

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Є. Ю. Бадіян
А. Г. Тонкопряд
Р. В. Шурінов

**ПОБУДОВА ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ
З ЕВТЕКТИЧНИМ ПЕРЕТВОРЕННЯМ
ЗА ДОПОМОГОЮ ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ**

Методичні рекомендації
до виконання лабораторної роботи з фізичного матеріалознавства

Харків – 2024

УДК 538.95; 620.18; 669.017.3; 620.193.

Б 15

Рецензенти:

Д. В. Рохмістров – заст. декана з навчальної роботи фізичного факультету, кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри фізики твердого тіла Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

В. В. Богданов – кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри фізики кристалів Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

*Затверджено до друку рішенням Науково-методичної ради
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
(протокол № 10 від 28 серпня 2024 року)*

Бадіян Є. Ю.

Б 15 Побудова діаграми стану системи з евтектичним перетворенням за допомогою термічного аналізу : методичні рекомендації до виконання лабораторної роботи з фізичного матеріалознавства / Є. Ю. Бадіян, А. Г. Тонкопряд, Р. В. Шурінов. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2024. – 24 с.

Методичні рекомендації містять необхідний матеріал для теоретичної підготовки, необхідний для виконання лабораторної роботи, та методичні вказівки щодо виконання лабораторної роботи для студентів, які навчаються за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти за спеціальністю 104 – фізика та астрономія на фізичному факультеті Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

УДК 538.95; 620.18; 669.017.3; 620.193.

© Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна, 2024

© Бадіян Є. Ю., Тонкопряд А. Г., Шурінов Р. В., 2024

© Дончик І. М., макет обкладинки, 2024

Навчальне видання

Бадіян Євген Юхимович
Тонкопряд Алла Григорівна
Шурінов Роман Володимирович

**ПОБУДОВА ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ
З ЕВТЕКТИЧНИМ ПЕРЕТВОРЕННЯМ
ЗА ДОПОМОГОЮ ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ**

Методичні рекомендації
до виконання лабораторної роботи з фізичного матеріалознавства

В авторській редакції
Комп'ютерне верстання *В. В. Савінкова*
Макет обкладинки *І. М. Дончик*

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 1,57. Наклад 50 пр. Зам. № 211/24.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
61022, Харків, майдан Свободи, 4.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.2009
Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна

ЗМІСТ

Вступ.....	4
1. Побудова діаграми стану системи з евтектичним перетворенням за допомогою термічного аналізу.....	5
1.1. Діаграми стану подвійних систем з евтектичним перетворенням з обмеженою розчинністю компонентів в твердому стані.....	5
1.2. Вивчення фазових перетворень в сплавах та побудова діаграм стану за допомогою термічного аналізу.....	8
2. Лабораторна робота №2: ПОБУДОВА ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Pb-Sn ЗА ДОПОМОГОЮ ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ...	13
2.1. Мета роботи.....	13
2.2. Порядок виконання роботи.....	14
2.3. Підготовка зразків.....	14
2.4. Проведення експерименту.....	15
2.5. Аналіз одержаних результатів.....	17
2.6. Побудова трикутника Таммана.....	20
2.7. Побудова діаграми стану системи Pb-Sn за експериментальними результатами.....	22
Звіт.....	23
Література.....	24

ВСТУП

Діаграми стану є фундаментальними інструментами в матеріалознавстві, які дозволяють одержувати інформацію про фазовий склад і поведінку сплавів при різних температурах та концентраціях. Знати вид діаграми стану для різних систем є критично важливим для прогнозування властивостей матеріалів і оптимізації технологічних процесів, бо властивості сплавів значною мірою визначаються фазовим складом. На діаграмі стану кожній точці відповідає конкретний рівноважний стан системи, який характеризується мінімумом вільної енергії системи. Досягти цього стану можна при повільному охолодженні або нагріванні. Використовуючи діаграму стану, можна визначити фазовий склад і можливі фазові переходи сплаву при різних концентраціях і температурах. Аналіз діаграм дає можливість передбачити зміну властивостей сплавів і визначити оптимальні режими термообробки.

Діаграми стану подвійних систем широко представлені в довідковій літературі. Такі системи дозволяють визначати сумісність компонентів в різних фазах. Одним із найпоширеніших прикладів є подвійні системи з евтектичним перетворенням. Евтектичні системи характеризуються утворенням евтектичної суміші, яка кристалізується при одній фіксованій температурі з рідкої фази у дві тверді фази з певним співвідношенням компонентів. Це явище має велике практичне значення, оскільки дозволяє отримувати сплави з високою однорідністю структури та властивостей. Розуміння механізмів утворення та розвитку евтектичних структур є важливим для управління процесами лиття, термічної обробки та іншими технологічними операціями в металургії.

Одним із основних методів дослідження фазових перетворень в сплавах є термічний аналіз. Завдяки термічному аналізу можна отримати інформацію, необхідну для побудови діаграм стану. Таким чином, побудова діаграми стану системи з евтектичним перетворенням за допомогою термічного аналізу є важливим етапом вивчення поведінки сплавів, бо вони слугують робочим інструментом для матеріалознавців під час визначення спрямованості технологічних процесів, пов'язаних із фазовими перетвореннями, виборі режимів термічної обробки матеріалів, оптимальних складів сплавів із заданими властивостями тощо.

Метою даної лабораторної роботи є надання студентам знань щодо виду та методів побудови діаграм стану подвійних систем та формування навичок застосування термічного аналізу для їх побудови.

1. ПОБУДОВА ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ З ЕВТЕКТИЧНИМ ПЕРЕТВОРЕННЯМ ЗА ДОПОМОГОЮ ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ

1.1. Діаграми стану подвійних систем з евтектичним перетворенням з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані

Загальні відомості про діаграми стану подвійних систем

Діаграма фазової рівноваги для двокомпонентної системи має будуватися у тривимірному просторі, тобто в координатах $T-p-c$ (T – температура, p – тиск, c – концентрація одного з компонентів; концентрація іншого компонента є залежною величиною й у даному випадку дорівнює $(1-c)$). Однак сплави досліджуються та використовуються переважно за певних умов. Тиск, за винятком дуже великих його значень, мало впливає на характеристики рівноваги фаз у конденсованих системах. Якщо обмежитися розглядом фазової рівноваги при постійному тиску, то конкретний стан подвійної (бінарної) системи зображається точкою на діаграмі $T - c$. Отже, діаграму стану подвійної системи можна відтворити у двовимірному просторі, використовуючи координати $T - c$. Вона відображає фазовий стан будь-якого сплаву даної системи залежно від температури та концентрації компонентів у графічній формі. За допомогою діаграми стану можна визначити фазовий склад сплавів різної концентрації, а також характеризувати фази, які існують, як у якісному, так і в кількісному відношенні. Такі діаграми зазвичай відображають рівноважний стан сплавів, який відповідає мінімуму вільної енергії системи і досягається при повільному охолодженні або нагріванні. Діаграми стану також можуть описувати метастабільні стани. Так, для системи Fe-C часто використовують метастабільну діаграму стану.

Основні види діаграм стану подвійних систем можна класифікувати наступним чином:

- діаграма з повною взаємною розчинністю компонентів у твердому та рідкому станах;
- діаграми з евтектичним перетворенням;
- діаграма перитектичного типу;

- діаграма з проміжними фазами;
- діаграма із поліморфними перетвореннями;
- іноді в окремий тип виділяють діаграми з куполом розпаду.

Діаграми стану подвійних систем з евтектичним перетворенням

Фазові стани та перетворення за умов обмеженої розчинності компонентів описують двома основними типами діаграм стану: евтектичним і перитектичним. Детальніше зупинимося на розгляді діаграми стану подвійної системи з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані та з евтектичним перетворенням (рис. 1). Конфігурацію ліній діаграми на цьому рисунку зображено схематично. Діаграму стану сплавів будується у координатах "концентрація - температура". Концентрацію компонентів відкладають по осі абсцис, по осі ординат – температуру. Кількість компонента А зменшується зліва направо, тоді як кількість компонента В збільшується зліва направо. Отже, на початку координат (зліва) знаходиться чистий компонент А, а вміст компонента В = 0%, тобто його абсциса дорівнює нулю; чистий компонент В знаходиться справа на концентраційній осі (значення абсциси дорівнює 100%), а вміст компонента А = 0% (рис. 1). Кожна точка на осі абсцис відповідає конкретному складу у сплаві компонентів А і В, при цьому їх загальний вміст дорівнює 100%.

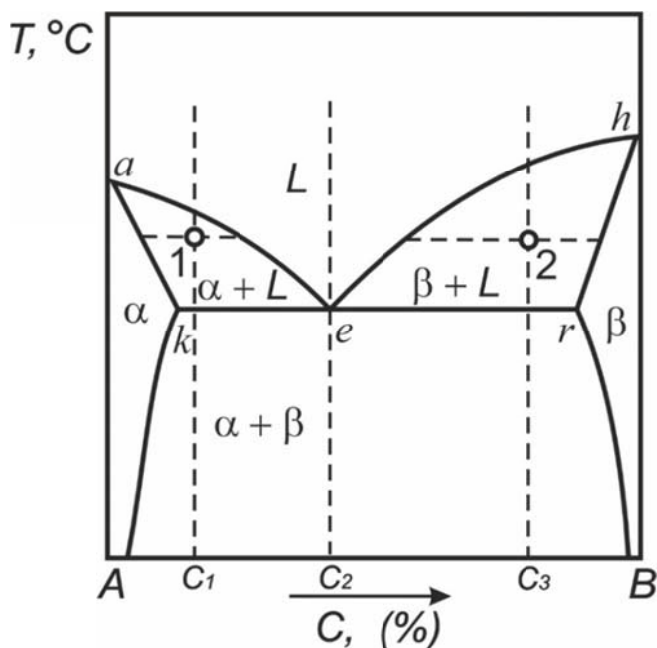


Рис. 1. Діаграма стану системи з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані та з евтектичним перетворенням

Верхню криву $a-e-h$ на діаграмі називають **лінією ліквідус**. Рідка і тверда фази вздовж лінії ліквідус знаходяться в рівновазі. Вище за цю лінію всі сплави системи А–В однофазні і перебувають у рідкому стані (L - латинською Liquidus – рідкий). Для систем такого типу характерно зниження температур ліквідусу з боку її чистих компонентів. Лінії ліквідусу ae та eh перетинаються у точці e , що має назву **евтектичної** (від грецьк. евтектика - «легкоплавка»). Горизонтальна пряма ker , що проходить через цю точку, називається **евтектичною лінією**. Уздовж неї у стані нонваріантної рівноваги співіснують три фази: рідка L і дві тверді - розчин компонента B в A (α -фаза) та A в B (β -фаза). Концентрація цих фаз визначена точками e (рідина), k (α -фаза – насичений твердий розчин B в A) та r (β -фаза - насичений твердий розчин A в B). Крива $ak-kr-rh$ є **лінією солідус** (латинською Solidus – твердий). Вона визначає температури завершення кристалізації. Лінії граничної розчинності у твердій фазі Ak та rB називають **лініями сольвусу**. Ділянка, яка обмежена лініями сольвусу та евтектичною, відповідає суміші кристалів α - та β -фаз. Їх концентрація змінюється у залежності від температури за лініями сольвусу відповідної фази. Сплави, концентрації яких менші за евтектичну, називають доевтектичними, більші - заевтектичними.

*Діаграма стану дає можливість встановити фазовий стан будь-якого сплаву даної системи. З їхньою допомогою можна досліджувати фазові та структурні перетворення сплавів, визначити кількісне співвідношення та хімічний склад рівноважних фаз, користуючись **правилом відрізків або правилом важеля**.*

Для визначення складу фаз проводять горизонталь через точку, що відображає стан сплаву, до ліній ліквідусу та солідусу на діаграмі стану. Проекції точок перетину на вісь абсцис (вісь концентрацій) відображають склад фаз. Відрізки горизонталі, проведеної через точку, яка описує фазовий стан сплаву, до точок, що визначають склад фаз, є пропорційними кількості відповідних фаз.

Для прикладу розглянемо сплав з концентрацією a (див. рис. 2), який складається з двох фаз при температурі T_1 : α та β - фази. α - фаза має концентрацію x_1 , β -фаза – x_2 . Відносна кількість α - фази пропорційна відрізку ax_2 , а β - фази - довжині відрізка x_1a , що збігається з правилом важеля. Це правило має загальний характер і виконується незалежно від агрегатного стану співіснуючих фаз.

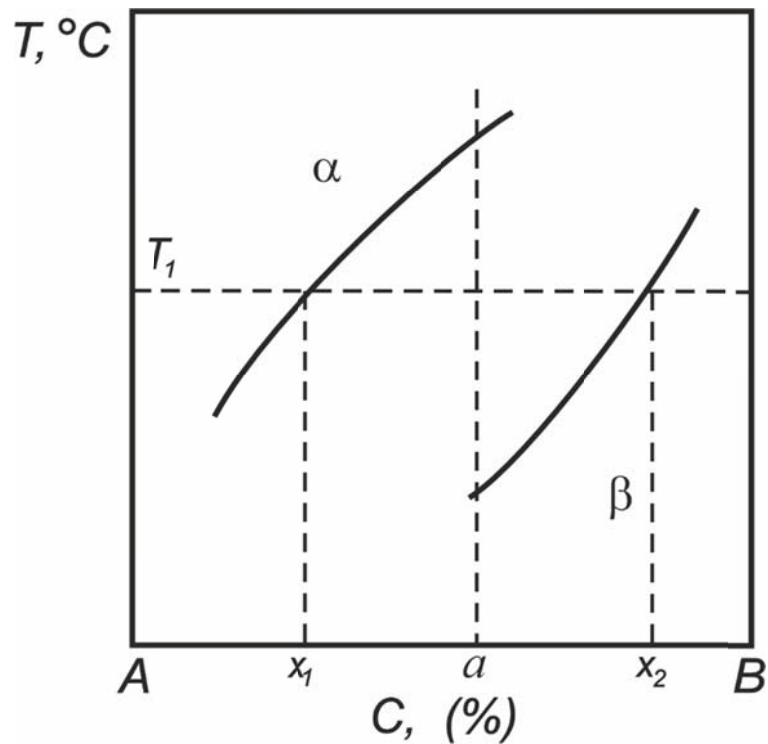


Рис. 2. Схема щодо визначення відносної кількості фаз за правилом важеля

1.2. Вивчення фазових перетворень в сплавах та побудова діаграм стану за допомогою термічного аналізу

Діаграми стану, як правило, будують експериментальним шляхом. Для їх побудови використовують цілий ряд методів. *Основними методами*, що використовуються для побудови діаграм стану, є термічний, мікроструктурний та рентгеноструктурний методи. *До додаткових методів* належать: дослідження мікротвердості структурних складових, механічні властивості, визначення електропровідності, теплопровідності, дилатометричний і магнітний методи, а також застосування радіоактивних ізотопів.

Найбільш наочним і простим **методом побудови діаграм стану є термічний метод**, який дозволяє простежити хід фазових перетворень речовин при зміні їхньої температури.

Сутність термічного методу побудови діаграми стану полягає в визначенні критичних температур фазового перетворення, що супроводжується тепловими ефектами, тобто поглинанням тепла (ендотермічні процеси) або виділенням тепла (екзотермічні процеси), за допомогою кривих нагрівання або охолодження металів та сплавів.

Надалі будемо розглядати тільки режим охолодження.

Метод термічного аналізу полягає в експериментальній побудові кривих охолодження сплавів з різним певним складом, які використовують для визначення критичних точок для кожного сплаву. Криву охолодження будують у координатах "температура – час", реєструючи значення температури через рівні проміжки часу. Охолодження сплаву повинно бути повільним, щоб сплав залишався в рівноважному стані при всіх температурах. Температури, при яких у сплавах відбуваються фазові перетворення та структурні зміни (початок і кінець кристалізації, поліморфні перетворення та інші) називаються **критичними точками сплаву**. Критичні точки на кривих охолодження сплавів визначаються у вигляді зміни нахилу кривих, перегинів або температурних зупинок – горизонтальні майданчики, що свідчить про зміну темпів охолодження, що зв'язано з виділенням прихованої теплоти кристалізації.

Схематично на рисунку 3 представлені криві охолодження для двокомпонентних сплавів різної концентрації (а) та схема побудови діаграми стану евтектичного типу (б) з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані. I - V - номери сплавів та відповідні їм криві охолодження, крива охолодження VI відповідає чистому металу.

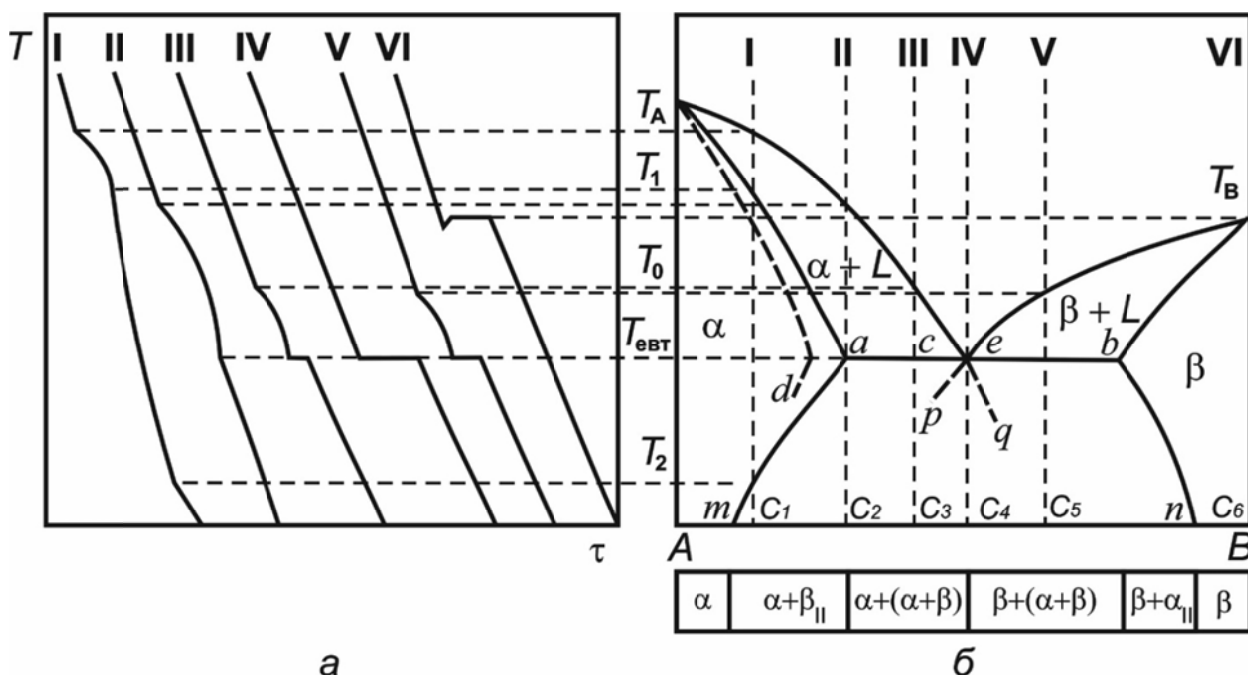


Рис. 3. Криві охолодження (а) та схема побудови діаграми стану евтектичного типу (б) з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані.

Хід кривих охолодження відображає низку **характерних особливостей кристалізації** сплавів різної концентрації. Розглянемо ці особливості.

Сплави, що мають концентрацію компонента B меншу, ніж m , або більшу, ніж n , кристалізуються так, як і необмежені тверді розчини.

Сплав I із концентрацією C_1 у температурному діапазоні $T_i - T_2$ перебуває у вигляді ненасиченого твердого розчину компонента B у компоненті A . При температурі T_2 він стає насиченим, а при подальшому охолодженні – пересиченим, що призводить до часткового розпаду: з твердого розчину- α -фази починають виділятися кристали β -фази, склад яких змінюється з температурою вздовж лінії сольвуса bn . Внаслідок цього зменшується концентрація компонента B у α -фазі. Кристали β -фази, що формуються під час розпаду твердого розчину α -фази, називаються вторинними, вони утворюються безпосередньо з рідкої фази. Сплав I має дві структурні складові: первинні кристали α -фази та вторинні β' -кристали β -фази. В залежності від швидкості охолодження місце зародження іншої фази буває різним: при повільному охолодженні β -фаза утворюється на межах, при більш швидкому – і на межах, і всередині α -кристалів.

У сплаві II з концентрацією C_2 , що відповідає максимальній розчинності B в A у твердій фазі, при $T \leq T_{евт}$ починається виділення вторинних β_π -кристалів, склад яких змінюється залежно від температури за лінією bn .

Кристалізація сплаву III також завершується при температурі T_e (точніше – при температурі, дещо нижчої T_e , оскільки для початку та розвитку кристалізації потрібне деяке переохолодження розплаву). Безпосередньо з рідкої фази утворюються первинні кристали α - фази. Залишкова рідка фаза перетворюється при постійній температурі T_e на евтектичну суміш кристалів α_a та β_h . На кривій охолодження цього сплаву спостерігається, крім злому, що відповідає температурі ліквідуса, горизонтальна ділянка при температурі $T_{евт}$ (рис. 3 а). Після завершення кристалізації сплав III складається з первинних α_a кристалів і евтектики. Відносна кількість цих структурних складових визначається відношеннями ce/ae та ca/ae .

Для сплаву *IV* евтектичного складу температурний інтервал кристалізації дорівнює нулю. Відповідно, його крива охолодження має такий же вигляд, як для чистих компонентів (крива *V*). У процесі кристалізації - при деякому переохолодженні - сплав стає пересиченим щодо обох компонентів. Унаслідок цього з розплаву водночас виділяються первинні кристали α - та β -фаз. При подальшому охолодженні в сплаві відбувається вторинна кристалізація: склад фаз, що утворюють евтектику, змінюється за лініями *am* та *bn*.

Евтектика не є простою механічною сумішшю кристалів різних фаз - між її фазовими складовими відбувається складна фізико-хімічна взаємодія, що зумовлює характерні ознаки евтектики: чітко визначені склад і температура плавлення.

Заевтектичні сплави кристалізуються за тією ж схемою, що й доевтектичні.

Крива охолодження *V* – крива для чистого металу. Як відзначалося вище, вона має тільки горизонтальний майданчик при температурі плавлення. За видом крива охолодження для чистого металу має вигляд кривої охолодження для сплаву евтектичного складу.

Для пояснення вигляду кривих охолодження (або нагрівання) користуються **правилом фаз Гіббса**. Стан сплаву, як було зазначено раніше, залежить від зовнішніх факторів (тиску та температури) і визначається кількістю фаз, що утворилися, та їх хімічним складом.

Правило фаз Гіббса визначає кількісний взаємозв'язок між кількістю ступенів свободи системи, кількістю компонентів та кількістю фаз, що знаходяться в рівновазі, та виражається рівнянням

$$C = K + 2 - \Phi,$$

де *C* – кількість ступенів свободи; *K* – кількість компонентів; 2 – кількість зовнішніх факторів, таких як тиск та температура; Φ – кількість рівноважних фаз.

Можливість зміни зовнішніх умов (температури, тиску) без зміни кількості фаз, що знаходяться в рівновазі, називається *варіантністю*, або *кількістю ступенів свободи системи*.

Сплавами називають складні речовини, отримані сплавленням двох або декількох елементів. *Компонентами сплаву* називають елементи, що утворюють сплав. *Фазою* називають однорідну частину сплаву, що

характеризується типом кристалічної ґратки, властивостями, і відокремлену від інших частин сплаву межею розділу.

У металевих сплавах на фазовий стан тиск практично не впливає, тому рівняння приймає такий остаточний вигляд:

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

Якщо C дорівнює 0, фазове перетворення відбувається при постійній температурі. Якщо ж C дорівнює 1, фазове перетворення проходить в температурному інтервалі.

Згідно з правилом фаз Гіббса, кристалізація чистого металу відбувається при постійній температурі - температурі плавлення, тому що:

$$C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0,$$

де $K = 1$ (система має один компонент); $\Phi = 2$ (під час кристалізації чистого металу перебувають у рівновазі дві фази: одна рідка та одна тверда).

Кристалізація евтектики відбувається при постійній (евтектичній) температурі згідно з правилом фаз Гіббса:

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0,$$

оскільки $K = 2$ (система складається із двох компонентів); $\Phi = 3$ (під час кристалізації евтектики перебувають у рівновазі три фази: рідка і дві тверді).

Кристалізація сплавів, відповідно до правила фаз Гіббса, відбувається в межах температурного інтервалу, оскільки:

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1,$$

де $K = 2$ (система містить два компоненти); $\Phi = 2$ (під час кристалізації за різних температур у рівновазі перебувають дві фази: одна рідка та одна тверда з різним складом).

Таким чином, існування горизонтального майданчика на кривих охолодження чистого металу при його затвердінні впливає з правила фаз, оскільки варіантність системи при цьому $C = 0$. Такий же майданчик має крива і при протіканні евтектичного перетворення. На кривих охолодження сплавів II і III спостерігається зміна нахилу кривих охолодження, що відповідає виділенню кристалів компонентів А або В, що відбувається в інтервалі температур ($C = 1$) та існування горизонтального майданчика при евтектичній температурі (див. вище).

Для побудови діаграми стану за допомогою методу термічного аналізу використовують велику кількість кривих охолодження для сплавів різних концентрацій. Діаграми стану сплавів представляють у

координатах «*температура – концентрація компонентів*». Концентрацію компонентів відкладають по осі абсцис, температуру - по осі ординат. Враховуючи, що кількість компонента *B* збільшується зліва направо, а компонента *A* – справа наліво. При побудові діаграми критичні точки переносяться з кривих охолодження на діаграму та з'єднуються плавними лініями (див. рис. 3). В областях, що вийшли на діаграмі, записують фази або структурні складові.

Побудовані діаграми стану за допомогою термічного аналізу, як повідомлялося вище, уточнюються іншими різними методами.

2. Лабораторна робота №2

ПОБУДОВА ДІАГРАМИ СТАНУ Pb-Sn ЗА ДОПОМОГОЮ ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Перед виконанням лабораторної роботи студентам рекомендується познайомитися з теоретичним матеріалом, який надано в пунктах 1.1; 1.2.

2.1. Мета роботи:

- *ознайомитися з діаграмами стану бінарних систем з евтектичним перетворенням;*
- *навчитися аналізувати фазові перетворення в сплавах різних концентрацій подвійних систем з урахуванням правила фаз Гіббса;*
- *ознайомитися з методом термічного аналізу, що застосовується для вивчення фазових перетворень; в даній лабораторній роботі використовувати термічний аналіз за умов охолодження;*
- *навчитися аналізувати криві охолодження для сплавів різної концентрації для одержання необхідної інформації для побудови діаграми стану;*

- навчитися визначати сплав евтектичного складу і точки граничної розчинності компонентів за допомогою побудови трикутника Таммана;
- побудувати діаграму стану Pb-Sn за допомогою термічного аналізу та порівняти її з діаграмою стану Pb-Sn, яка приведена в довідковій літературі.

Для досягнення мети, яка сформульована вище, необхідно виконати наступні завдання:

1. Зробити вибір сплавів системи Pb-Sn з різним співвідношенням компонентів та підготувати сплави визначеної концентрації:

2. Ознайомитися з установкою для проведення експерименту та порядком виконання роботи.

3. Провести експеримент та одержати криві охолодження для кожного зразка в координатах «температура – час».

4. Провести аналіз кривих охолодження та встановити критичні точки (виявити перегини графіка та температурні зупинки), які відповідають початку та закінченню процесу кристалізації кожного сплаву або чистого компонента.

5. Побудувати трикутник Таммана.

6. Визначити сплав евтектичного складу і точки граничної розчинності компонентів за допомогою трикутника Таммана.

7. Всі одержані дані занести в таблицю.

8. В координатах «температура – концентрація» ($T - c$) побудувати діаграму стану системи Pb-Sn.

2.2. Порядок виконання роботи

В даній лабораторній роботі для побудови діаграми стану системи Pb-Sn використовують термічний аналіз. Для одержання необхідної інформації пропонується студентам в процесі виконання роботи одержувати криві охолодження для всіх зразків з подальшим аналізом експериментальних результатів.

2.3. Підготовка зразків

1. Зробити вибір сплавів системи *Pb-Sn* з різним співвідношенням компонентів. Оскільки при виконанні лабораторної роботи кількість сплавів обмежена, для одержання необхідної і достатньої інформації бажано взяти сплави, які кристалізуються в області твердого розчину, по два сплави доевтектичного складу, два – заевтектичного складу; один зразок – чистий метал.

2. Виходячи із вищезазначеного, підготувати сплави (суміш компонентів) системи *Pb-Sn* однакові за об'ємом наступної концентрації (див. таблицю 1):

Таблиця 1

№ зразка	1	2	3	4	5	6
Склад зразка у вагових %	Чистий метал – Sn або Pb	Pb 90% Sn 10%	Pb 75% Sn 25%	Pb 50% Sn 50%	Pb 30% Sn 70%	Pb 10% Sn 90%

2.4. Проведення експерименту

1. Ознайомитися з установкою для проведення експерименту, схема якої приведена на рисунку 4.

У цій лабораторній роботі використовується спеціальна установка для проведення експериментів, спрямованих на вивчення залежності температури від часу. Схема установки зображена на рис. 4 і складається з кількох основних елементів, кожен з яких виконує важливу функцію у забезпеченні точності та надійності вимірювань.

Основним компонентом установки є піч (1), яка використовується для нагрівання досліджуваних зразків до необхідної температури. Основна частина печі виготовлена з міцного металевого каркасу, в центрі якого між шарами спеціального ізоляційного матеріалу розміщений керамічний циліндр, який має високу термостійкість і добре зберігає тепло. В середині керамічного циліндра розташований нагрівальний елемент - ніхромова спіраль, яка забезпечує рівномірне та стабільне нагрівання в середині печі.

Виготовлені сплави або чистий метал (3), які досліджуються, послідовно поміщаються в керамічні тиглі (2), які розміщують в середині печі (1). Піч нагрівають до визначеної температури, після чого її вимикають та забезпечують певні умови охолодження. Важливо, щоб у печі в процесі експерименту забезпечувалось рівномірне зростання температури та повільне

охолодження (при малих швидкостях) для досягнення рівноважного стану в системі. Піч нагрівають до температури, яка перевищує температуру плавлення олова або свинцю приблизно на 40-60 градусів, тобто температуру обирають різною в залежності від складу сплаву. Після переведення сплаву у рідкий стан в розплав занурюють спай термопар хромель-алюмель (4), за допомогою якої вимірюють температуру досліджуваного зразка в тиглі. Холодні кінці термопар підключені до цифрового мультиметра «UNI-T UT70D» (7), який використовується для реєстрації напруги (U), що генерується термопарою при зміні температури. Цей мультиметр має високу точність вимірювань із похибкою ± 0.01 мВ, що дозволяє отримувати точні дані про температуру протягом усього експерименту. В процесі охолодження зразка реєстрація кривих охолодження (змінення температури зразка з часом) відбувається автоматично за допомогою цифрового мультиметра «UNI-T UT70D» та персонального комп'ютера. Реєстрацію кривих охолодження необхідно вести до 120–130°C. Аналогічні дослідження проводяться для всіх підготовлених в даній роботі зразків.

Таким чином, **криві охолодження записуються безперервно автоматично для всіх зразків, обраних для дослідження в даній роботі, в координатах «температура – час»** (вісь ординат – температура в mV, вісь абсцис - час у хвилинах).

Дані з мультиметра передаються на персональний комп'ютер, де вони можуть бути проаналізовані та збережені для подальшого використання.

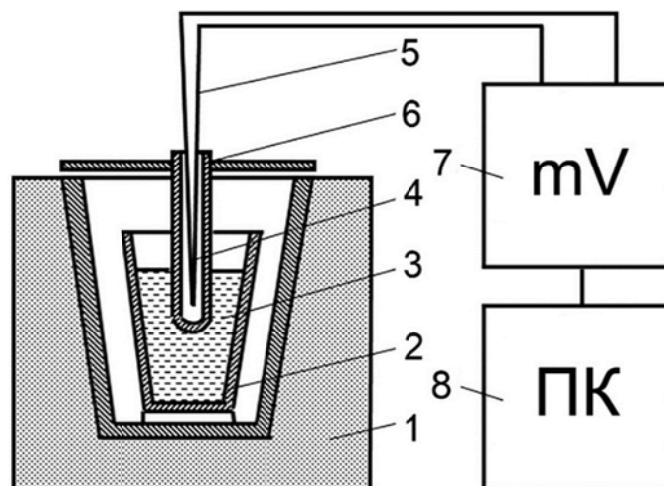


Рис. 4. Схема установки для одержання кривих охолодження: 1 –піч; 2 – тигель; 3 – рідкий метал; 4 – гарячий спай термопар; 5 – термопара; 6 – захисний ковпачок; 7 – мультиметр; 8 – персональний комп'ютер.

Важливим є контроль за охолодженням, оскільки швидкість охолодження може впливати на структуру та властивості матеріалу. Досягнення заданого режиму нагрівання та охолодження забезпечується за допомогою точно налаштованих систем контролю температури.

Переведення показань термопар в mV у градуси Цельсія проводиться відповідно до градувальних даних, наведених у таблиці 2

Таблиця 2

Градування термопар «хромель - алюмель»

T, °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	–	–	0	0.40	0.80	1.20	1.61	2.02	2.43	2.85	3.26
100	3.26	3.68	4.10	4.51	4.92	5.38	5.73	6.13	6.53	6.93	7.33
200	7.33	7.73	8.13	8.54	8.94	9.34	9.75	10.16	10.57	10.98	11.39
300	11.39	11.80	12.21	12.63	13.04	13.46	13.88	14.29	14.71	15.13	15.55
400	15.55	15.98	16.40	16.82	17.24	17.67	18.09	18.51	18.94	19.36	19.79
500	19.79	20.22	20.65	21.07	21.50	21.92	22.35	22.78	23.20	23.63	24.06
600	24.06	24.49	24.91	25.33	25.76	26.19	26.61	27.03	27.45	27.87	28.29
700	28.29	28.72	29.14	29.56	29.97	30.39	30.81	31.23	31.65	32.08	32.48
800	32.48	32.89	33.30	33.71	34.12	34.54	34.93	35.34	35.75	36.15	36.55
900	36.55	36.96	37.76	38.16	38.36	38.56	38.95	39.35	39.75	40.14	40.53

2.5. Аналіз одержаних результатів

З метою встановлення наявності фазових перетворень в досліджуваних зразках необхідно провести *аналіз одержаних кривих охолодження*.

Відомо, що фазові перетворення 1 роду (кристалізація або плавлення, зміна кристалічної модифікації компонента тощо) супроводжуються тепловими ефектами, що порушує плавність лінії зниження температури з часом на кривих охолодження. На них з'являються перегини, зміни нахилу, температурні зупинки. Точки, що відповідають їм, називають **критичними точками сплаву**.

Задача: *на експериментальних кривих охолодження необхідно встановити критичні точки, які відповідають початку та закінченню процесу кристалізації сплаву, тобто встановити інтервал температур, в якому відбувається фазове перетворення для різних сплавів, а для чистого металу встановити температуру плавлення.*

На рисунку 5 схематично представлено криві охолодження для зразків, які досліджуються в даній лабораторній роботі (а), та на діаграмі стану системи *Pb-Sn* відмічено відповідні критичні точки для кожного зразка (б).

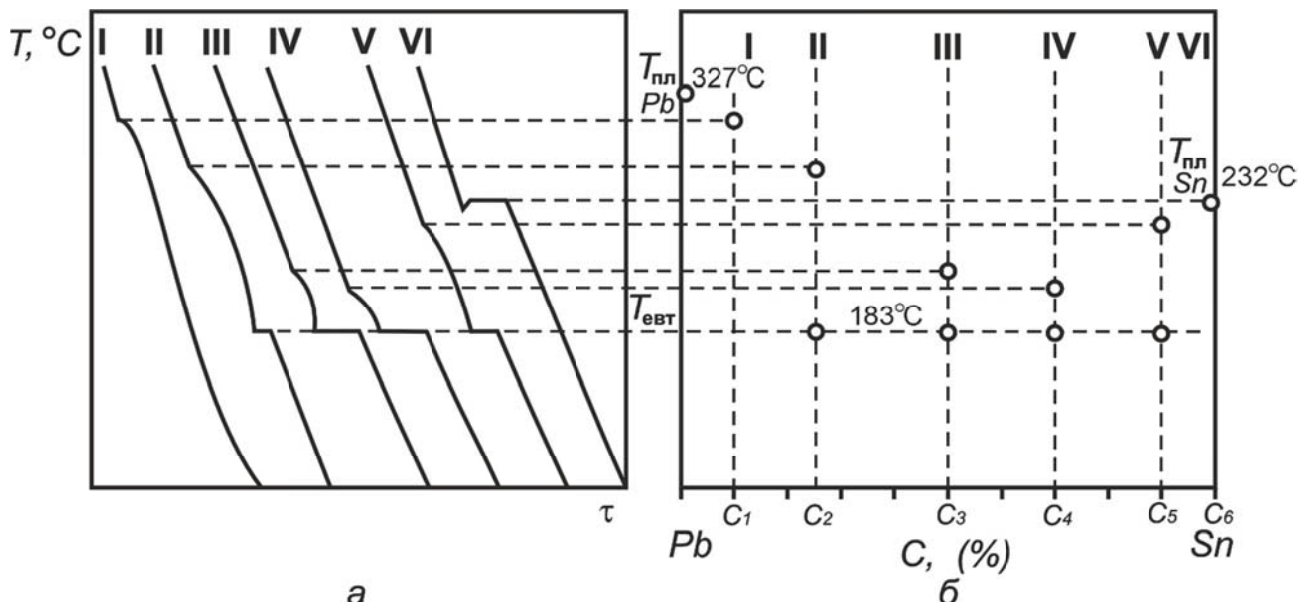


Рис. 5. Криві охолодження для зразків системи *Pb-Sn* (а) та діаграма стану *Pb-Sn* (б) з позначеними критичними точками, які відносяться до кожного зразка (схематично)

Крива I для сплаву *Pb* 90% + *Sn* 10%, який, згідно з діаграмою для рівноважного стану системи *Pb – Sn*, не має евтектики (концентрація компонента В менша, ніж *m*, або більша, ніж *n*). Для цього сплаву крива охолодження має схожий вигляд з кривою охолодження при кристалізації необмеженого твердого розчину. Даний сплав починає кристалізуватися при температурі нижчій, ніж температура кристалізації (див. рисунок 5) чистого свинцю. Відмінність тільки в зміні швидкості охолодження (наявність перегину на кривій охолодження). Це відповідає правилу фаз: $C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$.

Криві II, III – для сплавів складу: *Pb* 75%+*Sn* 25%, *Pb* 50% +*Sn* 50%, що відповідають складу доевтектичних сплавів; та **криві IV, V** – для сплавів складу: *Pb* 30% + *Sn* 70%; *Pb* 10% + *Sn* 90%, які відповідають складу заевтектичних сплавів, **мають однаковий характер**.

Нагадуємо, що при евтектичній температурі доевтектичні сплави складаються з кристалів α -фази і евтектики, заевтектичні – з кристалів β -фази і евтектики.

Як було показано вище, процес кристалізації в сплаві при охолодженні здійснюється в інтервалі температур, який залежить від складу сплаву. Криві охолодження для цих сплавів, починаючи з початку кристалізації сплаву, характеризуються зміненням ходу кривої охолодження (наявності перегину на кривій) до температури евтектичного перетворення. При температурі, яка відповідає евтектичному перетворенню, на кривих охолодження спостерігаються горизонтальні майданчики.

Тривалість температурних зупинок на кривих охолодження, пов'язаних з кристалізацією евтектики, залежить від вихідного складу сплаву і прямо пропорційна кількості евтектичної рідини в сплаві. Після закінчення процесу кристалізації сплавів крива охолодження має повільний низхідний характер.

Крива VI – для чистого металу Sn : в рідкому стані при охолодженні спочатку спостерігається монотонне зниження температури з часом до температури кристалізації Sn ($232\text{ }^{\circ}C$). Далі після деякого ступеня переохолодження, необхідного для початку процесу кристалізації з точки зору термодинаміки, на кривій охолодження з'являється горизонтальна площадка. Правомірність наявності горизонтальної площадки на кривій охолодження підтверджується правилом фаз Гіббса: $C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$. Це означає, що система нонваріантна і не має жодного ступеня свободи до тих пір, поки не зміниться кількість фаз, тобто не закінчиться процес кристалізації (перехід олова з рідкого стану на твердий). Температура на цьому відрізку залишається сталою, оскільки при охолодженні відходження теплоти у доквілля компенсуються виділенням теплоти кристалізації. При подальшому зниженні температури відбувається охолодження вже закриталізованого олова ($C = 1$), крива охолодження має плавний низхідний характер.

Сплав евтектичного складу кристалізується у відповідності з правилом фаз Гіббса при постійній температурі, яка називається евтектичною температурою: $C = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$, де $K = 2$ (система складається із двох компонентів); $\Phi = 3$ (при кристалізації евтектики в рівновазі знаходяться три фази: рідка та дві тверді (α - твердий розчин з граничною розчинністю B в A , β -твердий розчин з граничною розчинністю A в B)).

Криві охолодження для сплаву евтектичного складу мають аналогічний вигляд, як і криві охолодження для чистого металу. При температурі евтектичного перетворення на кривих охолодження спостерігається горизонтальний майданчик.

Отримані критичні точки вносяться до зведеної таблиці 3

Таблиця 3

Номер сплаву	Склад сплаву, %		Температура кристалізації, °С	
	<i>Pb</i>	<i>Sn</i>	початок	кінець
1	0	100		
2	90	10		
3	75	25		
4	50	50		
5	30	70		
6	10	90		

Нагадуємо, що серед сплавів, що досліджувалися, відсутній сплав евтектичного складу. Існує можливість експериментально визначити концентрацію евтектичного сплаву і точки граничної розчинності компонентів А в В та В в А за допомогою побудови трикутника Таммана.

2.6. Побудова трикутника Таммана

Якщо процес охолодження ведеться в однакових умовах (однакові за об'ємом сплаву й однакова швидкість відведення тепла), то довжина горизонтального майданчика на кривій охолодження (так званої евтектичної зупинки, тобто час процесу кристалізації евтектичної частини) пропорційна вмісту евтектики в суміші. Евтектична зупинка на кривих охолодження з дуже великим вмістом одного з компонентів мала і навіть може бути непоміченою. Найдовша евтектична зупинка характерна для евтектики.

Якщо на діаграмі стану відкласти по вертикалі вниз від евтектичної горизонталі відрізки, пропорційні або такі, що дорівнюють довжинам горизонтальних ділянок (майданчиків) для кожного сплаву, що досліджувалися, і з'єднати їхні кінці, то можна отримати **трикутник**

Таммана (ΔABF), який дає змогу екстраполяцією визначити **склад евтектичного сплаву**, якщо він не потрапив у перелік досліджуваних сплавів. **Склад евтектичного сплаву можна знайти за проекцією на вісь абсцис вершини трикутника Таммана**. В результаті побудови трикутника Таммана видно, що сплав евтектичного складу має найдовшу горизонтальну евтектичну ділянку.

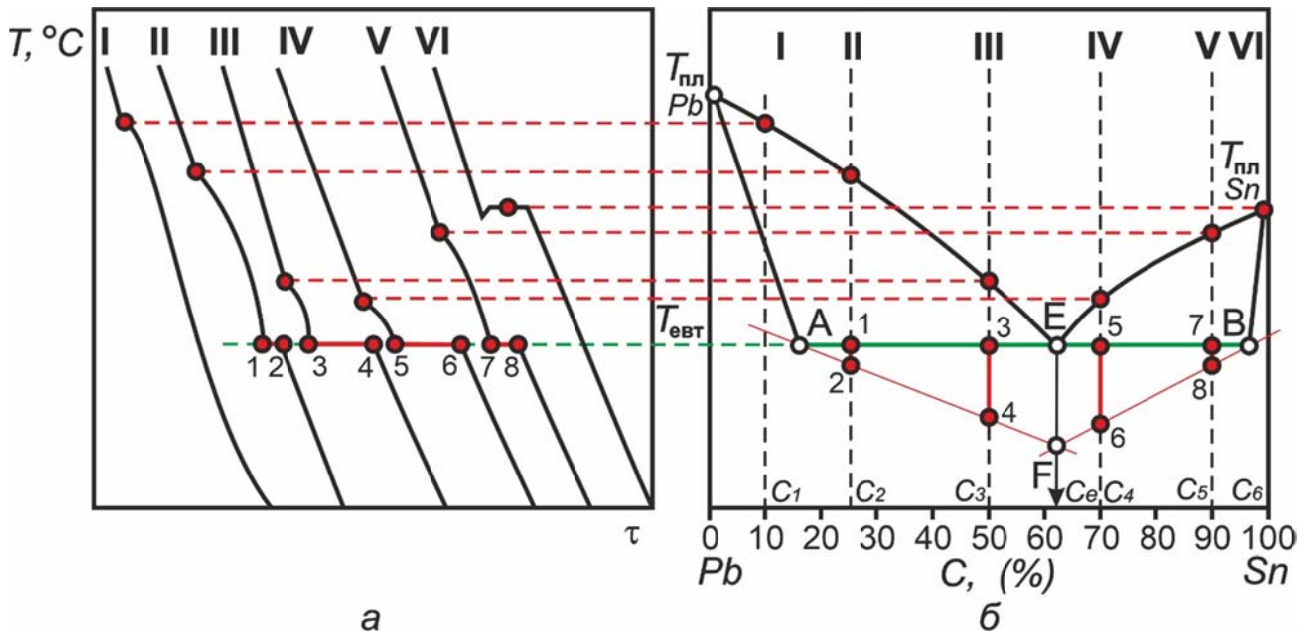


Рис. 6. Криві охолодження (а) та побудова діаграми стану системи Pb – Sn та трикутника Таммана (б) за експериментальними кривими охолодження

Пам'ятаємо, що мета даної лабораторної роботи – побудувати діаграму стану системи Pb-Sn, яка є системою з евтектичним перетворенням з обмеженою розчинністю компонентів у твердих фазах.

Трикутник Таммана для такої діаграми стану схематично матиме вигляд, представлений на рис. 6. У цьому випадку сторони трикутника перетинатимуть евтектичну лінію. Точки перетину сторін трикутника з евтектичною горизонталлю дають граничну розчинність компонентів В в А (проекція цієї точки на вісь абсцис зліва) і А в В (проекція цієї точки на вісь абсцис справа). Таким чином, за допомогою побудови трикутника Таммана ми отримуємо додаткову інформацію: визначаємо, крім складу евтектичного сплаву, граничну взаємну розчинність компонентів при температурі евтектичного перетворення в системі.

2.7. Побудова діаграми стану системи *Pb-Sn* за експериментальними результатами

За результатами обробки кривих охолодження та даних, які одержано за допомогою трикутника Тамана, побудувати діаграму стану системи *Pb-Sn*.

Для побудови діаграми стану системи *Pb-Sn* в координатах «температура – концентрація» ($T - c$) використовуємо дані, які наведено в таблиці 3, та інформацію, яку одержано за допомогою побудови трикутника Таммана. На графіку на осі абсцис відмітимо склад сплавів, що досліджувалися в роботі, та склад евтектичного сплаву. Від осі абсцис в цих точках проводимо перпендикуляри вгору. На перпендикулярах для кожного сплаву необхідно відмітити температуру початку та кінця фазового перетворення (дані взяти із таблиці 3). На евтектичній горизонталі відмічаємо точки, які відповідають граничній розчинності компонентів (одержали за допомогою побудови трикутника Таммана). На осях ординат відмічаємо температуру плавлення чистих металів ($T_{пл}Sn = 232\text{ }^{\circ}\text{C}$ – визначаємо із кривої охолодження для олова; $T_{пл}Pb$ беремо із довідкової літератури, вона дорівнює $327\text{ }^{\circ}\text{C}$). Поєднавши на діаграмі температури плавлення чистих металів, критичні точки початку кристалізації сплавів, і враховуючи додаткову інформацію щодо складу евтектичного сплаву, отримаємо **лінію ліквідусу**. Вище її сплави перебувають у рідкому стані.

Точки (температуру) закінчення кристалізації сплавів будуть знаходитися на евтектичній лінії (температура закінчення кристалізації сплавів) і, з урахуванням одержаних даних про граничну розчинність компонентів (див. рисунок 5), визначаємо **лінію солідусу**. Для цього поєднуємо: температуру плавлення *Pb* - точку граничної розчинності *B* в *A* (**A**) – всі точки, які будуть знаходитися на евтектичній горизонталі – точку граничної розчинності *A* в *B* (**B**) – температуру плавлення *Sn*. Нижче лінії солідусу сплави знаходяться в твердому стані. Між лініями ліквідус та солідус сплави складаються з рідкої та твердої фаз.

Для порівняння на рисунку 7 приведена діаграма стану системи *Pb-Sn*, яка взята із довідкової літератури.

Таким чином, в даній роботі експериментально за допомогою термічного аналізу та побудови трикутника Таммана побудована діаграму стану системи «свинець-олово».

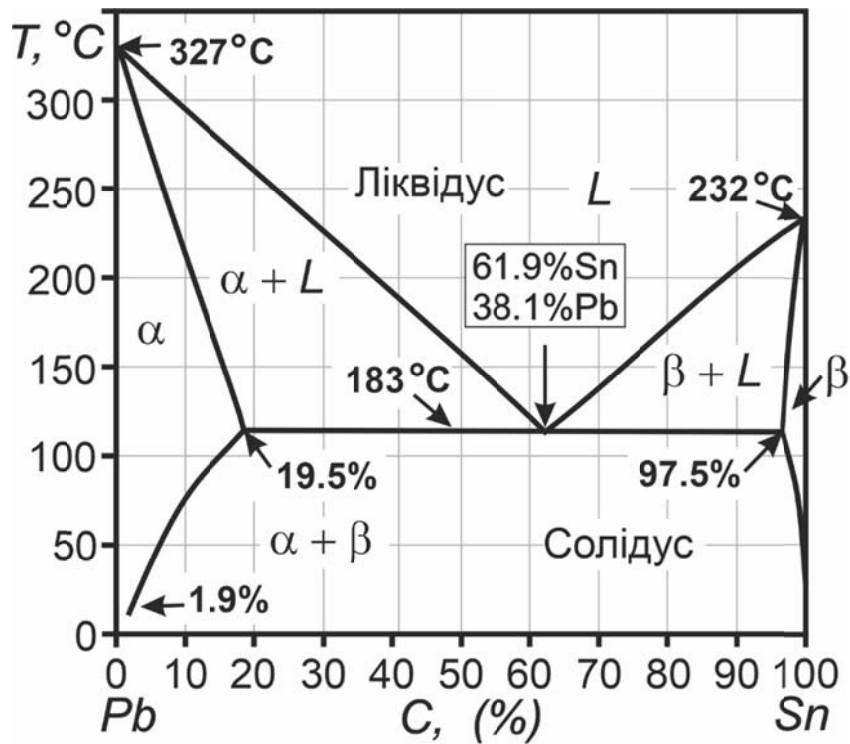


Рис. 7. Діаграма стану системи Pb-Sn (з довідкової літератури)

ЗВІТ

1. Представити експериментально одержані криві охолодження для всіх сплавів системи **Pb-Sn**, які були обрано для дослідження, та чистого металу **Sn**.
2. Визначені з аналізу кривих охолодження критичні точки – початок та кінець фазового перетворення для зразків системи **Pb-Sn**, що досліджувалися, представити у вигляді таблиці 4.

Таблиця 4.

№ зразка	Склад зразка, % вагові	Температура, °C T ₁ - початок кристалізації	Температура, °C T ₂ -кінець кристалізації

3. За результатами обробки кривих охолодження, які наведені в таблиці 4, побудувати діаграму стану системи **Pb-Sn**. На цій діаграмі побудувати трикутник Таммана за даними, взятими із кривих охолодження, визначити та нанести на діаграму точки, які відповідають складу евтектичного сплаву (на вісь абсцис) та взаємної граничної розчинності компонентів в системі (на евтектичній горизонталі).
4. Порівняти побудовану діаграму стану системи **Pb-Sn** з діаграмою стану для даної системи, взятої з довідкової літератури.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Зиман З. З. Сіренко А. Ф. Основи фізичного матеріалознавства: Навчальний посібник. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2005. – 288 с.
2. Хільчевський В. В., Кондратюк С. Є., Степаненко В. О., Лопатько К. Г.. Матеріалознавство і технологія конструкційних матеріалів (за редакцією В. О. Степаненка): Навчальний посібник. – Київ “Либідь”, 2002. – 328 с.
3. Азнаурян І. О. Фізика та фізичні методи дослідження матеріалів: Навчальний посібник. – К.: КНУБА, 2007. – 250 с.
4. Кшнякин. В. С., Опанасюк А. С., Дядюра К. О. Основи фізичного матеріалознавства: Навчальний посібник. – Суми: Сумський державний університет, 2015. – 466 с.
5. Бялік О. М., Черненко В. С., Писаренко В. М., Москаленко Ю. Н. Металознавство. – К.: Політехніка, 2002. – 383 с.