
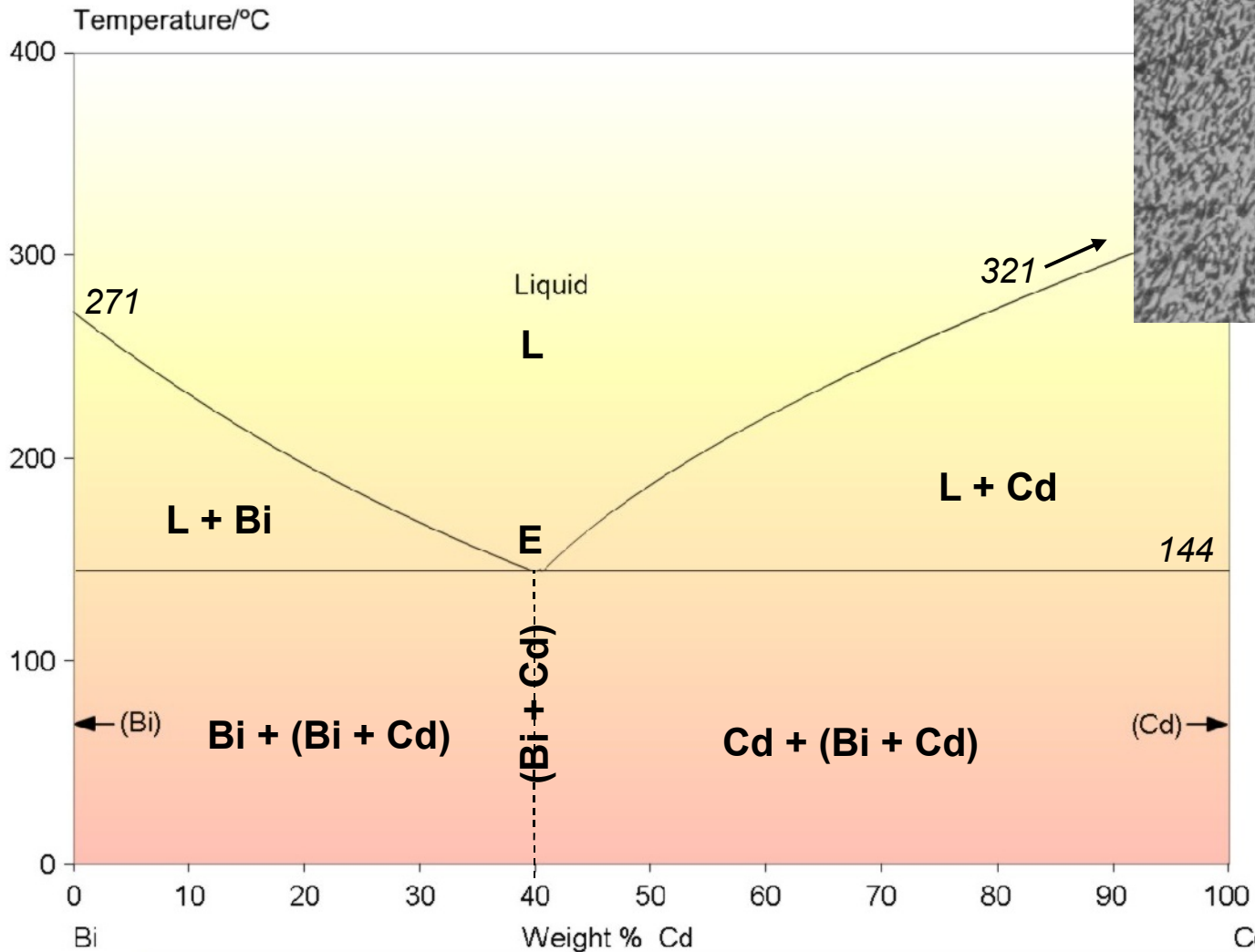
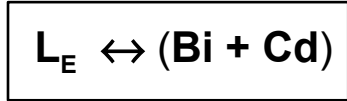


Phasendiagramm



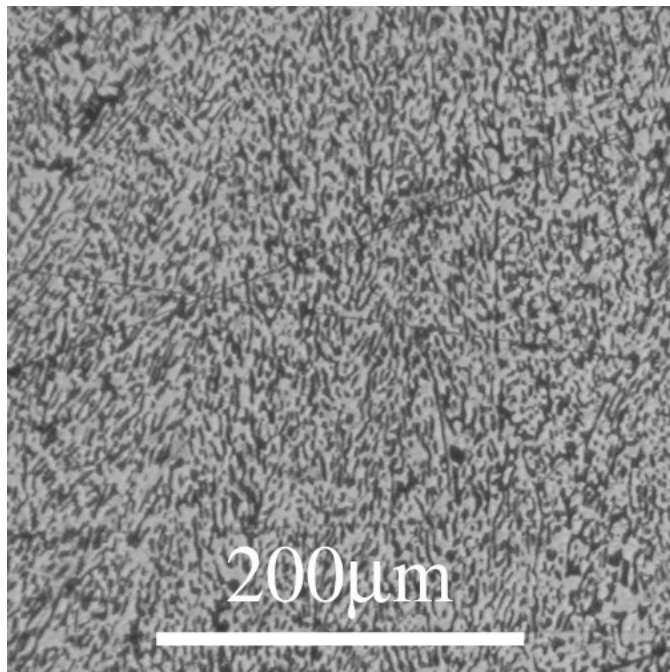
Wykres równowagi układu Bi-Cd

Równanie izotermicznej przemiany eutektycznej:



*mikrostruktura eutektyczna
(ciemny Cd, jasny Bi)*

(prof. T.W. Clyne)

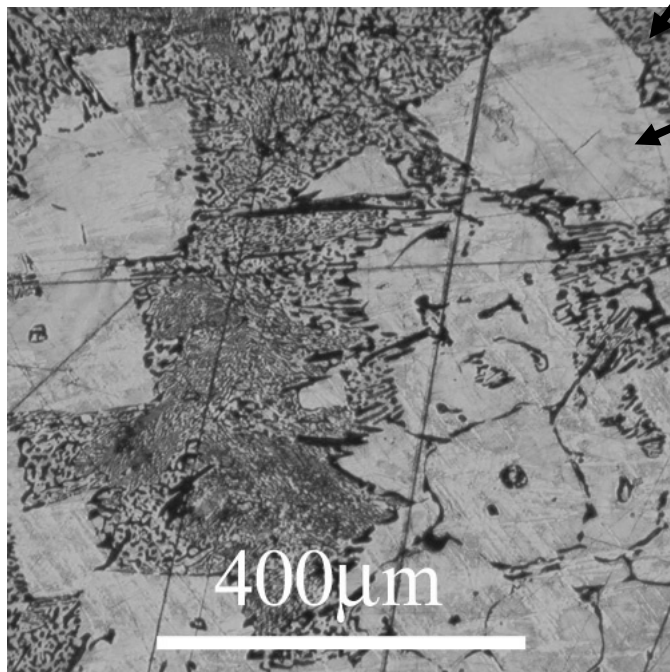
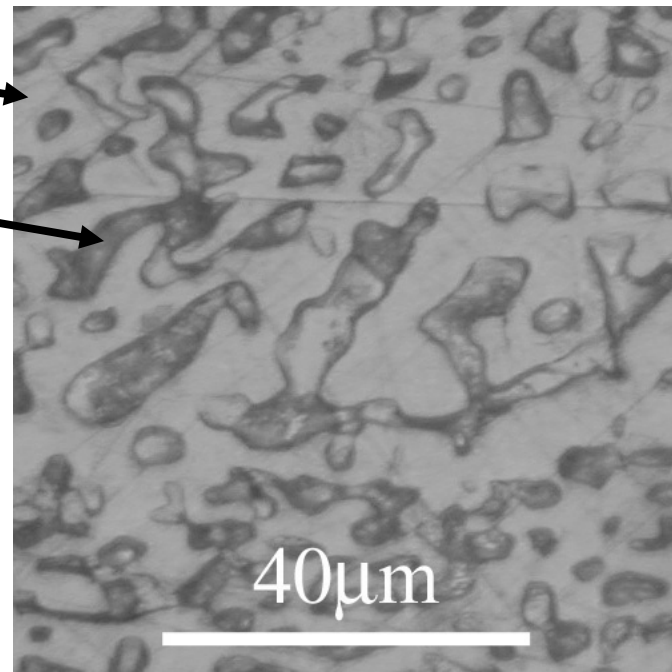


Bi

Cd

BiCd40
(eutektyczny)

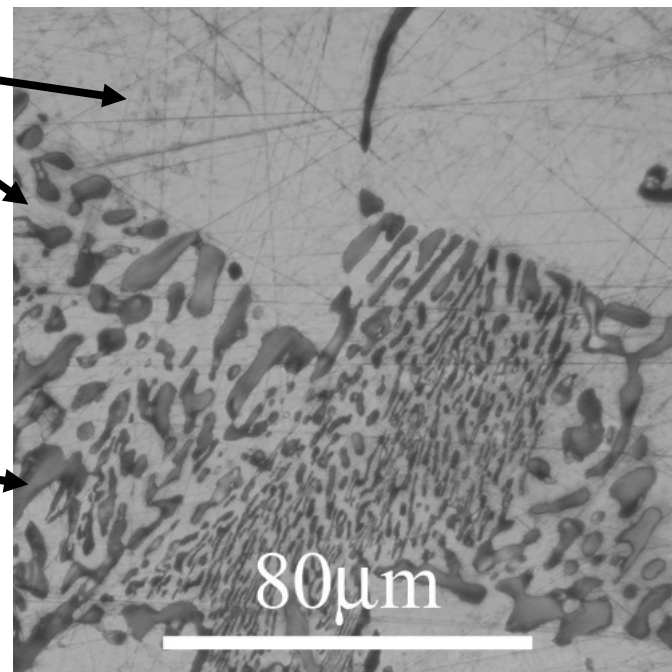
(Bi + Cd)



Cd

BiCd20
(przedeutektyczny)

Bi



(prof. T.W. Clyne)

Przykład strukturalnego opisu wykresu równowagi (układ Pb-Sn) – cz. 1

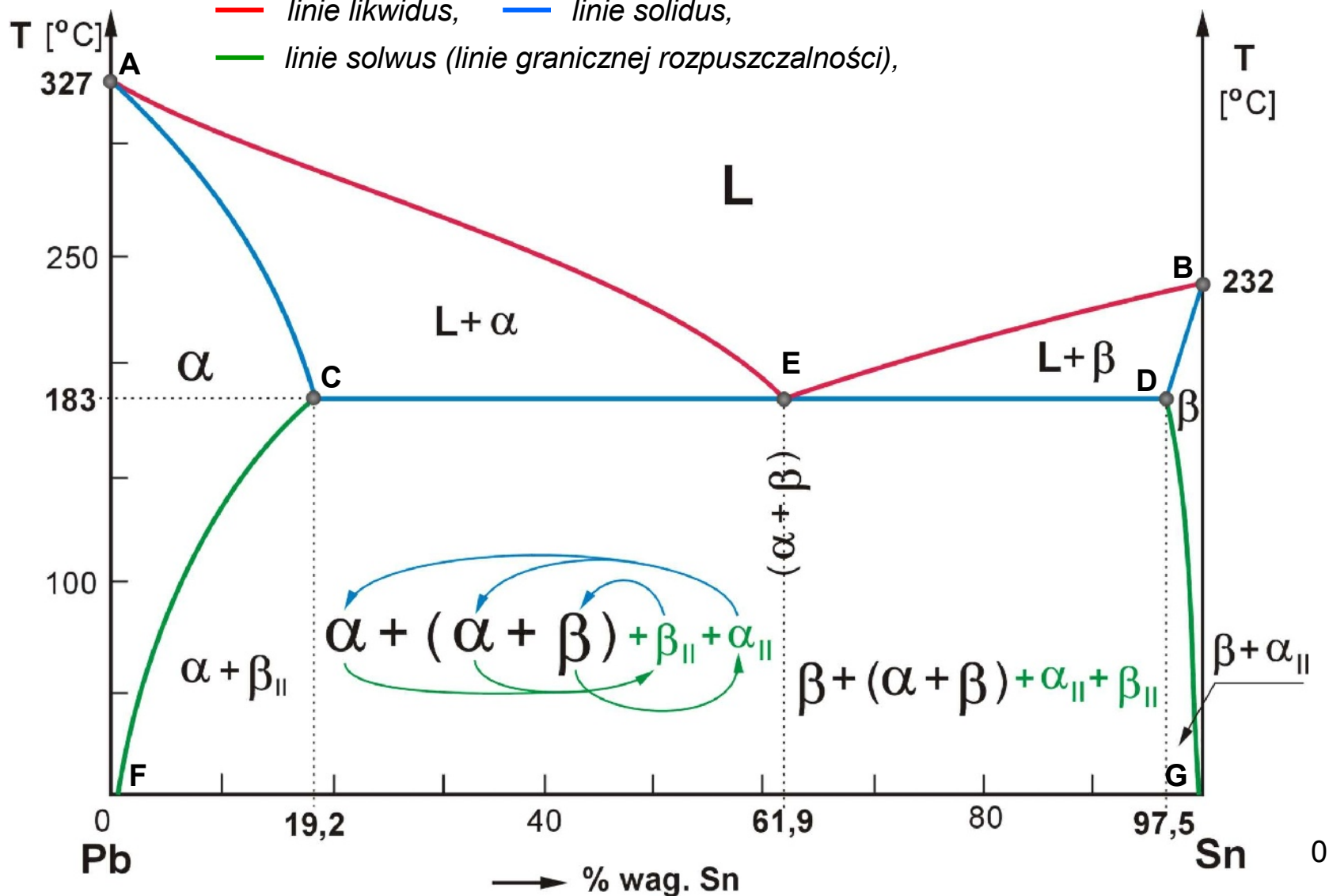
• fazy stałe:

α - roztwór stały podstawowy, różnowęzłowy, graniczny **Pb(Sn)**,

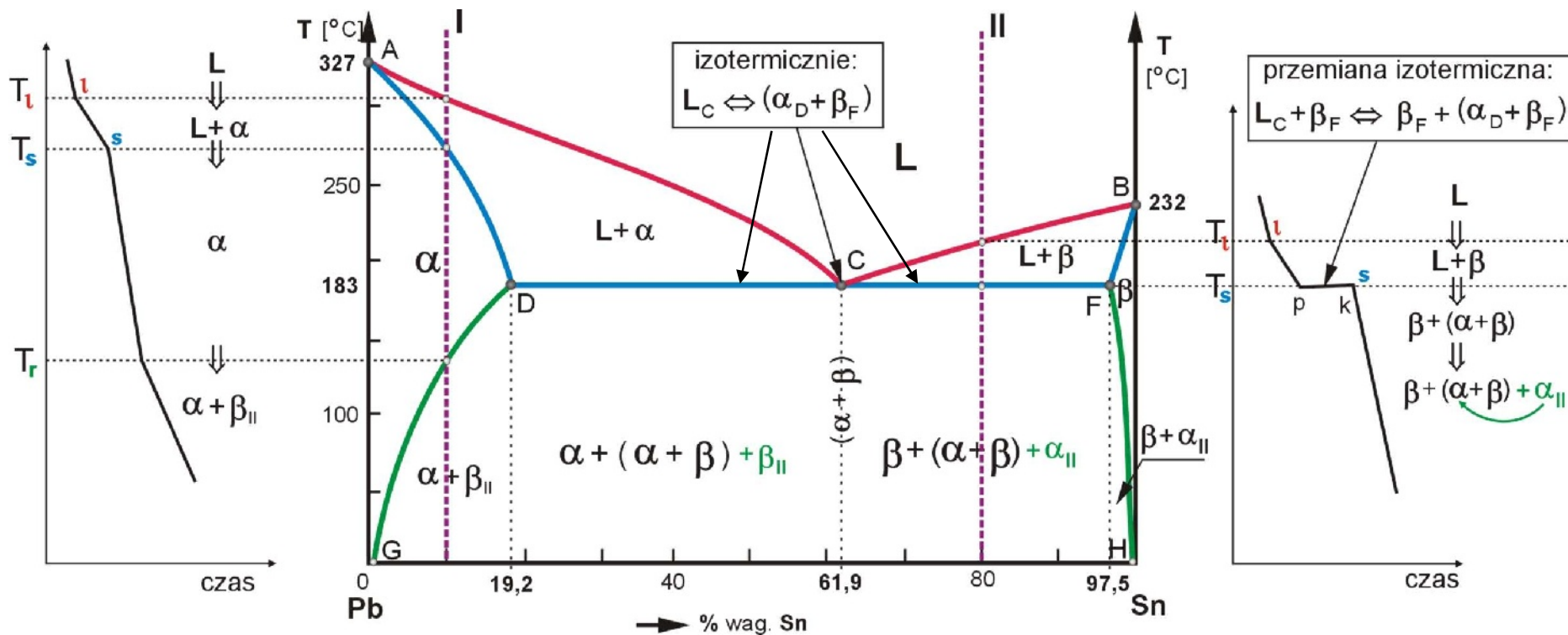
β - roztwór stały podstawowy, różnowęzłowy, graniczny **Sn(Pb)**,

— linie likwidus, — linie solidus,

— linie solwus (linie granicznej rozpuszczalności),



Przykład strukturalnego opisu wykresu równowagi (układ Pb-Sn) – cz. 2



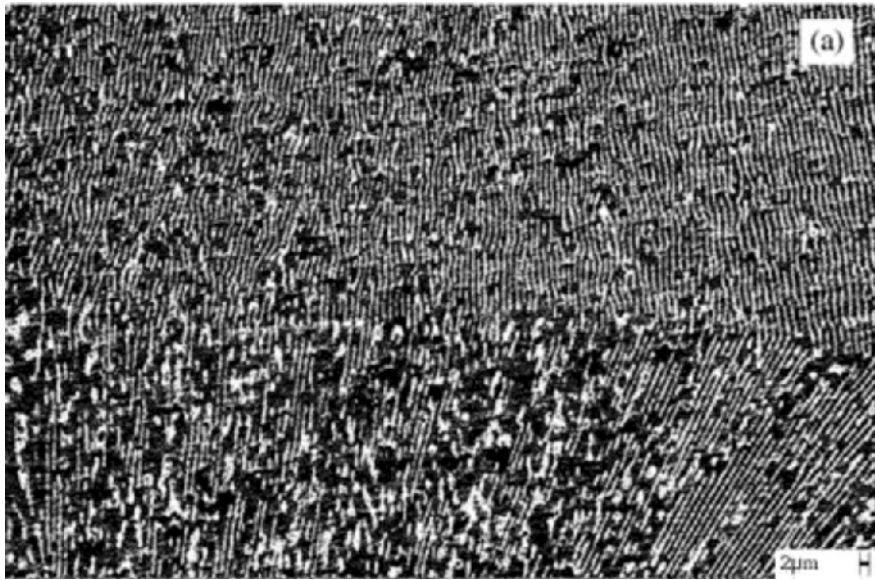
$(\alpha + \beta)$ – eutektyczna mieszanina faz, krystalizująca w stałej temperaturze ($s=0$) – **składnik struktury**,

α_{II} , β_{II} - **fazy drugorzędowe**, krystalizujące po przekroczeniu linii granicznej rozpuszczalności,

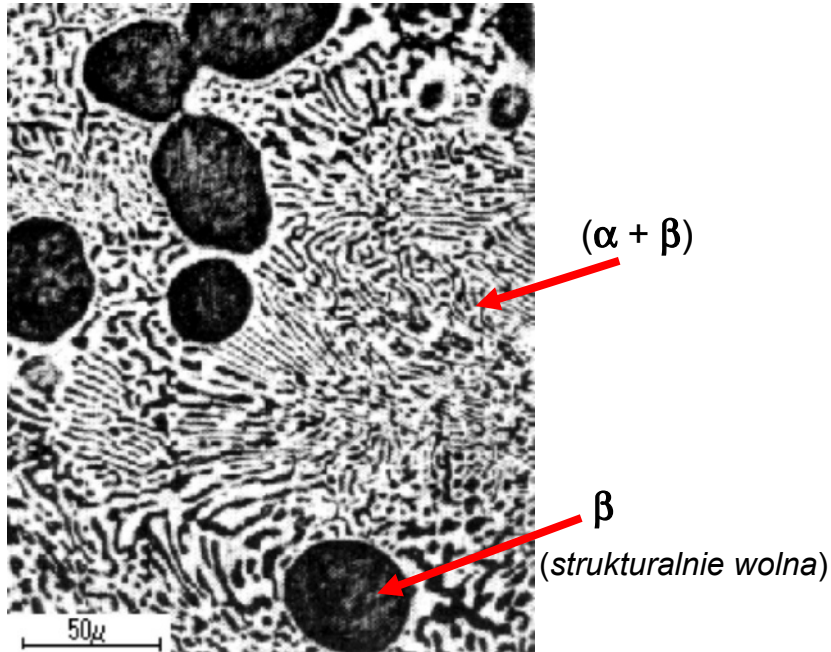
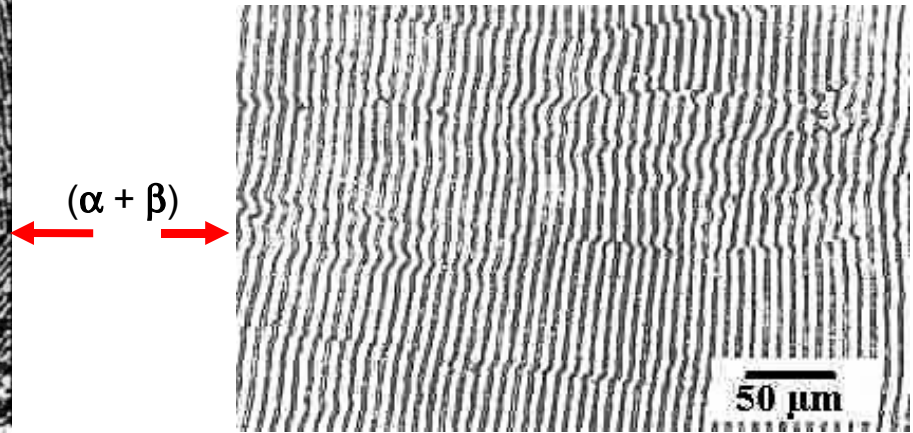
- w stopach bez eutektyki jako **faza strukturalnie wolna** (zwykle na granicach ziaren),
- w stopach z eutektyką zwykle nie tworzy nowych osobnych wydzielań lecz tylko pogrubia wydzielenia wcześniej istniejące,

- wszystkie stopy od **D** do **F** kończą krzepnięcie izotermiczną przemianą eutektyczną, w której ciecz (po osiągnięciu stężenia punktu **C**) krzepnie w postaci eutektycznej mieszaniny faz,

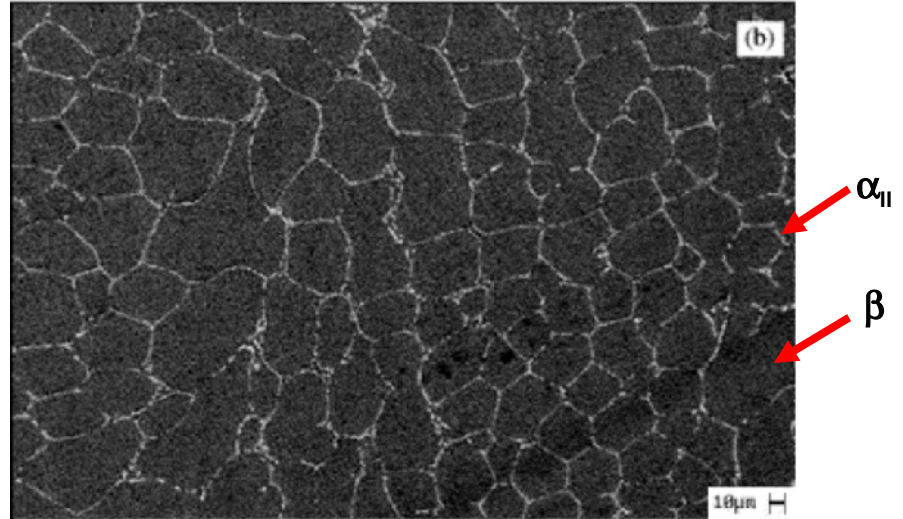
Struktury po stosunkowo szybkim chłodzeniu – eutektyka płytkowa



stop eutektyczny (ok. 38% Sn)
- eutektyka płytkowa (faza β ciemniejsza)

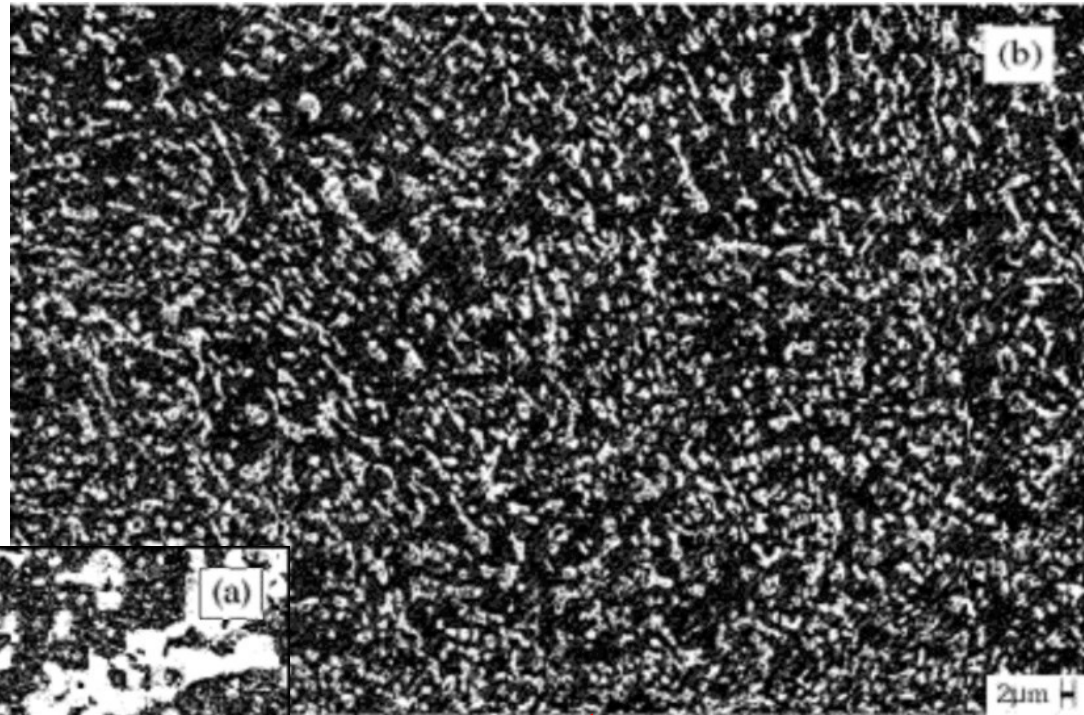


stop nadeutektyczny (ok. 60% Sn)

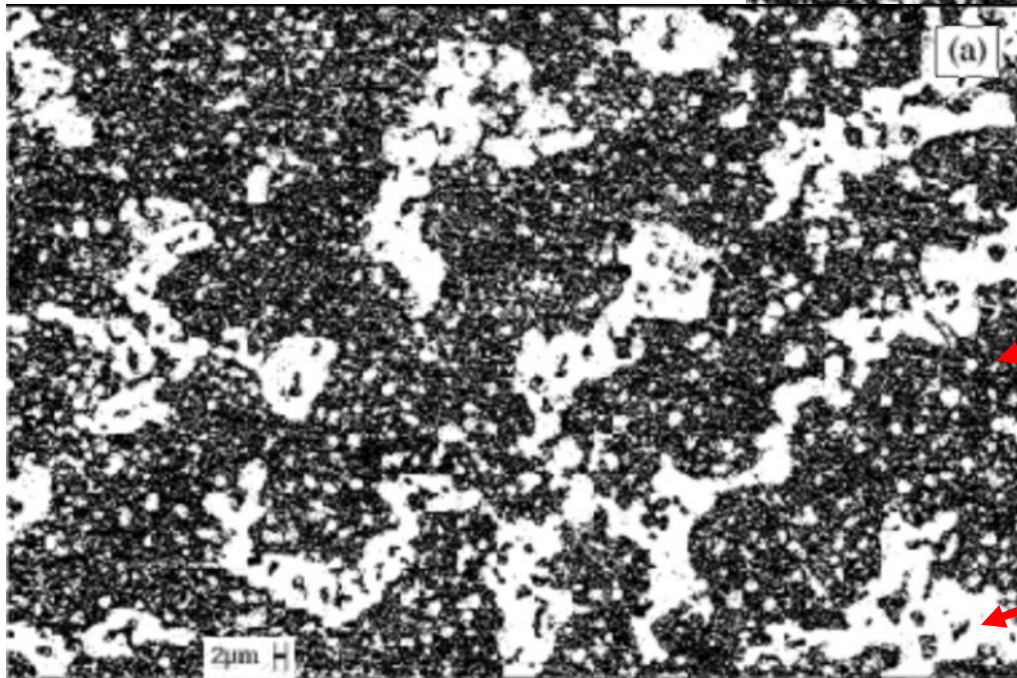


stop ok. 97% Sn; na granicach ziaren fazy β (ciemna)
wydzielona faza α_{II} (jasna)

stop eutektyczny (ok. 38% Sn)



Struktury po bardzo wolnym chłodzeniu
(inna budowa mieszaniny eutektycznej)



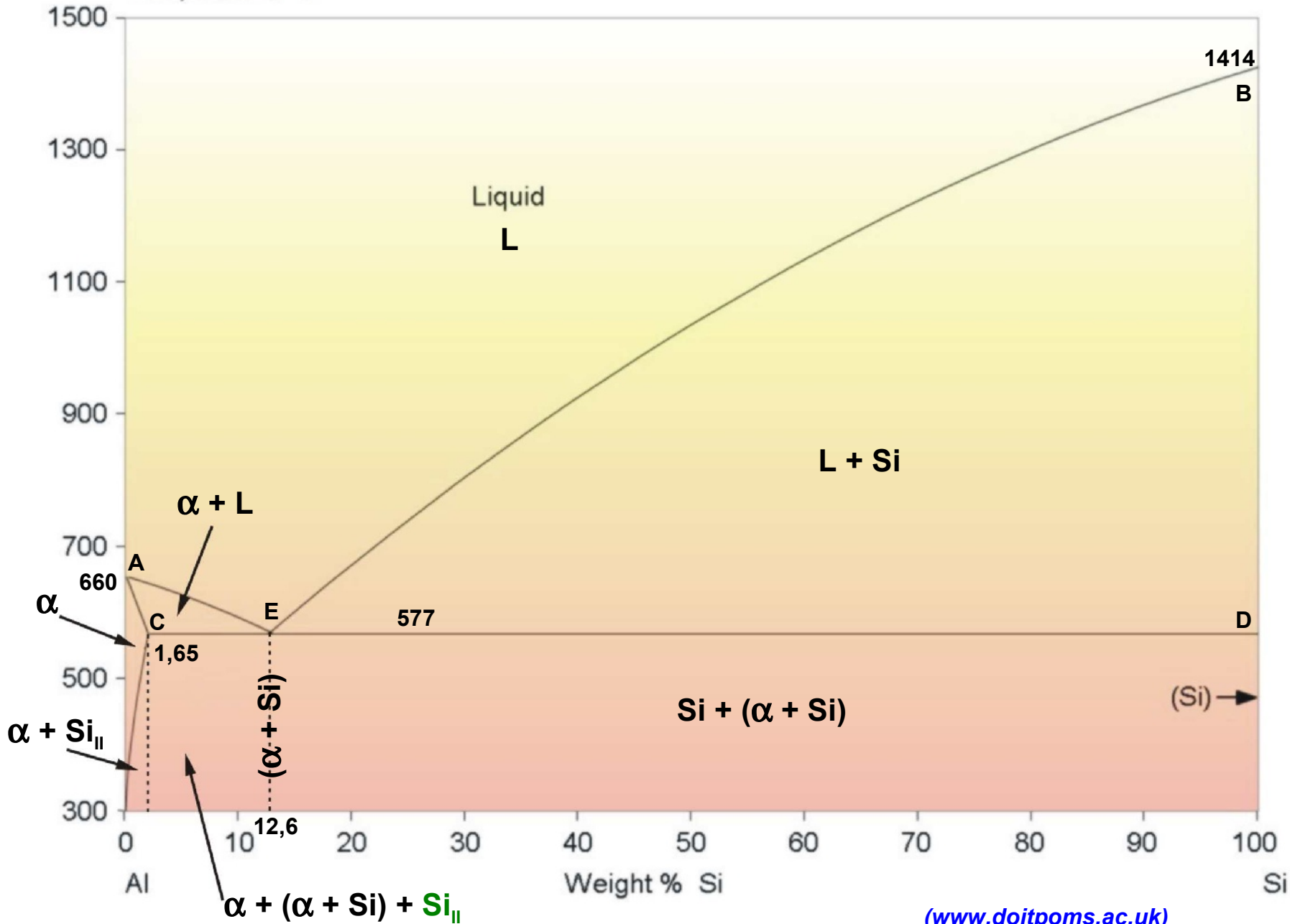
$(\alpha + \beta)$ (składnik struktury)

α (faza strukturalnie wolna)

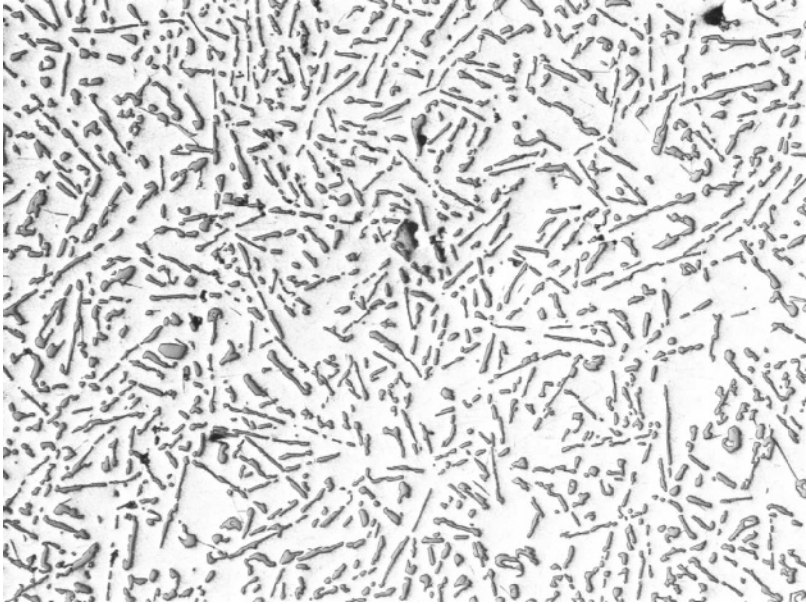
stop przedeutektyczny (ok. 25% Sn)

Wykres równowagi Al-Si

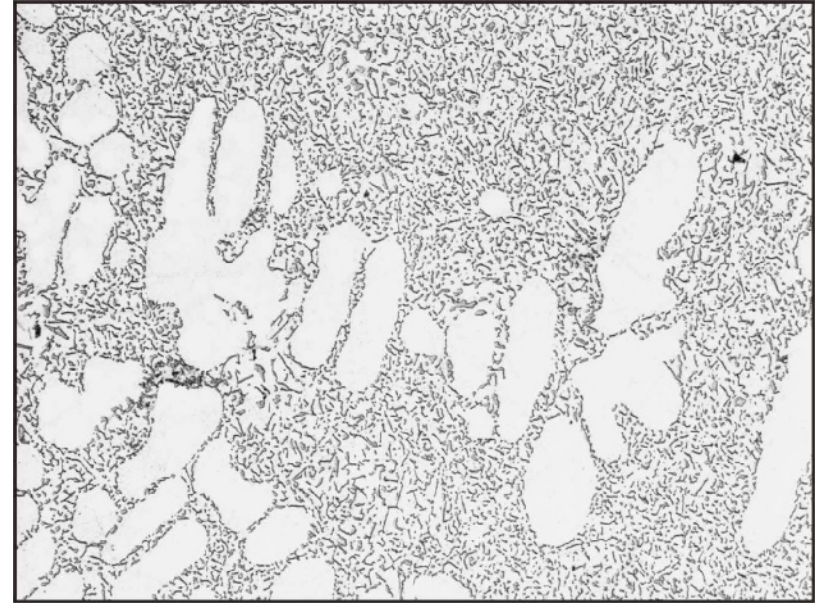
Temperature/°C



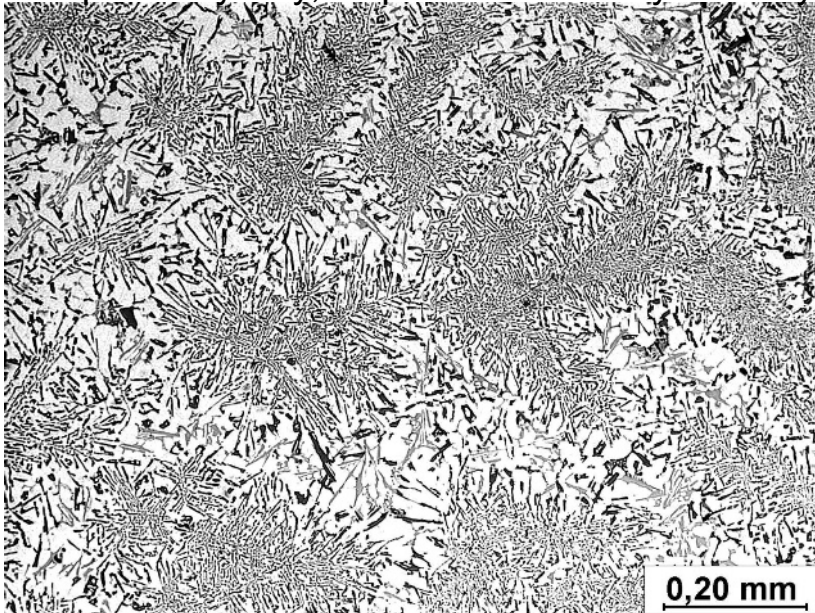
stop eutektyczny niemodyfikowany, ($\alpha + \text{Si}$)



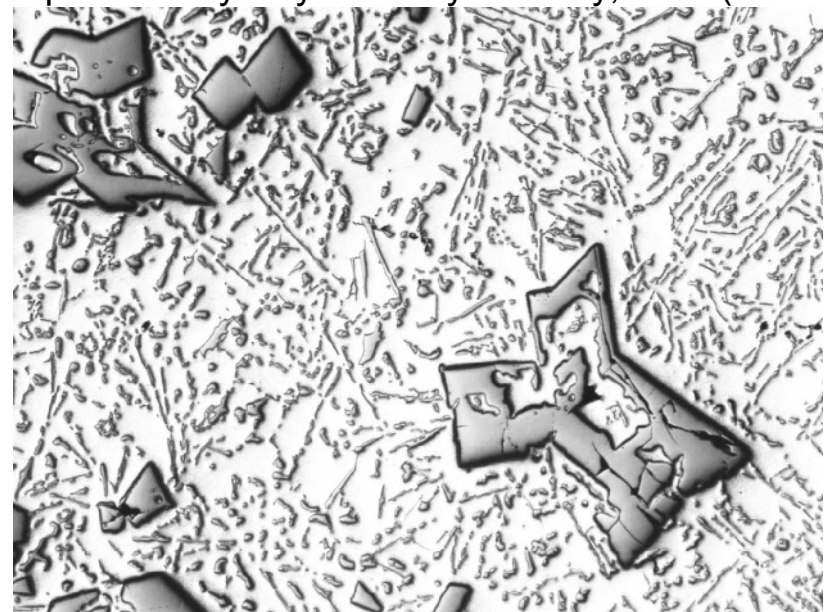
stop przedeutektyczny modyfikowany, $\alpha + (\alpha + \text{Si})$



stop eutektyczny, nieprawidłowo modyfikowany



stop zaeutektyczny niemodyfikowany, $\text{Si} + (\alpha + \text{Si})$

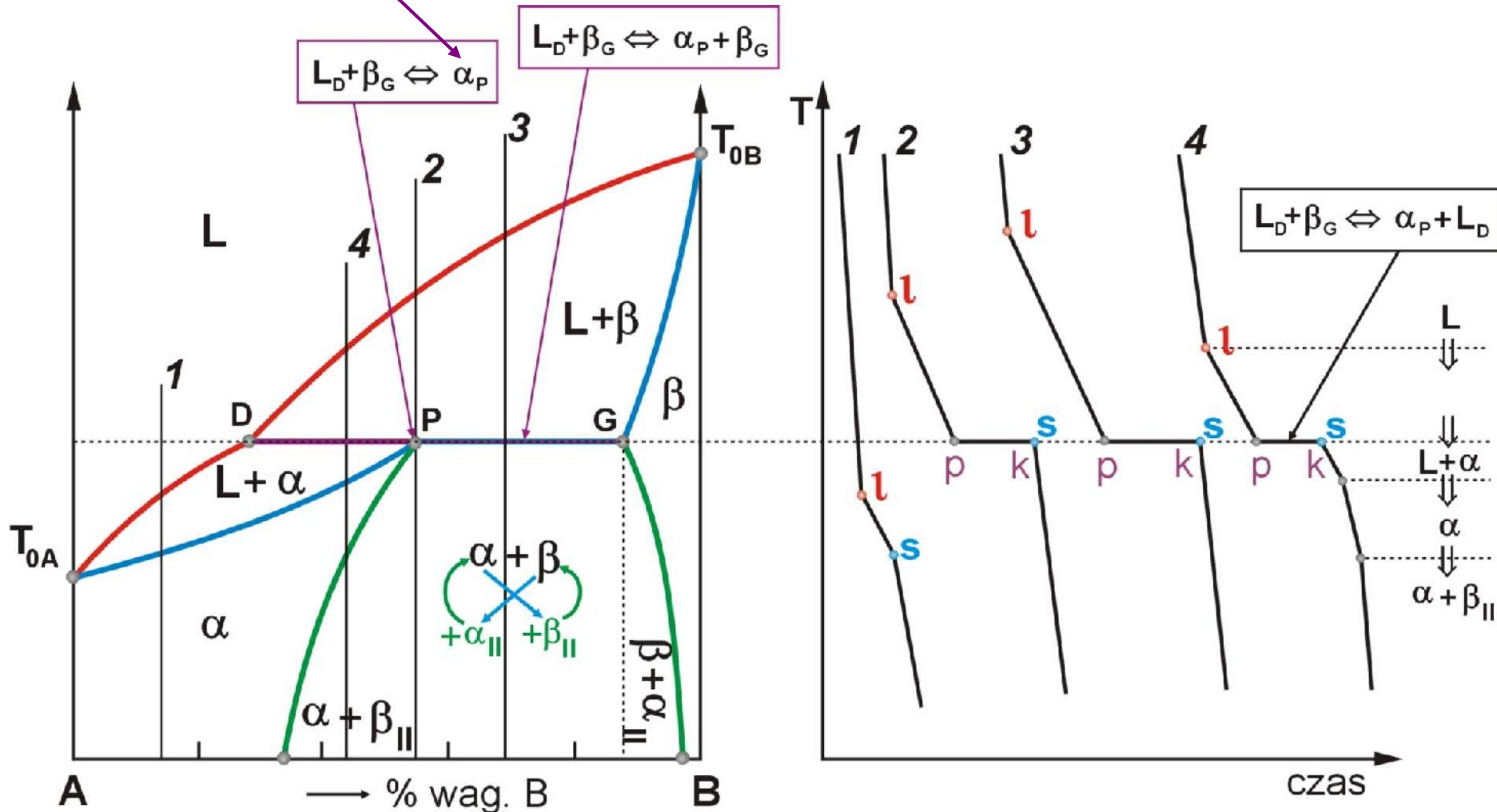


Wykres równowagi fazowej z izotermiczną *przemianą perytektyczną*

- składniki układu:
- rozpuszczają się w stanie stałym, tworząc roztwory stałe podstawowe graniczne,
 - nie tworzą faz pośrednich,
 - nie są polimorficzne.

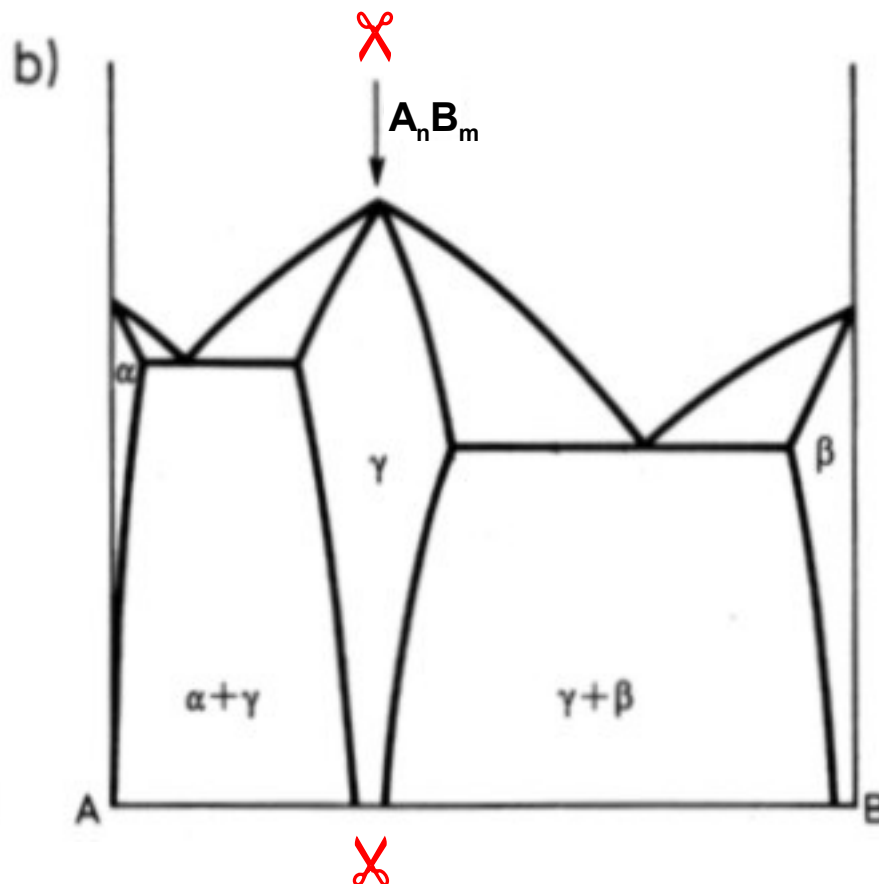
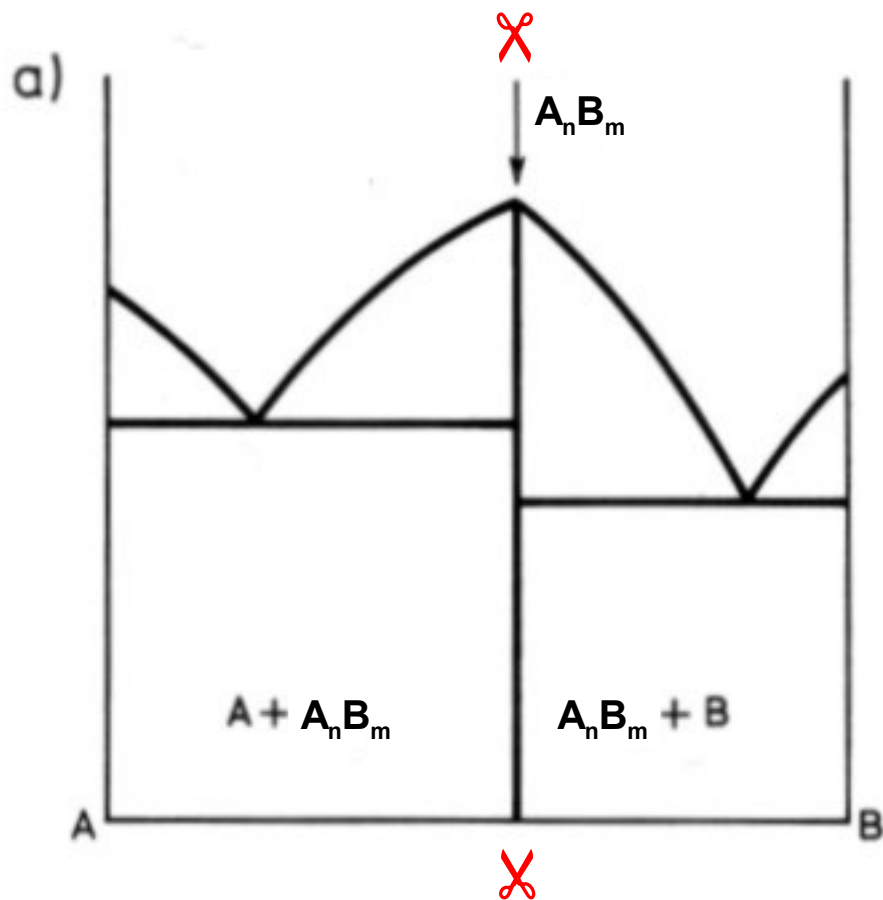
• *perytektyka* jest **fazą** (tutaj roztwór α) powstającą w wyniku swoistej reakcji dwóch faz (tutaj L oraz β),

(więcej, patrz: R. Haimann, cz. 1)



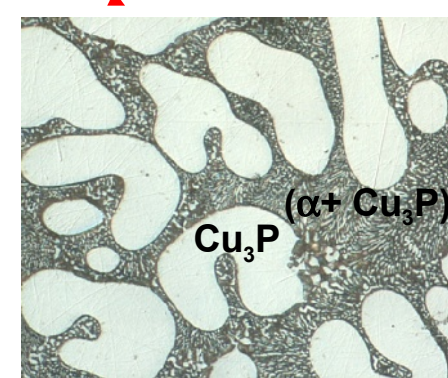
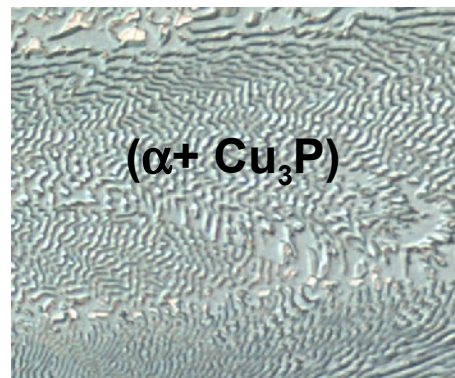
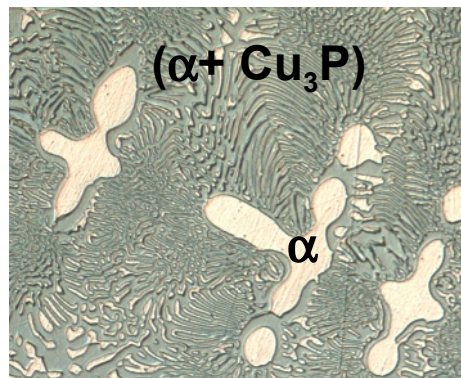
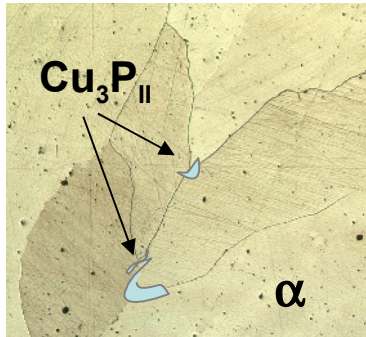
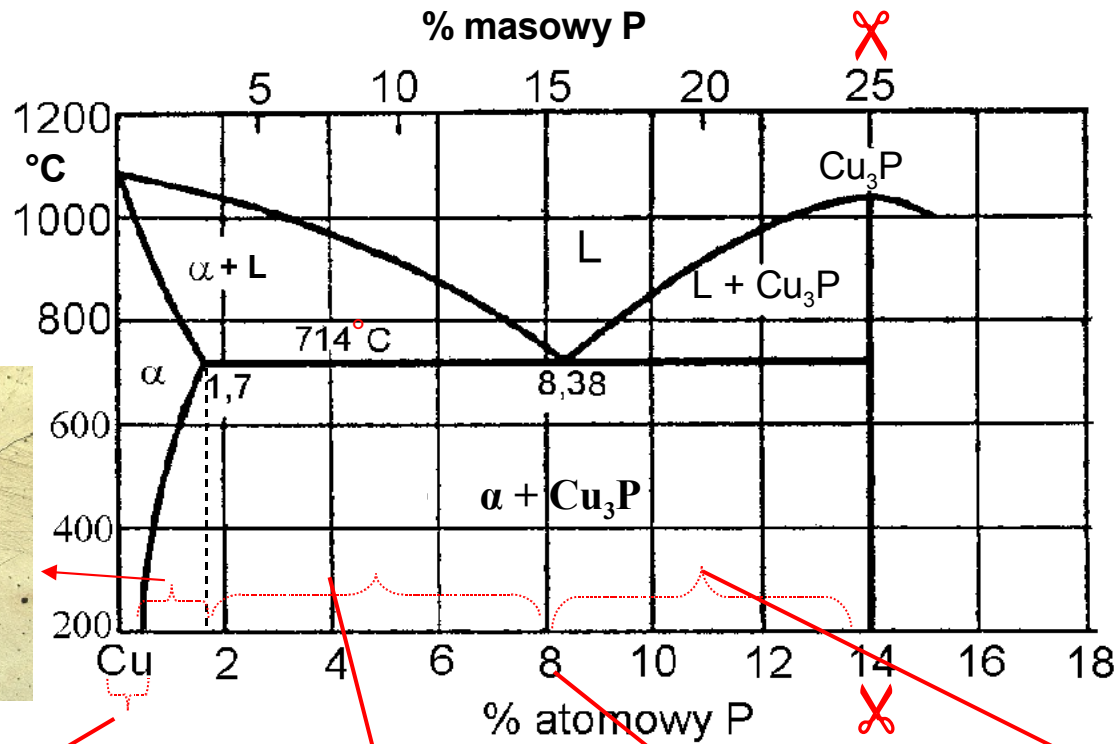
Złożone wykresy równowagi z fazami pośrednimi

- wykresy z fazą pośrednią trwałą (krystalizującą bezpośrednio z cieczy)
 - 1) faza występuje przy ściśle określonym stosunku stechiometrycznym (A_nB_m),
 - 2) faza występuje w pewnym zakresie stężeń jako **roztwór stały wtórny** – $A_nB_m(A,B)$,
- fazy pośrednie dzielą wykres złożony na wykresy proste, które rozpatrujemy niezależnie,



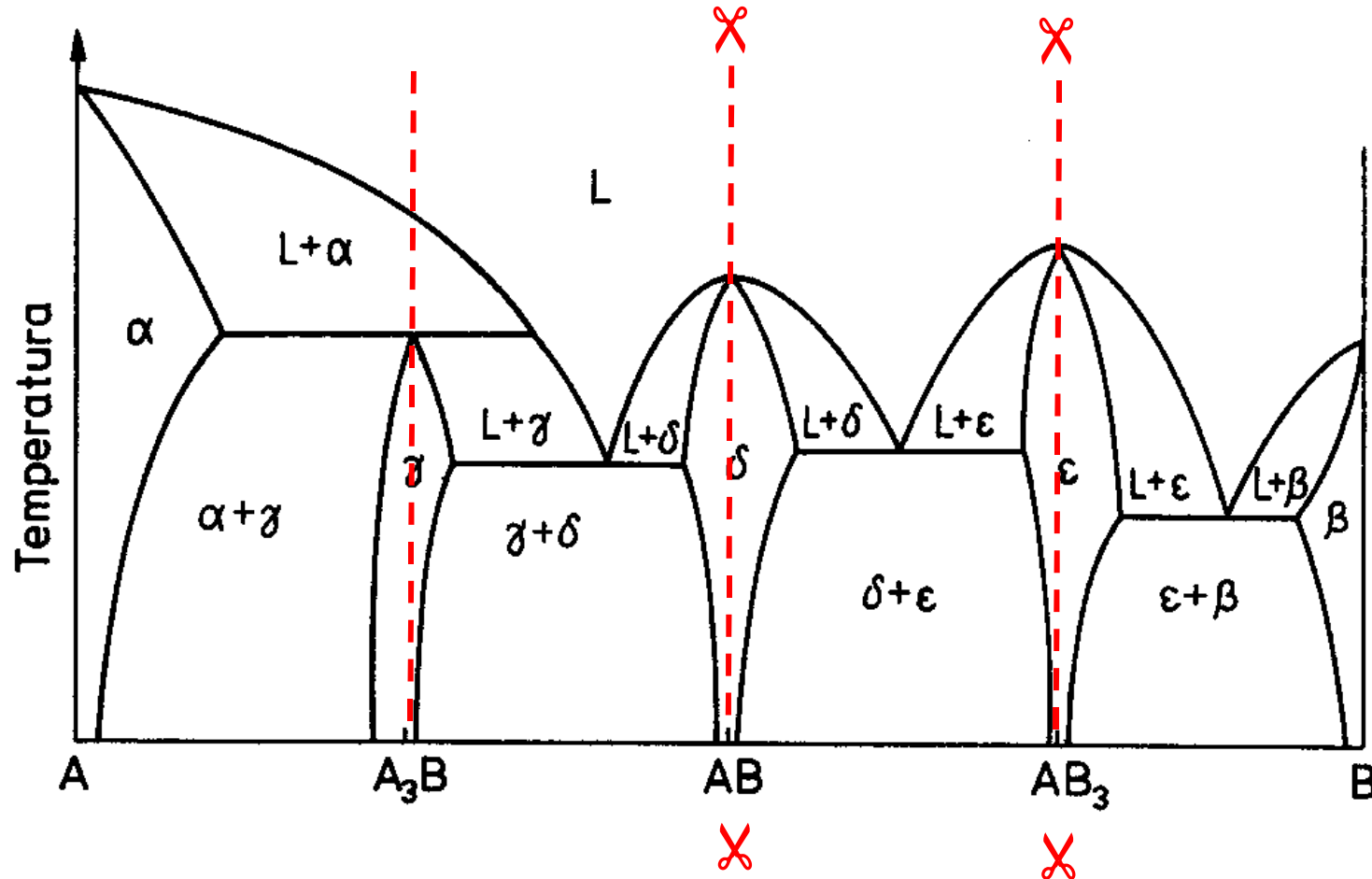
- przykład fragmentu wykresu z trwałą fazą pośrednią (międzymetaliczną)

układ Cu-P:



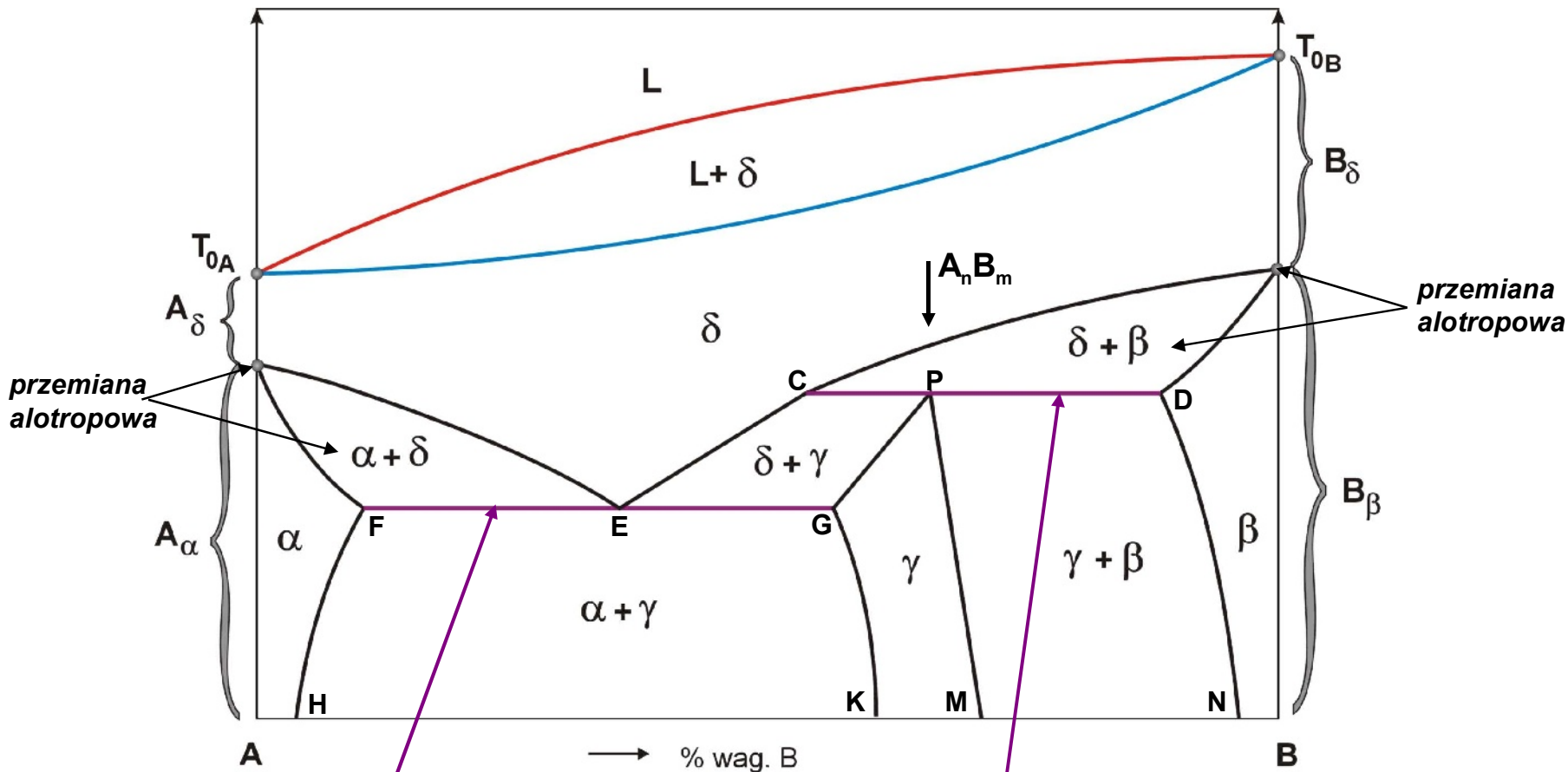
Wykres równowagi fazowej z **przemianą perytektyczną** i **trzema przemianami eutektycznymi** dla układu, w którym składniki:

- rozpuszczają się w stanie stałym, tworząc roztwory stałe podstawowe graniczne,
- tworzą fazy pośrednie: AB , AB_3 (trwałe) oraz A_3B (nietrwała),
- nie są polimorficzne.



Złożone wykresy równowagi ze składnikami wielopostaciowymi

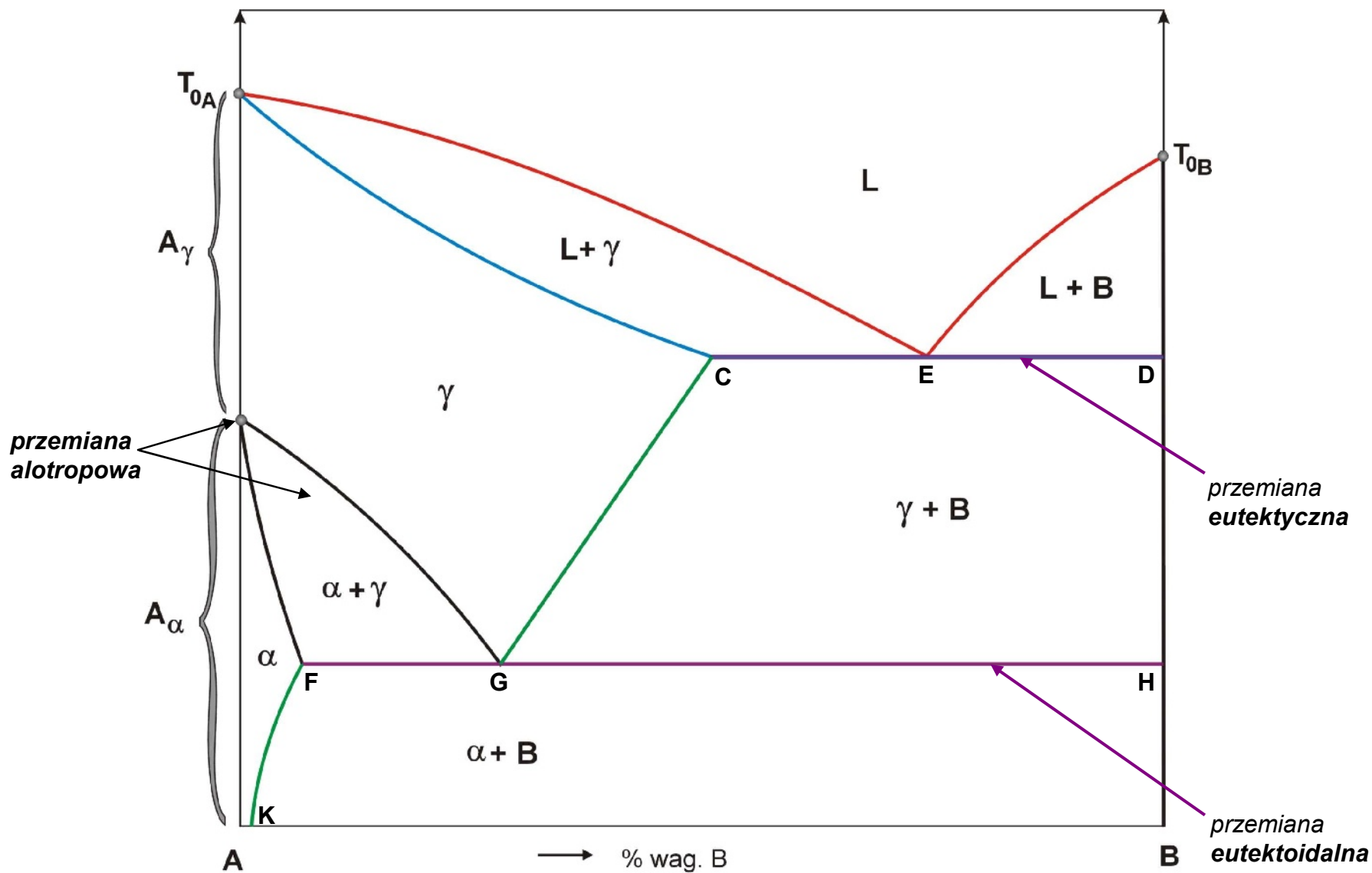
- złożone wykresy składają się z wykresów prostych położonych jeden nad drugim,



izotermiczna przemiana eutektoidalna: $\delta \leftrightarrow (\alpha + \gamma)$

izotermiczna przemiana perytektoidalna: $\delta + \beta \leftrightarrow \gamma$

fazy stałe: $\left\{ \begin{array}{l} \delta - \text{roztwór stały podstawowy ciągły od } A_\delta(B) \text{ do } B_\delta(A), \\ \alpha \text{ oraz } \beta - \text{roztwory stałe podstawowe graniczne } A_\alpha(B) \text{ oraz } B_\beta(A), \\ \gamma - \text{roztwór stały wtórny } A_nB_m(A,B) \end{array} \right.$



fazy stałe: $\left\{ \begin{array}{l} \gamma - \text{roztwór stały podstawowy graniczny } A_\gamma(B), \\ \alpha - \text{roztwór stały podstawowy graniczny } A_\alpha(B), \\ B - \text{czysty składnik} \end{array} \right.$

