

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ**
по дисциплине "Электронное материаловедение"

Для специальности: 11.02.13 Твердотельная электроника

Форма обучения: очная

Обсуждены и рекомендованы на заседании методического
совета СПК от «20» января 2023 г, протокол № 5
Председатель методического совета СПК

Сергеева Светлана Ивановна

Одобрены на заседании педагогического
совета СПК от «27» января 2023 г, протокол № 5
Председатель педагогического совета СПК

Дегтев Дмитрий Николаевич

2023

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В курсе материаловедения электронной техники понимание диаграмм состояния двухкомпонентных систем является одним из основных и важнейших. Современная интегральная схема состоит из многих различных материалов, находящихся в контакте друг с другом. Поэтому разработка интегральных схем и технологии их производства требует знания диаграмм состояния для оценки совместимости материалов схемы в условиях их изготовления и эксплуатации. Знание диаграмм фазовых равновесий используется в изучении технологии полупроводниковых материалов и физико-химических основ легирования полупроводников.

При рассмотрении равновесия фаз в гетерогенных системах целью анализа является установление взаимосвязей между параметрами, характеризующими состояние системы. Основными параметрами гетерогенного равновесия являются температура, давление и концентрация в различных фазах. В системах, образованных конденсированными фазами, роль давления сравнительно невелика, поэтому основными параметрами будут температура и концентрация одного из компонентов.

Свойства сплава определяются состоянием сплава и его микроструктурой.

Состояние сплава определяется:

- фазами, присутствующими в сплаве;
- составом каждой фазы;
- весовой (массовой) долей каждой фазы (в %).

Микроструктура определяется характерным размером (порядка нанометров, микрометров, миллиметров) и морфологией фаз. Под морфологией понимают форму твердых фаз в материале (например, глобулы, диски, столбики) - рис. 1. Самый простой и распространенный метод изучения микроструктуры – оптическая металлография.



Рис. 1. Морфология фаз в материале

1. Основные фазы в сплавах

Рассмотрим двойную металлическую систему А–В. В жидком состоянии обычно существует полная взаимная растворимость компонентов друг в друге. При затвердевании возможны следующие три варианта взаимодействия компонентов А и В:

- атомы А и В сильно отталкивают друг друга; в результате формируется механическая смесь зерен двух чистых компонентов, кристаллизующихся порознь, т. е. А + В;
- силы взаимодействия (отталкивания и притяжения) между атомами А и В малы; в результате атомы компонента В частично или полностью растворяются в решетке А и наоборот. В этом случае образуются ограниченные или неограниченные твердые растворы, причем в первом случае образуются также механические смеси ограниченных твердых растворов;
- атомы А и В испытывают сильное взаимное притяжение; в этом случае могут формироваться химические соединения, в том числе интерметаллиды (в системах металл–металл).

Таким образом, в сплавах могут образовываться следующие основные фазы: жидкие растворы, твердые растворы, химические соединения. Сплав может быть однофазным (гомогенным) или многофазным (гетерогенным).

1.1. Твердые растворы

В жидком состоянии большинство сплавов, применяемых в технике, представляют собой химически однородные жидкости, т. е. жидкие растворы. При затвердевании в ряде таких сплавов однородность сохраняется, следовательно, сохраняется растворимость компонентов в твердом состоянии.

Твердые растворы – это кристаллические фазы, имеющие решетку основного компонента А (растворителя), в которой размещены атомы другого (или других) компонентов (В и т. д.).

Твердые растворы обозначают греческими буквами, например: $\alpha = A(B)$, где А – растворитель, В – растворяемый компонент. Схематически микроструктура твердого раствора (однофазный сплав) показана на рис. 2.

Различают твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения. При образовании твердого раствора замещения атомы растворенного компонента В статистически случайно занимают узлы решетки растворителя А. При этом решетка искажается, что приводит к изменению параметра решетки и возникновению напряжений.

Твердые растворы внедрения образуются в том случае, когда атомы растворенного компонента В внедряются в межузельные промежутки растворителя А. При этом атомы компонента В занимают не любые междоузлия, а только те, которые имеют достаточный свободный объем. В таких пустотах могут разместиться только атомы с очень малыми размерами.

Наименьшие размеры имеют атомы неметаллов (водород, азот, углерод, бор); именно они образуют с металлами твердые растворы внедрения. Но и у этих элементов размер атомов превышает размеры междоузлий в решетке металлов, Поэтому при образовании твердого раствора внедрения решетка металла искажается и возникают напряжения. При этом тип решетки не изменяется. Максимальная концентрация твердого раствора внедрения не может быть высокой: обычно она не превышает $1 \div 2$ вес. %. Таким образом, твердые растворы внедрения являются ограниченными.

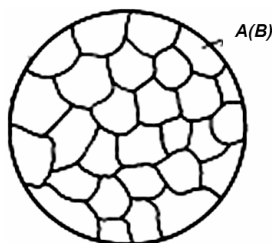


Рис. 2. Схема микроструктуры твердого раствора

Неограниченные твердые растворы образуются, если выполняются следующие условия:

- компоненты А и В имеют одинаковый тип решетки (изоморфизм);
- различие атомных радиусов (или периодов решеток) компонентов А и В не превышает 15 %;
- атомы компонентов А и В имеют одинаковую валентность;
- взаимодействие между компонентами А и В слабое, т. е. силы притяжения и отталкивания малы.

Период решетки твердого раствора a подчиняется закону *Вега*рда:

$$a = C_A a_A + C_B a_B,$$

где a_A и a_B – периоды решеток компонентов А и В, C_A и C_B – их концентрации.

1.2. Химические соединения

Химические соединения имеют следующие особенности, отличающие их от твердых растворов:

- соединение имеет строго определенное соотношение между числом атомов элементов А и В, соответствующее стехиометрическому составу, выраженному формулой A_mB_n ;
- соединение имеет специфическую решетку, отличную от решеток исходных компонентов;
- соединения имеют постоянную температуру плавления (диссоциации);
- свойства соединения существенно отличаются от свойств исходных компонентов; например, соединение Fe_3C имеет высокую твердость, но очень хрупкое, что связано с наличием ковалентной связи между атомами Fe и C.

Если химическое соединение A_mB_n является устойчивым (конгруэнтно-плавящимся), т. е. не диссоциирует вплоть до температуры плавления, то его можно рассматривать как самостоятельный компонент С, способный образовывать твердые растворы с исходными компонентами А и В.

1.3. Механические смеси

Механическая смесь двух компонентов А и В образуется, если они не способны к взаимному растворению в твердом состоянии и не вступают в химические реакции друг с другом с образованием химического соединения. При таких условиях сплав будет состоять из кристаллов А и В (рис. 3 а), отчетливо выявляемой с помощью металлографии (рис. 3 б). В общем виде механические смеси обозначают: $A + B$.

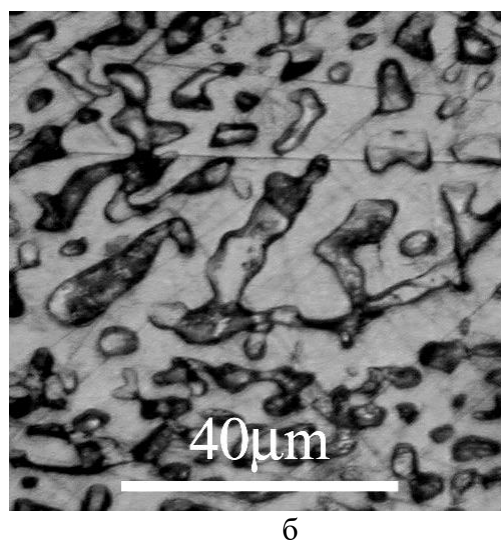
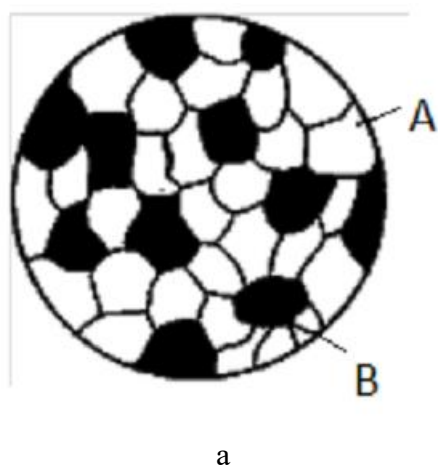


Рис. 3. Микроструктура механической смеси (схема) - а;
микроструктура сплава Вi-40 вес. % Сd - б

Образующими смесь фазами могут быть элементы и соединения, но чаще ими являются твердые растворы. Образование смесей происходит при выделении второй фазы из пересыщенных твердых растворов, вследствие эвтектических или эвтектоидных превращений.

2. Диаграммы состояния двойных сплавов

Диаграмма состояния сплава – это графическое изображение состояния сплава в зависимости от температуры и химического состава. В каждой точке диаграммы можно определить состояние сплава, а именно:

- фазовый состав сплава (тип и число фаз);
- химический состав каждой фазы;
- массовую долю каждой фазы (в двухфазных областях).

Диаграмма состояния показывает только устойчивые или равновесные состояния. Поэтому диаграммы состояния называют также диаграммами фазового равновесия. При равновесии состояние сплава данного состава при данной температуре и давлении термодинамически стабильно, т. е. отсутствует стремление к изменению этого состояния во времени.

Состояние системы (сплава) определяется тремя параметрами: температура, давление и концентрация компонентов.

2.1. Правило фаз Гиббса

Состояние сплава зависит от внешних (температура, давление) и внутренних (концентрация) параметров. Это состояние характеризуется числом образовавшихся фаз, их составом (концентрацией) и отношением масс (массовых долей фаз). Закономерности изменения числа фаз в гетерогенных системах (с числом фаз ≥ 2) определяются правилом фаз Гиббса.

Правило фаз устанавливает зависимость между числом степеней свободы, числом компонентов и числом фаз. Оно выражается уравнением

$$C = K - \Phi + 2, \quad (1)$$

где C – число степеней свободы (или вариантность); K – число компонентов, образующих систему; 2 – число внешних параметров (температура и давление); Φ – число фаз, находящихся в равновесии.

Под числом степеней свободы (вариантностью системы) понимают число независимых внутренних (концентрация) и внешних (температура, давление) параметров, значение которых можно изменять без изменения числа фаз, находящихся в равновесии.

Если число степеней свободы $C = 0$, то это означает, что для сохранения фазового равновесия ($\Phi = \text{const}$) необходимо, чтобы все параметры оставались постоянными, т. е. концентрация $n = \text{const}$, температура $T = \text{const}$ и давление $P = \text{const}$.

Если же число степеней свободы $C = 1$, то это означает, что для сохранения фазового равновесия ($\Phi = \text{const}$) необходимо, чтобы только один из параметров изменялся в некоторых пределах, а два других оставались постоянными.

Если принять, что все фазовые превращения в металлах и сплавах происходят при постоянном давлении ($P = \text{const}$), то число внешних факторов будет равно 1 (температура), и правило фаз примет вид

$$C = K - \Phi + 1. \quad (2)$$

Правило фаз позволяет проверять правильность построения кривых охлаждения и диаграмм состояния на тех отрезках и в тех областях, где число фаз $\Phi \geq 2$.

2.2. Построение диаграмм состояния

Диаграмму состояния системы А–В строят с помощью термического анализа в координатах температура–концентрация.

Установка для построения диаграмм состояния термическим методом показана на рис. 4.

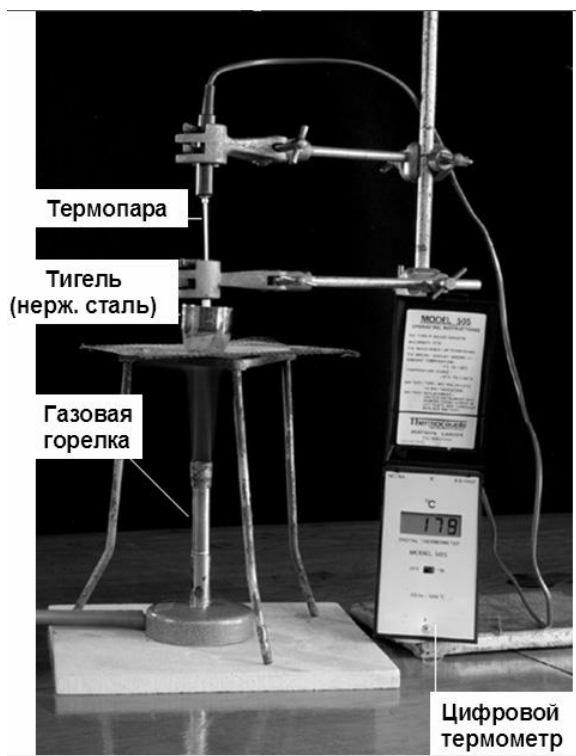


Рис. 4. Установка для изучения процесса кристаллизации с целью построения диаграмм состояния термическим методом

Температуру измеряют с помощью термопары. Термопара состоит из двух проволок из разных металлов, сваренных на одном конце (горячий спай). Два других конца подключены к цифровому милливольтметру, отградуированному в °С.

Рассмотрим метод построения диаграмм состояния на примере системы, образующей неограниченные твердые растворы. Суть метода сводится к следующему:

- готовят набор сплавов различного состава, включая чистые компоненты А и В;
- каждый состав помещают в огнеупорный тигель и нагревают в печи или с помощью газовой горелки до полного расплавления;
- после расплавления каждый состав медленно охлаждают, измеряя температуру в каждый момент времени. По этим данным строят кривые, описывающие процесс кристаллизации – кривые охлаждения (в координатах температура–время) (рис. 5 и 6 а);
- на каждой кривой находят точки остановки температуры или точки перегиба (рис. 5 и 6а). Это так называемые критические точки, т. е. температуры, при которых происходят фазовые превращения. Причиной остановки температуры на кривой охлаждения чистого металла (рис. 5а) является выделение скрытой теплоты кристаллизации, компенсирующее отвод тепла при охлаждении. Этим же эффектом объясняется замедление падения температуры (перегиб на кривой охлаждения) при затвердевании сплава (рис. 5б);

- поскольку диаграмма состояния, по определению, описывает равновесные состояния (фазы), не зависящие от времени, то шкалу времени на кривых охлаждения можно отбросить ;
- критические точки для каждого состава наносят на диаграмму в координатах температура – концентрация (рис. 6б);
- линия, проведенная по точкам начала кристаллизации, называется линией ликвидус. Выше этой линии сплав находится в жидком состоянии. Линия, проведенная по точкам конца кристаллизации, называется линией солидус. Ниже линии солидус сплав находится в твердом (кристаллическом) состоянии (рис. 6 б). Между линиями ликвидус и солидус сплав находится в двухфазном состоянии: жидкость + кристалл. Полученная картина и является диаграммой состояния данной системы (рис. 6 в).

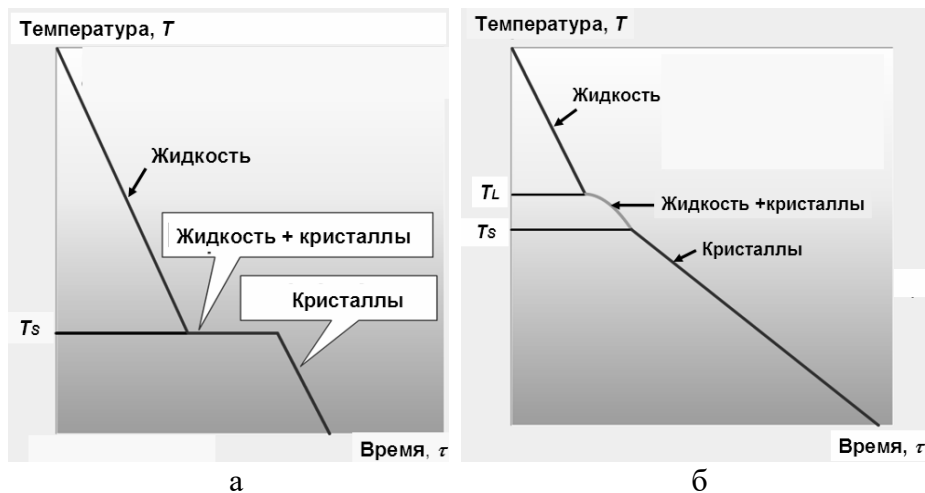


Рис. 5. Кривые охлаждения: а – для чистого металла; б – для сплава со структурой твердого раствора. T_L и T_S – температуры начала и конца кристаллизации, соответственно

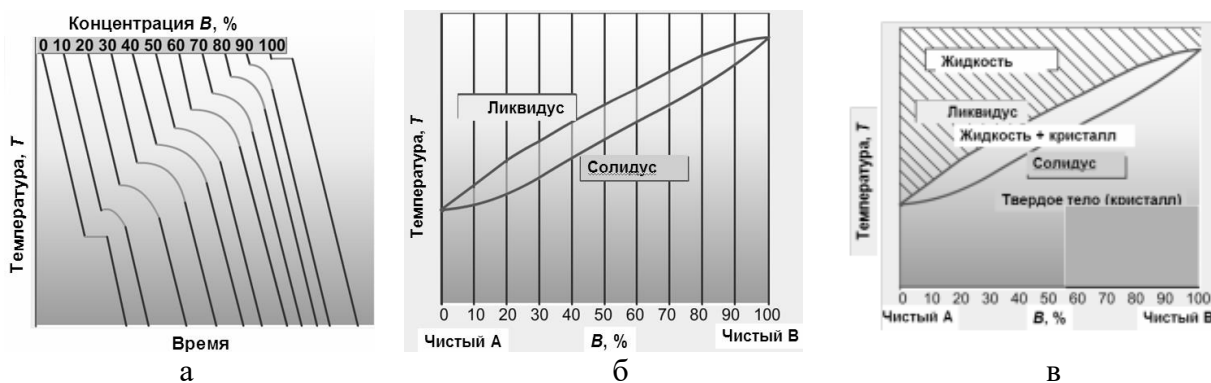


Рис. 6. Построение диаграммы состояния сплава (на примере сплава, образующего неограниченные твердые растворы)

2.3. Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси чистых компонентов (1-го рода)

Исходные данные:

- компоненты: химические элементы А и В ($K=2$);

- оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, а в твердом состоянии нерастворимы и не образуют химических соединений;
- фазы: жидкость L, кристаллы A и B; максимальное число фаз $\Phi_{\max} = 3$.

Общий вид диаграммы состояния приведен на рис. 7. Точки A и B – температуры плавления (кристаллизации) чистых компонентов A и B. Линия ACB – линия ликвидус (начало кристаллизации). Выше этой линии все сплавы находятся в жидком состоянии. Линия DCE – линия солидус (конец кристаллизации). Ниже этой линии все сплавы находятся в твердом состоянии. Между линиями ликвидус и солидус сплавы находятся в двухфазном состоянии: жидкость + кристаллы A или жидкость + кристаллы B.

На рис. 8 показаны кривые охлаждения сплавов I, II, III с различным содержанием компонента B, восстановленные по диаграмме состояния. Температуры начала кристаллизации у них различные (точки 1, 2 и 1, соответственно), но заканчивают кристаллизацию они при одной и той же температуре t_E (точка 2', линия DCE), а сплав II кристаллизуется только при t_E .

Сплав II является особым. Кривая охлаждения этого сплава аналогична кривым охлаждения чистых металлов. После отрезка 0–2 (охлаждение жидкого сплава) имеется только одна температурная остановка 2–2', т. е. кристаллизация происходит при постоянной температуре t_E , меньшей, чем у компонентов A и B. Это объясняется отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии: происходит длительное перераспределение хорошо перемешанных в расплаве атомов элементов до тех пор, пока в определенных участках (с энергетической флуктуацией) не будет достигнута их концентрация, необходимая для формирования зародыша размером выше критического ($r > r_{кр}$). Как только перераспределение элементов полностью закончится, произойдет их одновременная кристаллизация при постоянной температуре t_E ($C = 0$), причем в одном участке ведущей фазой является металл A, а в другом – металл B. Рост зародыша ведущей фазы способствует обогащению окружающей его жидкости атомами другого компонента, и в ней происходит образование его кристаллов. Так, попеременно жидкость то в одном месте, то в другом, пересыщаясь атомами A и B, кристаллизуется с образованием механической смеси их кристаллов.

Поскольку температура затвердевания данного сплава заметно ниже, чем исходных элементов, то диффузионное движение атомов затруднено. Поэтому формируется мелкозернистая однородная механическая смесь чистых компонентов (зерен) A и B.

Механическая смесь двух или более компонентов, кристаллизующаяся одновременно из жидкого сплава определенного химического состава при постоянной и минимальной для данной системы температуре, называется *эвтектикой*. Химический состав эвтектической смеси определенных компонентов всегда одинаков, он определяется точкой C. Эвтектику или эвтектическую структуру обозначают: $E = A + B$.

Она образуется по эвтектической реакции $L_C \leftrightarrow A + B$ при эвтектической концентрации (точка C) и эвтектической температуре t_E .

Сплав II называют эвтектическим («эвтектика» – от др. греч.: легкоплавкий).

Сплавы I (левее точки C) и III (правее точки C) называются доэвтектическими и заэвтектическими соответственно. Эти сплавы кристаллизуются в интервалах температур, соответствующих точкам перегиба 1 и 2 на кривых охлаждения (рис. 8). В точках 1 образуются кристаллы того элемента, которому легче сформировать устойчивый зародыш ($r > r_{кр}$). Это легче сделать тому металлу, концентрация которого выше эвтектической. В доэвтектических сплавах избыточным является металл A, в заэвтектических – металл B. Постепенная кристаллизация избыточного металла уменьшает его концентрацию в остатках жидкой фазы. При этом происходит диффузионное разделение атомов, нерастворимых друг в друге в твердом состоянии. При температуре t_E перераспределение заканчивается, остатки жидкой фазы достигнут эвтектической концентрации (точка C), и на отрезках 2–2' произойдет совместная кристаллизация компонентов по реакции $L_C \rightarrow A + B$. Таким образом, в твердом состоянии сплавы данной системы делятся на три вида:

- (I) доэвтектических: концентрация В – в интервале от 0 % до точки С; структура – зерна А + эвтектика (А+В);
 (II) эвтектический: концентрация В – точка С; структура – эвтектика (А+В);
 (III) заэвтектических: концентрация В – от точки С до 100%; структура – зерна В + эвтектика (А+В).

Последовательность формирования микроструктуры сплавов I и II показана на рис. 8. Схема финишных микроструктур показана на рис. 9.

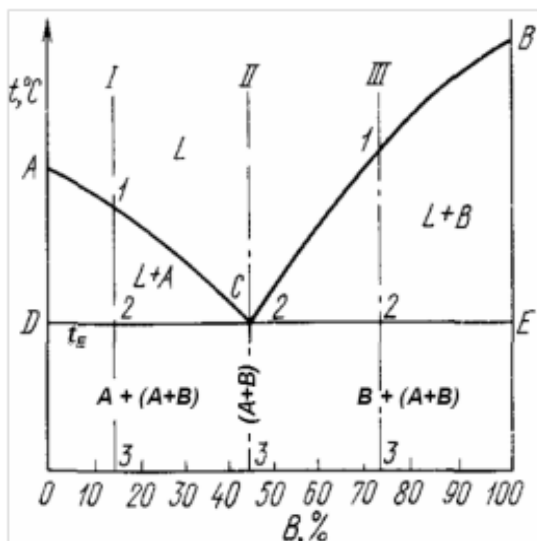


Рис. 7. Диаграмма состояния сплава, образующего механическую смесь чистых компонентов

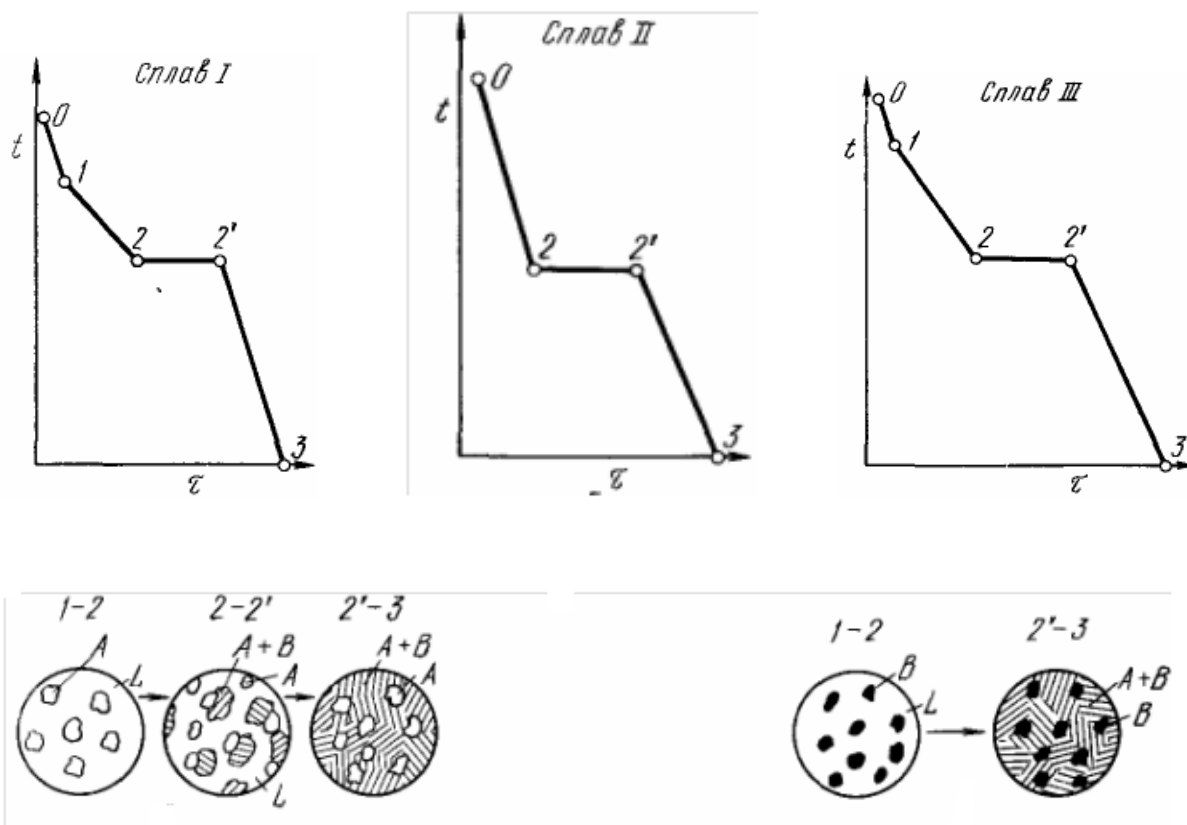


Рис. 8. Кривые охлаждения доэвтектического (I), эвтектического (II) и заэвтектического (III) сплавов. Внизу приведены схемы структур доэвтектического (слева) и заэвтектического (справа) сплавов

Проверим правильность построения кривых охлаждения и диаграммы состояния с помощью правила фаз

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

на примере сплава I:

- отрезок 1–2: $C = 2 - 2 + 1 = 1$, следовательно, температура T изменяется;
- отрезок 2–2': $C = 2 - 3 + 1 = 0$, следовательно, температура $T = \text{const}$;
- отрезок 2'–3: $C = 2 - 2 + 1 = 1$, следовательно, температура T изменяется.

Таким образом, кривая охлаждения построена правильно.

Структурные составляющие сплава. Следует различать фазовый и структурный состав сплавов. Структурными составляющими называют отдельные структурно обособленные части сплава, имеющие характерное строение. Для данной системы твердыми фазами являются зерна A и B , а структурными составляющими – зерна A , зерна B и эвтектика ($A+B$).

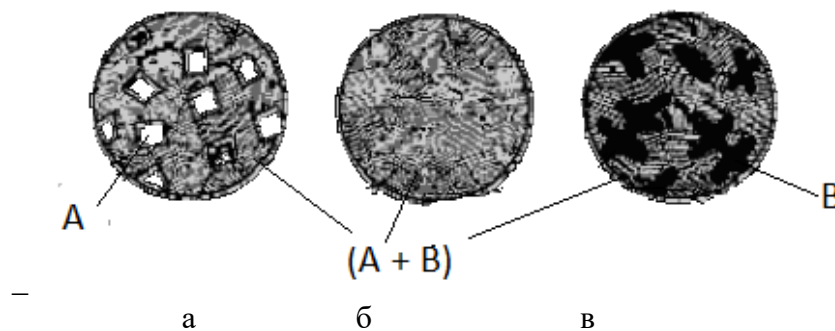


Рис. 9. Схема микроструктур сплавов, образующих механические смеси чистых компонентов: а – доэвтектического, б – эвтектического, в – заэвтектического

2.4. Диаграмма состояния сплавов, образующих неограниченные твердые растворы (2-го рода)

Напомним условия образования неограниченных твердых растворов:

- компоненты имеют одинаковый тип решетки (изоморфизм);
- размеры атомов компонентов отличаются не более, чем на 15 %;
- компоненты имеют одинаковую валентность.

Исходные данные:

- компоненты: A , B ($K = 2$);
- оба компонента неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях и не образуют химических соединений;
- фазы: жидкий сплав L , твердый раствор α .

Диаграмма состояния показана на рис. 10. Точки A и B – температуры плавления (кристаллизации) чистых компонентов A и B . Линия AmB – линия ликвидус, линия AnB – линия солидус. В системах данного типа все сплавы кристаллизуются однотипно. Кривая охлаждения, описывающая процесс кристаллизации, показана на рис. 11. На отрезке 0–1 монотонно охлаждается жидкий сплав L . В точке 1 (на линии ликвидус) зарождаются первые кристаллы α , на отрезке 1–2 сплав находится в двухфазном состоянии $L+\alpha$, а при достижении линии солидус (точка 2) кристаллизация заканчивается. Поскольку растворимость компонентов в твердом состоянии неограниченна и их решетки однотипны, то не имеет значения, на базе какого элемента образован твердый раствор. Поэтому между линиями ликвидус и солидус сплавы находятся в двухфазном ($L+\alpha$) состоянии.

Проверим правильность построения кривой охлаждения (рис. 11) с помощью правила фаз. На отрезке 1–2: $C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$. Следовательно, на данном отрезке температура T изменяется, что и требовалось подтвердить.

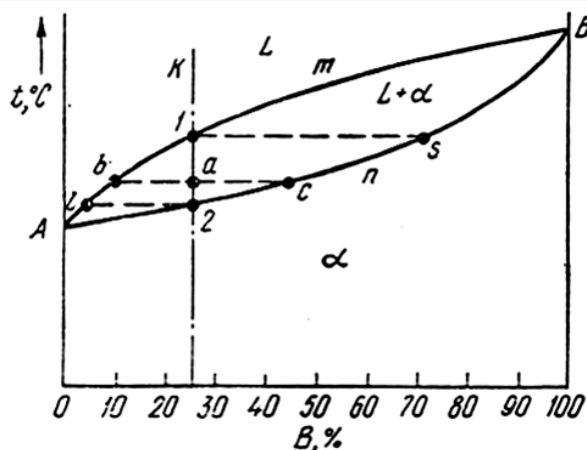


Рис. 10. Диаграмма состояния сплава, образующего неограниченные твердые растворы

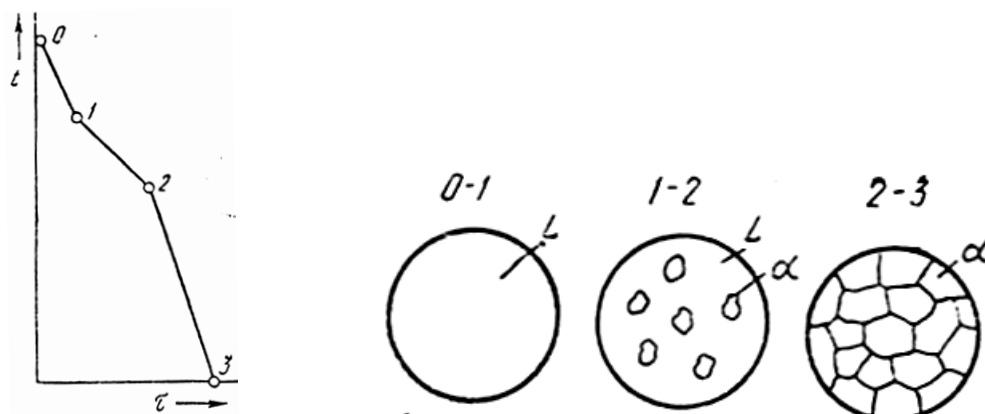


Рис. 11. Кривая охлаждения и схема формирования структур сплава, образующего неограниченные твердые растворы

2.5. Правило отрезков и правило рычага

Рассмотрим диаграмму состояния Cu-Ni с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (рис. 12). Выберем две рабочих точки на диаграмме состояния: A и B. Точка A расположена ниже линии солидус, и состояние сплава полностью определено: сплав на 100 % состоит из одной фазы (α – твердый раствор) и имеет состав 40 % Cu – 60 % Ni (вес. %). Полностью известно состояние сплава и в любой точке выше линии ликвидус (жидкость).

Теперь рассмотрим точку B. Из диаграммы состояния видно, что сплав состоит из двух фаз: L и α . Однако концентрация Ni в каждой фазе и их весовая (массовая) доля неизвестны. Эти величины находят с помощью правила отрезков (концентрация) и правила рычага (массовая доля).

Правило отрезков. Через выбранную рабочую точку B (см. рис. 13) проводят горизонтальную прямую (изотерму) до пересечения с линиями ликвидус и солидус. Эту линию называют *конодой*.

Правило отрезков:

- точка a на линии ликвидус дает концентрацию Ni в жидкости: $C_L = 32$ вес. % Ni;

• точка b на линии солидус дает концентрацию Ni в твердой фазе (в α – твердом растворе): $C_\alpha = 43$ вес. % Ni.

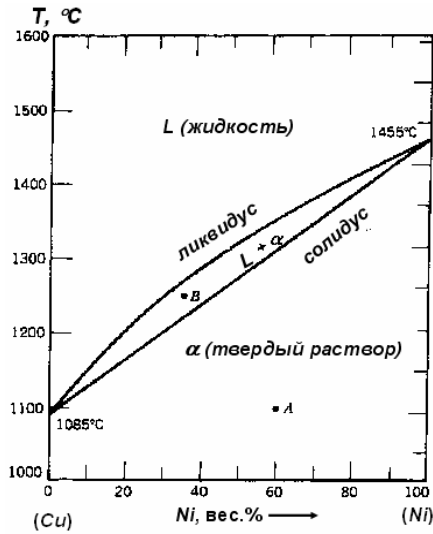


Рис. 12. Диаграмма состояния Cu-Ni

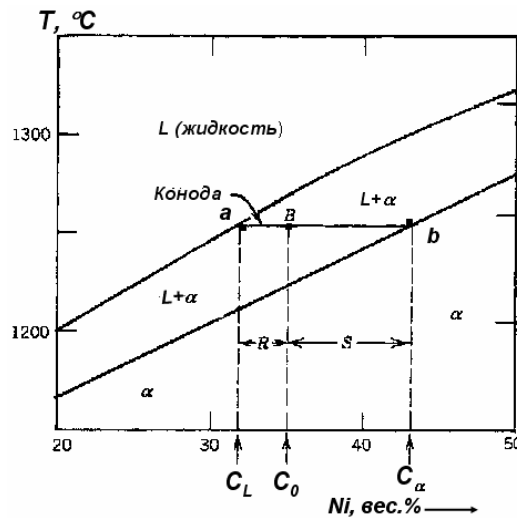


Рис. 13. Диаграмма состояния Cu-Ni (к правилу отрезков и правилу рычага)

Правило рычага. Используем то же построение, что и для правила отрезков (рис. 13). Пусть концентрация Ni рабочей точке B равна C_0 . Рабочая точка B (точка опоры) делит коноду ав (рычаг) на два плеча aB и Bb.

Применим для коноды условие равновесия рычага (рис. 14): отношение масс обратно пропорционально отношению длин плеч рычага:

$$\frac{m_\alpha}{m_L} = \frac{aB}{Bb} = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_0}, \quad (3)$$

где m_α и m_L – массы α – твердого раствора и жидкости, соответственно.

Массовая доля α – твердого раствора будет равна

$$W_\alpha = \frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_L} = \frac{aB}{ab} = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L}. \quad (4)$$

Массовая доля жидкости будет равна

$$W_L = \frac{m_L}{m_\alpha + m_L} = \frac{Bb}{ab} = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} \quad (5)$$

Правило отрезков и правило рычага справедливы для любой двухфазной области, независимо от типа диаграммы состояния.

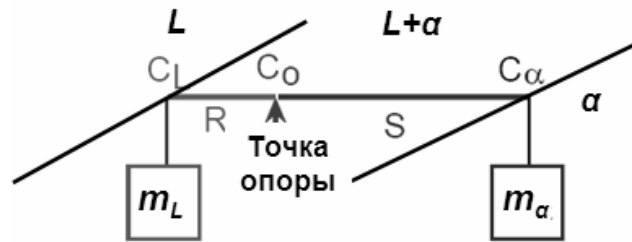


Рис. 14. Механическая аналогия, поясняющая правило рычага

Задача 1.

Определить массовые доли обеих фаз для точки В (рис. 13).

Решение. В точке В : $C_0 = 35 \text{ \%Ni}$; $C_\alpha = 43 \text{ \%Ni}$; $C_L = 32 \text{ \%Ni}$ (вес. %).

Подставляя эти данные в формулы (4) и (5) получим:

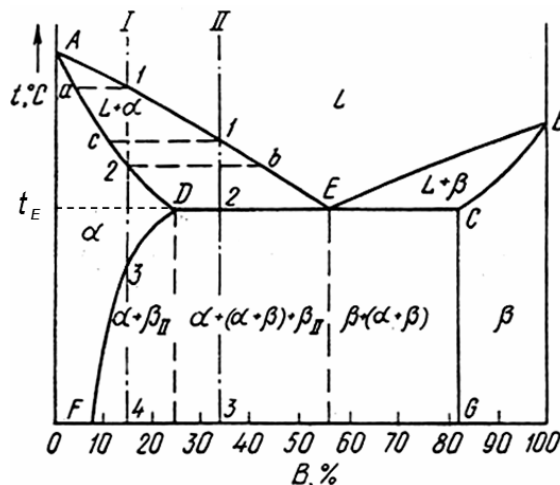
$$W_\alpha = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} = \frac{35 - 32}{43 - 32} = 0,27 \quad \text{и} \quad W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} = \frac{43 - 35}{43 - 32} = 0,73.$$

2.7. Диаграмма состояния сплавов, образующих ограниченные твердые растворы и эвтектику (3-го рода)

Исходные данные:

- компоненты: А, В ($K = 2$);
- оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограничено – в твердом состоянии и не образуют химических соединений;
- фазы: жидкий сплав L , ограниченные твердые растворы $\alpha = A(B)$ и $\beta = B(A)$.

Диаграмма состояния (с эвтектикой) показана на рис. 15. Линии АЕВ и АДЕСВ – линии ликвидус и солидус, соответственно; линия DEC – эвтектическая. В сплавах данного типа существует некоторая взаимная растворимость компонентов А и В в твердом состоянии. Поэтому при кристаллизации из жидкости вместо зерен чистых компонентов А и В (см. п. 2.3, рис. 8) образуются зерна ограниченных твердых растворов на основе А и В, т. е. $\alpha = A(B)$ и $\beta = B(A)$.



жидкости L – по линии ликвидус (1–b). В точке 2 кристаллизация заканчивается, и полученные кристаллы должны иметь (для равновесной кристаллизации) концентрацию исходной жидкости. На отрезке 2–3 превращения отсутствуют. Ниже точки 3 α -твердый раствор является пересыщенным и выделяет избыточные атомы В. В результате внутри зерен α -твердого раствора образуются кристаллы β - твердого раствора по реакции $\alpha \rightarrow \beta_{II}$. Эти кристаллы называют вторичными, поскольку они выделяются из твердого раствора, в отличие от первичных, выделяющихся из жидкости. Их обозначают символом β_{II} . Процесс выделения вторичных кристаллов называется *вторичной кристаллизацией*.

Сплав с концентрацией В левее точки F не будет иметь вторичных выделений β_{II} , т. е. будет иметь структуру α -твердого раствора.

На рис. 15 линия CG, в отличие от линии DF, изображена вертикальной, т. е. растворимость А в В не зависит от температуры. Поэтому вторичные выделения α -твердого раствора ниже линии ВС отсутствуют. Такие выделения возникли бы, если бы линия DF была наклонена вправо, т. е. растворимость А в В уменьшалась бы с понижением температуры.

Кристаллизация сплава II. Сплавы типа II называются доэвтектическими. Кривая охлаждения и схемы структур такого сплава показаны на рис. 16, справа. На отрезке 1–2 из жидкости выделяются и растут кристаллы α -твердого раствора. Концентрация В в α изменяется по линии солидус (растет от точки с до точки D). За счет образования α -зерен оставшаяся жидкость обогащается компонентом В по линии ликвидус (от точки 1 до точки E). В точке 2 оставшаяся жидкость достигает горизонтальной линии DCE (эвтектическая температура t_E), и концентрация В в жидкости соответствует эвтектической (точка E). В этих условиях на участке 2–2' оставшаяся жидкость кристаллизуется по эвтектической реакции:



где α_D – α -твердый раствор состава точки D, β_C – β -твердый раствор состава точки C.

В общем виде эвтектическую реакцию записывают так:



В точке 2' (конец кристаллизации жидкости) формируется структура, состоящая из кристаллов α_D и эвтектики $E = \alpha + \beta$. При дальнейшем охлаждении сплава (отрезок 2'–3) растворимость В в α -твердом растворе уменьшается по кривой DF (как в сплаве I). Поэтому из кристаллов α выделяются вторичные кристаллы β_{II} по реакции $\alpha \rightarrow \beta_{II}$ (как в сплаве I). Таким образом, конечная (при нормальной температуре) структура доэвтектического сплава II: $\alpha_F + \text{эвтектика } (\alpha_F + \beta_G) + \beta_{II}$.

Сплавы с концентрацией В в интервале от точки E до точки C называются заэвтектическими. Они кристаллизуются аналогично доэвтектическим. Различие состоит в том, что на первом этапе (между линиями ликвидус и солидус) из жидкой фазы выделяются первичные кристаллы β . За счет этого концентрация В в оставшейся жидкости уменьшается по линии BE. На втором этапе при эвтектической температуре (линия DEC) остаток жидкости кристаллизуется по эвтектической реакции: $L \rightarrow \alpha + \beta$. Конечная структура заэвтектического сплава: $\beta + \text{эвтектика } (\alpha + \beta)$.

Несмотря на многообразие структурных составляющих [первичные кристаллы α - и β – твердых растворов, вторичные кристаллы β – твердого раствора, эвтектика ($\alpha + \beta$)], окончательно охлажденный сплав содержит только две фазы (α и β), в которых концентрация компонента В определяется точками F и G, соответственно.

Проверим правильность построения кривых охлаждения и диаграммы состояния (рис. 16 и 15) с помощью правила фаз ($C = K - \Phi + 1$) на примере сплава II:

- отрезок 1–2: $C = 2 - 2 + 1 = 1$, следовательно, температура T изменяется;
- отрезок 2–2': $C = 2 - 3 + 1 = 0$, следовательно, температура $T = \text{const}$;
- отрезок 2'–3: $C = 2 - 2 + 1 = 1$, следовательно, температура T изменяется.

Таким образом, кривая охлаждения построена правильно.

В качестве примера на рис. 17 приведена диаграмма состояния системы Pb–Sn.

Здесь же показана микроструктура доэвтектического, эвтектического и заэвтектического сплавов данной системы. Видно, что эвтектический сплав имеет структуру пластинчатой эвтектики $E = \alpha + \beta$, где α и β – ограниченные твердые растворы: $\alpha = \text{Pb}(\text{Sn})$; $\beta = \text{Sn}(\text{Pb})$. Доэвтектический сплав содержит темные зерна первичного α -твердого раствора, окруженные колониями эвтектики. Внутри α -зерен видны выделения вторичной β -фазы (β_{II}). Заэвтектический сплав состоит из зерен первичного β -твердого раствора, окруженных колониями эвтектики. Внутри светлых зерен β -фазы видны выделения вторичной α -фазы (α_{II}).

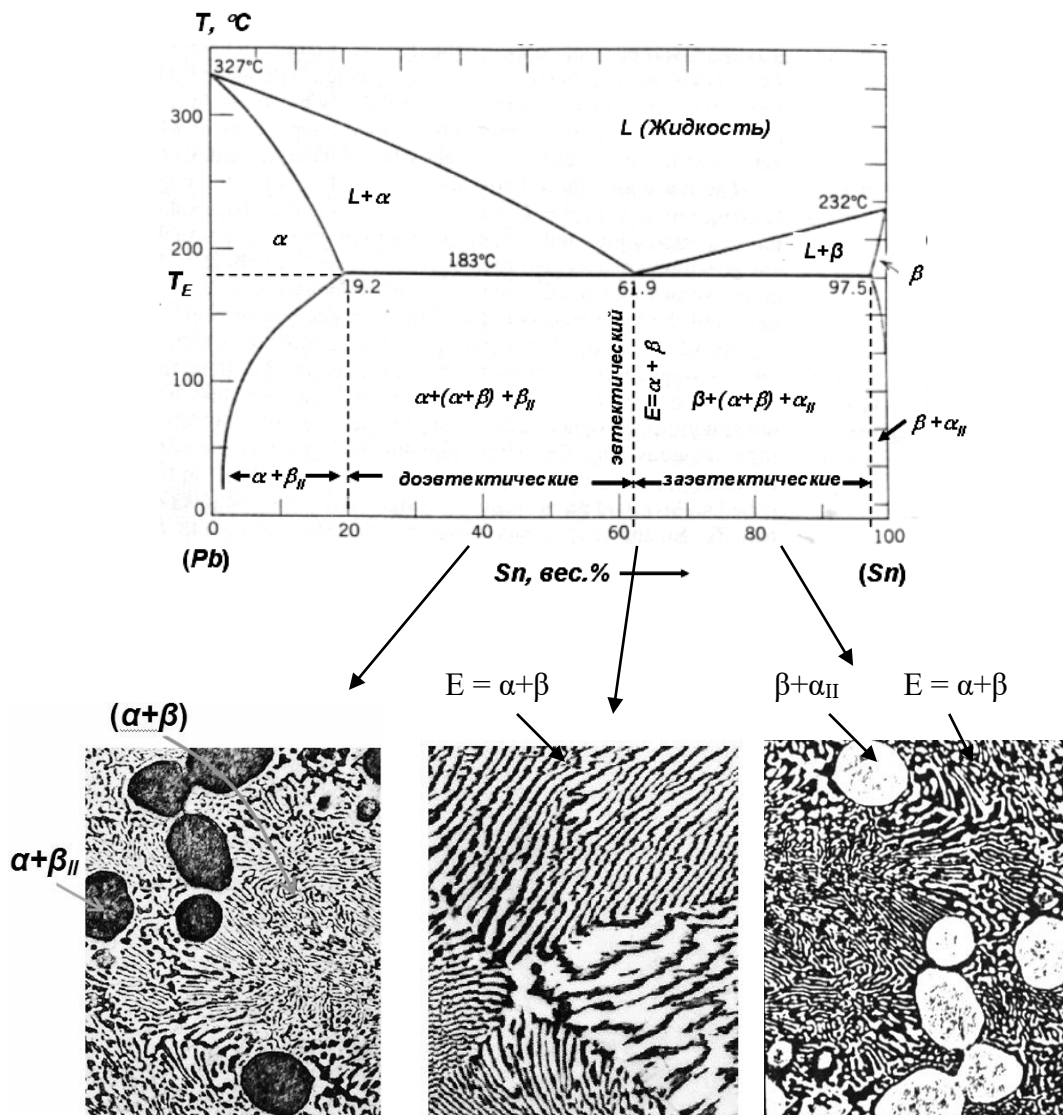


Рис. 17. Диаграмма состояния и микроструктура сплавов системы Pb–Sn

Задача 2. Для сплава 60 %Pb – 40 %Sn (вес. %) (см. рис. 18) определить при $T = 150^\circ\text{C}$:

- 1) фазовый состав;
- 2) химический состав каждой фазы;
- 3) массовую долю каждой фазы.

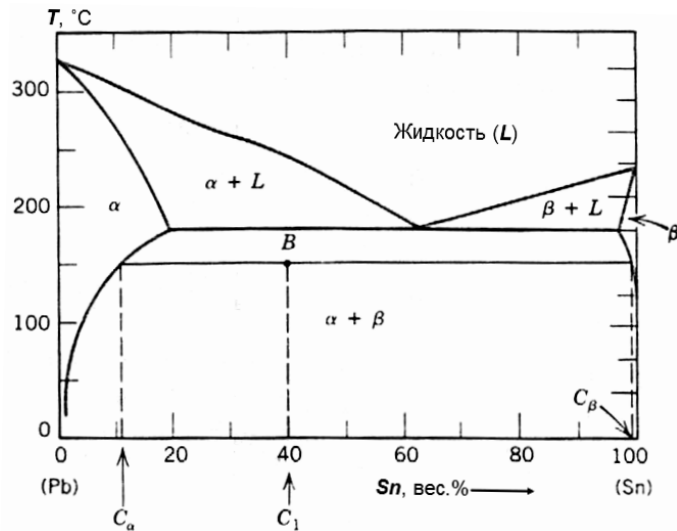


Рис. 18. Диаграмма состояния системы Pb–Sn

Решение.

1) Находим на диаграмме состояния Pb–Sn (рис. 18) рабочую точку В, соответствующую условиям задачи. Так как точка В находится внутри $(\alpha + \beta)$ – области, то в данной точке присутствуют две фазы: α и β .

2) В точке В присутствуют две фазы. Через эту точку проводим горизонтальную линию (коноду), как показано на рис. 18. Состав α –фазы соответствует точке пересечения коноды с линией предельной растворимости А в В, т. е. с границей раздела областей $\alpha/\alpha+\beta$. Итак, состав α –фазы C_α : 89 % Pb – 11 % Sn. По аналогии находим состав β –фазы C_β : 1 % Pb – 99 % Sn.

3) Поскольку сплав состоит из двух фаз, то для нахождения массовой доли каждой фазы необходимо использовать правило рычага [(см. п. 2.5, формулы (4) и (5)]. Обозначая общий состав сплава C_1 (точка В), получим:

$$W_\alpha = \frac{C_\beta - C_1}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{99 - 40}{99 - 11} = 0,67 \quad \text{и} \quad W_\beta = \frac{C_1 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{40 - 11}{99 - 11} = 0,33.$$

2.8. Диаграмма состояния сплавов, образующих ограниченные твердые растворы и перитектику

Большинство двойных сплавов, компоненты которых ограниченно растворимы в твердом состоянии, образуют эвтектику, т. е. жидкость кристаллизуется с образованием двух ограниченных твердых растворов: $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ (см. диаграмму состояния на рис. 15). Часть сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии образуют перитектику.

Диаграмма состояния с перитектикой показана на рис.19. Здесь, как и ранее: А и В – компоненты, L, α и β – фазы. Линии ADB и ACFB – линии ликвидус и солидус, соответственно. Кристаллизация сплавов левее точки D и правее точки F происходит без особенностей с образованием α –и β –твердых растворов, соответственно (сравните с диаграммой состояния, показанной на рис. 15).

Иначе происходит кристаллизация сплавов, состав которых лежит между точками D и F.

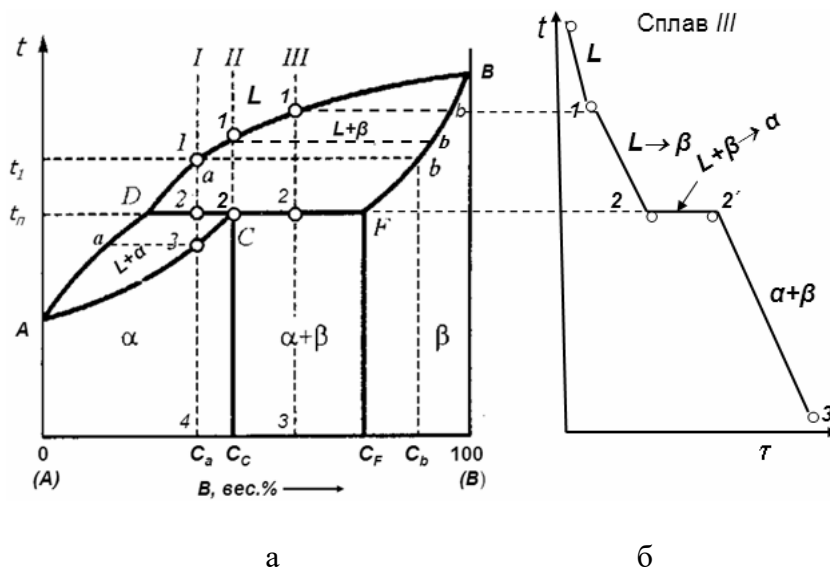


Рис. 19. Диаграмма состояния сплава с перитектикой (а); кривая охлаждения (б) и схемы структур (в) заперитектического сплава III (б)

Сплав II состава точки С называют перитектическим. В промежутке между точками 1 и 2 из жидкости выпадают и растут кристаллы β -твердого раствора. В точке С при температуре t_{Π} сплав испытывает перитектическое превращение. Жидкость состава точки D взаимодействуют с ранее выпавшими кристаллами β -твердого раствора состава точки F, в результате чего на межфазной границе L/α образуется новая фаза – твердый раствор α_C по реакции:



При этом, согласно правилу фаз, $C = 2 - 3 + 1 = 0$, т. е. реакция идет при постоянной температуре t_{Π} . Соотношение масс фаз L_D и β_F , необходимое для образования новой фазы α_C , определяется с помощью правила рычага: $m_L/m_\beta = CF/DC$.

В доперитектических сплавах I, расположенных между точками D и C, в точке 2 также происходит перитектическое превращение. При этом, согласно правилу рычага, доля выделившейся α -фазы невелика, и имеется избыток жидкой фазы. В связи с этим перитектическая реакция заканчивается образованием новой фазы α_C , но остается избыток жидкой фазы L_D :



На отрезке 2–3 на зерна α -фазы, образовавшиеся при перитектической реакции, наслаивается α -фаза, выделяющаяся из остаточной жидкости. Затвердевший сплав имеет однофаз-

ную структуру, состоящую из зерен α -твердого раствора состава C_a . Сплавы III, расположенные между точками С и F, называются заперитектическими. Кривая охлаждения и схемы микроструктур показаны на рис. 19 б, в. Как и в сплавах I и II, на отрезке 2 – 2' протекает перитектическая реакция. При этом, в отличие от сплавов I, доля жидкости сравнительно мала, и поэтому она вся уходит на образование новой α -фазы. Избыточной фазой является предварительно выделившийся β -твердый раствор. Перитектическая реакция заканчивается образованием новой фазы α_C и избыточной β -фазы (β_F):



После окончания кристаллизации (точка 2') сплав III имеет двухфазную структуру $\alpha_C + \beta_F$. Эта структура имеет некоторое сходство с эвтектикой $E = \alpha + \beta$, состоящей из чередующихся между собой пластин или зерен α - и β - фаз. Особенность перитектической структуры состоит в том, что зерна β -фазы (сердцевина) окружены оболочкой из α -фазы (рис. 19 в). [перитектос (греч.) – структура окружения)]. Скорость протекания перитектической реакции, в отличие от эвтектической реакции, весьма мала. Причина состоит в том, что новая твердая фаза, формируемая на межфазной границе жидкость/кристалл, создает диффузионный барьер, подавляющий дальнейший рост новой фазы. Перитектические реакции встречаются реже, чем эвтектические и эвтектоидные.

2.9. Диаграмма состояния сплавов, образующих химические соединения (4-го рода)

Исходные данные:

- компоненты: А, В ($K = 2$);
- оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, а в твердом состоянии растворимость отсутствует (нет твердых растворов);
- твердые фазы: А, В и A_nB_m ;
- A_nB_m – химическое соединение в котором на $n+m$ атомов соединения приходится n атомов А и m атомов В;
- химическое соединение A_nB_m образует механические смеси с компонентами А и В.

По соотношению составов химического соединения и жидкой фазы, образующейся при плавлении этого соединения, соединения можно разделить на стойкие и нестойкие. Соединения, для которых эти составы совпадают, называются *конгруэнтно-плавящимися*, или стойкими. Если указанные составы не совпадают, соединения называются *инконгруэнтно-плавящимися*, или нестойкими.

Химическое соединение A_nB_m называется устойчивым (конгруэнтно-плавящимся), если оно не диссоциирует при нагреве до температуры плавления. Следовательно, это соединение можно рассматривать как третий компонент сплава. Диаграмма состояния сплавов, образующих устойчивое химическое соединение, показана на рис. 20. На этой диаграмме химическое соединение отображается вертикальной линией, проходящей через точку на оси концентрации, соответствующую соотношению компонентов в химическом соединении A_nB_m . Точка С соответствует температуре плавления химического соединения, она находится на ликвидусе, а ликвидус имеет максимум, соответствующий составу соединения A_nB_m .

Данную диаграмму следует рассматривать как две диаграммы состояния для сплавов, образующих механические смеси чистых компонентов (1-го рода) (см. п. 2.3, рис. 7): первая – для системы А – A_nB_m и вторая – для системы В – A_nB_m . На диаграмме имеются две эвтектические точки E_1 и E_2 . В этих точках из жидкости при температурах T_{E1} и T_{E2} образуется две эвтектические смеси, соответственно



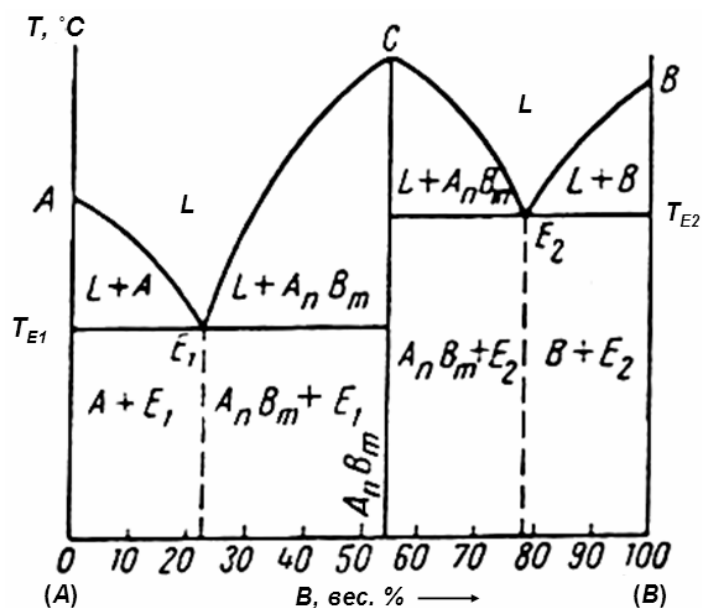


Рис. 20. Диаграмма состояния сплавов, образующих устойчивое химическое соединение

В результате после окончания затвердевания в структуру сплавов кроме чистых компонентов будут входить две эвтектики E_1 и E_2 . Качественный и количественный анализ сплавов проводится как обычно. Если компоненты А и В образуют между собой не одно, а два или более химических соединений, то диаграмма состояния будет состоять не из двух, а из $(N + 1)$ простых диаграмм для механических смесей, где N – число химических соединений в данной системе. На рис. 21 приведена диаграмма состояния серебро-стронций. Данная система имеет четыре интерметаллидных соединения. Она состоит из пяти простых диаграмм состояния для систем, образующих механические смеси чистых компонентов (1-го рода). Каждая диаграмма имеет свою эвтектику. Все диаграммы соединены между собой последовательно, образуя набор диаграмм для систем $Ag - SrAg_5$, $SrAg_5 - Sr_3Ag_5$ и т. д.

В некоторых системах компоненты А и В образуют ограниченные твердые растворы $\alpha = A(B)$ и $\beta = B(A)$ на основе чистых компонентов, а также твердые растворы на основе химического соединения. Диаграмма состояния такой системы представлена на рис. 22. Она представляет собой двоянную диаграмму состояния для сплавов, образующих ограниченные твердые растворы (3-го рода). На границе, соответствующей стехиометрическому составу химического соединения, появляется однофазная область существования твердого раствора на основе данного соединения (γ -фаза, которая называется областью гомогенности).

Диаграмма состояния с образованием инконгруэнтно-плавящегося химического соединения изображена на рис. 23. Плавление таких соединений идет как превращение перитектического типа при нагреве, т. е. твердая фаза исчезает при плавлении, распадаясь на две новые фазы: жидкую и твердую, составы которых лежат по обе стороны состава исходного соединения.

Температура плавления инконгруэнтно-плавящегося химического соединения лежит ниже линии ликвидуса, в результате чего ликвидус не имеет максимума, связанного с составом соединения. Разбивать диаграмму состояния с нестойким соединением на частные диаграммы, принимая это соединение за компонент системы, нельзя.

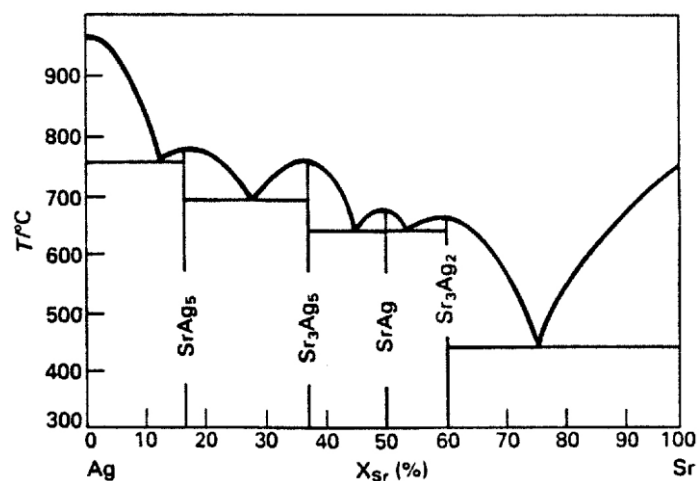


Рис. 21. Диаграмма состояния системы серебро–стронций, в которой образуется 4 интерметаллидных соединения.

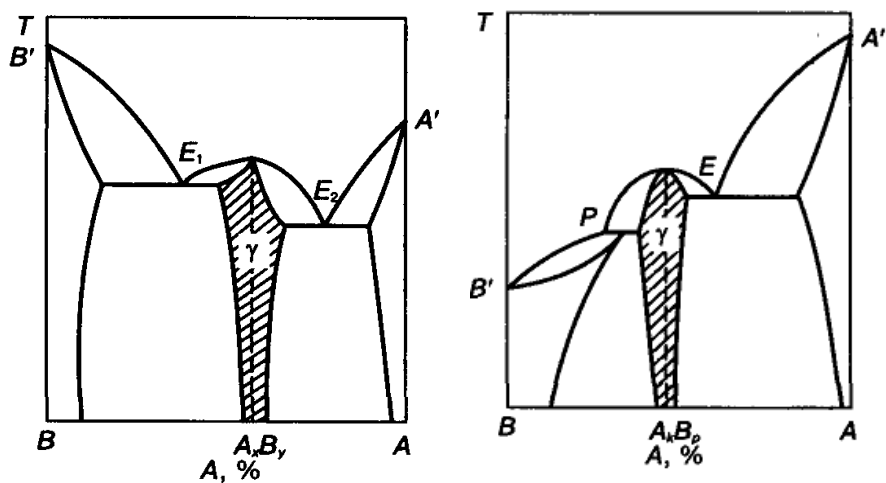


Рис. 22. Диаграммы состояния с твердым раствором на основе конгруэнтно-плавящегося химического соединения

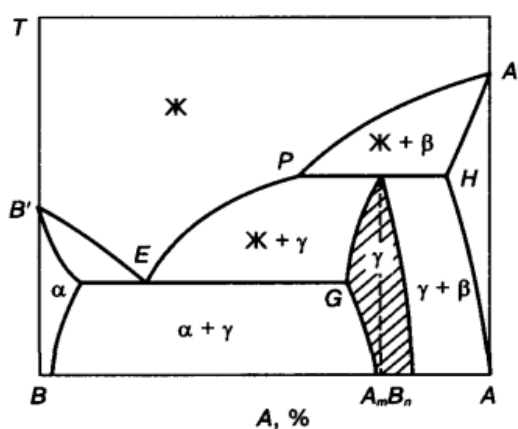


Рис. 23. Диаграмма состояния с инконгруэнтно-плавящимся химическим соединением

Соединения с широкой областью гомогенности широко распространены в полупроводниковых и металлических системах. Они разделяются на две группы: дальтони́ды и бертолли́ды.

Дальтони́ды – соединения с широкой областью гомогенности - характеризуются тем, что соединение формульного состава находится внутри области гомогенности (рис. 22 и 23); общим для диаграмм с дальтонидными фазами является присутствие сингулярной точки на кривых ликвидуса и солидуса, состав в которой отвечает дальтони́ду и простым стехиометрическим соотношениям компонентов. На диаграмме состав – свойство формульному составу соединения соответствует экстремальное значение свойств.

Бертолли́ды характеризуются тем, что соединение формульного состава лежит вне области гомогенности (рис. 24). Это означает, что соединения бертолли́дного типа формульного состава не существует. На диаграмме состав – свойство в пределах составов, отвечающих области гомогенности, свойства изменяются монотонно.

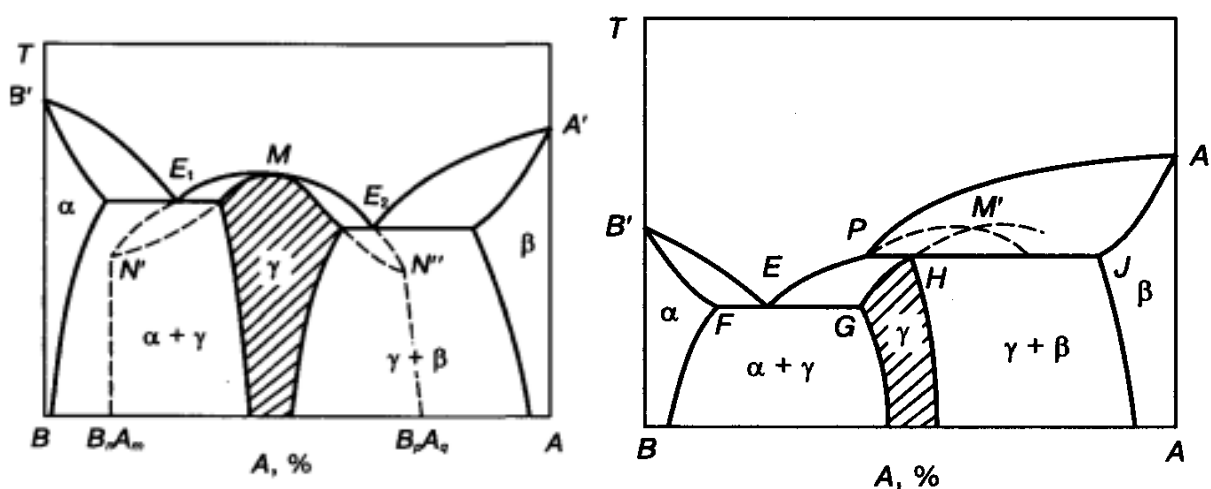


Рис. 24. Диаграммы состояния с образованием бертоллидов

2.10. Диаграмма состояния сплавов с полиморфными превращениями

Если один или оба компонента сплава обладают полиморфизмом (способностью изменять тип решетки при изменении температуры), то при охлаждении жидкого сплава сначала будут выделяться кристаллы первичных фаз (первичная кристаллизация), а при достижении температур полиморфного превращения будут формироваться вторичные фазы (вторичная кристаллизация). В результате диаграмма состояния будет состоять из двух частей: верхней, соответствующей первичной кристаллизации, и нижней – вторичной.

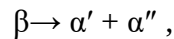
Рассмотрим два типа диаграмм состояния сплавов, компоненты которых испытывают полиморфные превращения.

1. Если компоненты A и B имеют по две модификации, причем A_α и B_α , так же как и A_β и B_β , изоморфны (одинаковый тип решеток) и образуют непрерывный ряд твердых растворов, то диаграмма состояния имеет вид, показанный на рис. 25а. Видно, что она является «двухэтажной» и построена из двух диаграмм состояния сплавов, образующих неограниченные твердые растворы (см. п. 2.4). Верхняя часть диаграммы соответствует образованию высокотемпературного твердого раствора $\beta = A_\beta(B_\beta)$, и нижняя – образованию низкотемпературного твердого раствора $\alpha = A_\alpha(B_\alpha)$.

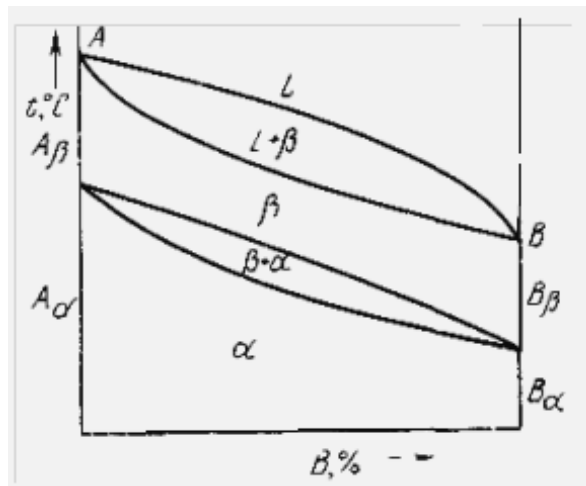
2. Если высокотемпературные модификации неограниченно взаимно растворимы друг в друге, а низкотемпературные модификации ограниченно растворимы друг в друге, то

диаграмма состояния будет иметь вид, показанный на рис. 25б. Она представляет собой сочетание диаграмм состояния 2-го и 3-го рода (см. рис. 10 и рис. 15).

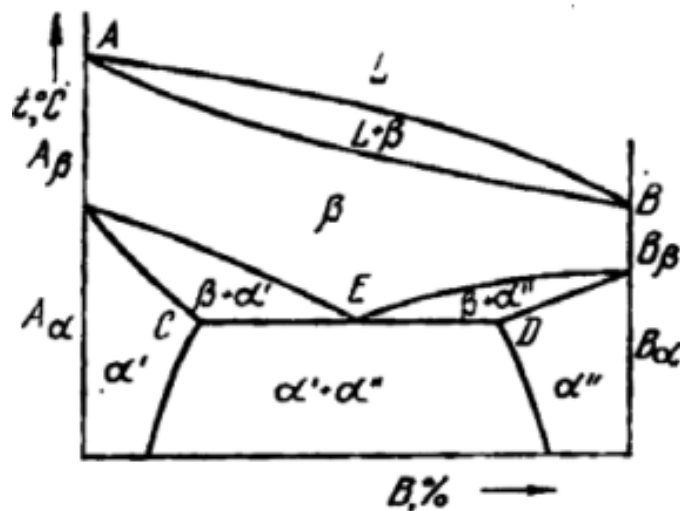
При температуре, соответствующей линии CED (рис. 25б) происходит распад высокотемпературного β -твердого раствора с одновременным выделением α' и α'' – твердых растворов:



где $\alpha' = A_\alpha(B_\alpha)$, $\alpha'' = B_\alpha(A_\alpha)$. Превращение протекает аналогично кристаллизации эвтектики, но исходной фазой является не жидкость, а твердый раствор. В отличие от кристаллизации эвтектики из жидкости, данное превращение называют не эвтектическим, а *эвтектоидным*, а смесь полученных кристаллов называют *эвтектоидом*.



а



б

Рис. 25. Диаграмма состояния сплавов с полиморфными превращениями

Превращение, аналогичное перитектическому, но с участием только твердых фаз, называется *перитектоидным*.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Задание 1. Анализ диаграммы состояния висмут–кадмий

Цель работы – 1) ознакомиться с диаграммой состояния сплавов Bi-Cd - рис. 26;

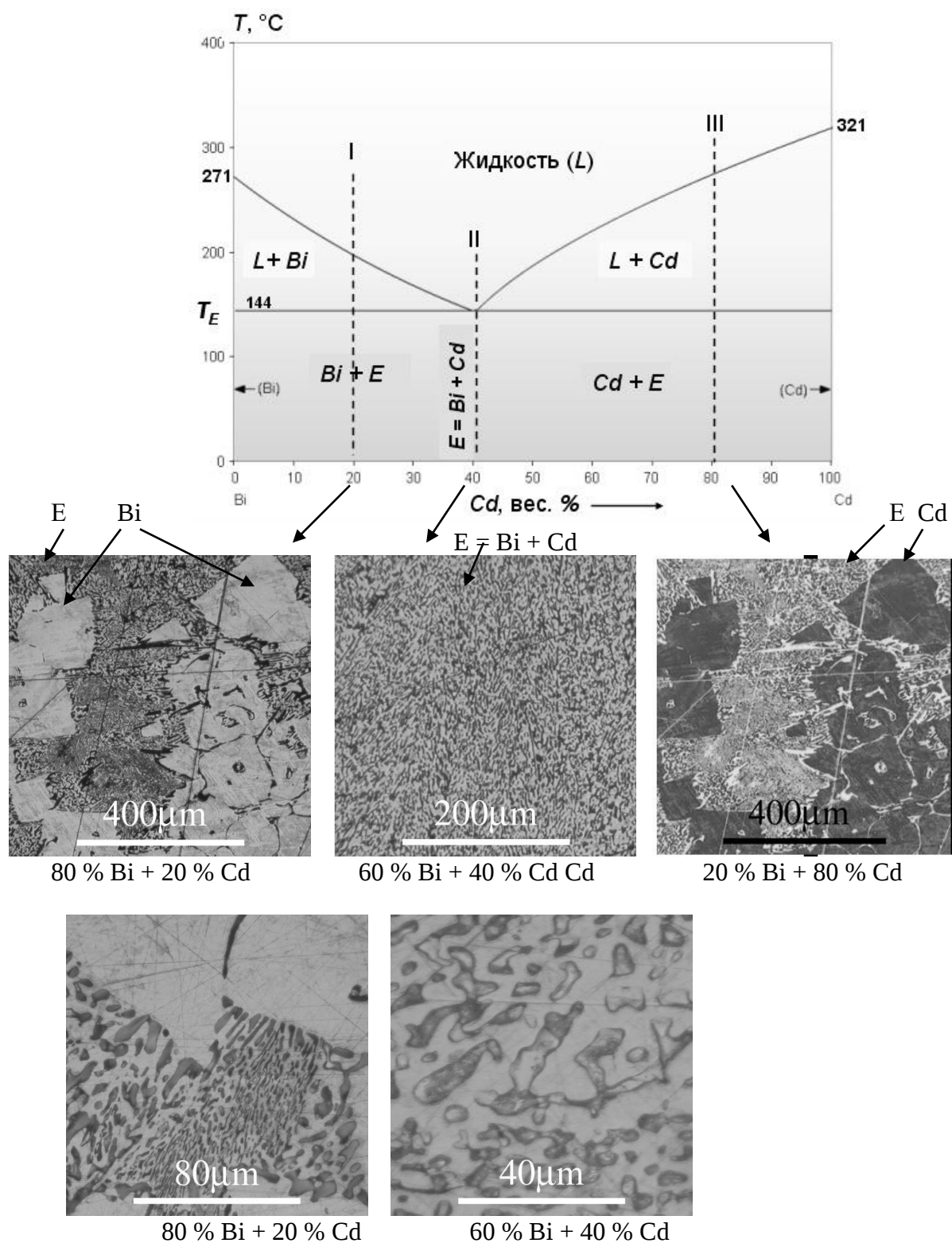


Рис. 26. Диаграмма состояния и микроструктура сплавов Bi-Cd

2) ознакомиться с микроструктурой доэвтектического, эвтектического и заэвтектического сплавов Bi-Cd;

3) используя правило отрезков и правило рычага, определить концентрацию Cd в жидкой и твердой фазах в двухфазных областях, а также массовую долю этих фаз.

1. Укажите, какие линии присутствуют на диаграмме.
2. Укажите фазы данной системы.
3. К какому типу диаграмм относится данная диаграмма состояния?
4. Объясните, как формируются в процессе охлаждения структуры эвтектического, доэвтектического и заэвтектического сплавов.
5. Что такое эвтектика, эвтектическая концентрация, эвтектическая температура?
6. Запишите эвтектическую реакцию.
7. Что называется структурными составляющими сплава?
8. Используя микрофотографии сплавов Bi-Cd (Рис. 26):
 - зарисовать схемы микроструктур сплавов I, II и III (20 %; 40 %; 80 % Cd);
 - указать структурные составляющие каждого сплава;
 - в сплавах I и II определить характерный размер зерен первичных кристаллов Bi и глобул Bi и Cd в эвтектике.
9. Используя правило отрезков (п. 2.5) определить концентрацию Cd в жидкой и твердой фазах при температуре T для сплава состава X, указанных в таблице 1 в соответствии с вариантом:

Таблица 1

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8
T, °C	200							
X, % Cd	5	10	60	70	75	80	90	95

№ варианта	9	10	11	12	13	14	15	16
T, °C	150							
X, % Cd	10	20	30	50	60	70	80	90

10. Для этих же сплавов, используя правило рычага (п. 2.5), определить массовую долю твердой и жидкой фаз и отношение масс этих фаз.

Задание № 2. Анализ диаграммы MgO – NiO

Цель работы – 1) ознакомиться с диаграммой состояния сплавов MgO – NiO - рис. 27;

2) используя правило рычага, определить долю жидкой фазы в зависимости от содержания NiO в керамике.

1. Укажите, какие линии присутствуют на диаграмме.
2. Укажите фазы данной системы.
3. К какому типу диаграмм относится данная диаграмма состояния?
4. Постройте график зависимости молярной доли жидкой фазы от содержания NiO в керамике MgO – NiO при температуре T, указанной в варианте табл. 2. График следует начертить под диаграммой состояния, чтобы оси концентраций графика и диаграммы совпадали.

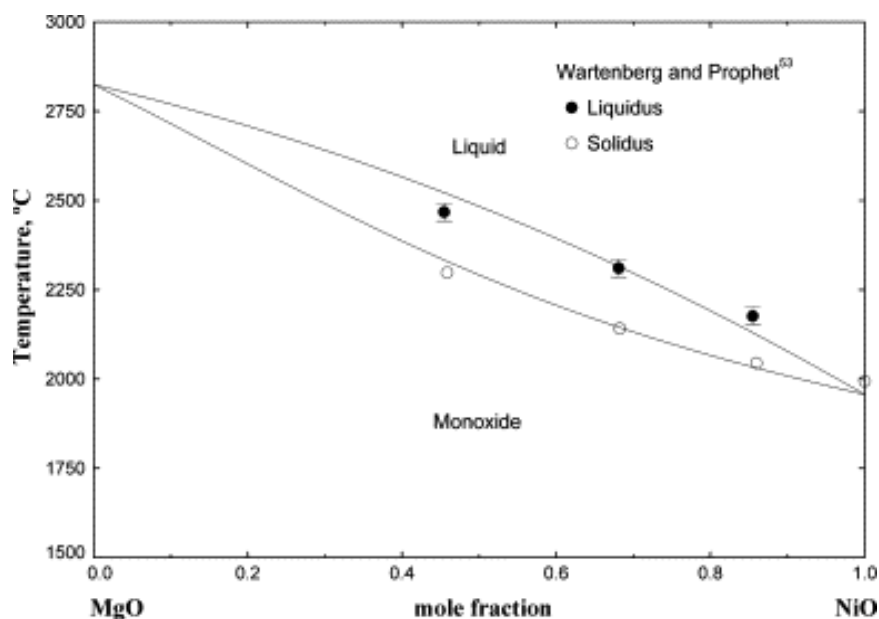


Рис. 27. Диаграмма состояния MgO – NiO

Таблица 2

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8
T, °C	2750	2200	2250	2300	2400	2500	2600	2700

Задание 3. Построение диаграмм фазовых равновесий

Цель работы - получить навыки построения диаграмм состояний.

Для построения диаграммы состояния вы выполнили следующие операции:

- подготовили набор сплавов различного состава, включая чистые компоненты А и В;
- поместили в тигель каждый состав, расплавили его и медленно охладили, построили кривую охлаждения и изучили микроструктуру затвердевшего сплава под микроскопом.

Эксперимент дал следующие результаты:

Вариант №1

- чистый металл А: структура ГЦК, атомный радиус 0,128 нм, температура плавления 1083 °C;
- чистый металл В: структура ГЦК, атомный радиус 0,125 нм, температура плавления 1453 °C;
- полная взаимная растворимость обоих металлов в жидком и твердом состояниях;
- при охлаждении жидкого сплава с содержанием 50 ат. % В первая твердая фаза появляется при 1305 °C. Эта фаза содержит 64 ат. % В;
- при дальнейшем охлаждении остающаяся жидкая фаза существует до 1240 °C. В этот момент она содержит 34 ат. % В.

Используя результаты эксперимента необходимо:

- построить диаграмму состояния системы А–В в удобном для анализа масштабе (по осям концентрации и температуры) и указать на диаграмме известные составы и температуры;

- на данной диаграмме состояния указать фазы и структурные составляющие, присутствующие в каждой области;
- нарисовать схему микроструктуры образца, содержащего 10, 20, 30, 50, 60 и 80 ат. %В;
- оценить размер элементарной ячейки твердого раствора, содержащего 10, 30, 50, 60, 75 и 90 ат. % В.

Вариант № 2

- чистый компонент А затвердевает при 1000 °С;
- чистый компонент В затвердевает при 1250 °С;
- сплав, содержащий 40 вес. % В, кристаллизуется при постоянной температуре 750 °С;
- при 750° С и концентрациях В менее 15 вес. % сплав является однофазным (α -фаза);
- при 750 °С и концентрациях В более 70 вес. % сплав является однофазным (β -фаза);
- α - и β -фазы – твердые растворы; других твердых фаз в данной системе нет при любых температурах и концентрациях;
- максимальная растворимость В в α -фазе при комнатной температуре – 3 вес. % В;
- максимальная растворимость А в β -фазе при комнатной температуре – 28 вес. % А (72 вес. % В).

Используя результаты эксперимента необходимо:

- построить диаграмму состояния системы А–В в удобном для анализа масштабе (по осям отложив концентрации и температуры), указать на диаграмме известные составы и температуры;
- на данной диаграмме состояния указать фазы и структурные составляющие, присутствующие в каждой области;
- нарисовать схему микроструктуры образца, содержащего 10, 20, 40, 50, 75 и 90 вес. %В; образец медленно охлаждался от 1300°С до комнатной температуры (20°С).

Вариант № 3

- чистый компонент А: температура плавления 470 °С;
- чистый компонент В: температура плавления 803 °С;
- конгруэнтно-плавящееся химическое соединение A_2B : температура плавления 1210 °С;
- максимальная растворимость компонента В в соединении A_2B соответствует температуре 520 °С и составляет 10 ат. % В. При комнатной температуре (20 °С) растворимость снижается до 5 ат. % В;
- других твердых растворов и химических соединений в системе А-В не образуется;
- жидкий раствор, содержащий 75 ат.% В, кристаллизуется при постоянной температуре 520 °С;
- жидкий раствор, содержащий 15 ат.% В, кристаллизуется при постоянной температуре 300 °С.

Используя результаты эксперимента необходимо:

- построить диаграмму состояния системы А–В в удобном для анализа масштабе (по осям отложив концентрации и температуры), указать на диаграмме известные составы и температуры;
- на данной диаграмме состояния указать фазы и структурные составляющие, присутствующие в каждой области;
- нарисовать схему микроструктуры образца, содержащего 10, 15, 33, 50, 75 и 90 ат. %В; образец медленно охлаждался от 1300°С до комнатной температуры (20°С).

Задание № 4. Расчет диаграмм фазовых равновесий

Цель работы - изучение основных закономерностей, используемых при анализе диаграмм двухкомпонентных систем.

Материалы: диаграммы состояния InSb-InAs, ZnTe-HgTe, Bi-Sb, InSb-AlSb, InAs-GaAs, InAs-AlAs, GaSb-AlSb, GaAs-AlAs, AlAs-AlP, GaP-AlP, InP-GaP, HgTe-CdTe, InSb-GaSb, PbTe-SnTe, Al-Si, In-Si, Sn-Bi, Ag-Cu, Si-Sn, Au-W, Ga-As, In-Sb, Sn-Te, Ga-Sb, Mg-Ca, Au-Sb, Au-Te, In-As, Pb-Te.

Для трех диаграмм, указанных в табл. 3 в соответствии с вариантом, провести расчеты, указанные в порядке выполнения работы.

Таблица 3

№ варианта	№ диаграммы	Тип диаграммы	Состав X, %	Температура T ₀ , °C
1	1	InSb-InAs	40 % InAs	700
	2	Al-Si	50 % Si	700
	3	Ga-As	20 % As	1200
2	1	ZnTe-HgTe	40 % HgTe	1000
	2	In-Si	60 % Si	1000
	3	In-Sb	20 % Sb	155
3	1	Bi-Sb	60 % Sb	400
	2	Sn-Bi	30 % Bi	100
	3	Sn-Te	50 % Te	700
4	1	InSb-AlSb	60 % AlSb	700
	2	Ag-Cu	50 % Cu	600
	3	Ga-Sb	40 % Sb	500
5	1	InAs-GaAs	40 % GaAs	1000
	2	Si-Sn	50 % Sn	1000
	3	Mg-Ca	30 % Ca	600
6	1	InAs-AlAs	60 % AlAs	1400
	2	Au-W	30 % W	2400
	3	Au-Sb	50 % Sb	400
7	1	GaSb-AlSb	40 % AlSb	800
	2	Al-Si	10 % Si	500
	3	In-As	20 % As	400
8	1	GaAs-AlAs	60 % AlAs	1600
	2	Sn-Bi	10 % Bi	50
	3	Au-Te	20 % Te	600
9	1	AlAs- AlP	60 % AlP	2000
	2	Ag-Cu	20 % Cu	800
	3	Pb-Te	20 % Te	600

10	1	GaP- AlP	60 % AlP	2000
	2	Al-Si	70 % Si	577
	3	Ga-As	70 % As	1200
11	1	InP-GaP	60 % GaP	1200
	2	Sn-Bi	70 % Bi	150
	3	In-Sb	90 % Sb	520
12	1	HgTe-CdTe	70 % CdTe	900
	2	Ag-Cu	70 % Cu	900
	3	Sn-Te	60 % Te	600
13	1	InSb-GaSb	60 % GaSb	600
	2	Al-Si	5 % Si	577
	3	Ga-Sb	60 % Sb	500
14	1	PbTe-SnTe	60 % SnTe	850
	2	Sn-Bi	43 % Bi	100
	3	Mg-Ca	60 % Ca	480
15	1	InSb-InAs	80 % InAs	800
	2	Ag-Cu	95 % Cu	500
	3	Au-Sb	80 % Sb	460
16	1	ZnTe-HgTe	60 % HgTe	800
	2	Al-Si	80 % Si	500
	3	In-As	80 % As	400
17	1	Bi-Sb	30 % Sb	350
	2	Sn-Bi	90 % Bi	139
	3	Au-Te	70 % Te	430
18	1	InSb-AlSb	40 % AlSb	650
	2	Ag-Cu	40 % Cu	779
	3	Pb-Te	70 % Te	350

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Определить тип диаграммы. Обозначить все фазовые области.
2. Установить порядок фазовых превращений при охлаждении сплава заданного состава X.
3. Нарисовать соответствующую кривую охлаждения.
4. Установить фазовый состав сплава и количественное соотношение фаз для сплава заданного состава при заданной температуре T_0 . Определить вариантность системы.
5. Определить структурные составляющие этого сплава при комнатной температуре.

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

1. В отчете следует привести диаграммы состояния с указанием заданных составов X и заданных температур T_0 .
2. Справа от диаграммы состояния изобразить кривую охлаждения, чтобы диаграмма состояния и кривая охлаждения имели общую ось температуры.
3. В отчете должны содержаться развернутые ответы на вопросы. При необходимости приводятся реакции, соответствующие фазовым превращениям.

Задание № 5. Диаграммы состояния с химическими соединениями, эвтектическими и перитектическими превращениями

Цель работы – формирование навыков анализа и расчета сложных диаграмм фазовых равновесий.

Задача № 3. Сплав свинца с висмутом, состав которого указан табл. 4 в соответствии с вариантом, охлаждается в равновесных условиях из жидкого состояния до 20 °С. Указать последовательность равновесных фаз и соответствующие значения температур равновесия – рис. 28.

Таблица 4

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% висмута	13	15	20	23	27	30	32	35	38	45
№ варианта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
% висмута	50	56	60	65	70	75	80	85	90	95

Методические указания. Определить и обозначить на диаграмме все фазы и фазовые области.

Решение задачи представить в виде табл. 5, в которой указать температуры или интервалы температур, фазы, находящиеся в равновесии, и их состав.

Таблица 5

Температура, °С	Фазы	Состав фаз

Задача № 4. На диаграмме (рис. 28) провести изотерму в соответствии с вариантом, приведенным в табл. 6. Определить последовательность изменения числа фаз и их состава при изменении состава от 100 % свинца до 100 % висмута.

Таблица 6

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температура, °С	180	170	160	150	140	130	250	200	130	120
№ варианта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Температура, °С	110	100	90	80	70	60	50	300	270	230

Методические указания. Решение задачи представить в виде табл. 7, в которой указать диапазон изменения содержания висмута, фазы, находящиеся в равновесии, и их состав.

Таблица 7

Содержание висмута, %	Фазы	Состав фаз

Задача №5. Определить количественное соотношение фаз для состава, указанного в задаче № 3, при температуре Т, значения которой приведены в табл. 8 в соответствии с вариантом.

Таблица 8

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температура, °C	280	270	20	100	200	190	190	180	170	130
№ варианта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Температура, °C	100	50	130	100	150	30	150	100	220	50

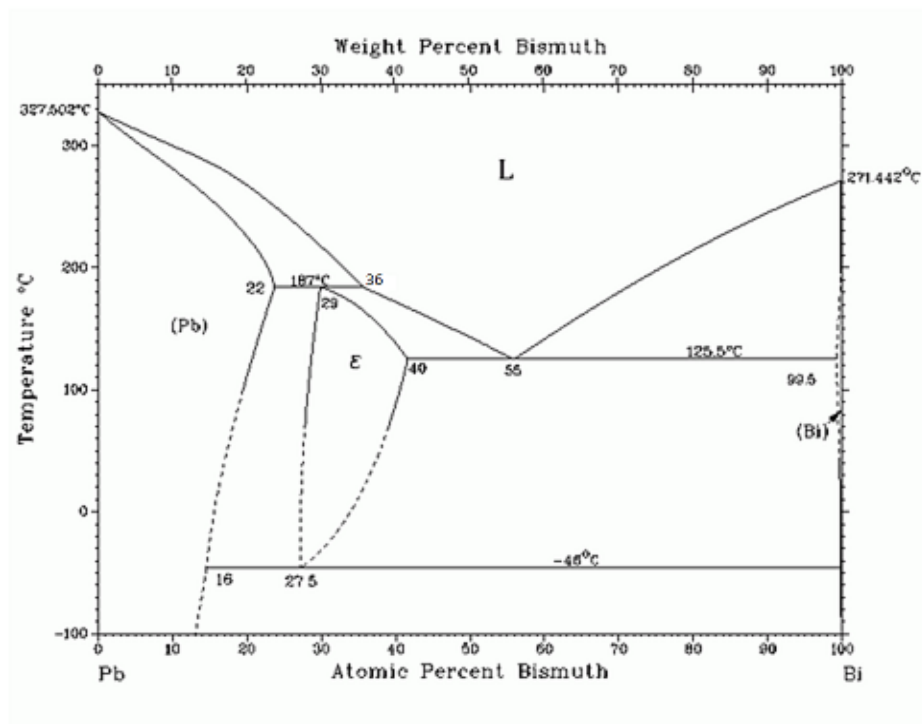


Рис. 28. Диаграмма состояния свинец-висмут

Задача №6. Решить задачу № 3 для диаграммы алюминий – никель, приведенной на рис. 29, для состава, указанного в табл. 9 в соответствии с вариантом.

Таблица 9

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% никеля	т. 2	т. 3	т. 4	т. 5	т. 6	т. 7	т. 8	т. 9	20	30
№ варианта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
% никеля	40	60	70	80	95	4	50	45	55	75

Для вариантов №№ 1 – 8 составы соответствуют точкам 2 -9 на рис. 29.

Задача № 7. Решить задачу № 4 для диаграммы алюминий – никель, приведенной на рис. 29, для температуры, указанной в табл. 10 в соответствии с вариантом.

Таблица 10

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температура, °C	1400	910	963	1000	1100	1298	1410	900	1500	1673
№ варианта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Температура, °C	1703	1733	1753	1783	1853	1910	1600	1724	1100	1900

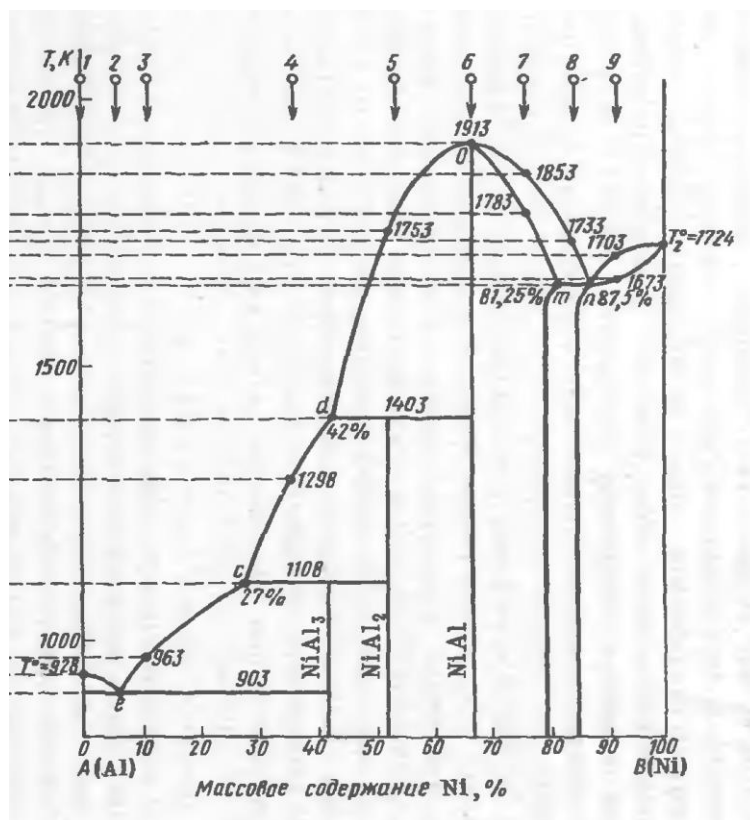


Рис. 29. Диаграмма состояния алюминий - никель

Задача № 8. Определить фазовые области на диаграмме титан – никель (рис. 30)

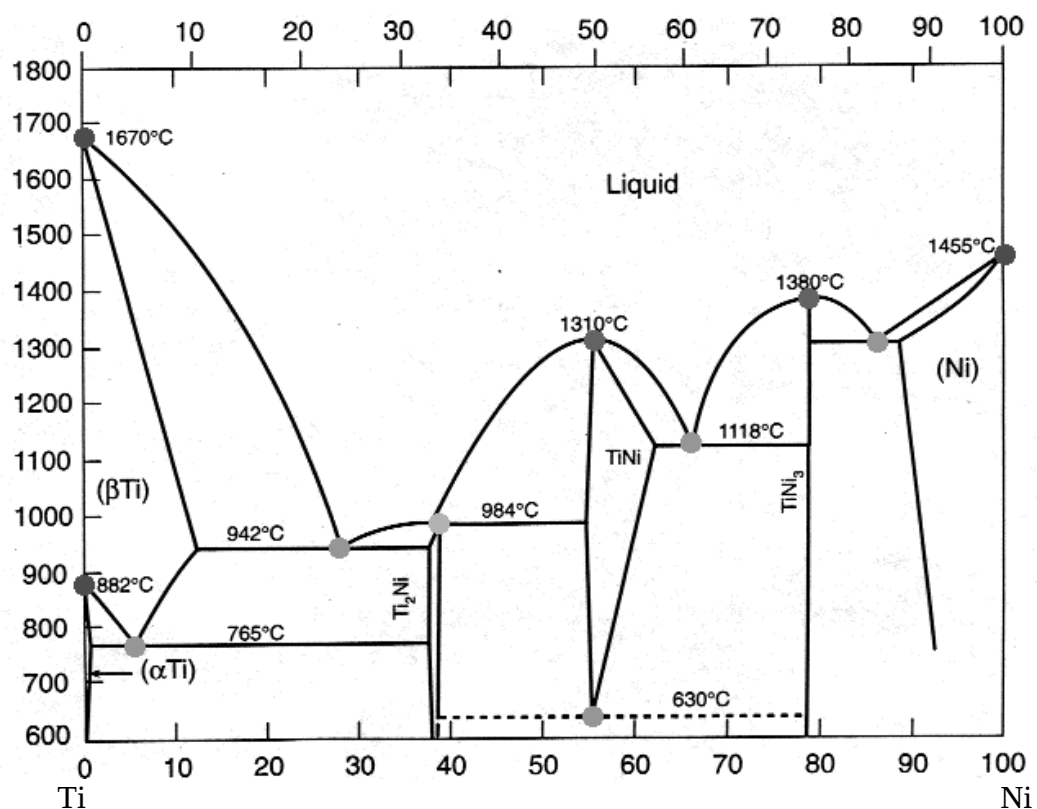
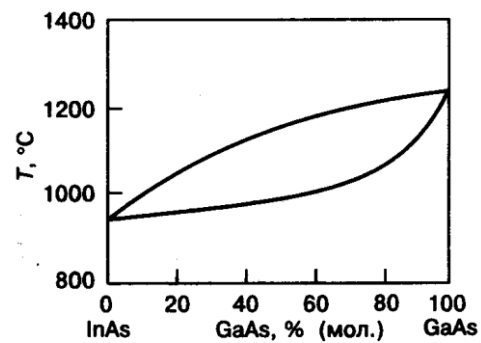
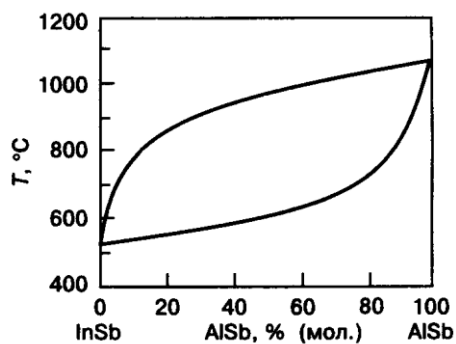
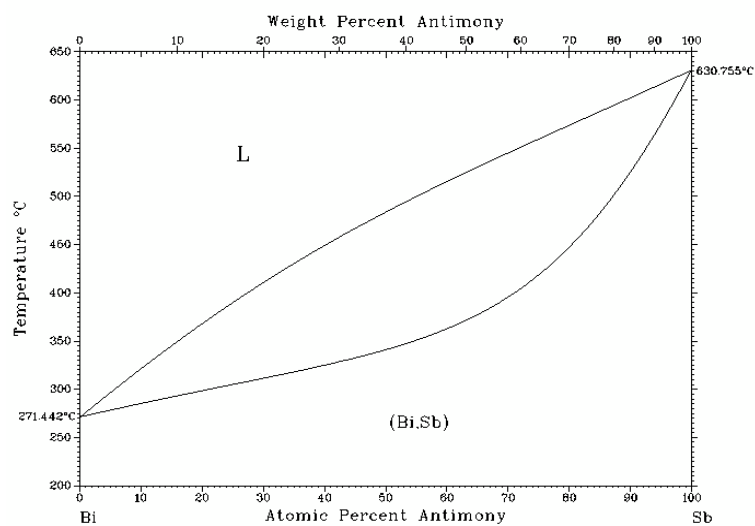
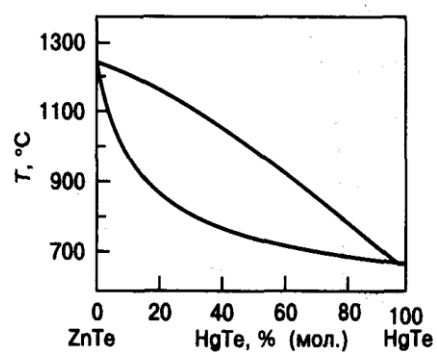
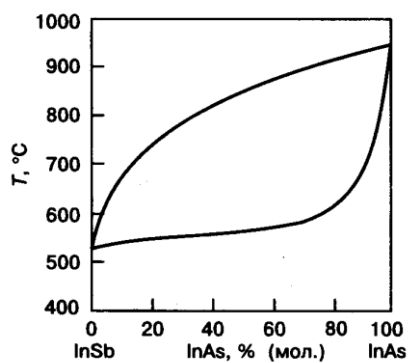


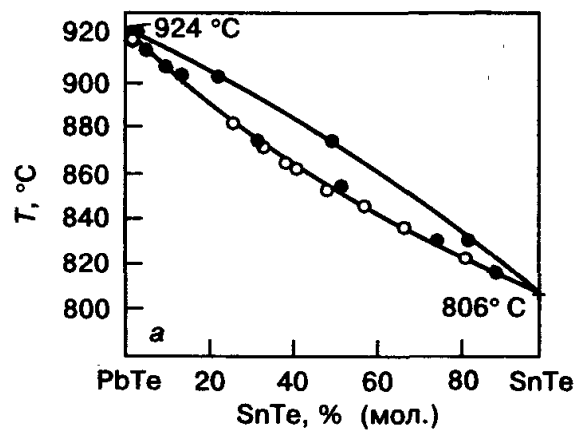
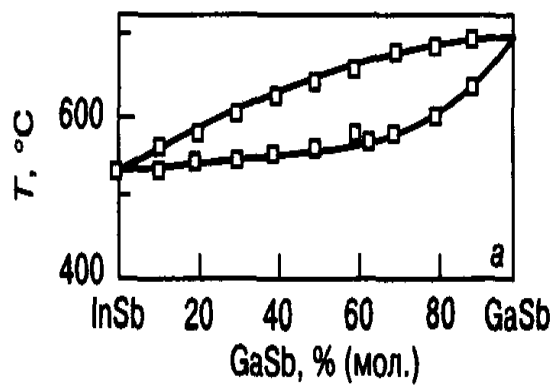
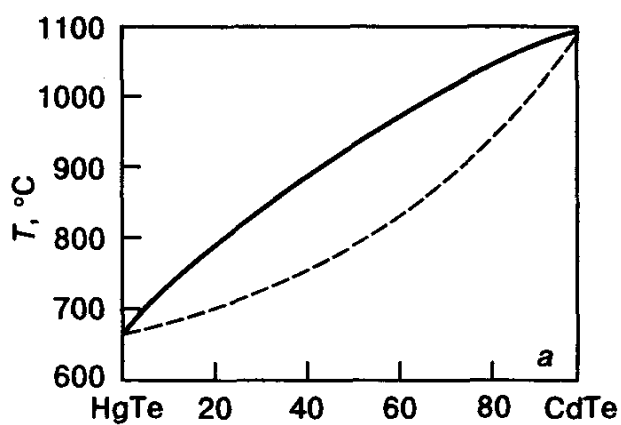
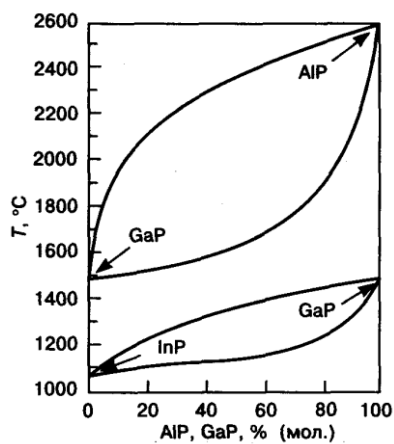
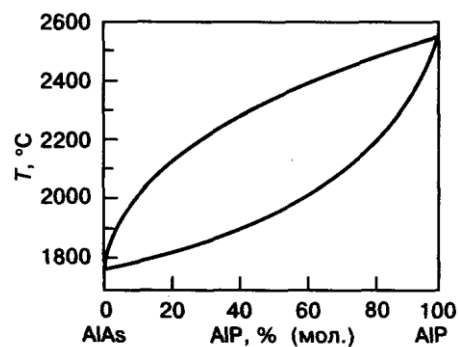
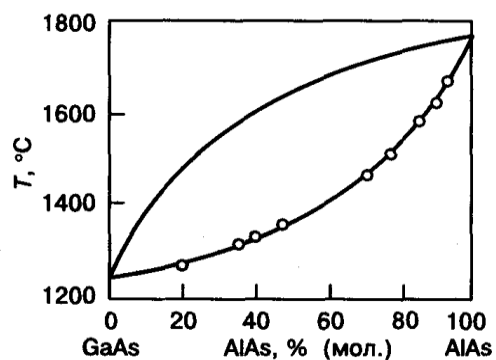
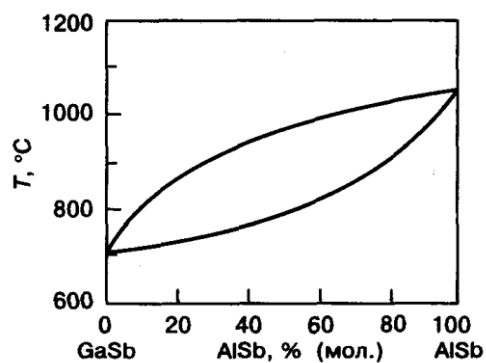
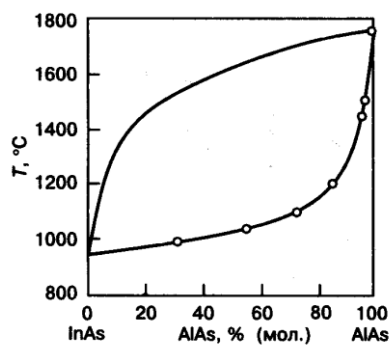
Рис. 30. Диаграмма состояния титан – никель

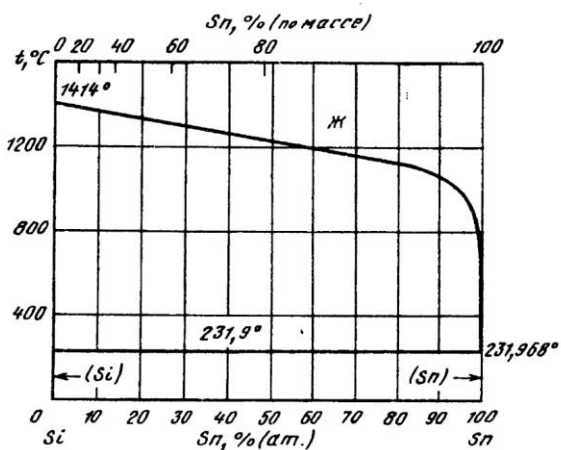
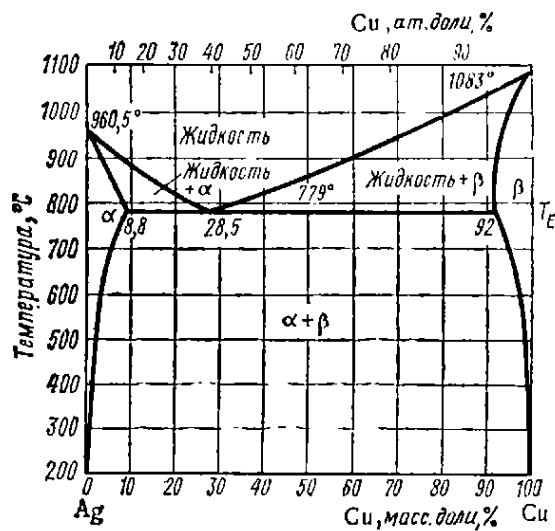
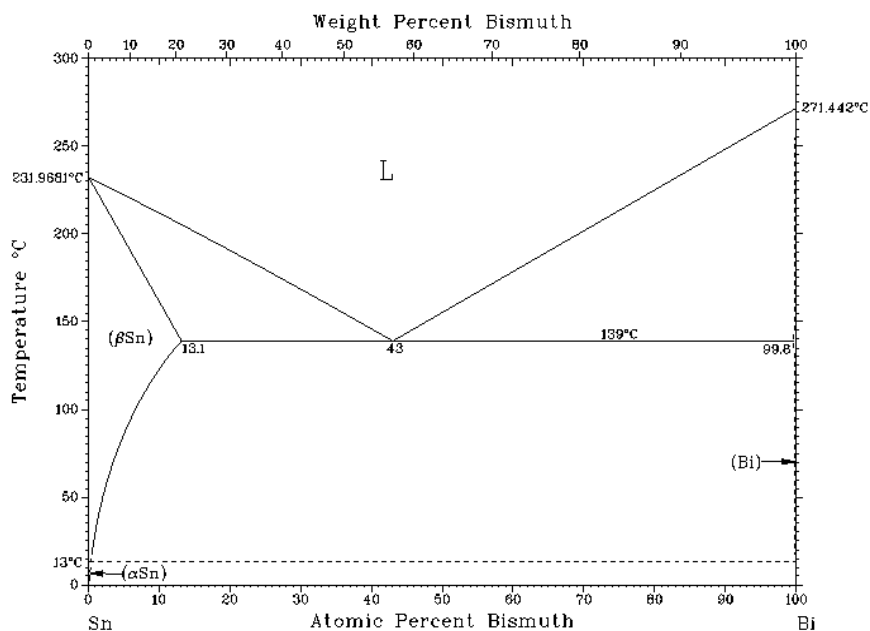
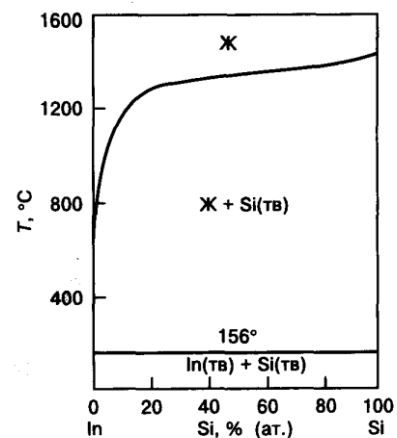
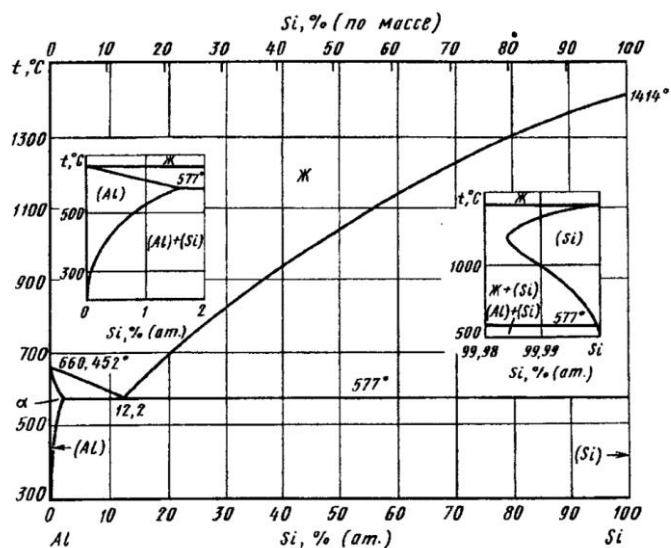
Контрольные вопросы

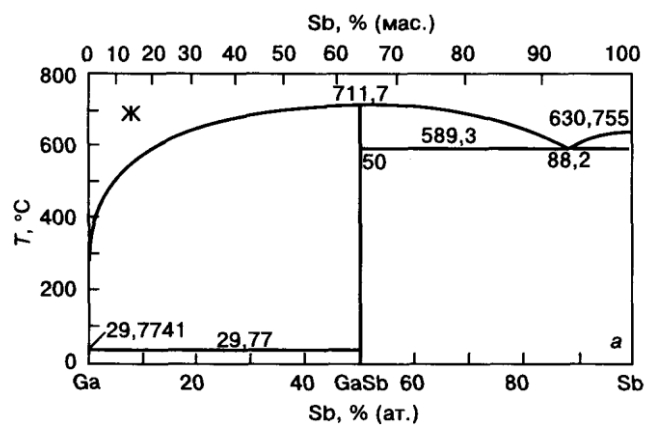
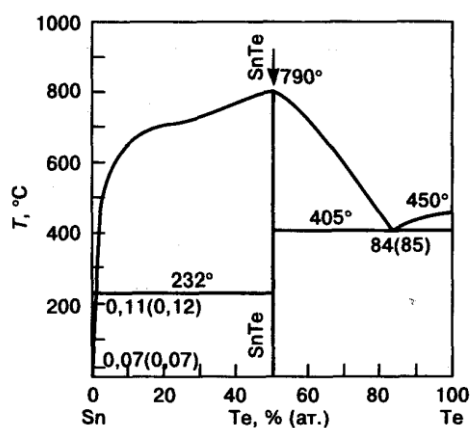
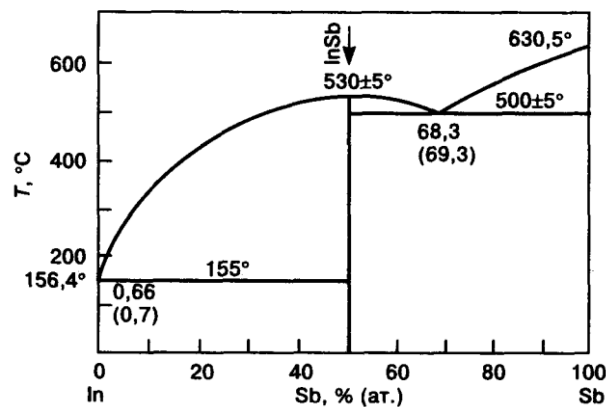
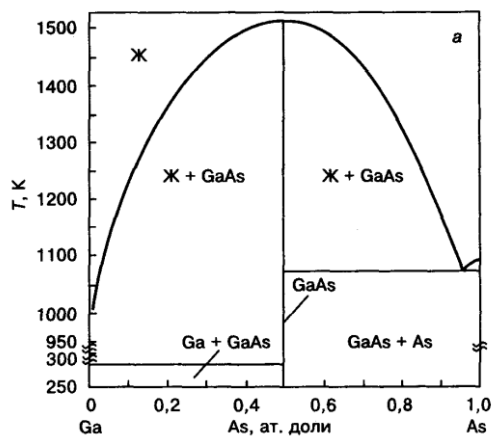
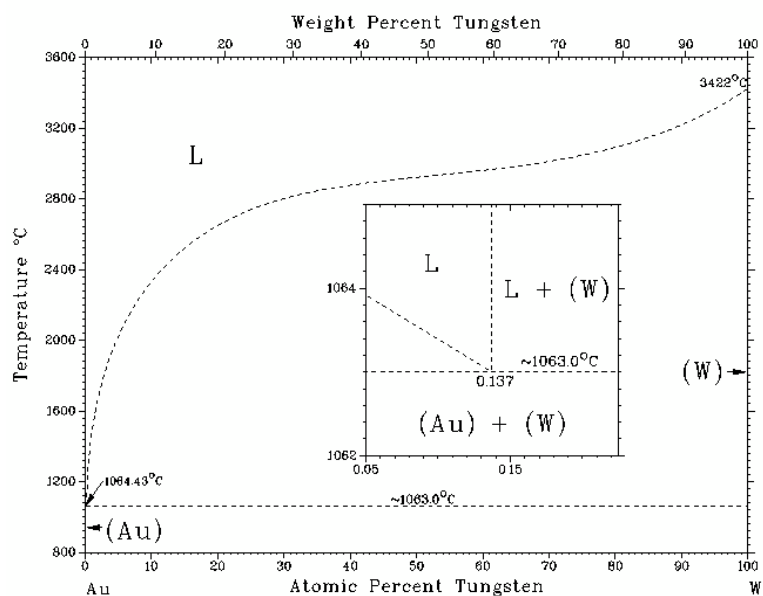
1. Назовите и охарактеризуйте основные типы твердых фаз. Укажите фазы постоянного и переменного составов.
2. Объясните принцип построения диаграмм состояния.
3. Запишите правило фаз Гиббса, объясните физический смысл входящих в него параметров и приведите пример использования этого правила для проверки правильности построения диаграммы состояния.
4. Начертите и охарактеризуйте диаграмму состояния сплавов, образующих механические смеси.
5. Что такое эвтектика, эвтектическая концентрация, эвтектическая температура, эвтектическое превращение?
6. Объясните смысл терминов эвтектические, заэвтектические и доэвтектические сплавы.
7. Объясните, как в процессе охлаждения формируются структуры эвтектического, доэвтектического и заэвтектического сплавов.
8. Начертите и охарактеризуйте диаграмму состояния сплавов, образующих неограниченные твердые растворы.
9. Сформулируйте условия полной взаимной растворимости компонентов в твердой фазе.
10. Назовите и охарактеризуйте типы твердых растворов.
11. Что называется конодой? Что можно определить с ее помощью?
12. Сформулируйте правило рычага.
13. Начертите и охарактеризуйте диаграмму состояния сплавов, образующих ограниченные твердые растворы.
14. Что называется структурными составляющими сплава? Приведите примеры структурных составляющих.
15. Начертите и охарактеризуйте диаграмму состояния сплавов, образующих химические соединения.
16. Какие соединения называются конгруэнтно-плавящимися? В чем особенности диаграмм состояния с такими соединениями?
17. Какие соединения называются инконгруэнтно-плавящимися? В чем особенности диаграмм состояния с такими соединениями, в чем их отличие от диаграмм с конгруэнтно-плавящимися соединениями?
18. Что такое дальтонид?
19. Какие фазы относятся бертоллидным?
20. Запишите эвтектическую реакцию.
21. Запишите перитектическую реакцию.
22. Запишите реакцию, сопровождающую плавление инконгруэнтно-плавящегося химического соединения. Почему считается, что она идет по перитектическому типу?
23. Сформулируйте закон Вегарда.
24. Дайте понятие коэффициента распределения примеси. Для каких технологических процессов необходимо знание его величины?

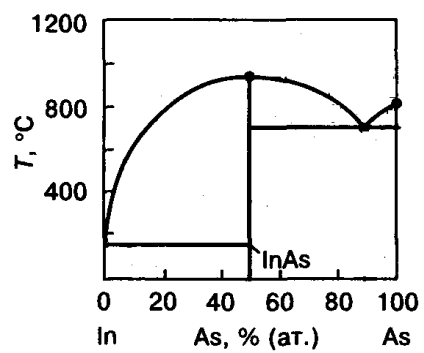
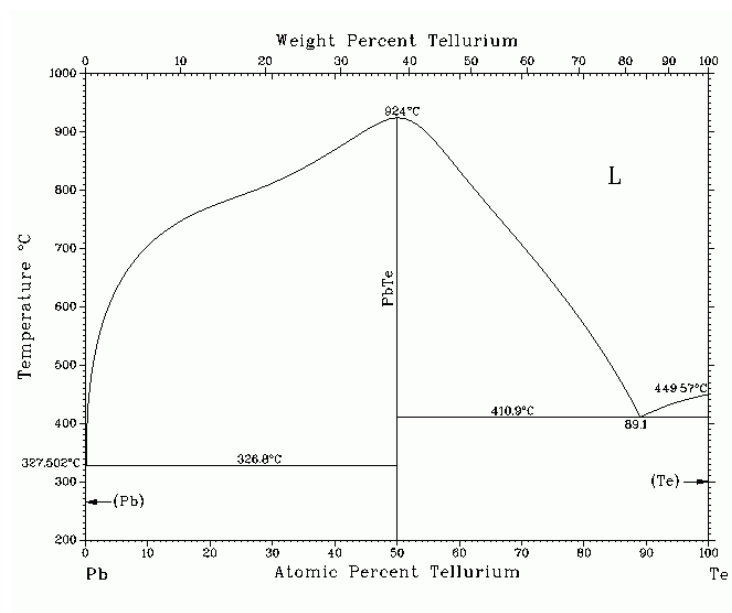
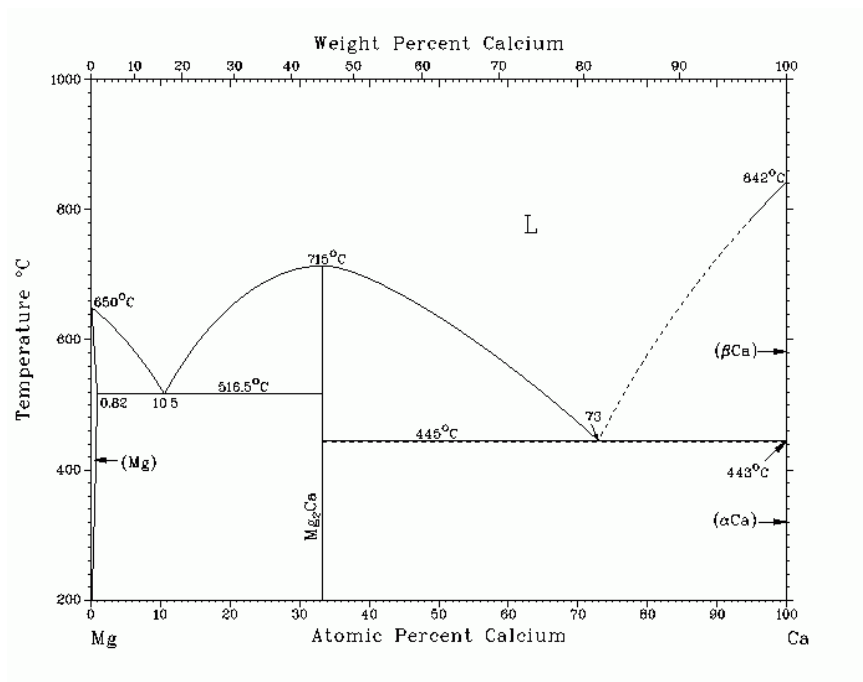
Диаграммы фазовых равновесий двухкомпонентных систем

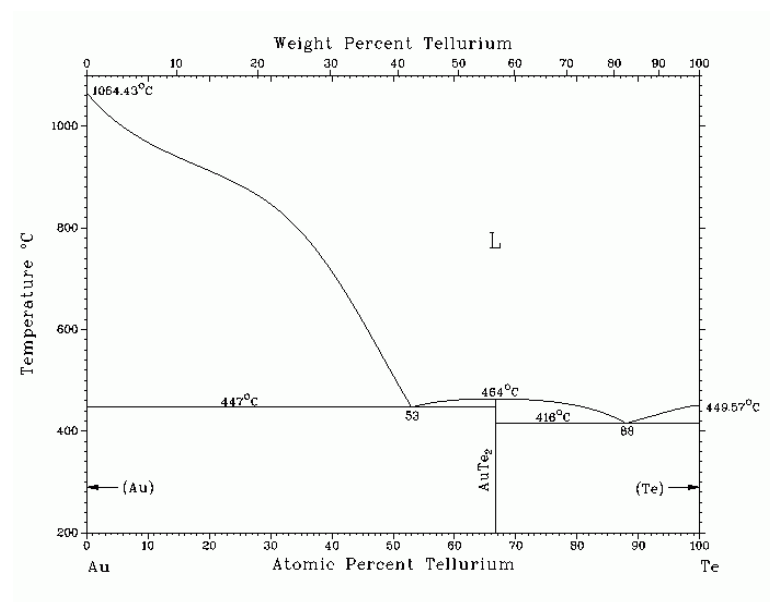
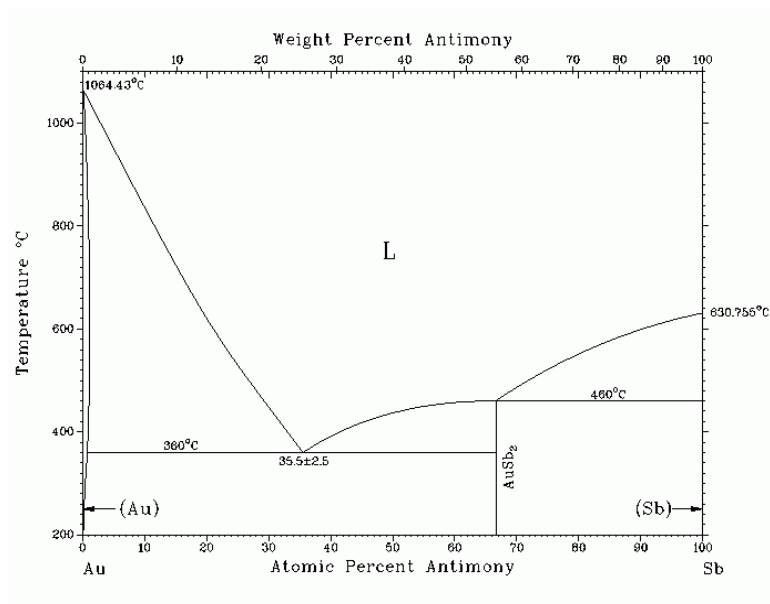












БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Горелик, С.С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков [Текст] / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. - М.: МИСИС, 2003.
2. Новокрещенова, Е.П. Материалы и элементы электронной техники [Текст]: учеб. пособие / Е.П. Новокрещенова, Т. В. Свистова. - Воронеж: ГОУ ВПО ВГТУ, 2010. - Ч.1.
3. Ормонт, Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников [Текст] / Б.Ф. Ормонт. - М.: Высш. шк., 1982.
4. Ротштейн, В. П. Диаграммы состояния двойных металлических сплавов : методические указания для студентов ФТП [Текст] / В. П. Ротштейн ; – Томск : Изд-во ТГПУ, 2009.
5. Пасынков, В.В. Материалы электронной техники [Текст] / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. - СПб.: Лань, 2003.
6. Раскин, А.А. Технология материалов микро-, опто- и наноэлектроники [Текст]: учеб. пособие / А.А. Раскин, В.К. Прокофьева. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. - Ч.1.