

## CHƯƠNG 9: GIẢN ĐỒ PHA

### 9.1. Các khái niệm cơ bản

Giản đồ pha của một hệ là giản đồ biểu thị mối quan hệ giữa nhiệt độ, thành phần và tỷ lệ các pha của hệ ở cân bằng.

Kiến thức về giản đồ pha của hệ hợp kim rất quan trọng vì giữa cấu trúc vi mô (microstructure, còn gọi là tổ chức tế vi) và tính chất cơ có một mối liên quan rất chặt chẽ. Các đặc điểm của giản đồ pha cho biết thông tin về sự phát triển cấu trúc vi mô của hợp kim và các thông tin có giá trị khác về quá trình nấu chảy, đúc, kết tinh và các hiện tượng khác.

#### 9.1.1. Cấu tử, Hệ, Pha

**Cấu tử** (component) là các kim loại tinh khiết hoặc hợp chất cấu tạo nên hợp kim.

Ví dụ: trong đồng thau các cấu tử là Cu và Zn

**Hệ** (system) để chỉ một phần riêng biệt của vật liệu đang xem xét hoặc một dãy các hợp kim có cùng số cấu tử nhưng có thành phần hợp kim khác nhau.

Ví dụ: hệ sắt – cacbon.

Nếu hệ không thể trao đổi khối lượng và năng lượng với môi trường xung quanh thì hệ được gọi là hệ cô lập (insulated system).

Nếu hệ có thể trao đổi năng lượng nhưng không thể trao đổi khối lượng với môi trường xung quanh thì hệ được gọi là hệ đóng (closed system).

Nếu hệ có thể trao đổi khối lượng và năng lượng với môi trường xung quanh thì hệ được gọi là hệ mở (open system)

**Pha** (phase) là phần đồng nhất của hệ, có cùng tính chất vật lý và hóa học.

Mỗi kim loại nguyên chất và mỗi dung dịch rắn, lỏng và khí là một pha. Nếu hệ có nhiều hơn một pha, thì mỗi pha sẽ có đặc điểm riêng và được ngăn cách với nhau bằng biên giới pha, tại đó các tính chất vật lý và hóa học sẽ không liên tục và thay đổi đột ngột từ pha này sang pha khác.

Khi hai pha cùng hiện diện trong hệ thì chỉ cần khác nhau về tính chất vật lý hoặc tính chất hóa học. Ví dụ: Khi nước đá và nước cùng có mặt trong bình chứa thì sẽ xuất hiện hai pha, có tính chất vật lý khác nhau (rắn và lỏng) nhưng có cùng tính chất hóa học (cùng công thức  $H_2O$ ).

Tương tự ở  $912^\circ C$  sắt tồn tại ở hai pha có tính chất khác nhau (cấu trúc Bcc và Fcc) nhưng đều có cùng tính chất hóa học (cùng công thức Fe).

Thông thường, hệ một pha được gọi là hệ đồng thể (homogeneous system). Hệ có nhiều hơn hai pha được gọi là hỗn hợp (mixture) hoặc hệ dị thể (heterogeneous system). Đa số hợp kim, ceramic, polymer và composit là các hệ dị thể.

#### 9.1.2. Cấu trúc vi mô

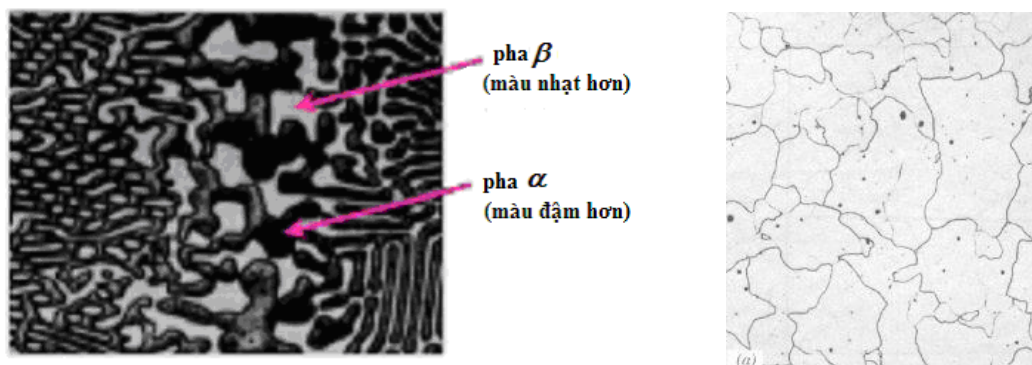
Tính chất vật lý, đặc biệt là tính chất cơ của vật liệu phụ thuộc vào cấu trúc vi mô. Cấu trúc này có thể được quan sát bằng kính hiển vi quang học hoặc kính hiển vi điện tử.

Đối với hợp kim, cấu trúc vi mô được đặc trưng bằng số lượng các pha có mặt, tỉ lệ các pha và cách phân bố hoặc cách sắp xếp các pha.

Cấu trúc vi mô của hợp kim phụ thuộc vào sự có mặt của các nguyên tố trong hợp kim, hàm lượng của chúng và chế độ xử lý nhiệt hợp kim (nhiệt độ và thời gian gia nhiệt, tốc độ làm nguội về nhiệt độ thường).

Để có thể quan sát bằng kính hiển vi, mẫu phải được đánh bóng và tẩm thực thích hợp, khi đó các pha khác nhau được nhận biết nhờ vẻ ngoài của chúng.

Ví dụ với hợp kim hai pha, một pha có màu nhạt và pha kia sẽ có màu đậm hơn. Khi chỉ có sự hiện diện của một pha hoặc dung dịch rắn (ferrite), mẫu sẽ cùng màu và thấy sự xuất hiện của biên giới hạt.



### 9.1.3. Cân bằng pha

Cân bằng thường được biểu diễn thông qua một đại lượng nhiệt động là năng lượng tự do, đó là một hàm của nội năng hệ ( $\Delta H$ ) và sự rối loạn (entropy) của các nguyên tử hoặc phân tử ( $T\Delta S$ ).

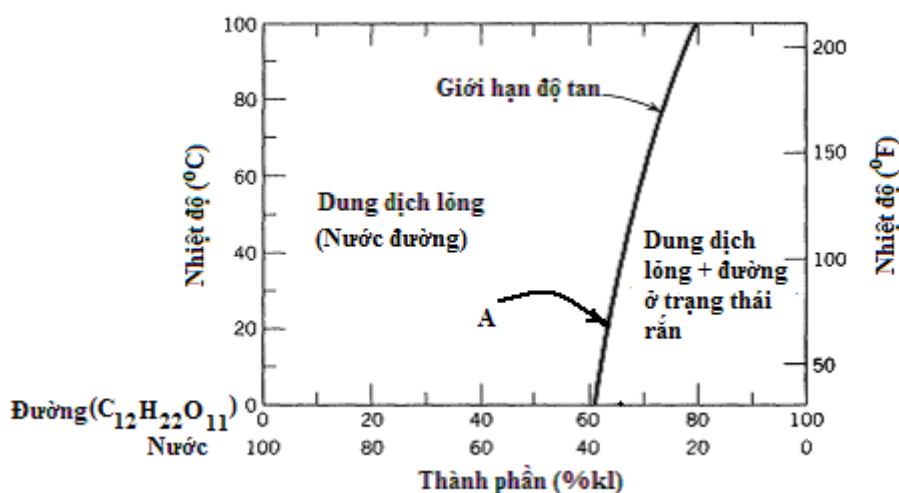
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Một hệ ở trạng thái cân bằng dưới những điều kiện nhất định về nhiệt độ, áp suất và thành phần nếu năng lượng tự do của nó cực tiểu, khi đó các đặc trưng của hệ sẽ không đổi theo thời gian (hệ bền).

Sự thay đổi nhiệt độ, áp suất hoặc thành phần của một hệ ở cân bằng sẽ làm tăng năng lượng tự do, làm cho hệ chuyển sang trạng thái khác có năng lượng tự do thấp hơn.

Cân bằng pha là cân bằng trong hệ có chứa nhiều hơn một pha, trong đó các đặc trưng của pha không đổi theo thời gian.

Ví dụ: Giả sử dung dịch đường – nước được chứa trong bình kín và tiếp xúc với đường (trạng thái rắn) ở 20°C. Nếu hệ ở trạng thái cân bằng (điểm A), thành phần của hệ sẽ gồm 65 % đường ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) - 35 % nước và khối lượng, thành phần của hệ sẽ không đổi theo thời gian. Khi nhiệt độ của hệ đột ngột tăng lên, ví dụ 100°C, cân bằng sẽ bị rối loạn và giới hạn độ tan sẽ tăng lên đến 80 %  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Do đó một số phân tử đường sẽ tan vào dung dịch cho đến khi đạt đến nồng độ dung dịch của cân bằng mới ở 100°C.



Năng lượng tự do và giản đồ pha cung cấp các thông tin quan trọng về đặc trưng cân bằng của một hệ nào đó, tuy nhiên nó lại không chỉ ra thời gian cần thiết để đạt đến trạng thái cân bằng mới.

Nói chung, nhất là đối với các hệ rắn, hệ không bao giờ đạt đến một trạng thái cân bằng hoàn toàn do tốc độ đạt đến cân bằng rất chậm. Những hệ như vậy được gọi là ở trạng thái không cân bằng hoặc chưa ổn định (metastable state). Trạng thái này tồn tại rất lâu, chỉ có thay đổi rất chậm hoặc thay đổi không nhận biết được theo thời gian.

Thông thường các cấu trúc giả bền có nhiều ý nghĩa thực tế hơn các cấu trúc cân bằng. Ví dụ sức bền của một số hợp kim thép và nhôm phụ thuộc vào sự phát triển các cấu trúc giả bền trong quá trình xử lý nhiệt được kiểm soát chặt chẽ.

Do đó không chỉ các kiến thức về các trạng thái cân bằng và cấu trúc là quan trọng, mà tốc độ hình thành các pha, các cấu trúc và các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ hình thành cũng cần phải được xem xét đến.

## 9.2. Quy tắc pha

Quy tắc pha Gibbs dùng để xác định số bậc tự do (degree of freedom) hoặc số biến số (nhiệt độ  $T$ , áp suất  $p$ , thành phần hóa học  $X$ , pH ...) có thể thay đổi độc lập mà vẫn giữ nguyên số pha đã có của hệ.

$$F = C - P + 2$$

$F$ : số bậc tự do

$C$ : số cấu tử

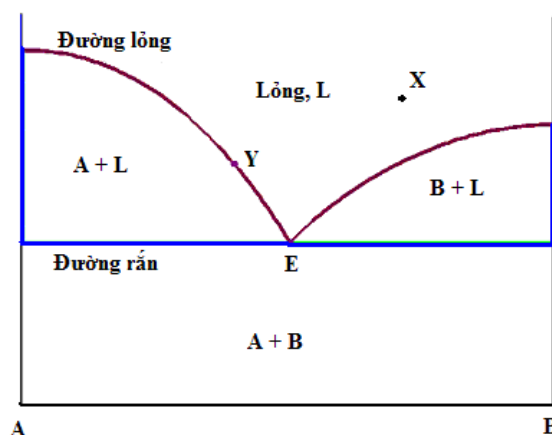
$P$ : số pha có mặt

▪ Việc nghiên cứu và sử dụng vật liệu thường diễn ra trong khí quyển nên bỏ qua ảnh hưởng của áp suất. Khi đó  $F = C - P + 1$

▪ Đối với kim loại tinh khiết ở nhiệt độ nóng chảy,  $C = 1$ ,  $P = 2$ ,  $F = 0$ , nghĩa là khi hai pha (lỏng, rắn) cùng tồn tại, thì không thể thay đổi nhiệt độ. Điều này chứng tỏ kim loại nguyên chất nóng chảy hoặc kết tinh ở nhiệt độ không đổi

▪ Với hệ hai cấu tử ( $C = 2$ ), có cùng tồn tại hai pha ( $P = 2$ ),  $F = 1$ , nghĩa là có thể thay đổi nhiệt độ mà vẫn giữ nguyên hai pha ở cân bằng.

Ví dụ: xét giản đồ pha của hệ hai cấu tử sau



▪ **Điểm X** nằm trong khu vực lỏng có  $P = 1$ ,  $C = 2$  (hai cấu tử A và B),  $F = 2$ . Để duy trì cân bằng nghĩa là duy trì pha lỏng, có thể thay đổi  $T$  và  $X$  độc lập nhau.

▪ **Điểm Y** nằm trên biên giới giữa khu vực lỏng L và  $A + L$  có  $P = 2$  (rắn A và lỏng L),  $C = 2$  (hai cấu tử A và B),  $F = 1$ . Để duy trì cân bằng nghĩa là nằm trên đường biên giới, thay đổi  $T$  sẽ tự động thay đổi  $X$ .

▪ **Điểm E** được gọi là điểm eutecti (điểm cùng tinh) có  $P = 3$  (rắn A, rắn B và lỏng L),  $C = 2$  (hai cấu tử A và B),  $F = 0$ . Thay đổi nhiệt độ hoặc thành phần từ điểm E sẽ làm một hoặc nhiều pha biến mất, nghĩa là thay đổi số pha  $P$ .

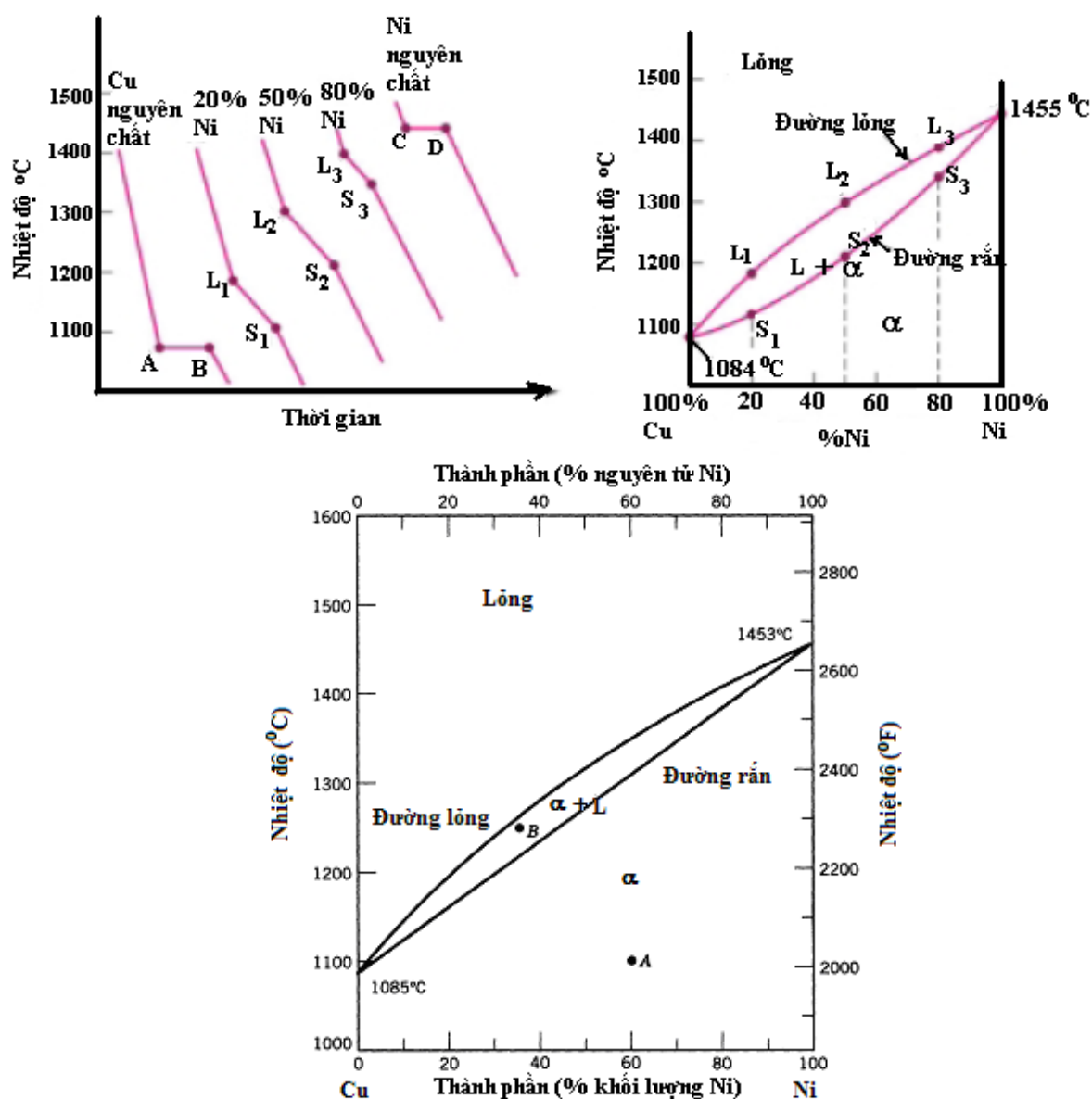
## 9.3. Các loại giản đồ pha

Khi hòa tan nguyên tố A vào trong nguyên tố B thì có thể xảy ra các trường hợp sau:

- A và B hòa tan vô hạn ở trạng thái lỏng, hòa tan vô hạn ở trạng thái rắn tạo dung dịch rắn, ví dụ hợp kim Cu-Ni (giản đồ pha loại I)
- A và B hòa tan vô hạn ở trạng thái lỏng, không hòa tan vào nhau ở trạng thái rắn, tạo hỗn hợp cùng tinh (eutectic), ví dụ hợp kim Au-Si (giản đồ pha loại II)
- A và B hòa tan vô hạn ở trạng thái lỏng, hòa tan có giới hạn ở trạng thái rắn, tạo hỗn hợp cùng tinh (eutectic), ví dụ hợp kim Pb-Sn (giản đồ pha loại III)
- A và B hòa tan vô hạn ở trạng thái lỏng, hòa tan có giới hạn ở trạng thái rắn, tạo nên pha trung gian, ví dụ hợp kim Cu-Zn (giản đồ pha loại IV)
- A và B có chuyển biến đồng dạng (giản đồ pha loại V)

### 9.3.1. Giảm đồ pha loại I với dung dịch rắn hòa tan vô hạn

#### 9.3.1.1. Giới thiệu



Xét giản đồ pha hệ Cu-Ni (trong chương 4, do Cu và Ni thỏa mãn các điều kiện của quy tắc Hume – Rothery nên có thể tạo dung dịch rắn thay thế hòa tan vô hạn.):

- Trục tung biểu thị nhiệt độ còn trục hoành biểu thị thành phần của hợp kim, phía dưới là % khối lượng Ni và phía trên là % nguyên tử Ni.
- Thành phần thay đổi từ trái qua phải: 0 % Ni (100 % Cu) đến 100 % Ni (0 % Cu).

▪ Có 3 vùng pha khác nhau trên giản đồ: vùng 1 pha gồm pha lỏng L và pha rắn  $\alpha$ ; vùng 2 pha L +  $\alpha$ .

▪ Pha lỏng L là dung dịch lỏng đồng nhất của Cu và Ni. Pha  $\alpha$  là dung dịch rắn của cả Cu và Ni, có cấu trúc Fcc. Ở nhiệt độ  $< 1085^\circ\text{C}$ , Cu và Ni tan lẫn vào nhau trong trạng thái rắn ở mọi thành phần. Hệ Cu-Ni được gọi là hệ đồng hình (isomorphous) vì tính tan hoàn toàn vào nhau ở trạng thái lỏng và rắn của hai cấu tử này.

▪ Đường lỏng (liquidus line) là biên giới giữa vùng 1 pha L và vùng 2 pha L +  $\alpha$ , đường rắn (solidus line) là ranh giới giữa vùng L +  $\alpha$  và  $\alpha$ . Hai đường lỏng và rắn giao nhau ở hai cận tương ứng với nhiệt độ nóng chảy của kim loại nguyên chất tương ứng.

▪ Gia nhiệt cho kim loại nguyên chất tương ứng với việc di chuyển lên trên của trục nhiệt độ. Kim loại sẽ giữ nguyên trạng thái rắn cho đến khi đạt nhiệt độ nóng chảy. Việc chuyển từ pha rắn sang pha lỏng sẽ diễn ra ở nhiệt độ nóng chảy cho đến khi quá trình chuyển pha hoàn tất.

▪ Đối với hợp kim có thành phần bất kỳ, quá trình nóng chảy sẽ diễn ra trong khoảng nhiệt độ nằm giữa đường lỏng và đường rắn, cả pha L và  $\alpha$  sẽ ở cân bằng trong khoảng nhiệt độ này. Ví dụ khi gia nhiệt cho hợp kim có 50 % Ni – 50 % Cu, quá trình nóng chảy sẽ bắt đầu ở khoảng  $1280^\circ\text{C}$ ; lượng pha lỏng L sẽ tăng dần đến khi nhiệt độ đạt  $1320^\circ\text{C}$  thì hợp kim sẽ hoàn toàn ở trạng thái lỏng.

### 9.3.1.2. Tính chất

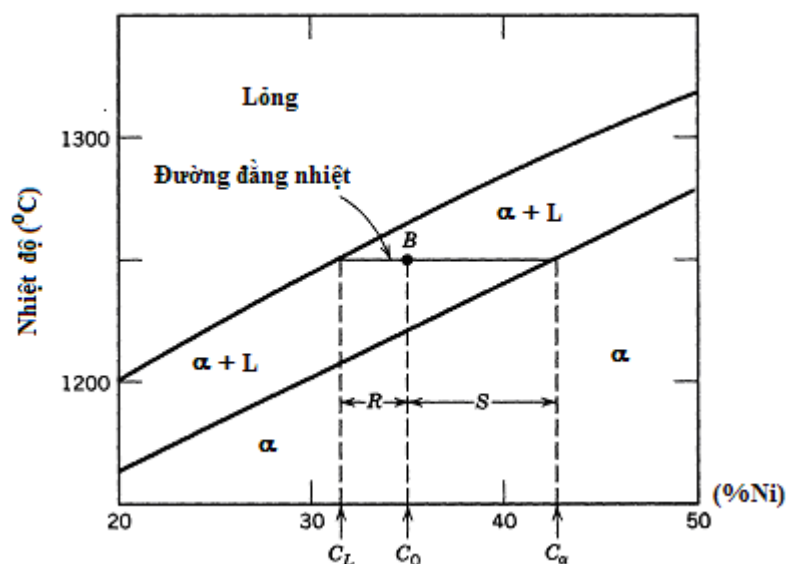
Tại một nhiệt độ và nồng độ cho trước ở cân bằng, từ giản đồ pha có thể nhận được ba thông tin quan trọng sau đây: các pha hiện diện trong hệ ở cân bằng, thành phần của các pha này và phần trăm khối lượng hoặc phần khối lượng của chúng.

#### 9.3.1.2.1. Hệ có 1 pha (điểm A với 60 % Ni ở $1100^\circ\text{C}$ )

- Số pha có mặt: 1 pha rắn  $\alpha$
- Thành phần pha  $\alpha$ : 60 % Ni – 40 % Cu
- Tỷ lệ các pha có mặt: chỉ có pha  $\alpha$  nên hợp kim hoàn toàn là 100 %  $\alpha$

#### 9.3.1.2.2. Hệ có 2 pha (điểm B với 35 % Ni ở $1250^\circ\text{C}$ )

- Số pha có mặt: pha rắn  $\alpha$  và pha lỏng L
- Thành phần pha: Vẽ đường đẳng nhiệt (tie line – isotherm line) cắt biên giới vùng 2 pha như hình vẽ.



Đường vuông góc với đường đẳng nhiệt tại biên giới vùng 2 pha cắt trục hoành sẽ cho giá trị thành phần pha lỏng  $L$ ,  $C_L$  (31,5 % Ni) và thành phần pha rắn (điểm B với 35 % Ni ở 1250°C),  $C_\alpha$  (42,5 % Ni).

- Tỷ lệ các pha có mặt:

### Quy tắc đòn bẩy

Gọi  $W_L$  và  $W_\alpha$  là phần khối lượng của pha  $L$  và pha  $\alpha$  tương ứng.

- Do chỉ có 2 pha có mặt nên  $W_L + W_\alpha = 1$
- Tổng khối lượng của 1 cấu tử (Ni hoặc Cu) có mặt trong hai pha phải bằng khối lượng của cấu tử đó trong hợp kim nên  $W_L C_L + W_\alpha C_\alpha = C_0$
- Kết hợp hai phương trình trên ta có

$$W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} = \frac{S}{R + S}$$

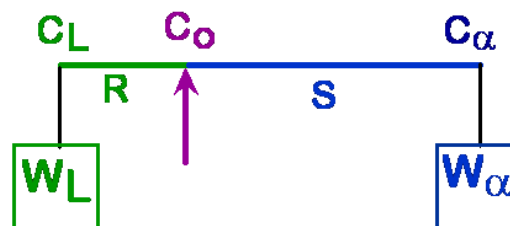
$$W_\alpha = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} = \frac{R}{R + S}$$

### Giải thích bằng hình học

Cân bằng moment  $W_L R = W_\alpha S = (1 - W_L) S$

$$\rightarrow W_L = \frac{S}{R + S} = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L}$$

$$W_\alpha = \frac{R}{R + S} = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L}$$



Áp dụng cho hệ hai pha (điểm B với 35 % Ni ở 1250°C)

$$W_L = \frac{S}{R + S} = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} = \frac{42,5 - 35}{42,5 - 31,5} = 0,68$$

$$W_\alpha = \frac{R}{R + S} = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} = \frac{35 - 31,5}{42,5 - 31,5} = 0,32$$

Đối với hệ có nhiều pha, người ta thường dùng phần thể tích thay cho phần khối lượng vì phần thể tích có thể xác định từ việc nghiên cứu tổ chức tế vi và nhiều tính chất của hợp kim nhiều pha có thể ước lượng từ phần thể tích.

Nếu hợp kim bao gồm các pha  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  thì phần thể tích của pha  $\alpha$  tính theo:

$$V_\alpha = \frac{v_\alpha}{v_\alpha + v_\beta + v_\gamma + \dots} \text{ với } v_\alpha, v_\beta, v_\gamma \dots \text{ là thể tích của các pha tương ứng.}$$

Nếu hợp kim chỉ gồm 2 pha thì  $V_\alpha + V_\beta = 1$ .

**Chuyển từ phần khối lượng sang phần thể tích và ngược lại:**

$$V_\alpha = \frac{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha}}{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{W_\beta}{\rho_\beta}} \quad V_\beta = \frac{\frac{W_\beta}{\rho_\beta}}{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{W_\beta}{\rho_\beta}}$$

$$W_\alpha = \frac{V_\alpha \rho_\alpha}{V_\alpha \rho_\alpha + V_\beta \rho_\beta} \quad W_\beta = \frac{V_\beta \rho_\beta}{V_\alpha \rho_\alpha + V_\beta \rho_\beta}$$

trong đó  $\rho_\alpha, \rho_\beta$  là khối lượng riêng của các pha tương ứng, có thể tính gần đúng theo

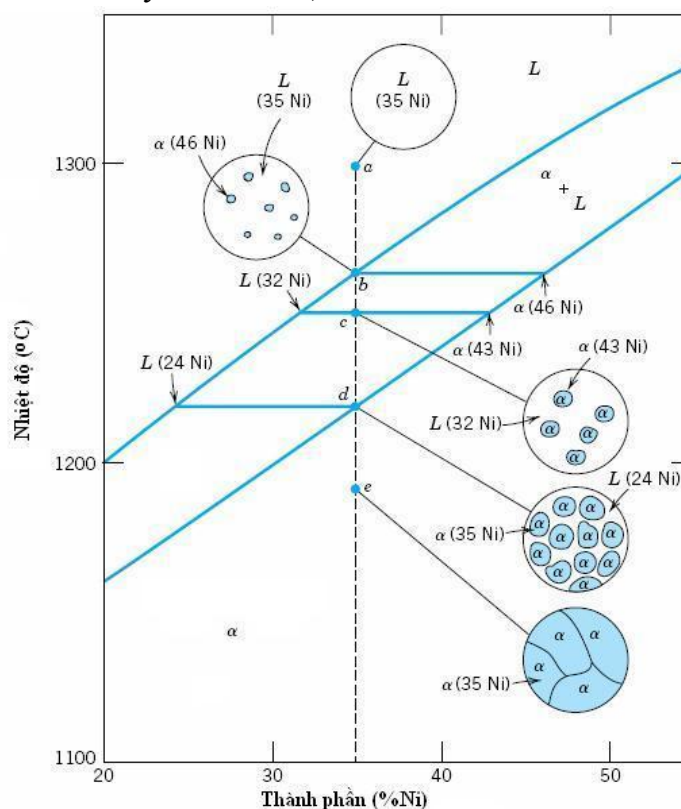


$$\rho_{\alpha} = \frac{100}{\frac{C_{A\alpha}}{\rho_A} + \frac{C_{B\alpha}}{\rho_B}} \quad \rho_{\beta} = \frac{100}{\frac{C_{A\beta}}{\rho_A} + \frac{C_{B\beta}}{\rho_B}}$$

với  $C_{A\alpha}$ ,  $C_{B\alpha}$  là % khối lượng các kim loại A, B có trong pha  $\alpha$ ;  $C_{A\beta}$ ,  $C_{B\beta}$  là % khối lượng các kim loại A, B có trong pha  $\beta$ ; và  $\rho_A$ ,  $\rho_B$  là khối lượng riêng của các kim loại A, B tương ứng.

### 9.3.1.3. Phát triển tổ chức tế vi khi làm nguội thật chậm (làm nguội cân bằng)

Quá trình phát triển tổ chức tế vi của hệ hợp kim Cu-Zn trong quá trình làm nguội thật chậm (để cân bằng pha được duy trì liên tục) được biểu diễn trên hình sau:



Quá trình làm nguội hợp kim có thành phần 35 % Ni – 65 % Cu từ nhiệt độ 1300°C tương ứng với việc di chuyển xuống dưới theo đường nét đứt.

- Ở 1300°C (điểm a) hợp kim hoàn toàn ở trạng thái lỏng với thành phần 35 % Ni – 65 % Cu và có tổ chức tế vi biểu thị như trong hình

- Khi quá trình làm nguội bắt đầu, không có sự thay đổi nào về tổ chức tế vi cũng như thành phần đến khi chạm đường lỏng (điểm b) ở 1260°C. Tại đây, pha rắn  $\alpha$  đầu tiên bắt đầu tạo thành, có thành phần xác định theo đường đẳng nhiệt là 46 % Ni – 54 % Cu, ký hiệu là  $\alpha(46 \text{ Ni})$ ; pha lỏng L vẫn có thành phần xấp xỉ 35 % Ni – 65 % Cu, ký hiệu là L(35 Ni).

- Tiếp tục làm nguội thì thành phần và tỷ lệ các pha sẽ thay đổi. Thành phần của pha lỏng và pha rắn  $\alpha$  sẽ chạy trên các đường lỏng và đường rắn tương ứng và phần khối lượng của pha  $\alpha$  sẽ tăng trong quá trình làm nguội. Chú ý rằng thành phần của hợp kim vẫn giữ không đổi (35 % Ni – 65 % Cu) trong quá trình làm nguội mặc dù có sự tái phân bố lại Ni và Cu trong các pha.

- Ở 1250°C (điểm c) thì thành phần của pha lỏng là 32 % Ni – 68 % Cu, L(32 Ni) và của pha rắn  $\alpha$  là 43 % Ni – 57 % Cu,  $\alpha(43 \text{ Ni})$ .

- Quá trình kết tinh hầu như kết thúc ở 1220°C (điểm d), có thành phần pha  $\alpha$  xấp xỉ 35 % Ni – 65 % Cu,  $\alpha(35 \text{ Ni})$ ; pha lỏng còn lại có thành phần 24 % Ni – 76 % Cu, L(24 Ni).
- Khi vượt qua khỏi đường rắn, pha lỏng còn lại sẽ kết tinh và sản phẩm cuối cùng là dung dịch rắn  $\alpha$  có thành phần 35 % Ni – 65 % Cu (điểm e).
- Tiếp tục làm nguội sẽ không tạo bất kỳ thay đổi nào về tổ chức tế vi và thành phần.

#### 9.3.1.4. Phát triển tổ chức tế vi khi làm nguội không cân bằng

Các điều kiện kết tinh cân bằng và sự phát triển tổ chức tế vi ở phần trên chỉ xảy ra khi tốc độ làm nguội vô cùng chậm. Đó là do khi nhiệt độ thay đổi sẽ có sự tái sắp xếp thành phần của pha lỏng và pha rắn sao cho phù hợp với đường lỏng và đường rắn trên giản đồ pha. Sự tái sắp xếp này được thực hiện nhờ quá trình khuếch tán trong cả pha lỏng, pha rắn và ngang qua biên giới lỏng – rắn. Do khuếch tán là một hiện tượng phụ thuộc thời gian, nên để duy trì cân bằng trong khi làm nguội cần phải có đủ thời gian cho quá trình tái sắp xếp thành phần ở mỗi nhiệt độ.

Tốc độ khuếch tán (độ lớn của hệ số khuếch tán) rất thấp trong pha rắn và giảm khi nhiệt độ giảm cho cả hai pha rắn, lỏng.

$$D = D_0 \exp(-E/kT)$$

Trong đa số trường hợp kết tinh thực tế, tốc độ làm nguội thường quá nhanh nên không đủ thời gian để tái sắp xếp thành phần và duy trì cân bằng, do đó tổ chức tế vi của hệ sẽ khác so với khi làm nguội cân bằng.

Xét quá trình làm nguội của hợp kim có thành phần 35 % Ni – 65 % Cu từ nhiệt độ 1300°C như trong trường hợp trên. Để đơn giản, giả sử tốc độ khuếch tán trong pha lỏng đủ nhanh để duy trì cân bằng trong pha lỏng.

- Bắt đầu làm nguội hợp kim từ 1300°C (điểm a') có thành phần 35 % Ni – 65 % Cu, L(35 Ni) và sẽ không có sự thay đổi nào về thành phần và tổ chức tế vi cho đến khi chạm đến đường lỏng.

- Tại điểm b' (khoảng 1260°C), các hạt pha  $\alpha$  bắt đầu tạo thành có thành phần 46 % Ni – 54 % Cu,  $\alpha(46 \text{ Ni})$ .

- Hạ nhiệt độ đến điểm c' (khoảng 1240°C), thành phần pha lỏng là 29 % Ni – 71 % Cu và pha  $\alpha$  phải có thành phần 40 % Ni – 60 % Cu. Tuy nhiên do khuếch tán trong pha rắn tương đối chậm, nên thành phần pha  $\alpha$  không thay đổi đáng kể, nghĩa là vẫn ở 46 % Ni. Thành phần của các hạt  $\alpha$  sẽ thay đổi dần từ tâm (46 % Ni) ra lớp bên ngoài của hạt (40 % Ni). Do đó tại điểm c' thành phần trung bình của pha rắn tạo thành sẽ nằm trong khoảng 40 – 46 % Ni, giả sử chọn thành phần này là 42 % Ni – 58 % Cu,  $\alpha(42 \text{ Ni})$ .

Mặt khác, theo quy tắc đòn bẩy, tỷ lệ pha lỏng có mặt trong điều kiện làm nguội không cân bằng sẽ lớn hơn khi làm nguội cân bằng, do đó đường rắn sẽ lệch về phía có nồng độ Ni cao hơn (42 % Ni) và được biểu diễn bằng nét đứt trên giản đồ. Đường lỏng không có thay đổi nào đáng kể do đã giả sử tốc độ khuếch tán trong pha lỏng đủ nhanh để duy trì cân bằng trong pha lỏng.

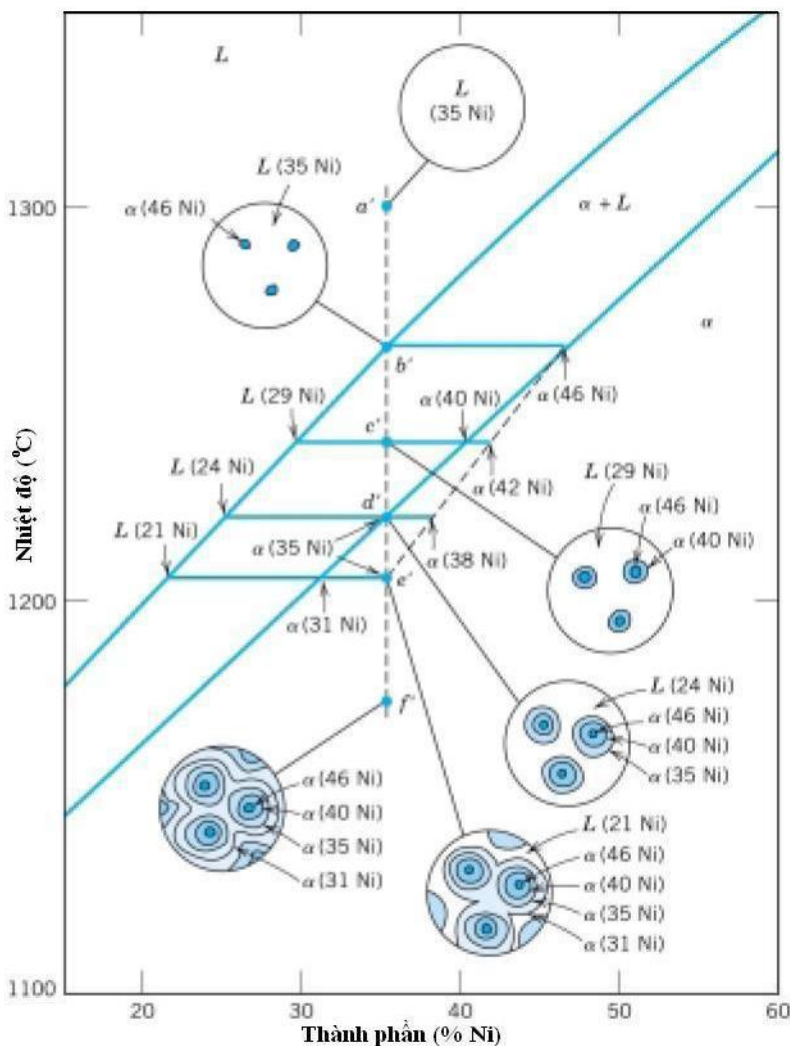
- Tại điểm d' (khoảng 1220°C), quá trình kết tinh phải kết thúc trong điều kiện làm nguội cân bằng. Tuy nhiên, trong trường hợp làm nguội không cân bằng, vẫn còn một lượng đáng kể của pha lỏng có thành phần là 24 % Ni, L(24 Ni). Thành phần pha rắn  $\alpha$  sẽ là 35 % Ni,  $\alpha(35 \text{ Ni})$ , ở lớp bên ngoài của hạt rắn  $\alpha$  và thành phần trung bình của hạt  $\alpha$  là 38 %,  $\alpha(38 \text{ Ni})$ .

- Quá trình kết tinh không cân bằng sẽ kết thúc ở điểm e' (khoảng 1205°C). Thành phần của pha rắn  $\alpha$  cuối cùng là 31 % Ni,  $\alpha(31 \text{ Ni})$ , ở lớp bên ngoài của hạt rắn  $\alpha$  và thành phần trung bình của hạt  $\alpha$  khi kết tinh hoàn toàn là 35 %,  $\alpha(35 \text{ Ni})$ .



Mức độ lệch của đường rắn khi làm nguội không cân bằng sẽ phụ thuộc vào tốc độ làm nguội: tốc độ làm nguội càng chậm thì độ lệch càng nhỏ. Ngoài ra nếu tốc độ khuếch tán trong pha rắn càng lớn thì độ lệch cũng càng giảm.

Quá trình làm nguội không cân bằng của hợp kim đồng hình sẽ làm cho sự phân bố của hai nguyên tố bên trong hạt rắn không đồng nhất. Hiện tượng này gọi là sự chia tách (segregation), nghĩa là một gradient nồng độ sẽ được thiết lập dọc theo bán kính của hạt



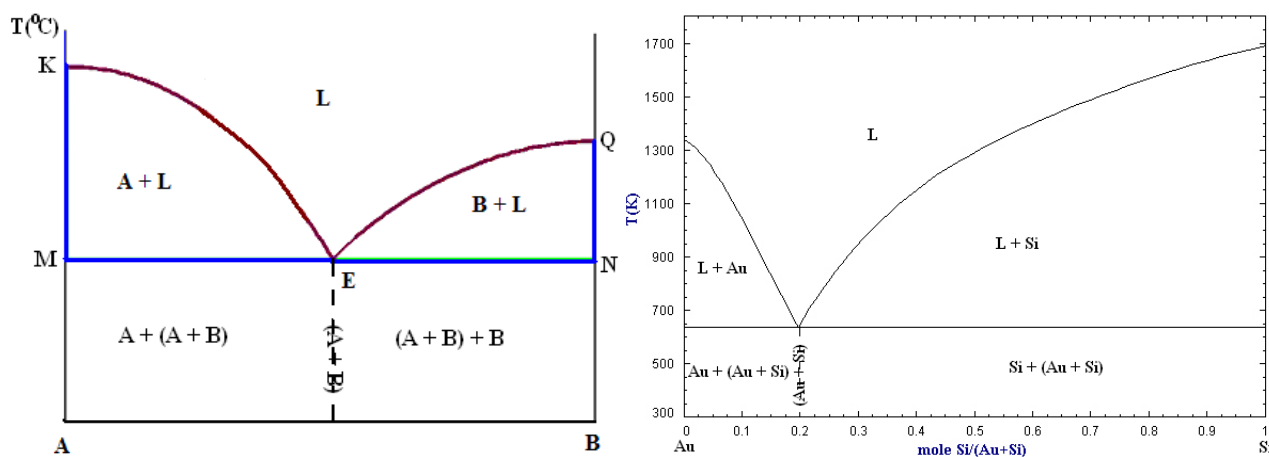
Tâm của mỗi hạt, nơi kết tinh đầu tiên, sẽ giàu nguyên tố có nhiệt độ nóng chảy cao hơn (ví dụ Ni trong hợp kim Cu-Ni), còn nồng độ của nguyên tố có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn sẽ tăng dần từ tâm ra biên của hạt. Cấu trúc này được gọi là cấu trúc lõi (cored structure) sẽ làm giảm tính chất của hệ.

Khi vật đúc có cấu trúc lõi được gia nhiệt, vùng biên giới hạt sẽ nóng chảy đầu tiên vì nơi đó giàu kim loại có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn. Điều này gây ra sự giảm đột ngột về tính thống nhất cơ học của vật đúc do lớp màng mỏng của pha lỏng chia cắt các hạt và làm cho quá trình nóng chảy sẽ bắt đầu ở nhiệt độ dưới đường rắn cân bằng.

Cấu trúc lõi có thể được loại trừ bằng cách xử lý nhiệt đồng đều ở nhiệt độ dưới đường rắn để quá trình khuếch tán nguyên tử xảy ra và làm cho thành phần hạt trở nên đồng nhất.

### 9.3.2. Giảm độ pha loại II của hai cấu tử không hòa tan vào nhau ở trạng thái rắn

Giảm độ pha loại II có dạng như hình vẽ, ví dụ hợp kim Au-Si



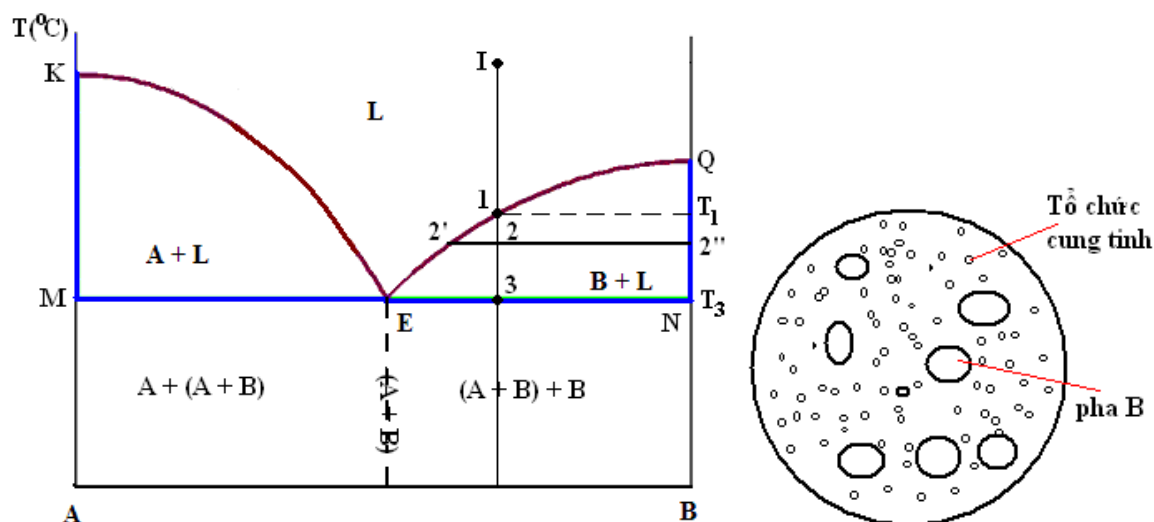
▪ Đường lỏng là KEQ và đường rắn là MEN, các vùng pha trên giản đồ được ký hiệu như trên hình vẽ

▪ Hợp kim có thành phần ứng với điểm E có nhiệt độ nóng chảy thấp nhất, kết tinh ở nhiệt độ không đổi và kết tinh ra ngay hai pha rắn cùng lúc. Tại điểm E có 3 pha nên số bậc tự do = 0. Điểm E được gọi là điểm cùng tinh (eutectic) với ý nghĩa là cùng kết tinh ra hai pha rắn. Hợp kim như vậy gọi là hợp kim cùng tinh, các hợp kim có thành phần ứng với bên trái và bên phải điểm E được gọi là các hợp kim trước và sau cùng tinh.

▪ **Quá trình làm nguội của hợp kim sau cùng tinh**

- Bắt đầu làm nguội hợp kim có thành phần tại điểm I thì hợp kim vẫn ở trạng thái lỏng cho đến khi đạt nhiệt độ  $T_1$  (điểm 1) thì tinh thể B bắt đầu kết tinh. Tiếp tục giảm nhiệt độ thì nồng độ B trong hợp kim lỏng sẽ giảm đi và tinh thể B kết tinh càng nhiều.

- Đến nhiệt độ  $T_3$  (điểm 3), hợp kim vẫn có hai pha: tinh thể B biểu diễn bởi điểm N và pha lỏng biểu diễn bởi điểm E ( $L_E$ ), tại đây pha lỏng L sẽ kết tinh ra hai pha A và B cùng lúc:  $L_E \rightarrow (A + B)$  (gọi là chuyển biến cùng tinh). Ký hiệu  $(A + B)$  là tổ chức cùng tinh và  $T_3$  gọi là nhiệt độ chuyển biến cùng tinh



- Quá trình kết tinh kết thúc ở đây và tổ chức của hợp kim là  $(A + B) + B$ . Chú ý rằng các tinh thể B kết tinh ra ở nhiệt độ cao ( $T_3 - T_1$ ) khi xung quanh còn nhiều pha lỏng nên có điều kiện phát triển to lên thành các hạt lớn, còn tổ chức cùng tinh  $(A + B)$  kết tinh ra sau ở nhiệt độ thấp hơn và kết tinh ở nhiệt độ không đổi nên các tinh thể của nó nhỏ mịn.

▪ **Quá trình làm nguội của hợp kim trước cùng tinh**

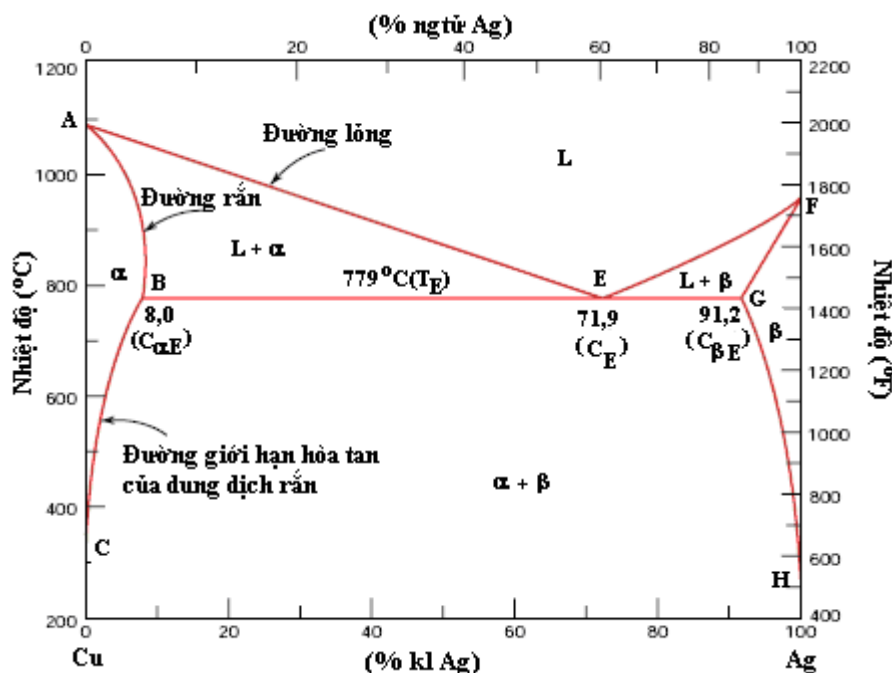
Quá trình này cũng giống quá trình của hợp kim sau cùng tinh chỉ khác ở chỗ tinh thể A sẽ kết tinh ra trước và sản phẩm cuối cùng là  $A + (A + B)$ .

▪ **Quá trình làm nguội của hợp kim cùng tinh**

Khi làm nguội đến nhiệt độ  $T_3$  hợp kim lỏng tiết ra đồng thời cả tinh thể A và B cùng lúc, tức là kết tinh ra ngay tổ chức cùng tinh (A + B). Tổ chức tế vi của tổ chức cùng tinh này chỉ gồm các tinh thể A và B phân bố đều bên nhau và có kích thước nhỏ, mịn.

### 9.3.3. Giản đồ pha loại III của hai cấu tử hòa tan có giới hạn ở trạng thái rắn

#### 9.3.3.1. Giới thiệu



Giản đồ pha loại III còn gọi là giản đồ pha có tạo tổ chức cùng tinh (binary eutectic phase diagram), đây là dạng giản đồ rất phổ biến và tương đối đơn giản, ví dụ giản đồ pha hệ Cu-Ag, hệ Pb-Sn,...

#### Một số tính chất quan trọng của giản đồ pha loại III:

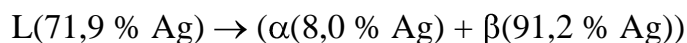
- Có ba vùng 1 pha ( $\alpha$ ,  $\beta$  và lỏng L) và ba vùng 2 pha tồn tại trên giản đồ ( $\alpha + L$ ,  $\beta + L$  và  $\alpha + \beta$ ). Pha  $\alpha$  là dung dịch rắn có cấu trúc Fcc, Cu là dung môi còn Ag là chất tan. Pha  $\beta$  cũng có cấu trúc Fcc, nhưng Cu là chất tan. Pha  $\alpha$  và  $\beta$  được xem như bao gồm cả kim loại Cu và Ag nguyên chất tương ứng.
- Độ tan của mỗi pha rắn này là có giới hạn, nghĩa là ở bất kỳ nhiệt độ nào ở phía dưới đường BEG, Ag chỉ tan có giới hạn trong Cu (đối với pha  $\alpha$ ) và Cu chỉ tan giới hạn trong Ag (đối với pha  $\beta$ ).
- Giới hạn độ tan của pha  $\alpha$  tương ứng với đường CBA (ranh giới giữa vùng pha  $\alpha - (\alpha + \beta)$  và  $\alpha - (\alpha + L)$ ). Độ tan này sẽ tăng theo nhiệt độ đến giới hạn cực đại ở điểm B (8,0 % Ag ở 779°C) sau đó giảm về 0 ở nhiệt độ nóng chảy của Cu nguyên chất (điểm A, 1085°C).
- Ở nhiệt độ dưới 779°C, đường phân cách giữa vùng  $\alpha$  và  $(\alpha + \beta)$  được gọi là đường giới hạn hòa tan của dung dịch rắn (solvus line), còn đường phân cách giữa vùng  $\alpha$  và  $(\alpha + L)$  gọi là đường rắn (solidus line). Các đường này cũng tồn tại với pha  $\beta$  tương ứng với các đường HG và GF. Độ tan cực đại của Cu trong pha  $\beta$  là 8,8 % Cu cũng ở nhiệt độ 779°C.
- Đường nằm ngang BEG cũng được gọi là đường rắn, biểu thị nhiệt độ thấp nhất mà pha lỏng còn tồn tại ở bất kỳ thành phần hợp kim nào.

▪ Khi thêm Ag vào Cu, nhiệt độ mà tại đó hợp kim bị chảy lỏng hoàn toàn sẽ giảm theo đường lỏng AE, do đó nhiệt độ nóng chảy của Cu sẽ giảm khi thêm Ag. Tương tự, nhiệt độ nóng chảy của Ag cũng sẽ giảm khi thêm Cu.

▪ Hai đường lỏng AE và FE gặp nhau tại E. Điểm E được gọi là điểm cùng tinh có thành phần  $C_E$  (71,9 % Ag) và nhiệt độ  $T_E$  (779°C).

▪ Nếu hạ nhiệt độ của hợp kim có thành phần  $C_E$  xuống thấp hơn  $T_E$  thì sẽ xảy ra phản ứng cùng tinh:  $L(C_E) \rightarrow (\alpha(C_{\alpha E}) + \beta(C_{\beta E}))$  với  $C_{\alpha E}$ ,  $C_{\beta E}$  là thành phần pha  $\alpha$ ,  $\beta$  tại  $T_E$ .

▪ Do đó đối với hệ Cu-Ag, phản ứng cùng tinh có thể viết như sau:

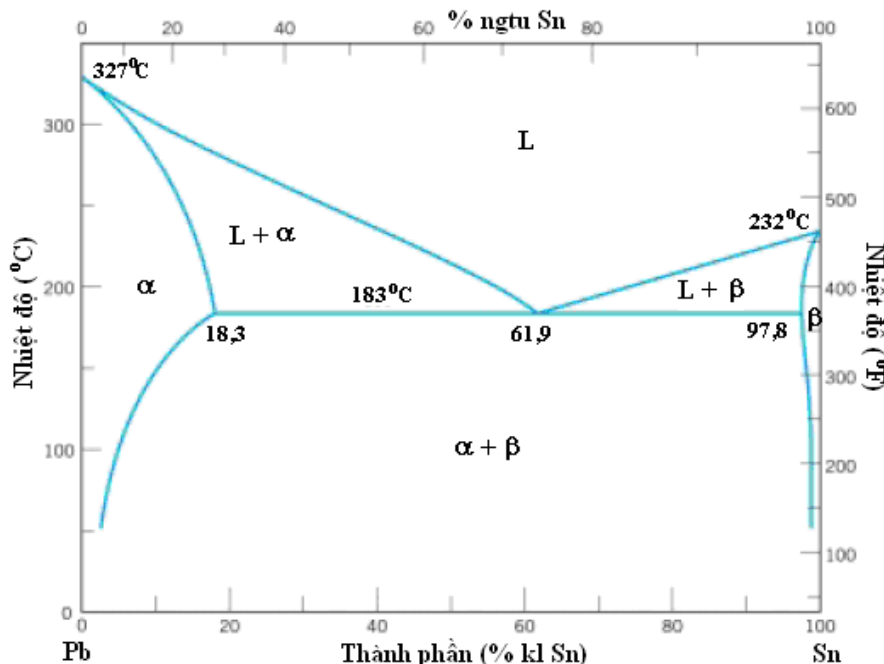


▪ Đường rắn BEG ở nhiệt độ  $T_E$  còn được gọi là đường đẳng nhiệt cùng tinh.

▪ Trong hệ cùng tinh, ba pha có thể cùng ở cân bằng nhưng chỉ ở những điểm nằm dọc theo đường đẳng nhiệt cùng tinh.

▪ Cần chú ý rằng các vùng 1 pha luôn phân cách với nhau bởi vùng 2 pha chứa các pha mà chúng phân cách. Ví dụ vùng 2 pha  $\alpha + \beta$  nằm giữa vùng 1 pha  $\alpha$  và  $\beta$ .

▪ Một hệ cùng tinh phổ biến khác là hệ Pb-Sn mà dạng giản đồ pha của chúng gần giống như giản đồ pha của hệ Cu-Ag, trong đó  $\alpha$  là dung dịch rắn của Sn trong Pb còn  $\beta$  là dung dịch rắn của Pb trong Sn. Điểm cùng tinh có thành phần là 61,9 % Sn ở 183°C.

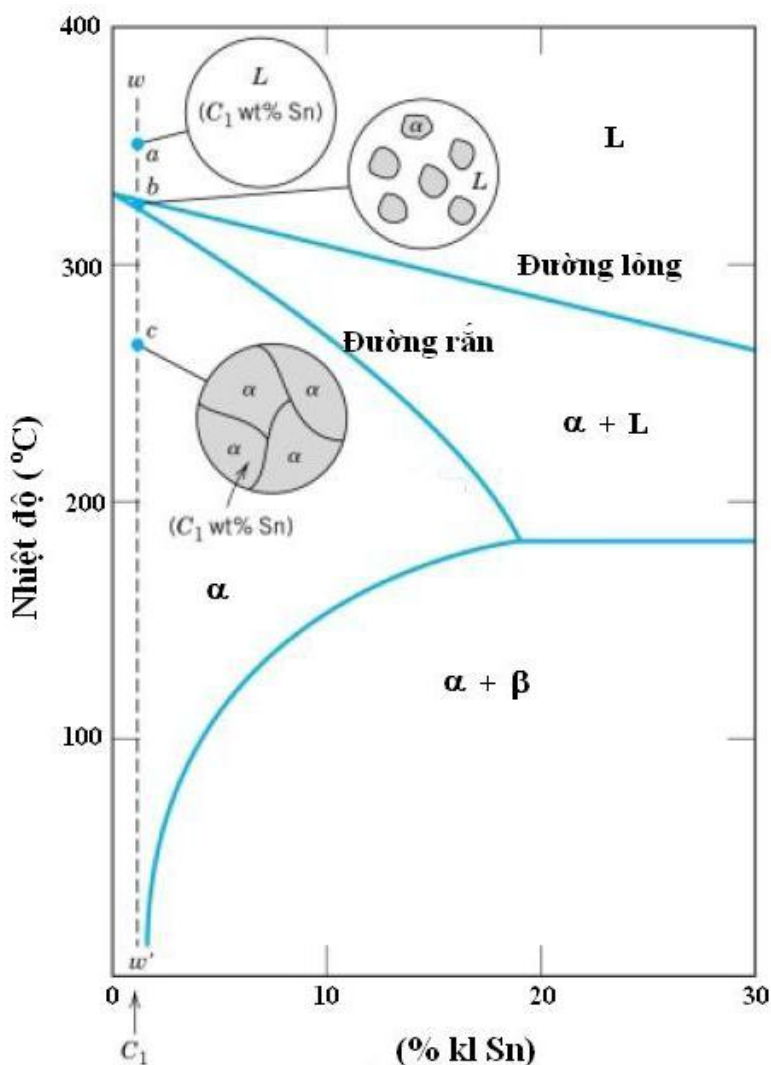


### 9.3.3.2. Phát triển tổ chức tế vi trong hệ cùng tinh

Tùy theo thành phần, có thể xuất hiện một số tổ chức tế vi khác nhau khi làm nguội hợp kim thuộc hệ cùng tinh.

#### 9.3.3.2.1. Trường hợp 1

▪ Trong trường hợp này, thành phần nằm giữa cấu tử nguyên chất và độ tan cực đại của cấu tử đó trong dung dịch rắn ở nhiệt độ phòng (20°C). Đối với hệ Pb-Sn, đó là trường hợp các hợp kim có thành phần nằm giữa 0 – 2 % Sn (đối với dung dịch rắn  $\alpha$ ) và giữa 99 – 100 % Sn (đối với dung dịch rắn  $\beta$ ).



Ví dụ xét hợp kim có thành phần ở điểm  $C_1$  được làm nguội chậm từ nhiệt độ  $350^\circ\text{C}$ , tương ứng với việc đi xuống theo đường nét đứt  $ww'$ .

- Hợp kim vẫn giữ trạng thái lỏng và thành phần  $C_1$  cho đến khi cắt đường lỏng ở  $330^\circ\text{C}$ , thì pha rắn  $\alpha$  bắt đầu xuất hiện.

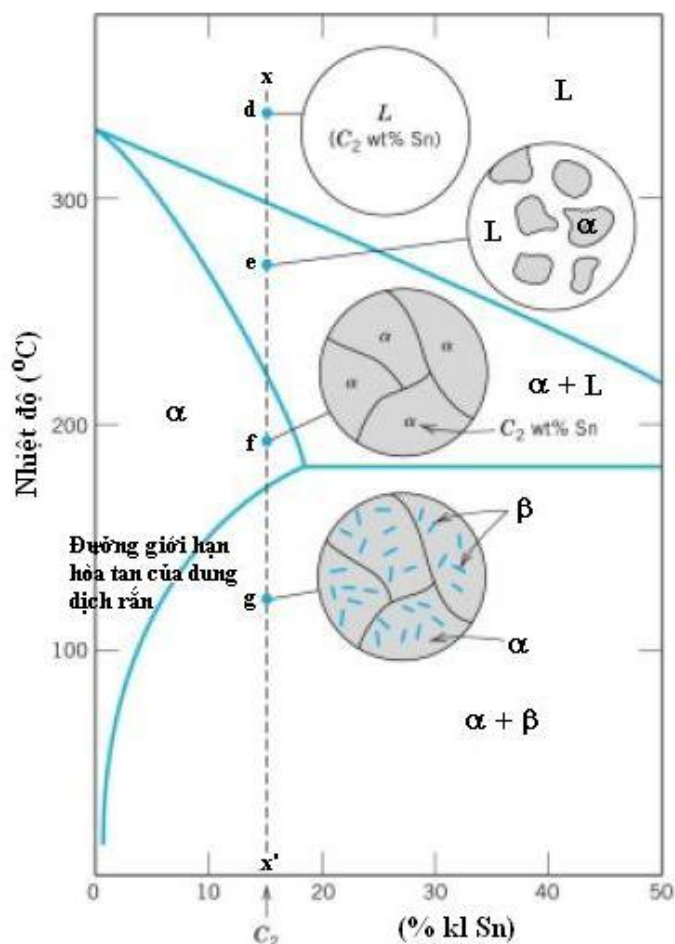
- Khi đi ngang qua vùng hẹp của pha  $\alpha + L$  thì càng giảm nhiệt độ, pha rắn  $\alpha$  tạo ra càng nhiều. Thành phần pha rắn  $\alpha$  và pha lỏng  $L$  sẽ thay đổi dọc theo đường lỏng và đường rắn tương ứng.

- Quá trình kết tinh kết thúc ở giao điểm của  $ww'$  và đường rắn. Tổ chức tế vi của sản phẩm hợp kim là đa tinh thể có thành phần đồng nhất của  $C_1$  và không có bất kỳ thay đổi nào cho đến khi làm nguội đến nhiệt độ phòng.

#### 9.3.3.2.2. Trường hợp 2

Thành phần hợp kim nằm giữa độ tan cực đại ở nhiệt độ phòng và độ tan cực đại ở nhiệt độ chuyển biến cùng tinh. Đối với hệ Pb-Sn, thành phần này nằm trong khoảng 2 – 18,3 % Sn (đối với hợp kim giàu Pb) và từ 97,8 – 99 % Sn (đối với hợp kim giàu Sn).

Xét hợp kim có thành phần  $C_2$  được làm nguội dọc theo đường  $xx'$  như trong hình



▪ Khi nhiệt độ hạ từ điểm d xuống đến giao điểm của  $xx'$  và đường giới hạn hòa tan của dung dịch rắn, các thay đổi sẽ xảy ra giống như trường hợp 1 và tổ chức tế vi tại các điểm d, e, f được biểu diễn như hình vẽ. Tại điểm f, tổ chức tế vi là các hạt  $\alpha$  có thành phần  $C_2$ .

▪ Vượt qua đường giới hạn hòa tan của dung dịch rắn, Sn quá bão hòa trong dung dịch rắn  $\alpha$  nên sẽ tiết ra Sn dưới dạng dung dịch rắn  $\beta$  khỏi dung dịch rắn  $\alpha$  (điểm g). Chú ý rằng ở đây không thể tiết ra Sn nguyên chất vì trong giản đồ không tồn tại cấu tử nguyên chất mà chỉ tồn tại dung dịch rắn  $\alpha$  (giàu Pb) và dung dịch rắn  $\beta$  (giàu Sn).

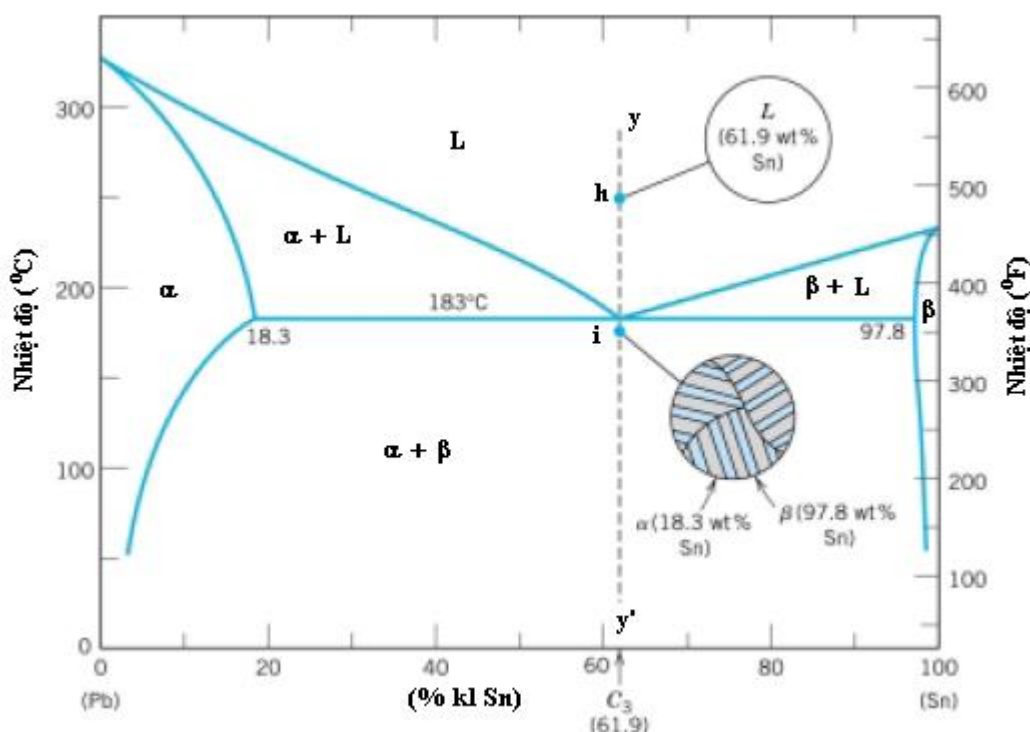
▪ Dạng  $\beta$  này có cùng bản chất với  $\beta$  tiết ra từ pha lỏng (các tài liệu tiếng Nga thường ký hiệu  $\beta_I$  cho dung dịch rắn tiết ra từ pha lỏng và  $\beta_{II}$  cho dung dịch rắn tiết ra từ pha rắn). Hai dạng này chỉ khác nhau ở kích thước tinh thể vì dạng tiết từ pha lỏng sẽ có điều kiện phát triển mạnh nên kích thước tinh thể lớn hơn, còn dạng tiết từ pha rắn ở nhiệt độ thấp hơn và ở trạng thái rắn, không đủ điều kiện phát triển nên kích thước nhỏ hơn.

### 9.3.3.2.3. Trường hợp 3

Xét quá trình làm nguội của hợp kim có thành phần cùng tinh ( $C_3 = 61,9\% \text{ Sn}$ ), từ  $250^\circ\text{C}$  dọc theo đường  $yy'$ .

▪ Khi giảm nhiệt độ, không có thay đổi nào xảy ra cho đến khi đạt nhiệt độ cùng tinh ( $183^\circ\text{C}$ ).



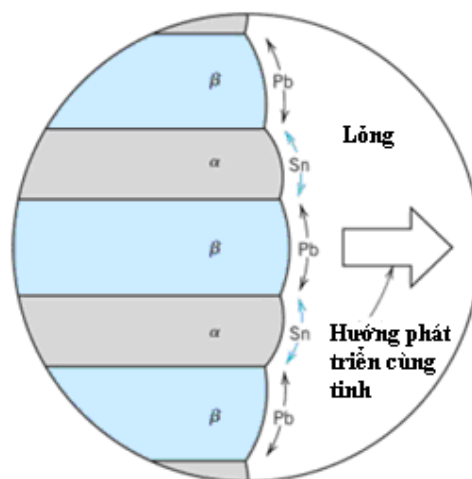


▪ Vượt qua đường đẳng nhiệt cùng tinh, pha lỏng chuyển thành hai pha rắn  $\alpha$  và  $\beta$  theo phương trình  $L(61,9\% \text{ Sn}) \rightarrow (\alpha(18,3\% \text{ Sn}) + \beta(97,8\% \text{ Sn}))$ .

▪ Trong quá trình chuyển pha, cần có sự tái phân bố của Sn và Pb bằng quá trình khuếch tán nguyên tử, vì pha  $\alpha$  và  $\beta$  có thành phần khác nhau và khác với thành phần của pha lỏng.

▪ Tổ chức tế vi của pha rắn tạo thành bao gồm các lớp xen kẽ nhau của pha  $\alpha$  và  $\beta$  tạo ra đồng thời trong quá trình chuyển hóa (điểm i), được gọi là tổ chức cùng tinh và là đặc trưng của phản ứng chuyển biến cùng tinh.

▪ Ảnh chụp kim tương (chụp từ kính hiển vi với độ phóng đại 375 lần) của tổ chức cùng tinh đối với hệ Pb-Sn cho thấy các lớp xen kẽ nhau của dung dịch rắn  $\alpha$  giàu Pb (các lớp đậm) và dung dịch rắn  $\beta$  giàu Sn (các lớp nhạt)



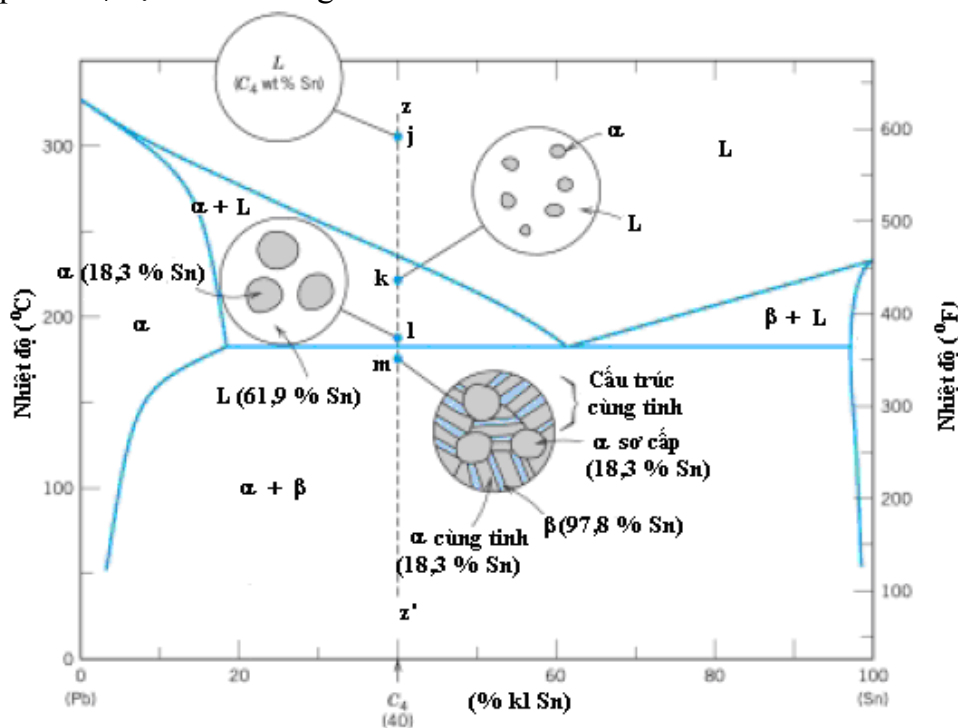
▪ Hình biểu thị sự thay đổi của tổ chức tế vi trong quá trình chuyển biến cùng tinh cho thấy sự phát triển và thay thế pha lỏng của các lớp cùng tinh  $\alpha$ - $\beta$ . Quá trình tái phân bố của Pb và Sn xảy ra nhờ khuếch tán trong pha lỏng ngay phía trước biên giới lỏng – cùng tinh.



▪ Các mũi tên chỉ ra hướng khuếch tán của các nguyên tử P, Sn. Các nguyên tử Pb sẽ khuếch tán về phía pha  $\alpha$  do pha  $\alpha$  giàu Pb (18,3 % Sn – 81,7 % Pb), ngược lại các nguyên tử Sn sẽ khuếch tán về phía pha  $\beta$  giàu Sn (97,8 % Sn – 2,2 % Pb). Cấu trúc lớp được hình thành vì với cấu trúc này sự khuếch tán nguyên tử của Pb, Sn chỉ cần xảy ra trên khoảng cách tương đối ngắn.

#### 9.3.3.2.4. Trường hợp 4

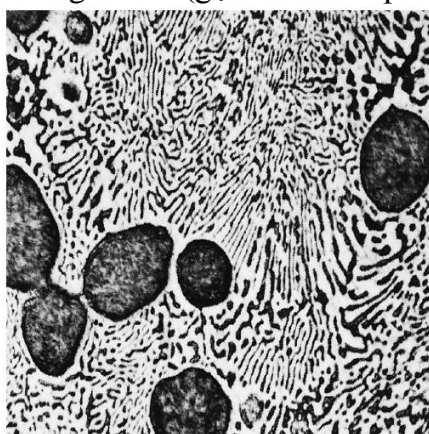
Trong trường hợp này xét tất cả các hợp kim có thành phần khác thành phần cùng tinh và khi làm nguội sẽ cắt qua đường đẳng nhiệt cùng tinh. Xét quá trình làm nguội của hợp kim có thành phần  $C_4$  dọc theo đường  $zz'$ .



▪ Sự phát triển tổ chức tế vi từ điểm j đến điểm l giống như ở trường hợp 2, sao cho trước khi cắt qua đường đẳng nhiệt cùng tinh (điểm l), các pha  $\alpha$  và L cùng hiện diện với thành phần tương ứng là 18,3 % Sn và 61,9 % Sn.

▪ Vượt qua ngay phía dưới đường đẳng nhiệt cùng tinh (điểm m), pha lỏng có thành phần cùng tinh sẽ chuyển thành tổ chức cùng tinh (cấu trúc lớp xen kẽ của  $\alpha$  và  $\beta$ ). Tổ chức tế vi của pha rắn  $\alpha$  tạo thành trong quá trình làm nguội ngang qua vùng  $\alpha + L$  sẽ có sự thay đổi đáng kể như được biểu diễn tại điểm m.

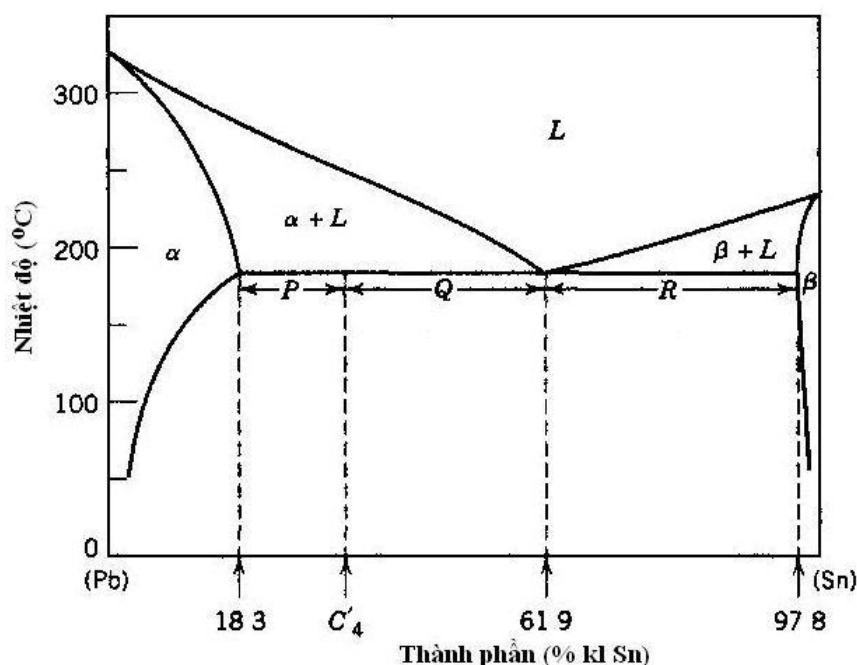
▪ Pha  $\alpha$  sẽ có mặt cả trong tổ chức cùng tinh (gọi là  $\alpha$  cùng tinh) và trong pha tạo thành khi làm nguội ngang qua vùng  $\alpha + L$  (gọi là  $\alpha$  sơ cấp – primary  $\alpha$ , proeutectic  $\alpha$ ).



▪ Ảnh chụp kim tương (chụp từ kính hiển vi với độ phóng đại 400 lần) của hợp kim Pb-Sn có thành phần 50 % Sn – 50 % Pb cho thấy các vùng pha  $\alpha$  sơ cấp giàu Pb (vùng đậm lớn) bên trong tổ chức cùng tinh có cấu trúc lớp xen kẽ bao gồm pha  $\beta$  giàu Sn (lớp nhạt) và pha  $\alpha$  giàu Pb (lớp đậm).

▪ Khi nghiên cứu tổ chức tế vi, đôi khi người ta dùng khái niệm vi phần tử (microconstituent), là một bộ phận của tổ chức tế vi có cấu trúc đặc trưng và có thể nhận biết được. Ví dụ tại điểm m, có hai vi phần tử là  $\alpha$  sơ cấp và tổ chức cùng tinh (là hỗn hợp của hai pha với tỉ lệ xác định và có cấu trúc lớp xen kẽ riêng biệt).

▪ Có thể tính toán tỷ lệ khối lượng của các vi phần tử  $\alpha$  sơ cấp và tổ chức cùng tinh. Do vi phần tử tổ chức cùng tinh luôn tạo thành từ pha lỏng có thành phần cùng tinh nên có thể giả sử nó có thành phần 61,9 % Sn. Do đó quy tắc đòn bẩy có thể được áp dụng bằng cách vẽ đường đẳng nhiệt như hình vẽ.



Phần khối lượng của tổ chức cùng tinh  $W_e$  bằng với phần khối lượng của pha lỏng  $W_L$

$$W_e = W_L = \frac{P}{P + Q} = \frac{C'_4 - 18,3}{61,9 - 18,3} = \frac{C'_4 - 18,3}{43,6}$$

Phần khối lượng của  $\alpha$  sơ cấp,  $W_{\alpha'}$ , chính là phần khối lượng của pha  $\alpha$  tồn tại trước khi chuyển biến cùng tinh

$$W_{\alpha'} = \frac{Q}{P + Q} = \frac{61,9 - C'_4}{61,9 - 18,3} = \frac{61,9 - C'_4}{43,6}$$

Phần khối lượng của pha  $\alpha$  tổng,  $W_{\alpha}$  (cả  $\alpha$  sơ cấp và  $\alpha$  cùng tinh) và phần khối lượng của pha  $\beta$  tổng,  $W_{\beta}$ , tính theo

$$W_{\alpha} = \frac{Q + R}{P + Q + R} = \frac{97,8 - C'_4}{97,8 - 18,3} = \frac{97,8 - C'_4}{79,5}$$

$$W_{\beta} = \frac{P}{P + Q + R} = \frac{C'_4 - 18,3}{97,8 - 18,3} = \frac{C'_4 - 18,3}{79,5}$$

▪ Chuyển biến pha và tổ chức tế vi tạo thành cho hợp kim sau cùng tinh cũng tương tự như đối với hợp kim trước cùng tinh.

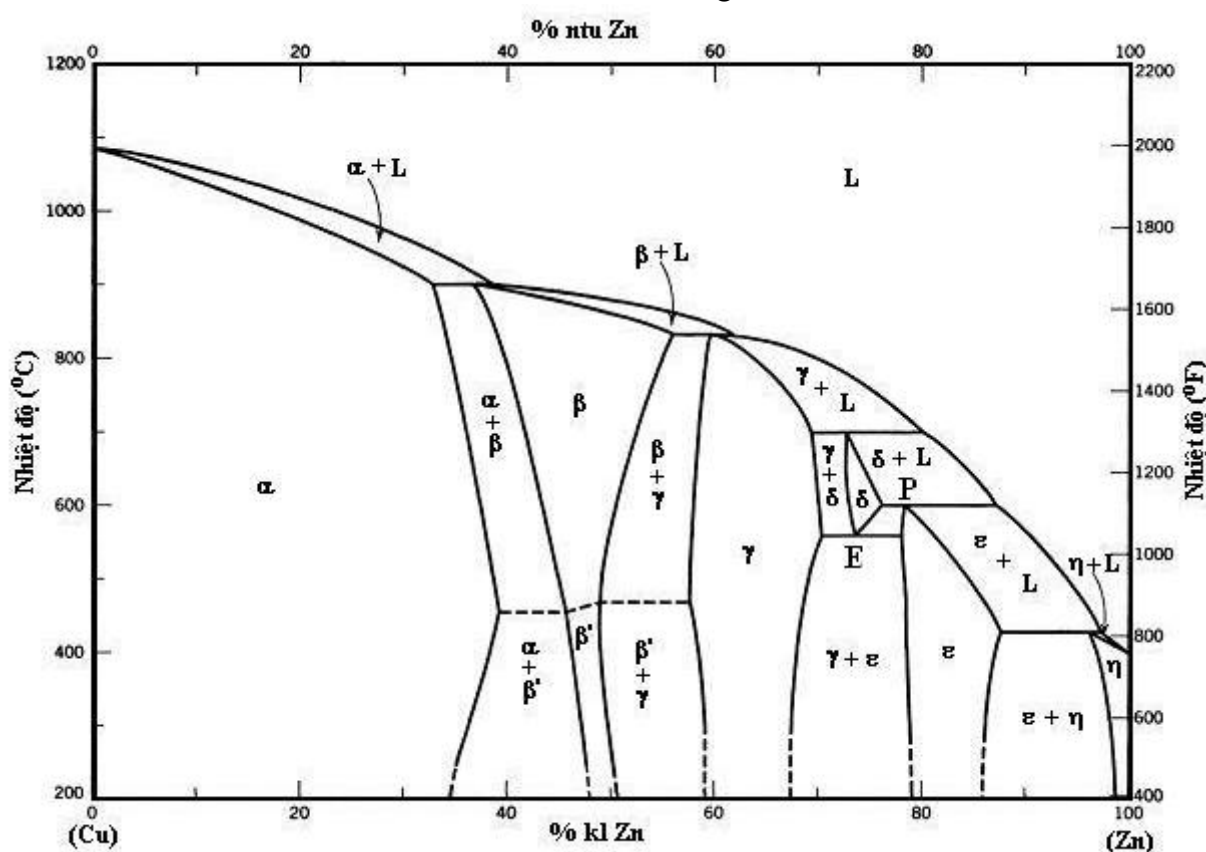
▪ Đối với trường hợp 4, nếu điều kiện cân bằng không được duy trì khi làm nguội ngang qua vùng  $\alpha$  (hoặc  $\beta$ ) + L, các hậu quả sau đây sẽ xảy ra:

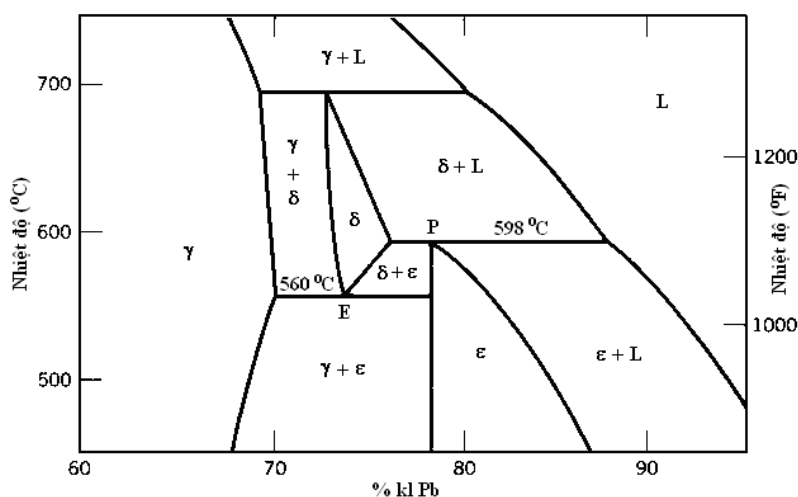
a) các hạt của vi phần tử  $\alpha$  sơ cấp sẽ có cấu trúc lõi, nghĩa là có sự phân bố không đồng nhất của chất tan dọc theo hướng bán kính của hạt.

b) phần khối lượng của vi phần tử tổ chức cùng tinh sẽ lớn hơn khi làm nguội cân bằng.

### 9.3.4. Giải đồ pha loại IV có tạo pha trung gian

Trong giản đồ pha hệ Cu-Zn có 2 vùng dung dịch rắn ở biên  $\alpha$  (giàu Cu) và  $\eta$  (giàu Zn); 4 vùng pha trung gian ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  và  $\epsilon$ ) - trong đó các pha  $\beta$ ,  $\gamma$ , và  $\epsilon$  là các pha điện tử có nồng độ điện tử tương ứng là  $3/2$ ,  $21/13$  và  $7/4$ . Pha  $\beta'$  là dung dịch rắn có trật tự, trong đó các nguyên tử Cu và Zn được sắp xếp trật tự trong ô cơ sở. Một số đường biên giới pha ở cuối giản đồ có dạng nét đứt vì vị trí của chúng chưa được xác định chính xác. Đó là do ở nhiệt độ thấp thì tốc độ khuếch tán rất thấp và thời gian để đạt đến cân bằng rất lâu. Dạng đồng thau thương mại là hợp kim Cu-Zn giàu Cu, ví dụ vỏ đạn bằng đồng thau có thành phần 70 % kl Cu – 30 % kl Zn, có tổ chức tế vi là dung dịch rắn  $\alpha$ .





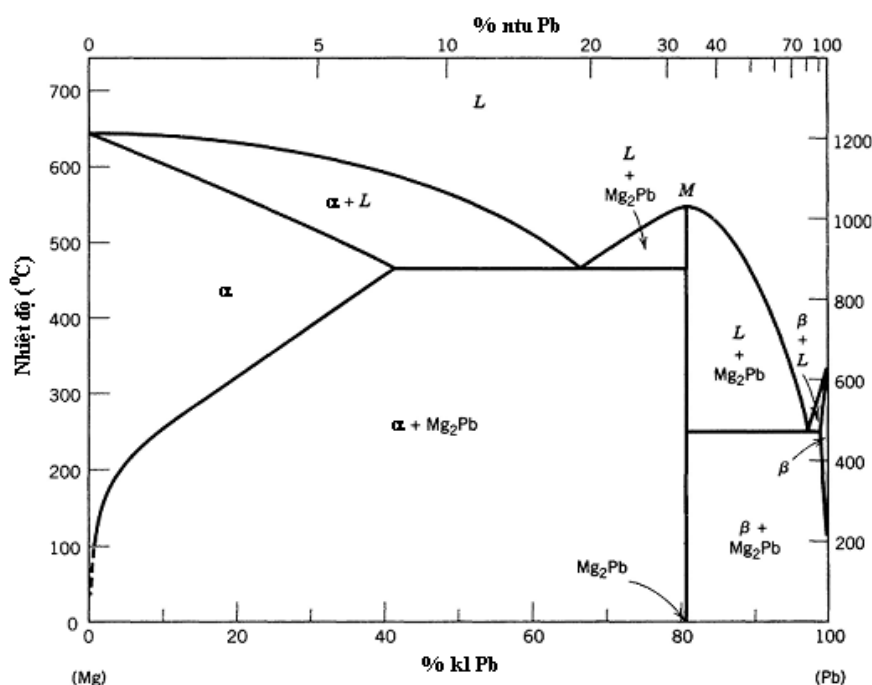
Trên giản đồ pha Cu-Zn còn có một số điểm đặc biệt tồn tại 3 pha, ví dụ điểm E (ở  $560^{\circ}\text{C}$ ; 74 % kl Zn – 26 % kl Cu) và điểm P (ở  $598^{\circ}\text{C}$ ; 78,6 % kl Zn – 21,4 % kl Cu).

Tại điểm E khi làm nguội pha rắn  $\delta$  sẽ chuyển thành hai pha rắn mới ( $\gamma$  và  $\epsilon$ ) theo phản ứng  $\delta \rightarrow [\gamma + \epsilon]$ . Phản ứng này gọi là phản ứng cùng tích (eutectoid), điểm E gọi là điểm cùng tích và đường nhiệt độ nằm ngang đi qua  $560^{\circ}\text{C}$  gọi là đường đẳng nhiệt cùng tích. Ký hiệu  $[\gamma + \epsilon]$  là tổ chức cùng tích. Do tạo thành từ trạng thái rắn và ở nhiệt độ thấp nên các tinh thể trong tổ chức cùng tích nhỏ mịn hơn rất nhiều so với tổ chức cùng tinh.

Tại điểm P khi đun nóng có xảy ra phản ứng bao tinh (peritectic): pha rắn  $\epsilon$  chuyển thành pha lỏng L và pha rắn mới  $\delta$  theo phương trình  $\epsilon \rightarrow L + \delta$ . Khi làm nguội phản ứng sẽ xảy ra theo chiều ngược lại.

Ngoài ra còn có các phản ứng bao tinh khác như  $\eta \rightarrow L + \epsilon$  ( $435^{\circ}\text{C}$ ; 97 % kl Zn),  $\beta \rightarrow L + \alpha$  ( $900^{\circ}\text{C}$ ; 36,9 % kl Zn),  $\gamma \rightarrow L + \beta$  ( $836^{\circ}\text{C}$ ; 61,2 % kl Zn),  $\delta \rightarrow L + \gamma$  ( $700^{\circ}\text{C}$ ; 73,8 % kl Zn).

Đối với một số hệ hợp kim, pha trung gian là các hợp chất hóa học cũng được tìm thấy trong giản đồ pha của chúng. Ví dụ trong hệ Mg-Pb thì có hợp chất  $\text{MgPb}_2$  có thành phần 19 % kl Mg - 81 % kl Pb (33 % nguyên tử Pb) và được biểu thị bằng đường thẳng đứng trên giản đồ.



Một vài đặc tính của giản đồ:

- Hợp chất  $\text{MgPb}_2$  nóng chảy ở nhiệt độ xấp xỉ  $550^\circ\text{C}$  (điểm M)
- Độ tan của Pb trong Mg tương đối lớn (41,8 %) trong khi độ tan của Mg trong Pb lại rất thấp (1,8 %)
- Giản đồ này có thể xem như là sự ghép của hai giản đồ của hệ tạo cùng tinh  $\text{Mg-MgPb}_2$  và  $\text{MgPb}_2\text{-Pb}$

### 9.3.5. Giản đồ pha loại V có chuyển biến đồng dạng

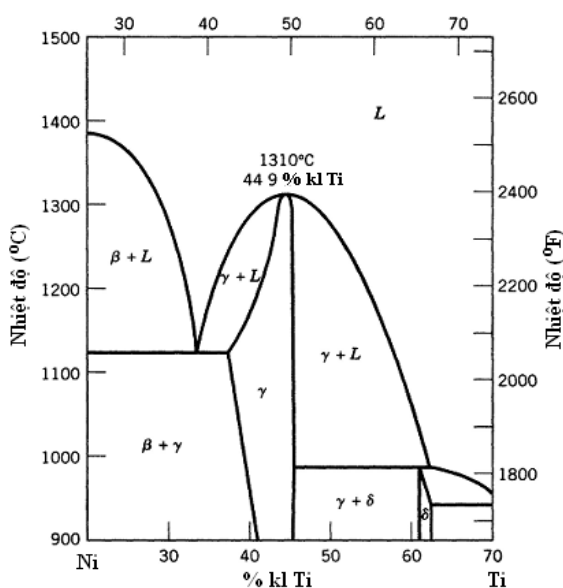
Nếu quá trình chuyển biến pha không làm thay đổi thành phần của pha chuyển biến thì được gọi là chuyển biến đồng dạng (congruent transformation), ngược lại nếu có làm thay đổi thành phần của ít nhất một trong các pha thì gọi là chuyển biến không đồng dạng (incongruent transformation).

Ví dụ về chuyển biến đồng dạng là chuyển biến thù hình (allotropic transformation),  $\text{Fe(Bcc)} \rightarrow \text{Fe(Fcc)}$  ở  $912^\circ\text{C}$ , và sự nóng chảy của kim loại nguyên chất.

Ví dụ về chuyển biến không đồng dạng là các phản ứng cùng tinh, cùng tích, bao tinh và sự nóng chảy của hợp kim đồng hình (ví dụ hệ Cu-Ni).

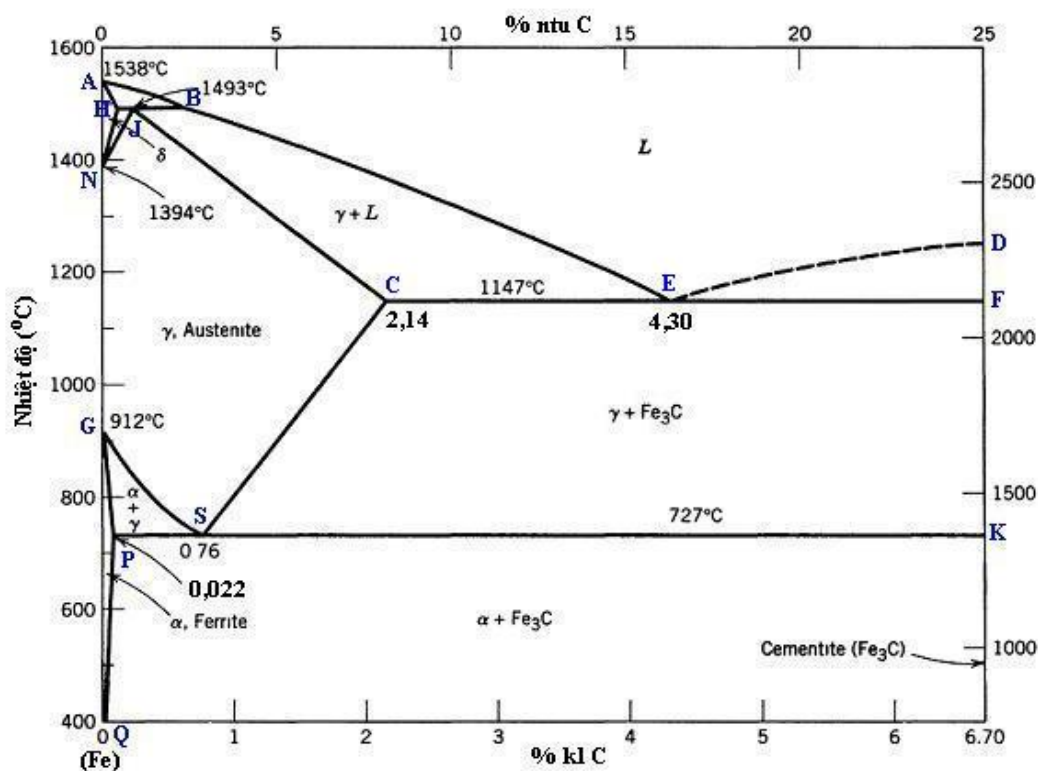
Các pha trung gian đôi khi cũng được phân loại theo việc chúng nóng chảy đồng dạng hay không. Ví dụ hợp chất  $\text{MgPb}_2$  trong hệ Mg-Pb nóng chảy đồng dạng ở điểm M.

Trong hệ Ni-Ti, cũng có điểm nóng chảy đồng dạng ở  $1310^\circ\text{C}$  (44,9 % kl Ti) của dung dịch rắn  $\gamma$ .



### 9.3.6. Giản đồ pha hệ Fe-Cacbon

#### 9.3.6.1. Giới thiệu



Giản đồ pha hệ Fe-C là một giản đồ rất quan trọng đối với ngành vật liệu kim loại vì 90 % kim loại sử dụng là Fe và hợp kim trong Fe thường là cacbon (thép, gang).

Các điểm đặc biệt trên giản đồ

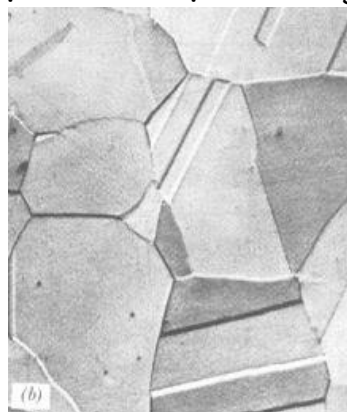
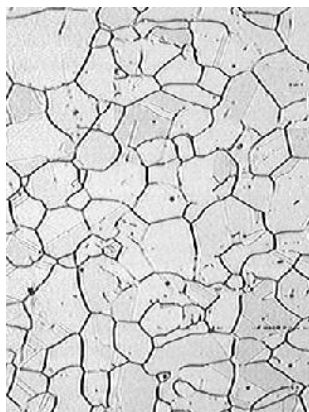
| Điểm | Nhiệt độ (°C) | % kl C | Điểm | Nhiệt độ (°C)  | % kl C |
|------|---------------|--------|------|----------------|--------|
| A    | 1538          | 0,00   | F    | 1147           | 6,70   |
| H    | 1493          | 0,10   | D    | 1250           | 6,70   |
| J    | 1493          | 0,16   | G    | 912            | 0,00   |
| B    | 1493          | 0,50   | P    | 727            | 0,022  |
| N    | 1394          | 0,00   | S    | 727            | 0,76   |
| C    | 1147          | 2,14   | K    | 727            | 6,70   |
| E    | 1147          | 4,30   | Q    | nhiệt độ phòng | 0,008  |

Nguyên tử Fe khi gia nhiệt sẽ chịu hai thay đổi về cấu trúc tinh thể trước khi nóng chảy. Dạng bền ở nhiệt độ phòng, gọi là ferrite (Fe  $\alpha$ ) có cấu trúc Bcc. Khi nhiệt độ tăng đến 912°C thì ferrite Bcc sẽ chuyển thành austenite (Fe  $\gamma$ ) có cấu trúc Fcc. Khi nhiệt độ tăng đến 1394°C thì austenite Fcc lại chuyển thành ferrite  $\delta$  có cấu trúc Bcc và cuối cùng Fe sẽ nóng chảy ở 1538°C.

Trục thành phần trên giản đồ pha của Fe-C chỉ kéo dài đến 6,70 % C, tại đó tạo thành hợp chất trung gian cacbua sắt, còn gọi là cementite (Fe<sub>3</sub>C), được biểu thị bằng đường gạch thẳng đứng trên giản đồ. Do đó giản đồ pha hệ Fe-C có thể chia thành 2 phần: phần giàu Fe (như hình trên) và phần giàu C (thành phần từ 6,70 – 100 % kl C). Trong thực tế, tất cả các thép và gang đều có hàm lượng cacbon nhỏ hơn 6,70 % (thường dùng nhất là < 3,8 % kl C), nên chỉ cần xem xét hệ Fe-Fe<sub>3</sub>C. Giản đồ pha Fe-C như trên nên gọi đúng hơn là giản đồ hệ Fe-Fe<sub>3</sub>C, tuy nhiên do thói quen người ta vẫn gọi là giản đồ Fe-C. Ngoài ra để thuận tiện

người ta cũng biểu diễn thành phần theo % C chứ không theo %  $\text{Fe}_3\text{C}$  (6,70 % kl C tương ứng với 100 % kl  $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

▪ Cacbon là tạp chất xen kẽ trong Fe và tạo dung dịch rắn xen kẽ  $\alpha$ ,  $\delta$  và  $\gamma$ . Trong ferrite  $\alpha$  Bcc, chỉ có một lượng rất nhỏ cacbon hòa tan (độ tan cực đại là 0,022 %kl C ở 727 °C. Đó là do hình dạng và kích thước của các vị trí xen kẽ trong Bcc, làm cho nguyên tử cacbon khó xen vào. Dù chỉ hiện diện với hàm lượng tương đối thấp nhưng cacbon có ảnh hưởng đáng kể đến cơ tính của ferrite. Loại pha này tương đối mềm, có thể từ hóa ở nhiệt độ < 768°C và có khối lượng riêng là 7,88 g/cm<sup>3</sup>. Hình chụp kim tương của ferrite với độ phóng đại 90 lần (a) và của austenite với độ phóng đại 325 lần được cho trong hình (b).



Dạng pha austenite  $\gamma$  không bền ở dưới nhiệt độ 727°C. Độ tan cực đại của cacbon trong austenite Fcc là 2,14 % ở 1147°C. Độ tan này lớn gấp 100 lần độ tan cực đại của cacbon trong ferrite Bcc do các vị trí xen kẽ trong Fcc có kích thước lớn hơn nên ứng suất áp đặt lên các nguyên tử Fe xung quanh nhỏ hơn rất nhiều. Sự chuyển biến pha trong austenite thì rất quan trọng trong việc xử lý nhiệt cho thép. Cần chú ý rằng, austenite không có từ tính.

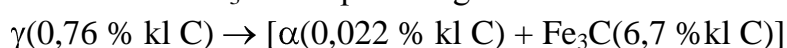
Dạng ferrite  $\delta$  thì hầu như giống với ferrite  $\alpha$ , chỉ khác nhau ở khoảng nhiệt độ tồn tại của chúng. Do ferrite  $\delta$  chỉ bền ở nhiệt độ tương đối cao nên không có ý nghĩa quan trọng về mặt công nghệ.

Cementite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) tạo thành khi vượt qua giới hạn độ tan của cacbon trong ferrite  $\alpha$  ở nhiệt độ < 727°C (vùng  $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ ). Nó cũng tồn tại cùng với austenite  $\gamma$  trong khoảng nhiệt độ 727°C – 1147°C (vùng  $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ ). Cementite rất cứng và giòn nên khi có mặt trong một số loại thép sẽ làm tăng độ bền của chúng.

Thực chất cementite là hợp chất chưa ổn định ở nhiệt độ phòng. Tuy nhiên nếu nung nóng đến 650°C – 700°C trong vài năm, nó sẽ dần dần chuyển sang Fe  $\alpha$  và cacbon dưới dạng graphit. Thành phần này sẽ giữ nguyên nếu tiếp tục làm nguội đến nhiệt độ phòng. Do đó giản đồ pha ở trên không phải là một giản đồ cân bằng thật sự vì vì cementite không phải là một hợp chất cân bằng. Tuy nhiên do tốc độ phân hủy cementite rất chậm, hầu như tất cả cacbon trong thép nằm ở dạng  $\text{Fe}_3\text{C}$  chứ không phải ở dạng graphit nên vẫn có thể sử dụng giản đồ Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$  trong thực tế sử dụng.

Tại điểm E (4,03 % kl C; 1147°C) trên giản đồ có xảy ra phản ứng cùng tính theo phản ứng: pha lỏng L  $\rightarrow$  (austenite  $\gamma$  + cementite  $\text{Fe}_3\text{C}$ )

Tại điểm S (0,76 % kl C; 727°C) có xảy ra phản ứng cùng tích: pha rắn  $\gamma$  chuyển thành Fe  $\alpha$  và cementite  $\text{Fe}_3\text{C}$  theo phản ứng

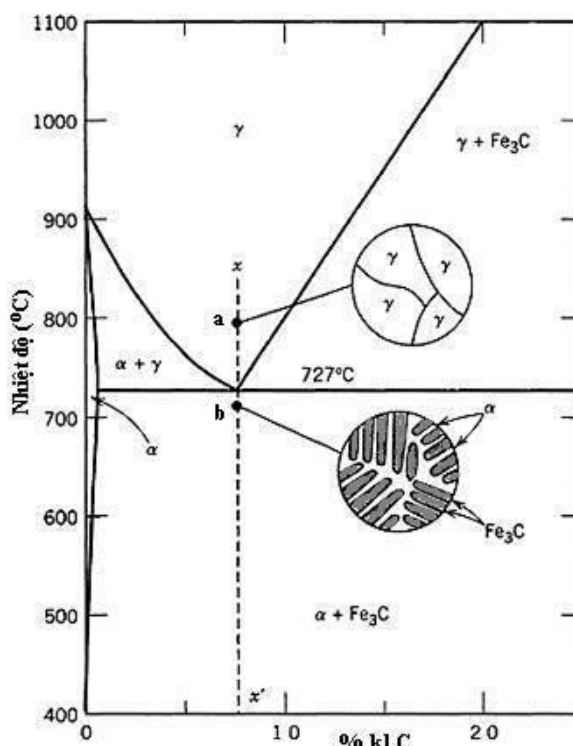


Hợp kim sắt là các hợp kim mà Fe là cấu tử chính, ngoài ra còn có cacbon và các nguyên tố khác. Dựa theo hàm lượng cacbon mà người ta chia hợp kim sắt làm 3 loại: sắt,

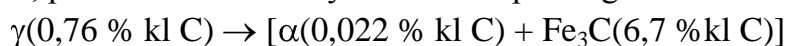


thép và gang. Sắt nguyên chất thương mại chứa ít hơn 0,008 % C, có tổ chức tế vi chủ yếu là Fe  $\alpha$  ở nhiệt độ phòng. Thép là hợp kim sắt có thành phần nằm trong khoảng 0,008 – 2,14 % kl C (thực tế < 1 % kl C) và đa số thép có tổ chức tế vi là pha  $\alpha$  và Fe<sub>3</sub>C. Khi làm nguội về nhiệt độ phòng, một hợp kim với thành phần nằm trong khoảng này phải đi qua ít nhất một phần của vùng pha  $\gamma$  và tạo thành một tổ chức tế vi riêng biệt. Gang là hợp kim sắt có thành phần nằm trong khoảng 2,14 – 6,70 % kl C (thực tế < 4,5 % kl C).

### 9.3.6.2. Phát triển tổ chức tế vi trong hợp kim Fe-C

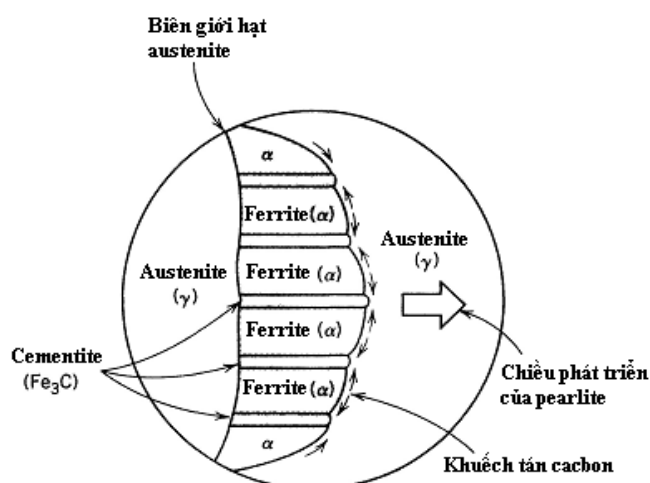
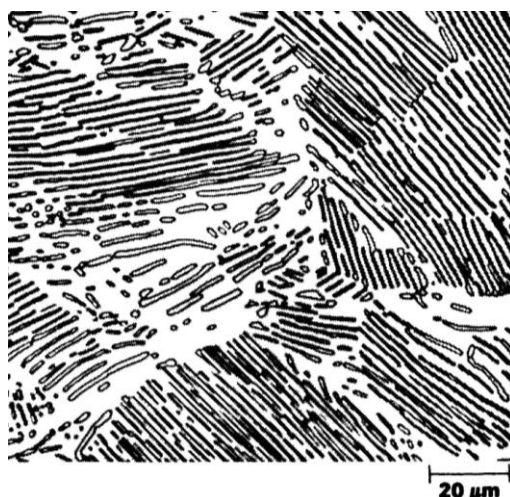


Xét một hợp kim có thành phần cùng tích (0,76 % kl C) được làm nguội rất chậm từ nhiệt độ 800°C (điểm a) dọc theo đường xx'. Đầu tiên hợp kim chỉ gồm pha austenite có thành phần 0,76 % kl C và có tổ chức tế vi như hình vẽ. Không có bất kỳ thay đổi nào xảy ra cho đến khi đạt nhiệt độ chuyển biến cùng tích (727°C). Khi vượt qua nhiệt độ này đến điểm b, pha austenite sẽ chuyển hóa theo phương trình:



Tổ chức tế vi của tổ chức cùng tích này bao gồm các lớp xen kẽ nhau của hai pha  $\alpha$  và Fe<sub>3</sub>C tạo thành đồng thời trong quá trình chuyển hóa. Tổ chức tế vi này được biểu diễn như trên hình và còn gọi là pearlite vì có hình dạng giống như xà cừ khi nhìn trên kính hiển vi với độ phóng đại thấp. Pearlite có tính chất trung gian giữa ferrite mềm, dẻo và cementite cứng, giòn.

Ảnh chụp kim tương với độ phóng đại 500 lần của hợp kim sắt có thành phần cùng tích cho thấy tổ chức tế vi của pearlite bao gồm các lớp xen kẽ của ferrite  $\alpha$  (các lớp dày màu sáng hơn) và Fe<sub>3</sub>C (các lớp mỏng màu tối hơn).



Do thành phần của pha  $\gamma$  (0,76 % kl C) khác với thành phần của ferrite  $\alpha$  (0,022 % kl C) và cementite  $\text{Fe}_3\text{C}$  (6,7 % kl C) nên sự chuyển biến pha cần có sự tái phân bố lại cacbon bằng quá trình khuếch tán. Hình trên biểu diễn sự thay đổi tổ chức tế vi đi kèm với phản ứng cùng tích. Cacbon khuếch tán khỏi vùng ferrite 0,022 % và đến các lớp cementite 6,7 % khi pearlite mở rộng từ biên giới hạt đến các hạt austenite chưa phản ứng. Dạng pearlite tấm tạo thành vì nguyên tử cacbon chỉ cần khuếch tán trên những khoảng cách nhỏ trong quá trình hình thành sản phẩm này.

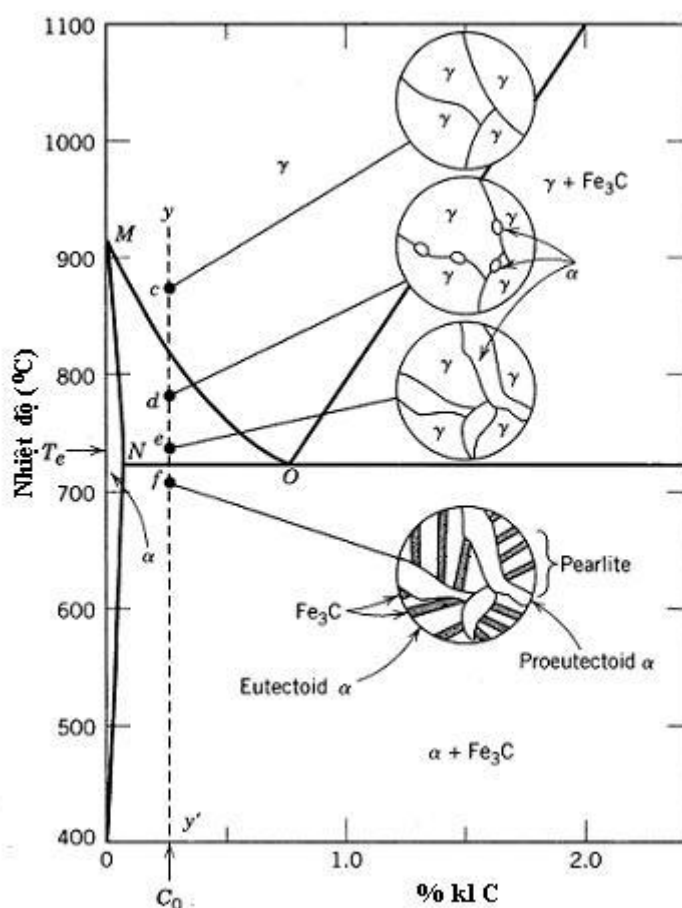
Nếu làm nguội tiếp tục xuống dưới điểm b thì không xảy ra thay đổi tổ chức tế vi nào đáng kể.

#### 9.3.6.2.1. Hợp kim trước cùng tích (hypoeutectoid alloys)

Hợp kim có thành phần  $C_0$  nằm bên trái điểm cùng tích, trong khoảng 0,022 – 0,76 % C, được gọi là hợp kim trước cùng tích (hypoeutectoid alloys). Quá trình làm nguội hợp kim này được biểu thị bằng việc đi xuống dọc theo đường yy'.

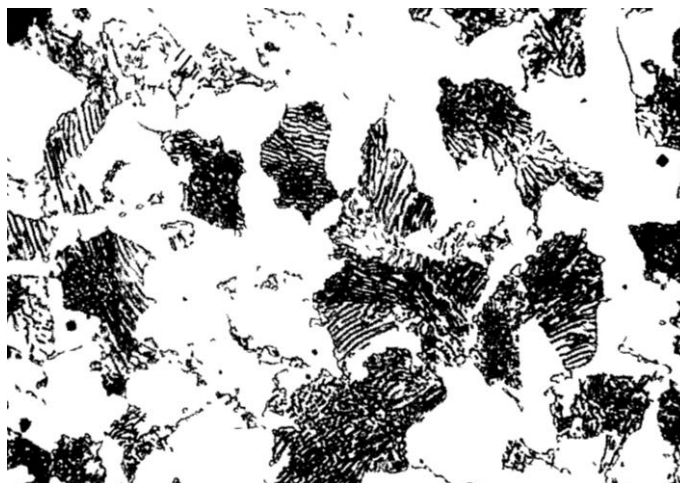
Ở khoảng 875°C (điểm c) tổ chức tế vi của nó chỉ gồm các hạt của pha austenite  $\gamma$ . Khi làm nguội đến 775°C (điểm d) cả hai pha  $\alpha$  và  $\gamma$  cùng tồn tại như trong hình. Các hạt nhỏ  $\alpha$  sẽ tạo thành dọc theo biên giới hạt ban đầu của austenite  $\gamma$ .

Khi làm nguội ngang qua vùng  $\alpha + \gamma$ , thành phần của ferrite thay đổi theo đường MN và ngày càng tương đối giàu cacbon hơn, còn thành phần của pha austenite sẽ thay đổi theo đường MO. Khi hạ nhiệt độ đến điểm e sẽ làm tăng phần khối lượng của pha  $\alpha$ , nên các hạt  $\alpha$  sẽ phát triển to hơn.

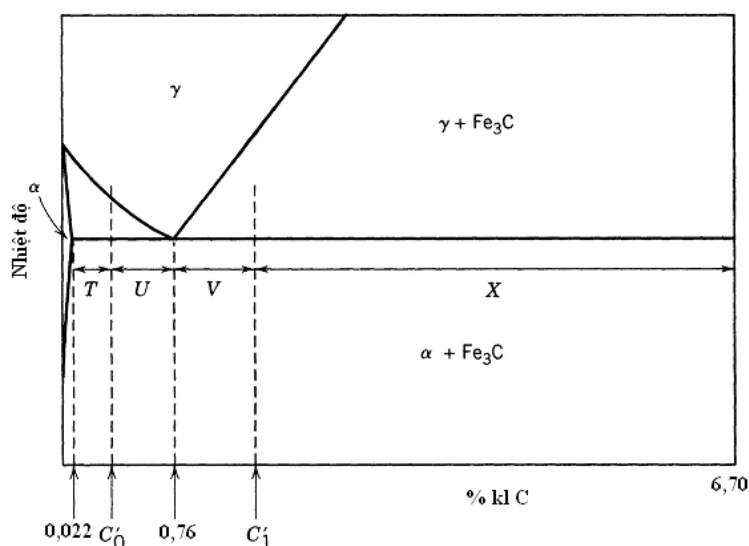


Khi nhiệt độ hạ xuống thấp hơn nhiệt độ chuyển biến cùng tích (điểm f), tất cả pha  $\gamma$  (có thành phần cùng tích) sẽ chuyển thành pearlite, còn pha  $\alpha$  hầu như không thay đổi hiện diện như một pha nền liên tục xung quanh các cụm pearlite. Do đó pha ferrite sẽ có mặt cả trong pearlite (gọi là ferrite cùng tích) và trong pha tạo thành khi làm nguội qua vùng  $\alpha + \gamma$  (gọi là ferrite trước cùng tích – proeutectoid ferrite).

Ảnh chụp kim tương của thép có 0,38 % kl C với độ phóng đại 635 lần cho thấy các vùng ferrite trước cùng tích (vùng sáng và rộng) và vùng pearlite (vùng tối hơn). Đối với pearlite, khoảng cách giữa các lớp  $\alpha$  và Fe<sub>3</sub>C thay đổi tùy theo hạt. Một số hạt pearlite trở nên tối vì nhiều lớp nằm gần nhau không thể quan sát được trên kính hiển vi có độ phóng đại thấp.



Phần trăm khối lượng của  $\alpha$  trước cùng tích và pearlite có thể xác định tương tự như đối với  $\alpha$  sơ cấp và tổ chức cùng tinh. Ví dụ xét hợp kim có nồng độ  $C'_0$

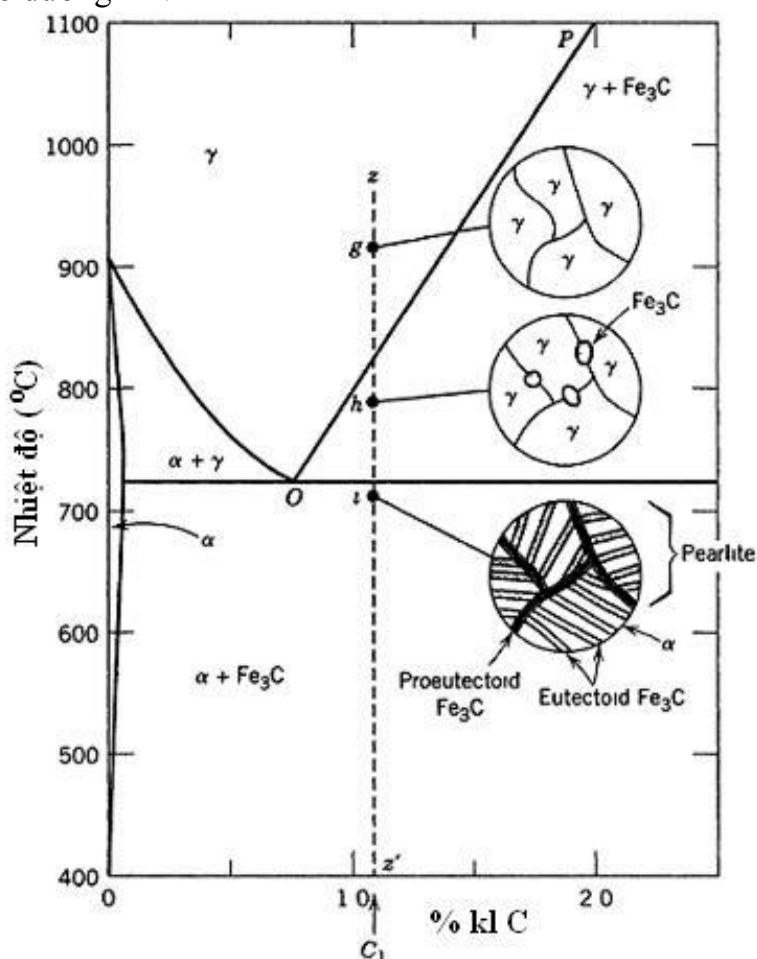


Phần khối lượng của pearlite:  $w_p = \frac{T}{T + U} = \frac{C_0' - 0,022}{0,76 - 0,022} = \frac{C_0' - 0,022}{0,74}$

Phần khối lượng của  $\alpha$  trước cùng tích:  $w_\alpha = \frac{U}{T + U} = \frac{0,76 - C_0'}{0,76 - 0,022} = \frac{0,76 - C_0'}{0,74}$

### 9.3.6.2.2. Hợp kim sau cùng tích (hypereutectoid alloys)

Xét quá trình làm nguội của hợp kim có thành phần  $C_1$  nằm giữa 0,76 và 2,14 % kl C từ điểm g (920°C) theo đường zz'.



Tại điểm g chỉ có pha  $\gamma$  có mặt với thành phần  $C_1$  và tổ chức tế vi biểu diễn như trong hình. Khi làm nguội đến điểm h (780°C) thì pha cementite sẽ tạo thành dọc theo biên giới

hạt  $\gamma$  ban đầu và được gọi là cementite trước cùng tích. Pha cementite sẽ có thành phần không đổi (6,70 %kl C) khi nhiệt độ thay đổi nhưng thành phần pha austenite sẽ thay đổi theo đường PO

Khi nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chuyển biến cùng tích (điểm i), tất cả austenite còn lại có thành phần cùng tích sẽ chuyển thành pearlite. Tổ chức tế vi tạo thành sẽ gồm pearlite và cementite trước cùng tích.

Ảnh chụp kim tương của thép có 1,4 % kl C với độ phóng đại 1000 lần cho thấy các vùng cementite trước cùng tích (màu sáng hơn) và các cụm pearlite. Do hình ảnh rất giống nhau nên khó phân biệt thép trước cùng tích và sau cùng tích bằng cách quan sát tổ chức tế vi của chúng.



Phần trăm khối lượng của cementite trước cùng tích và pearlite có thể xác định tương tự như đối với hợp kim trước cùng tích. Ví dụ xét hợp kim có nồng độ  $C'_1$

$$\text{Phần khối lượng của pearlite: } w_p = \frac{X}{V + X} = \frac{6,70 - C'_1}{6,70 - 0,76} = \frac{6,70 - C'_1}{5,94}$$

Phần khối lượng của cementite trước cùng tích:

$$w_{Fe_3C} = \frac{V}{V + X} = \frac{C'_1 - 0,76}{6,70 - 0,76} = \frac{C'_1 - 0,76}{5,94}$$

### 9.3.6.2.3. Làm nguội không cân bằng

Khi làm nguội không cân bằng thì có hai hệ quả quan trọng sau đây:

- Các chuyển biến pha sẽ xảy ra ở nhiệt độ khác với nhiệt độ trên giản đồ pha cân bằng
- Sự tồn tại của các pha không cân bằng ở nhiệt độ phòng sẽ không xuất hiện trên giản đồ pha cân bằng.

### 9.3.6.3. Ảnh hưởng của các nguyên tố hợp kim khác

Việc thêm các nguyên tố hợp kim khác như Cr, Ni, Ti,... sẽ gây ra những biến đổi đáng kể đến giản đồ Fe-C. Mức độ biến đổi các vị trí biên giới pha và hình dạng của các vùng pha sẽ phụ thuộc vào loại nguyên tố hợp kim thêm vào và nồng độ của chúng. Các hình sau cho thấy sự thay đổi của nhiệt độ chuyển biến cùng tích và thành phần cùng tích (% kl C) theo sự thay đổi nồng độ của các nguyên tố hợp kim khác nhau. Do đó việc hợp kim hóa không chỉ thay đổi nhiệt độ chuyển biến cùng tích mà còn làm thay đổi tỷ lệ khối lượng của các pha pearlite và các pha trước cùng tích. Thép thường được hợp kim hóa để tăng độ bền ăn mòn hoặc làm cho quá trình xử lý nhiệt dễ xảy ra hơn.

