

Глава 7

Растворы и химические соединения металлов

7.1 Фазовая диаграмма

Фаза - часть системы, имеющая ограничивающую ее поверхность, а также обладающая специфическим для нее расположением атомов и одинаковыми свойствами. (например, температура, давление, намагниченность, электрическая поляризация и т.п. Лед, например - это одна из фаз H_2O , а вода - другая фаза. Смесь двух фаз при одинаковой температуре является двухфазной системой. Однако, вода, в которой растворен воздух - это одна фаза, поскольку для разделения воды и воздуха необходимо изменение внешних параметров (температуры, давление и т.п.). Фазовая диаграмма - способ описания фаз, находящихся в равновесии.

Простейший тип равновесной фазовой диаграммы описывает структуру чистого однородного материала в зависимости от давления и температуры. Например, вода в зависимости от температуры и давления.

Для фазовых диаграмм двойных систем наиболее существенными и независимыми параметрами являются давление, температура и состав. Поэтому диаграммы - трехмерные. Пример диаграммы (двумерное сечение трехмерной диаграммы) приведен на рисунке для системы Ag-Au. Здесь давление выбрано постоянным (нормальное давление). Газовая фаза не показана, так как она существует при много больших температурах.

Жидкая фаза называется **жидким раствором**. В ней атомы Au и Ag перемешаны. Примеры - раствор сахара в воде, углекислого газа в газированной воде. Твердая фаза представляет собой твердый раствор. В ней атомы Au и Ag также перемешаны и находятся в узлах ГЦК решетки. Другие примеры твердых растворов - латунь (Cu и Sn), золото 5бй пробы, нержавеющая сталь. Для твердых растворов характерно, что

любой узел в решетке может быть занят атомами одного или другого типа. Вероятность нахождения в узле атома определенного типа зависит от состава сплава. Если, например, сплав состоит из 25 ат.% Ag и 75 ат.% Au, то вероятность нахождения атома Ag в узле составляет 0.25. Такие твердые растворы, в которых два атома свободно замещают друг друга, называются **твердыми растворами замещения**.

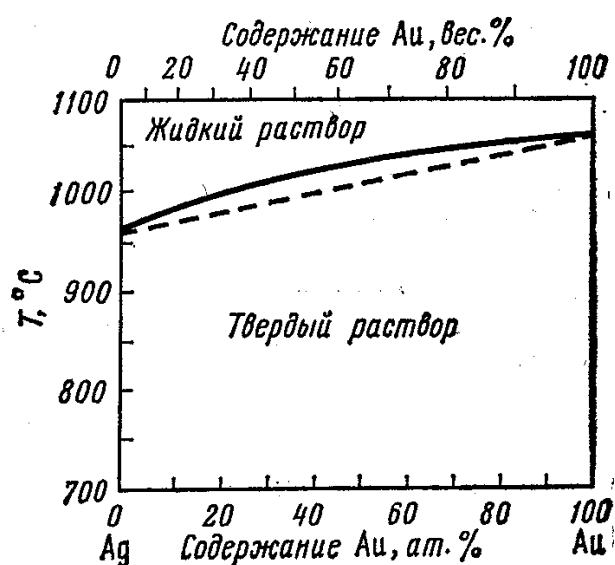


Рис. 7.1: Фазовая диаграмма системы Ag-Au

Q: В чем состоит отличие твердых растворов от химических соединений?

A: 1) Химическое соединение образуется при простом кратном соотношении компонент. $X_n Y_m$, где n и m - простые целые числа. T_{melt} химического соединения постоянна. При образовании

химического соединения наблюдаются значительные тепловые эффекты.

2) Свойства химического соединения резко отличаются от свойств образовавших их компонентов.

Правила Юма - Розери для образования твёрдых растворов типа замещения:

1. Размерный фактор. Размеры атомов сплавляемых компонентов не должны различаться более, чем на 10-15%. Например:
Ag-Au $\delta r = 0.2\%$ ГЦК;
Ni-Cu $\delta r = 2.7\%$ ГЦК;
V-Ti $\delta r = 2\%$ ОЦК, NbTi
2. Структурный фактор.
Решётки атомов растворителя и растворимого вещества должны быть изоморфны, т.е. структурно подобны.
3. Валентный фактор.
А) Атомы должны принадлежать к одному или соседним столбцам в таблице Менделеева, т.е. иметь валентность почти одинаковую.
Б) НО: в растворах типа “внедрения” атомы растворимого вещества должны быть гораздо меньше атомов растворителя ($>15\%$). Внедряющиеся атомы: N, H, C, ...

7.2 Упорядоченные растворы

За исключением очень разбавленных систем, такое свободное распределение атомов в узлах, редко выполняется. На практике чаще имеет место корреляция в расположении атомов в узлах. Если, положим, данный узел занят атомом Cu, то вероятность нахождения атома Cu в соседних узлах слегка выше, чем атомов Au. Такое явление называют упорядочением. Ясно, что оно обусловлено небольшим различием энергии взаимодействия Au-Au, Au-Cu и Cu-Cu. В некоторых сплавах тенденция к упорядочению столь велика, что структура похожа на химическое соединение: атомы одного и другого типа занимают с большой вероятностью вполне определенные положения в решетке. При повышении температуры это упорядочение все более нарушается, но не исчезает полностью даже вблизи плавления.

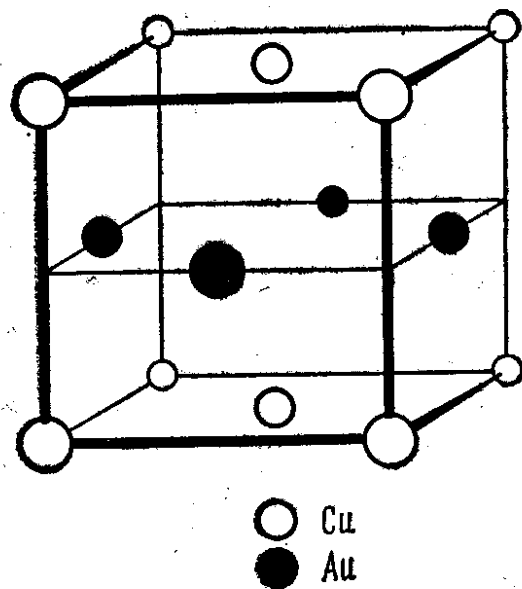


Рис. 7.2: Полностью упорядоченная структура Cu-Au (50% : 50%)

7.3 Фазовые превращения. Фазовые диаграммы

При изменении P, T происходят изменения агрегатного состояния или изменения структуры. И то и другое - фазовые переходы. Фазовые превращения чистых элементов происходят при строго определенной температуре. Обычно эти превращения связаны с изменением симметрии решетки (структура, удвоение периода...) или магнитным упорядочением спинов элементов. Пример - фазовые превращения чистого железа при охлаждении его расплава (или при нагреве) - показаны на Рисунке 7.3.

При температуре 768°C (точка Кюри) $\alpha\text{-Fe}$ из ферромагнитного состояния переходит в парамагнитное. ОЦК структура железа ($\alpha\text{-Fe}$) с периодом элементарной ячейки $a=2,8607 \text{ \AA}$ устойчиво до 910°C . При более высоких T структура изменяется на ГЦК ($\gamma\text{-железо}$) с периодом элементарной ячейки $a=3,645 \text{ \AA}$. При $\sim 1400^{\circ}\text{C}$ ГЦК снова превращается в ОЦК ($\delta\text{-железо}$). Наконец, при 1539°C $\delta\text{-железо}$ плавится. Такие изменения кристаллической структуры называются аллотропными превращениями.

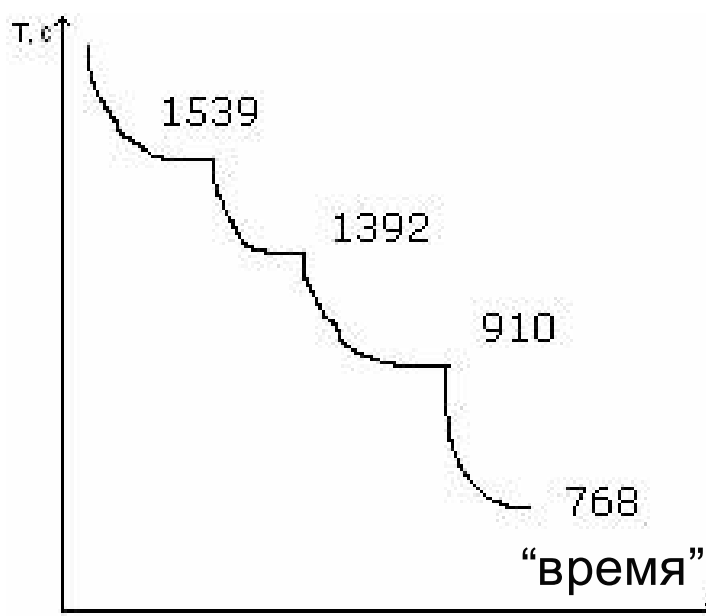


Рис. 7.3: Фазовые превращения в железе при охлаждении расплава

С превращением связана скрытая теплота перехода. В сплавах фазовые превращения происходят в интервале температур. Например, на Рис. 7.1 переход занимает несколько градусов, за исключением двух точек чистого состава.

В сплавах, обычно давление (за исключением очень высокого), практически не влияет на фазовое равновесие в сплавах в жидком и твердом состояниях, поэтому диаграмма состояния строится в осях $T_0, C, \%$. Рассмотрим подробнее фазовую диаграмму простого сплава. Возьмем образец - сплав с составом C_0 . При $T < T_1$ этот сплав представляет собой гомогенный твердый раствор. Если нагреть его до $T = T_1$, то часть расплавится. Первая порция расплава будет иметь состав C_1 . Эта порция гораздо богаче компонентом А, чем твердый раствор - исходный сплав. Одновременно произойдет уменьшение концентрации компонента А в твердой фазе (хотя это уменьшение бесконечно мало непосредственно в точке а). Чем выше T , тем больше образуется жидкости. При каждой температуре состав жидкости характеризуется точкой на линии $b - d$, которая называется линией ликвидуса.

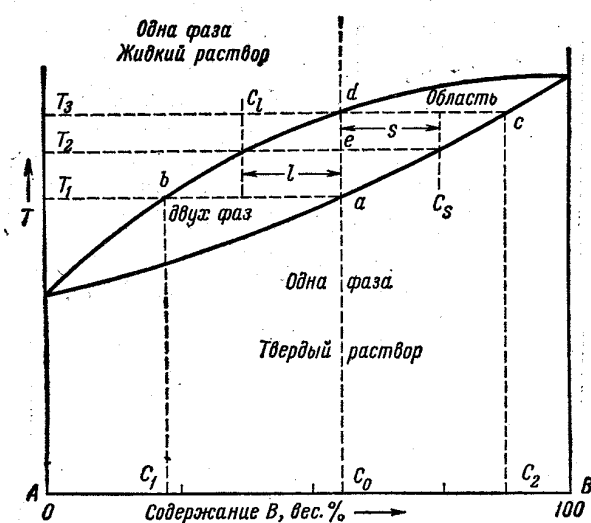


Рис. 7.4: Схематическая фазовая диаграмма: Область существования жидкой и твердой фаз

При любой температуре вся масса жидкости однородна по своему составу. Жидкость богаче по составу элементом А, чем исходный сплав. Ясно, что твердый остаток содержит меньше элемента А, чем исходный твердый сплав. При повышении температуры состав твердого тела выражается точкой линии ac -линии солидуса. Когда температура поднимется до T_3 , последняя крупинка твердой фазы будет иметь состав C_2 . Выше этой температуры жидкость опять имеет исходный состав C_0 .

Область фазовой диаграммы между линиями солидуса и ликвидуса - это область сосуществования двух фаз в равновесии. Чтобы полностью характеризовать две фазы при любой температуре нужно знать как составы фаз (весовая концентрации компонентов А и В), так и относительные количества обеих фаз.

Составы определяются непосредственно по абсциссам точек пересечения линий ликвидуса и солидуса с горизонтальной линией, проведенной через точку T заданной постоянной температуры. Количество каждой фазы можно определить из фазовой диаграммы с помощью **“правила рычага”**. Рассмотрим сплав при $T = T_2$. В нем имеются две фазы - жидкая с составом C_l и твердая с составом C_s . Пусть общая концентрация компонента В в исходном сплаве равна C_0 .

Напишем тривиальное равенство количества компонента B в жидкости и в твердой фазе его количеству в исходном сплаве.

$$(L + S)C_0 = LC_l + SC_s, \quad (7.1)$$

где L -общий вес жидкой фазы, S - вес твердой фазы, C_l и C_s - концентрация элемента B жидкой и твердой фазах, соответственно. Отсюда получаем

$$\frac{S}{L} = \frac{C_0 - C_l}{C_s - C_0} \quad (7.2)$$

или

$$Ss = Ll, \quad (7.3)$$

где s и l - разницы концентраций компонентов в исходном сплаве и в каждой из фаз.

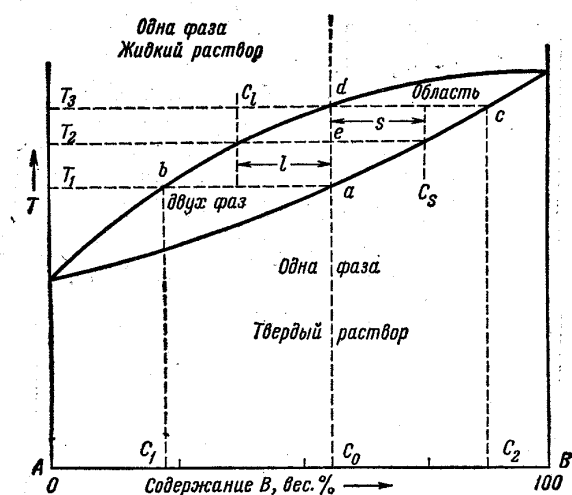


Рис. 7.5: Схематическая фазовая диаграмма: Область существования жидкой и твердой фаз

Q: Почему твердый раствор имеющий при низких T состав C_0 разделяется на две фазы в интервале температур ?

А: При таком разделении на фазы с зависящим от температуры составом свободная энергия системы меньше.

7.4 Фаз. диаграммы эвтектического типа

При соединении разнородных металлов фазовые диаграммы имеют другой вид, чем при сплавлении близких по свойствам металлов (как Au и Ag). В частности, металлы могут полностью смешиваться в жидком состоянии, но совершенно или почти совершенно нерастворимы в твердом состоянии. Тогда часто возникают диаграммы **эвтектического типа**. На рисунке изображена такая диаграмма для сплава Cd-Vi.

Добавление Cd к Vi приводит к тому, что вместо строго определенной температуры плавления чистого металла возникает интервал температур плавления. Чем сильнее состав сплава отличается от металла, тем ниже температура плавления. Вблизи почти чистого Cd или почти чистого Vi твердая фаза есть просто смесь двух металлов. При специфическом составе (45% Cd и 55% Vi) смесь плавится при строго определенной температуре, т.н. называемой **эвтектической**.

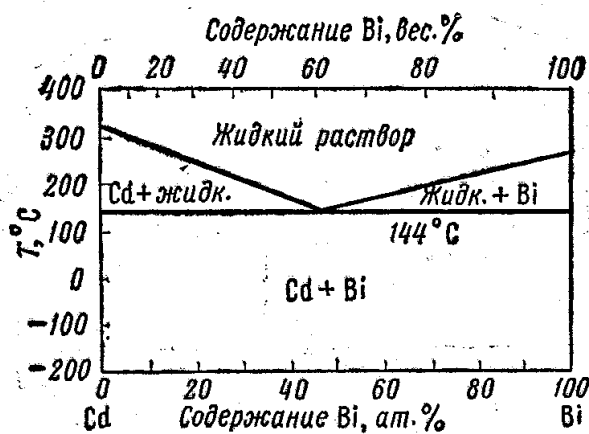


Рис. 7.6: Фазовая диаграмма системы Cd-Vi

Рассмотрим схематическую диаграмму эвтектического типа и пойдем как происходит кристаллизация из расплава. При охлаждении жидкой фазы, напр., из начального состояния C , изображающая точка системы в целом движется вниз вдоль прямой CG . В точке ее пересечения с линией ликвидуса начинается кристаллизация компонента B , система становится двухфазной. По мере кристаллизации B жидкость обогащается компонентом A , ее состав изменяется по ветви ликвидуса и по достижении системой состояния, изображаемого, напр., точкой D , жидкой и твердой фазам соответствуют изображающие точки O и Q .

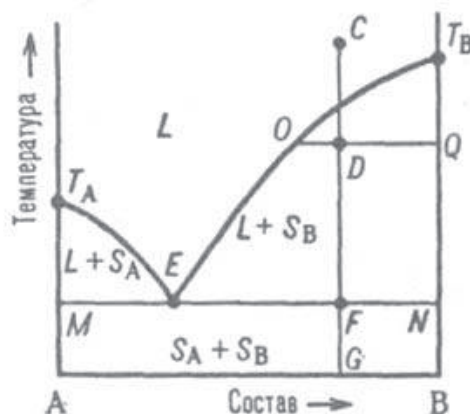


Рис. 7.7: Диаграмма плавления двойной системы, компоненты к-рой A и B не образуют твердых растворов. L - область существования жидкости (расплава), $(L + S_A)$ и $(L + S_B)$ области сосуществования жидкой фазы и твердых A и B соотв.; $(S_A + S_B)$ область существования мех. смеси твердых A и B . $T_A T_B$ и MEN - линии ликвидуса и солидуса соотв., E -эвтектич. точка. C, D, F, G, O и Q фигуративные точки.

В точке F пересечения прямой CG с линией солидуса начинается кристаллизация компонента A . Система становится **трехфазной** (жидкость и две твердые фазы A и B). При по-

стоянном давлении совместная кристаллизация двух твердых фаз (т. наз. эвтектич. кристаллизация) протекает при постоянной температуре и составе жидкой фазы, отвечающих координатам эвтектич. точки E . После завершения эвтектич. кристаллизации система состоит из двух твердых фаз. В обсуждаемом случае система после затвердевания состоит из относительно крупных кристаллов B и мелкодисперсной смеси совместно возникших при эвтектич. кристаллизации кристаллов A и B ; такую смесь наз. эвтектикой.

Если исходная жидкость имела эвтектич. состав, продукт ее затвердевания - мелкодисперсная эвтектика без примеси крупных кристаллов к.-л. из компонентов. При нагр. смеси твердых A и B описанные явления протекают в обратной последовательности: изотермич. образование жидкости эвтектич. состава вплоть до исчерпания к.-л. из твердых компонентов и растворение в жидкости оставшегося твердого компонента при дальнейшем повышении t -ры, к-рое завершается по достижении изображающей точкой системы линии ликвидуса.

Во многих двойных системах нет ни полной растворимости в твердой фазе (как для Au-Ag), ни почти полной нерастворимости в твердой фазе (как Cd-Bi). Металлы просто ограниченно растворимы друг в друге. В таких системах также могут существовать эвтектики. Это второй тип диаграммы для случая ограниченной растворимости компонентов в твердом состоянии.

Твердый р-р В в А (обозначается α -раствор) образуется лишь до определенной концентрации В, твердый р-р А в В (β -раствор) - лишь до определенной концентрации А. Для таких систем возможны разные случаи трехфазного равновесия, например: эвтектич. равновесие жидкого расплава состава Е, твердого р-ра α , концентрация к-рого соответствует точке М, и твердого раствора β , концентрация к-рого соответствует точке N, при эвтектич. температуре, к-рая, как правило, ниже $T_{A\text{melt}}$ и $T_{B\text{melt}}$ обоих компонентов (рис. 7.8). При охлаждении затвердевшей смеси ниже линии солидуса MN происходит изменение концентраций твердых р-ров α и β соотв. по линиям MF и NG, к-рые дают температурную зависимость растворимости в твердом состоянии В в А и А в В.

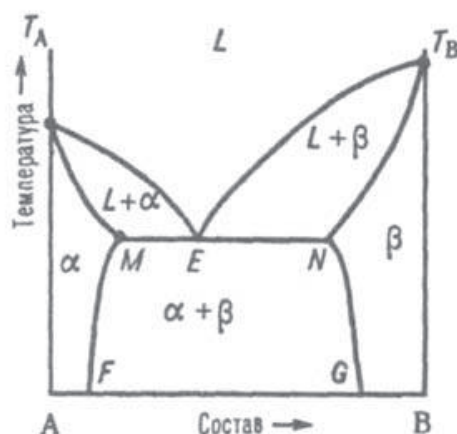


Рис. 7.8: ФД двойной системы эвтектич. типа с ограниченными твердыми р-рами. L, α и β - области существования жидкой фазы (расплав) и твердых р-ров В в А и А в В соотв.; (L + α) и (L + β) - области сосуществования жидкой фазы и твердых р-ров α и β соотв.; (α + β) - область сосуществования двух твердых р-ров. T_A -E- T_B и MEN - линии ликвидуса и солидуса соотв., E - эвтектич. точка.

Практически важный пример ФД изображен на Рис. 7.9,а. Твердый раствор α - это ГЦК серебра с небольшим количеством растворенной меди. Твердый раствор β - ГЦК кристалл меди с небольшим количеством растворенного в нем Ag.

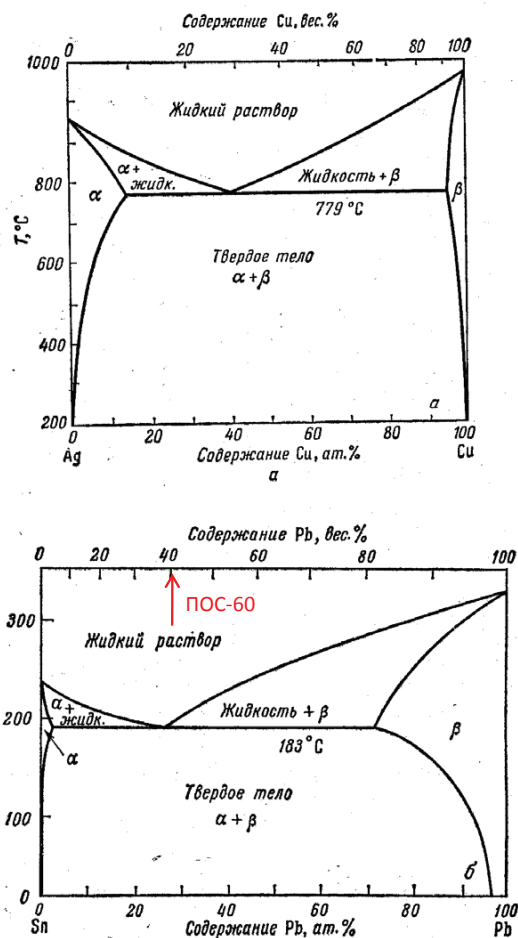


Рис. 7.9: Фазовые диаграммы эвтектического типа: а) ограниченная растворимость в твердом состоянии для Ag-Cu, б) фазовая диаграмма Sn-Pb.

Другой пример эвтектической диаграммы этого типа - система Sn-Pb. Это один из наиболее широко используемых спла-

вов. Припой ПОС-60 с 60вес.% олова и 40вес.% свинца имеет наименьшую температуру плавления (эвтектика). Посмотрим вначале на области полной растворимости. В жидком состоянии свинец и олово полностью растворяются друг в друге. При охлаждении жидкий раствор кристаллизуется по простейшей диаграмме состояния эвтектического типа с ограниченной растворимостью - это области α и β на диаграмме. При эвтектической температуре в твердом свинце растворяется около 19,5% Sn - область β . При снижении температуры растворимость олова в свинце быстро падает и при комнатной температуре твердый раствор содержит не более 2—3% Sn.

Как видно из диаграммы состояния, свинец также растворяется в твердом олове, но в значительно меньшем количестве - область α . При эвтектической температуре в олове растворяется не более 2,6% свинца, а при комнатной температуре его растворимость падает до сотых долей процента.

Температура плавления сплавов свинец-олово зависит от их состава. Добавление к свинцу даже небольших количеств олова приводит к образованию сплавов, плавящихся в определенном интервале температур. Температура полного расплавления сплавов (линия ликвидуса) с увеличением содержания олова до 61,9% снижается с 327° до 183,3°, а затем снова поднимается до температуры плавления чистого олова (232°).

Температура начала плавления (линия солидуса) изменяется несколько иначе: увеличение содержания олова до 19,5% вызывает резкое снижение температуры начала плавления с 327°С до 183,3°С; сплавы, содержащие от 19,5 до 97,4% Sn, начинают плавиться при одной и той же температуре 183,3°С; дальнейшее увеличение содержания олова снова сопровождается подъемом температуры начала плавления сплавов до 232°С.

Таким образом, интервал температур между началом и концом плавления меняется с изменением состава сплава: наибольший интервал кристаллизации соответствует точкам максимально взаимной растворимости свинца и олова — 19,5 и 97,4% Sn. Чистые свинец и олово, а также сплав эвтектического состава (61,9% Sn) плавятся при постоянной температуре.

Для вакуумно-плотных паяк удобен такой состав, который не распадается на фазы при затвердевании. Припой с меньшим содержанием олова, например ПОС-30 (с более высокой температурой плавления) плавится в широком интервале температур, он затвердевает постепенно, и это удобно в ряде других применений. Он также неплох для вакуумно-плотного заполнения пазов, поскольку он успевает принять заданную форму и медленно застывает.

В эвтектической точке на фазовой диаграмме происходит скачкообразный и полный переход из жидкой фазы в твердую при охлаждении сплава. Припой твердеет мгновенно. Небольшие отклонения от этого состава приводят к тому, что в жидком припое происходит спонтанная кристаллизация одного из компонентов. Внешне это проявляется в медленном затвердевании загустевающего припоя. Если в этот момент твердеющий паяный шов потревожить незначительным механическим воздействием, то мгновенно наступает общая кристаллизация с выделением крупных кристаллов, недостаточно прочно связанных между собой. Близкий к эвтектическому сплав ПОС-61 имеет наименьшую температуру плавления, наилучшие капиллярные свойства из оловянно-свинцовых припоев и наименьшую пористость. Низкая пористость необходима для обеспечения высокой когезии припоя и вакуумной плотности швов при пайке корпусов с целью герметизации. При выполнении

последних требований необходимо учитывать явление ликвации.

Ликвацией называют химическую и структурную неоднородность затвердевшего сплава, возникающую при затвердевании из-за неполноты диффузии во время кристаллизации, идущей не в полном соответствии с диаграммой фазового равновесия. В припоях ПОС, далеко отстоящих от эвтектики, наблюдается зональная ликвация, протекающая во всем объеме. Кристаллы, обогащенные более тугоплавкими компонентами припоя и выпавшие в первую очередь, сцепляются с поверхностью соединяемых металлов и внутренняя часть паяного шва затвердевает независимо от них. Получается паяный шов со слоистой структурой и с составом, изменяющимся от обеих поверхностей соединяемых металлов к глубинной зоне шва.

7.5 Факторы, влияющие на фазовое равновесие

- 1) относительные размеры атомов
- 2) тенденция к образованию химических соединений.

Q: Почему Ag и Au так легко растворяются друг в друге, а скажем, Cu в Au (или в Ag) - гораздо хуже ?

А: Атомы Au и Cu имеют практически одинаковый атомный радиус 2.88\AA , тогда как радиус атома Cu равен 2.56\AA и эти атомы плохо подходят для замещения атомов Au или Ag. При встраивании Cu в узлы решетки, окружающие атомы Au стягиваются ближе и с этим связана избыточная энергия. Одновременно происходит рост энтропии из-за хаотического распределения атомов Cu. При малой концентрации Cu рост энтропии и связанное с ним понижение свободной энергии перебивает возрастание внутренней энергии за счет локального сжатия решетки (вспомним что для изотермического процесса $F = U - TS$). Поэтому в малых концентрациях медь растворяется. Однако, при повышении концентрации примеси Cu рост внутренней энергии опережает снижение свободной энергии за счет роста энтропии и при дальнейшем добавлении меди в системе оказывается более выгодным образовывать кластеры атомов Cu и образовывать локальные островки медной решетки.

В результате фазовая диаграмма принимает вид как на рис. 7.9 а: в области средних концентраций сплав состоит из смеси частиц двух видов. Структура частиц одного вида близка к решетке Ag (2.88\AA), а структура частиц другого вида - к решетке Cu (2.56\AA). Смесь двух фаз при эвтектическом составе сплава можно выявить под микроскопом после травления кислотой медно-серебряного сплава с эвтектическим составом.

Важный для технологии электроники пример полной растворимости элементов в двойной системе - раствор Si с Ge. Как Si, так и Ge в чистом виде имеют кубическую решетку типа алмаза. Поэтому они неограниченно растворяются друг в друге.

Твердые растворы, расположенные по краям фазовой диа-

граммы (как например на рис. 7.9 а, называют граничными твердыми растворами. Очевидно, что эти растворы должны иметь кристаллическую структуру соответствующего элемента с примерно таким же как у него размером элементарной ячейки. Ясно, что величина растворимости в твердой фазе тем меньше, чем больше разница в размерах атомов двух соответствующих элементов.

Вспомним эмпирическое **правило Юма-Розери**: растворимость в граничном твердом растворе невелика, если диаметры двух атомов отличаются более чем на 15%.

Тенденция к образованию химического соединения

- химическое сродство. Обычно химическое соединение очень устойчиво и ему соответствует состояние с глубоким минимумом энергии. Если есть возможность образовать соединение, то влияние этого фактора на фазовую диаграмму очень сильно. Например, в системе Au-Ag нет никаких химических соединений, поскольку валентность каждого из элементов = +1. Однако, Br (с валентностью -1) образует с серебром устойчивую соль AgBr. Поэтому в такой соли можно растворить очень малое избыточное количество атомов Ag или Br. Чем более электроположителен один элемент и чем более электроотрицателен другой элемент, тем сильнее тенденция к образованию химического соединения. Наиболее “электроположительные” элементы - левый верхний угол таблицы Менделеева, наиболее “электроотрицательные” - нижний правый угол.

7.5.1 Системы с образованием химических соединений

Выше рассматривались системы, образующиеся при сплавлении чистых металлов. Зачастую один или оба соединяемых компонента представляют собой химические соединения.

На рисунке (7.10) показаны диаграммы систем марганец - марганец/свинец: Mg_2Pb - Mg и Mg_2Pb - Pb.

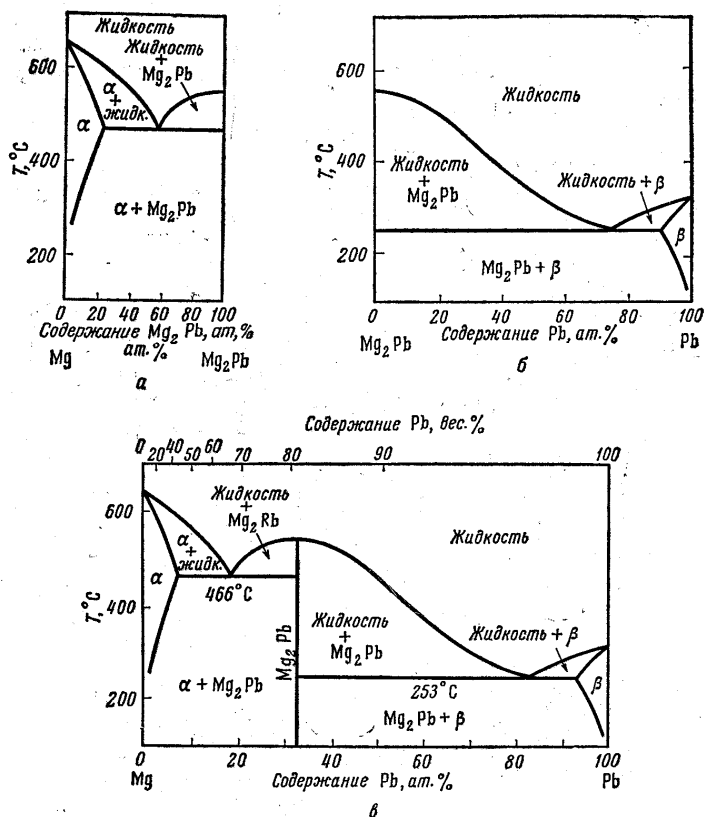


Рис. 7.10: Фазовая диаграмма системы Pb-Mg. а) система металл-химическое соединение Mg_2Pb ; б) система химическое соединение Mg_2Pb - металл; в) полная диаграмма системы Pb-Mg.

Каждая из этих систем имеет диаграмму эвтектического типа с ограниченной растворимостью на одной стороне диаграммы и почти полной нерастворимостью на другой стороне диаграммы. Эти две диаграммы на самом деле являются дву-

мя половинами одной общей диаграммы системы Mg-Pb и их можно сложить друг с другом, как изображено на рис. 7.10 в.

Т.о., сложную фазовую диаграмму можно разложить на простые диаграммы, у которых общим компонентом является химическое соединение или твердый раствор.

Можно сформулировать простые правила

- Сплавы элементов с одинаковой валентностью, одинаковой кристаллической структурой, и достаточно благоприятным отношением атомных размеров имеют склонность к образованию неограниченного ряда твердых растворов во всем интервале концентраций (например, Ag-Au, Cu-Ni, Nb-Ta, Si-Ge).
- Сплавы элементов с примерно одинаковой валентностью и с неблагоприятным соотношением атомных объемов имеют граничные твердые растворы с ограниченной растворимостью. В таких фазовых диаграммах обычно присутствуют эвтектики.
- Обычно металл с высокой валентностью лучше растворяется в металле с низкой валентностью, чем наоборот: Si (IV столбец) - в Cu (I столбец), Mg (II столбец) - в Au (I столбец).
- При сплавлении элементов с резко различной электроотрицательностью, как правило, образуются устойчивые соединения. Фазовые диаграммы таких элементов обычно имеют область малой, но конечной растворимости (Na-Cl, Si-O, Mg-Pb).

7.6 Сплавы типа растворов внедрения

В таких сплавах атомы растворенного элемента размещаются в междоузлиях структуры. Растворителями обычно служат такие тяжелые металлы с большим радиусом, как железо, вольфрам, никель, титан. Растворяются обычно легкие атомы с малым радиусом - водород, азот, углерод, или кислород. Такой твердый раствор имеет ту же структуру, как и металл-растворитель. Однако, решетка раствора внедрения слегка увеличена в размерах. Локальные напряжения велики, поэтому предельная растворимость такого типа мала. Пример фазовой диаграммы Zr-H приведен на рисунке 7.11.

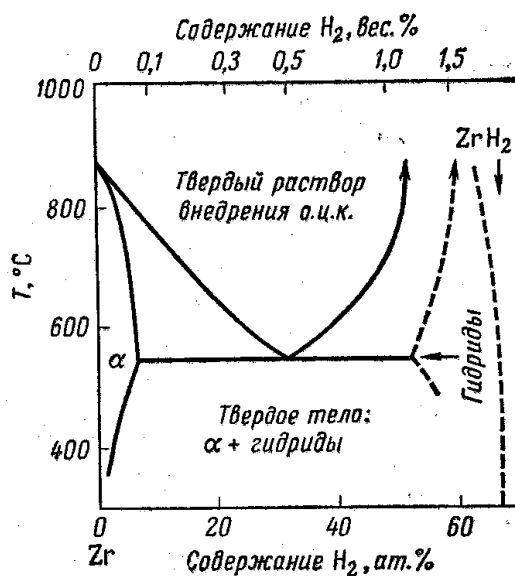


Рис. 7.11: Упрощенная фазовая диаграмма для системы Zr-H

Здесь α -фаза это твердый раствор внедрения: атомы водорода занимают междоузлия в плотноупакованной гексагональной структуре Zr. Максимальная растворимость состав-

ляет около 6% и достигается при 547°C. Основой β -фазы является объемноцентрированная модификация Zr. Для β -фазы характерен очень широкий интервал концентраций. Растворимость водорода в β -фазе доходит до $\sim 50\%$.

Литература

Ф. Райнз, Диаграммы фазового равновесия в металлургии (М., 1960).

В. Юм-Розери, Г.В. Рейнор, Структура металлов и сплавов (М., 1959).

Я.С. Уманский и др., Физические основы материаловедения (М., 1955).

М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов, Теория упорядочивающихся сплавов (Гостехиздат, 1958).

М. Хансен, К. Андерко, Структура двойных сплавов (М., 1962).