

Моновариантные равновесия в тройных системах – это трехфазные равновесия разных типов (см. § 33). В тройных системах с би- и моновариантными равновесиями обычно наблюдается неограниченная растворимость компонентов в жидком и ограниченная – в твердом состоянии. Последняя обычно уменьшается при понижении температуры, поэтому тройные системы с граничными растворами переменного состава являются основой многочисленных промышленных сплавов, упрочняемых термической обработкой (см. также гл. 11).

§ 38. Диаграмма состояния системы с моновариантным эвтектическим равновесием

Тройная система $A - B - C$ с моновариантным эвтектическим равновесием $Ж \rightleftharpoons \alpha + \beta$ (рис. 68) образована двумя двойными системами $A - B$ и $B - C$ эвтектического типа и системой $A - C$ с непрерывными рядами жидких и твердых α -растворов. Граничный раствор на основе компонента B обозначен как β .

Ликвидус системы образован двумя поверхностями $Ae'_1e'_2C'$ и $B'e'_1e'_2$, отвечающими соответственно температурам начала кристаллизации граничных α - и β -растворов. Названные поверхности пересекаются по эвтектической кривой $e'_1e'_2$. На плоскость концентрационного треугольника поверхности ликвидуса и эвтектическая кривая проектируются в области Ae_1e_2C и Be_1e_2 первичной кристаллизации α - и β -растворов и пограничную кривую e_1e_2 , которую иногда называют эвтектическим тальвегом (от нем. *talweg* – дословно "ложе реки", т.е. линия, соединяющая наиболее низкие точки эвтектической "долины" между двумя "горными склонами" и вида поверхностей ликвидуса).

Поверхность солидуса состоит из трех различных поверхностей. Две поверхности $A'a'c'C'$ и $B'b'd'$ (проектируются в области $AacC$ и Bbd) отвечают температурам конца кристаллизации α - и β -растворов, а третья поверхность $a'b'd'c'$ (проектируется в область $abdc$) – температурам конца кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$. В отличие от поверхностей $A'a'c'C'$ и $B'b'd'$ поверхность $a'b'd'c'$ конца кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$ является линейчатой (конодной). В пространственной диаграмме состояния эту поверхность можно получить, если перемещать эвтектическую горизонталь $a'b'$ (система $A - B$) в сторону более низких температур до положения эвтектической горизонтали $c'd'$ (система $B - C$) таким образом, чтобы ее концы "скользили" по кривым $a'c'$ и $b'd'$, а сама она при перемещении оставалась параллельной плоскости концентрационного треугольника. Другими словами,

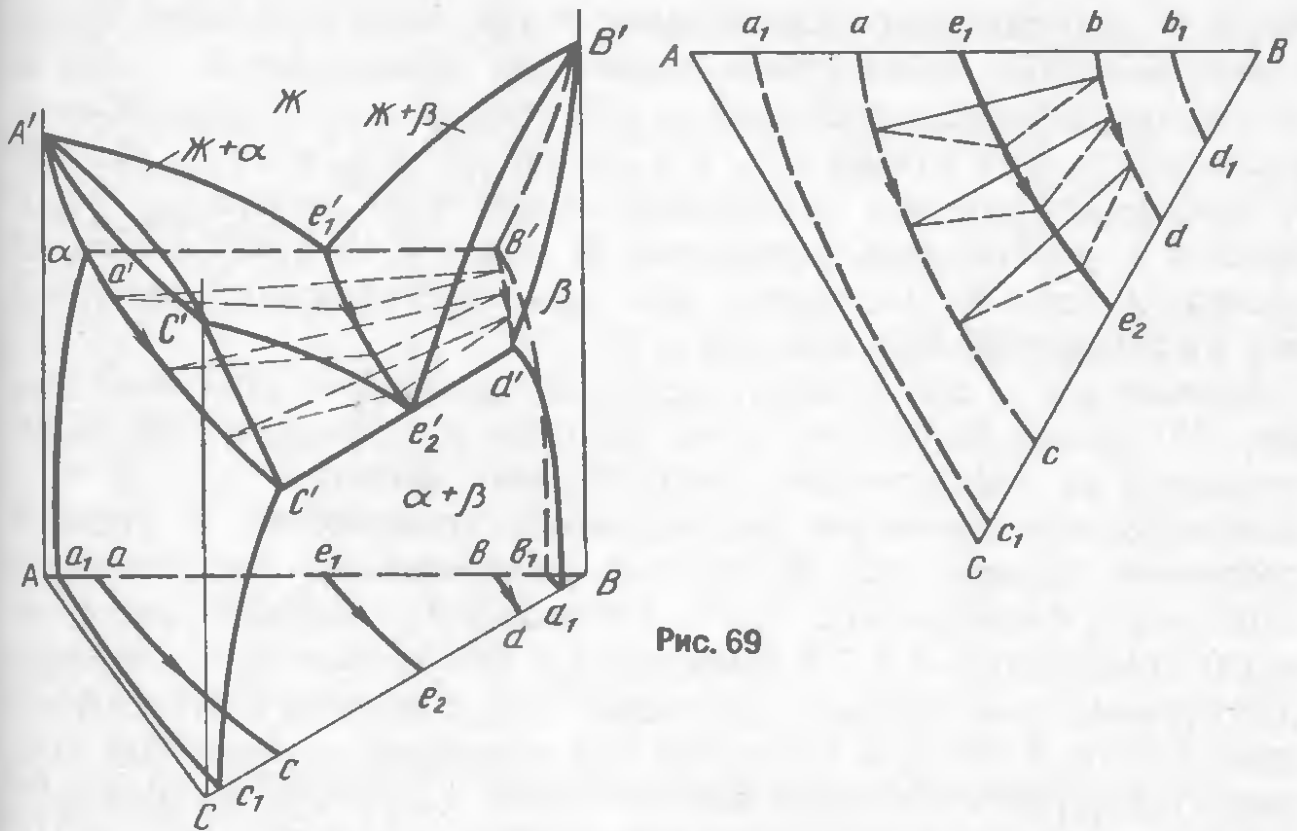


Рис. 69

Рис. 68

линейчатая поверхность $a'b'd'c'$ образована семейством конод, каждая из которых характеризует равновесие α - и β -растворов при своей температуре в интервале $t_{e_1} - t_{e_2}$.

Выше поверхности $a'b'd'c'$ (но ниже поверхностей ликвидуса $A'e_1e_2C$ и $B'e_1e_2C$), располагаются еще две линейчатые поверхности $a'e_1e_2c'$ и $b'e_1e_2d'$, отвечающие температурам начала кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$. Обе поверхности можно получить, если части $a'e_1$ и e_1b' эвтектической горизонтали $a'b'$ перемещать в сторону более низких температур до положения частей $c'e_2$ и e_2d' эвтектической горизонтали $c'd'$ таким образом, чтобы их один конец "скользил" по кривой $a'c'$ или $b'd'$, а другой — по эвтектической кривой e_1e_2 .

Линейчатые поверхности начала кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$ накрывают сверху линейчатую поверхность конца ее кристаллизации и проектируются в ту же самую область $abdc$ (рис. 69). Пунктирные отрезки в областях ae_1e_2c и be_1e_2d (малые стороны конодных треугольников) образуют проекции линейчатых поверхностей $a'e_1e_2c'$ и $b'e_1e_2d'$ начала, а сплошные отрезки в области $abdc$ (большие стороны треугольников) — соответственно проекцию линейчатой поверхности $a'b'd'c'$ конца кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$. Три конодных треугольника, изображающие эвтектическое равновесие $\mathcal{J} \rightleftharpoons \alpha + \beta$ при трех разных температурах в интервале $t_{e_1} - t_{e_2}$ построены также в пространственной диаграмме (см. рис. 68). Стороны этих треуголь-

ников в пространственной диаграмме – это следы от сечения тремя горизонтальными плоскостями линейчатых поверхностей начала и конца кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$. Вершины этих треугольников располагаются на кривых $a'c'$, e_1e_2 и $b'd'$ (ac , e_1e_2 и bd на рис. 69) и изображают составы α -раствора, жидкости и β -раствора, участвующих в эвтектическом равновесии $Ж \rightleftharpoons \alpha + \beta$. По этим кривым изменяются составы названных фаз при кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$ в сплавах области $abcd$ (см. п. 2).

Кривые $a'c'$ и $b'd'$ в пространственной диаграмме состояния (см. рис. 68) характеризуют не только составы α - и β -кристаллов, выделяющихся из жидкости при кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$, но и максимальную взаимную растворимость компонентов в твердом состоянии. Кривая $a'c'$ изображает максимальную растворимость компонента B в компонентах A и C , а кривая $b'd'$ – наоборот, растворимость компонентов A и C в компоненте B . Обе кривые часто называют *политермами максимальной растворимости*. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии при комнатной температуре изображается двумя *изотермами растворимости* a_1c_1 и b_1d_1 на плоскости концентрационного треугольника (см. рис. 69).

Через кривые $a'c'$ и a_1c_1 , $b'd'$ и b_1d_1 в пространственной диаграмме проходят две поверхности сольвуса. Переменную растворимость компонента B в компонентах A и C изображает поверхность $a_1a'c's_1$, а компонентов A и C в компоненте B – соответственно поверхность $b_1b'd'd_1$. На плоскость концентрационного треугольника эти поверхности проектируются в области a_1acc_1 и b_1bdd_1 (см. рис. 69).

2. Фазовые превращения в сплавах

Сплавы областей Aa_1c_1C и Bb_1d_1 (рис. 70) кристаллизуются как α - и β -растворы, при охлаждении в твердом состоянии не претерпевают фазовых превращений и на кривых охлаждения имеют по две критические точки (см. § 34).

Сплавы соседних областей a_1acc_1 и b_1bdd_1 также заканчивают кристаллизацию как α - и β -растворы, но при охлаждении в твердом состоянии в результате вторичной кристаллизации становятся двухфазными $\alpha + \beta$. На кривых охлаждения эти сплавы имеют по три критические точки, как, например, сплав 1 из области a_1acc_1 (см. рис. 70, а).

Состав первых α -кристаллов, выделяющихся из жидкости состава точки 1 в этом сплаве, изобразится точкой x , расположенной в области $AacC$. В интервале кристаллизации жидкость изменит свой состав по кривой $1y_1y_2$ в направлении от точки 1 к точке y_2 , а выпадающие из нее α -кристаллы – соответственно по кривой xx_11 в направлении от точки x к точке 1. В пространственной диаграмме состояния (см. рис. 68) эти кривые располагаются соответственно на поверхностях ликвидуса

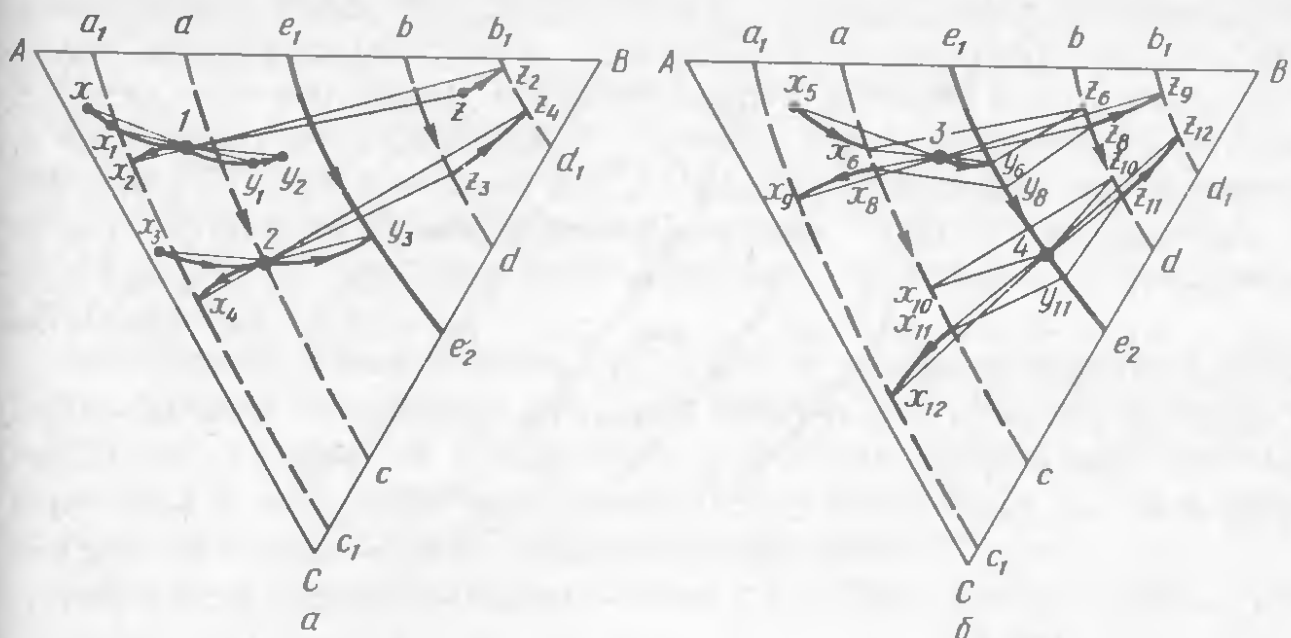


Рис. 70

$A'e_1e_2C'$ и солидуса $A'a'c'C'$. При некоторой промежуточной температуре в интервале кристаллизации составы α -кристаллов и жидкости изобразятся точками x_1 и y_1 , а равновесие этих фаз — конодой x_1y_1 , проходящей через фигуративную точку сплава. К этому моменту сплав 1 закристаллизуется примерно наполовину, так как отношения отрезков $1x_1/x_1y_1$ и $1y_1/x_1y_1$, измеряющие доли жидкости $Ж_{y_1}$ и α_{x_1} -кристаллов, примерно равны.

Кристаллизация сплава 1 закончится, когда α_{x_1} -кристаллы примут состав точки 1 (т.е. исходного расплава), а жидкость $Ж_{y_2}$ полностью исчезнет (см. § 34). Заметим, что жидкая фаза в этом сплаве исчезает раньше (т.е. при более высокой температуре), чем успевает принять состав одной из точек на эвтектической кривой e_1e_2 .

В интервале температур между поверхностями солидуса и сольвуса (поверхности $A'a'c'C'$ и $a_1a'c's_1$ на рис. 68) в сплаве не происходит фазовых превращений — он охлаждается как ненасыщенный α -раствор. Как только фигуративная точка сплава 1 окажется на поверхности сольвуса (эта поверхность проектируется в область a_1acc_1), α -кристаллы станут насыщенными относительно β -кристаллов, и при дальнейшем понижении температуры из первичных α -выделяются вторичные β -кристаллы. Состав первых вторичных β -кристаллов изображает точка z , расположенная в области b_1bdd_1 (в эту область проектируется вторая поверхность сольвуса $b_1b'd'd_1$, см. рис. 68), а первую коноду, характеризующую равновесие первичных α_1 - и вторичных β_2 -кристаллов — соответственно отрезок $1z$. При понижении температуры до комнатной составы α_1 - и β_2 -кристаллов не останутся постоянными, а изменятся по пространственным кривым $1x_2$ и zz_2 ($\beta = k - \phi + 1 =$

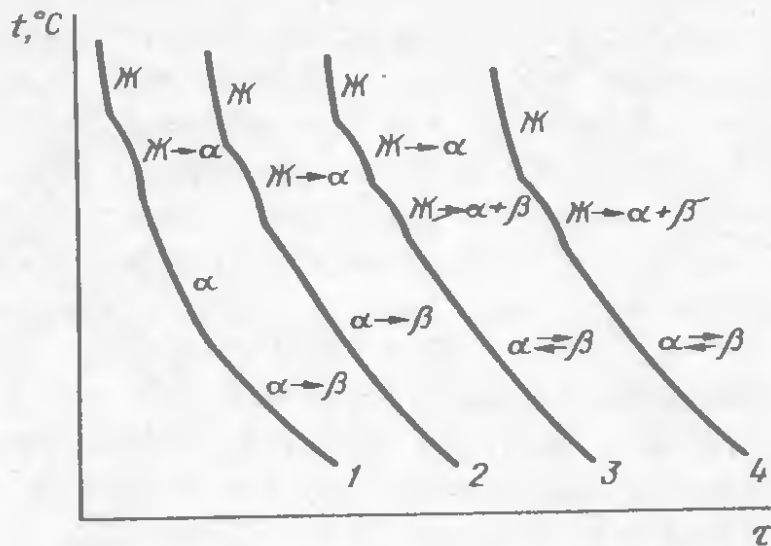


Рис. 71

= 3 - 2 + 1 = 2!) в направлении от точек 1 и z к точкам x_2 и z_2 . При комнатной температуре α -кристаллы примут состав точки x_2 на изотерме растворимости a_1c_1 , а β -кристаллы — соответственно точки z_2 на второй изотерме b_1d_1 .

В итоге, фазовые превращения в сплаве 1 можно записать как
$$\text{Ж}_{x_1 - y_2} \xrightarrow[t_1 - t_{\text{комн}}]{t_1 - t_{y_2}} \alpha_{x_1 - 1} \text{ (первичная кристаллизация)} \text{ и } \alpha_{x_1 - x_2} \xrightarrow[t_1 - t_{\text{комн}}]{t_1 - t_{\text{комн}}} \beta_{z_2 - z_2} \text{ (вторичная кристаллизация).}$$
 Кривая охлаждения этого сплава показана на рис. 71. Под микроскопом в структуре сплава можно увидеть две структурные составляющие — первичные α - и выделившиеся из них вторичные β -кристаллы (см. рис. 12), доли которых определяют отношения отрезков $1z_2/x_2z_2$ и $1x_2/x_2z_2$ (см. рис. 70, а).

Кристаллизация сплава 2, расположенного на кривой максимальной растворимости ac , во многом напоминает кристаллизацию предыдущего сплава 1. Отличия заключаются в том, что α -кристаллы в сплаве 2 становятся насыщенными относительно β -кристаллов в момент окончания кристаллизации, когда они принимают состав точки 2. Очевидно, последние следы жидкости в этом сплаве имеют состав точки y_3 , расположенной на эвтектической кривой e_1e_2 (как в сплаве а из двойной системы А — В). Поэтому выделение вторичных β - из первичных α -кристаллов в сплаве 2 начнется сразу, как только он закончит кристаллизацию. При охлаждении до комнатной температуры α -кристаллы изменят свой состав по кривой $2x_4$ в направлении от точки 2 к точке x_4 , а вторичные β -кристаллы — соответственно по кривой z_3z_4 в направлении от точки z_3 к точке z_4 . В итоге, фазовые превращения в этом сплаве, как и в сплаве 1, можно записать в две

аналогичные стадии: $J_2 - y_3 \xrightarrow{t_2 - t_{y_3}} \alpha_{x_3} - 2$ (первичная кристаллизация)
и $\alpha_2 - x_4 \xrightarrow{t_{y_3} - t_{\text{комн}}} \beta_{z_3 - z_4}$ (вторичная кристаллизация).

На кривой охлаждения сплав 2 имеет две критические точки (см. рис. 71). По структуре от сплава 1 (см. рис. 12) он отличается только тем, что в нем несколько больше вторичных β -кристаллов ($2x_4/x_4z_4 > 1x_2/x_2z_2$) и соответственно меньше первичных α -кристаллов ($2z_4/x_4z_4 < 1z_2/x_2z_2$).

Аналогичные превращения протекают в сплавах области b_1bdd_1 . В этих сплавах из жидкости выпадают первичные β -, а из них в твердом состоянии – вторичные α -кристаллы. В сплавах области $abdc$ помимо первичных α - или β -кристаллов выделяется эвтектика $\alpha + \beta$, а в твердом состоянии – различные вторичные кристаллы.

Первичную кристаллизацию в сплаве 3 из области ae_1e_2c (рис. 70, б) можно записать как $J_3 - y_6 \xrightarrow{t_3 - t_{y_6}} \alpha_{x_5 - x_6}$. Как только жидкость примет состав точки y_6 на эвтектической кривой e_1e_2 (а α -кристаллы – точки x_6 на кривой максимальной растворимости ac), она окажется насыщенной относительно не только α -, но и β -кристаллов, поскольку эвтектическая кривая e_1e_2 принадлежит одновременно обеим поверхностям ликвидуса. Следовательно, в этот момент в сплаве 3 начнется кристаллизация эвтектики $\alpha + \beta$.

Состав первых эвтектических β -кристаллов, выпадающих из жидкости J_{y_6} совместно с α_{x_6} -кристаллами, изобразит точка z_6 , расположенная на второй кривой максимальной растворимости bd . Начальную стадию кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$ в сплаве 3 можно записать

как $J_{y_6} \xrightarrow{t_{y_6}} \alpha_{x_6} + \beta_{z_6}$, а равновесие этих фаз – изобразить первым конодным треугольником $x_6y_6z_6$. В этот момент фигуративная точка сплава пока находится на его малой стороне x_6y_6 , изображающей равновесие первичных α_{x_6} -кристаллов и оставшейся жидкости J_{y_6} . Доли этих фаз можно оценить отношениями отрезков zy_6/x_6y_6 и zx_6/x_6y_6 .

Поскольку двойная эвтектика в тройных сплавах должна кристаллизоваться в интервале температур ($\beta = k - \phi + 1 = 3 - 3 + 1 = 1$), то, очевидно, при дальнейшем понижении температуры состав кристаллизующейся жидкости будет изменяться по эвтектической кривой e_1e_2 в направлении от точки y_6 к точке y_8 , а составы выпадающих из нее α - и β -кристаллов – соответственно по кривым максимальной растворимости ac и bd в направлении от точек x_6 и z_6 к точкам x_8 и z_8 . Конечную стадию кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$ в сплаве 3 можно

записать как $J_{y_8} \xrightarrow{t_{y_8}} \alpha_{x_8} + \beta_{z_8}$, а равновесие исчезающей жидкости J_{y_8} и β_{z_8} -кристаллами – изобразить последним конодным треуголь-

ником $x_8y_8z_8$. В этот момент его большая сторона x_8z_8 (характеризующая равновесие α_{x_8} - и β_{z_8} -кристаллов) оказывается проходящей через фигуративную точку сплава и в нем должны исчезнуть последние следы жидкости $Ж_{y_8}$.

Проследить за изменениями долей различных фаз в сплаве 3 при кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$ можно с помощью правила центра тяжести треугольника, которое является дальнейшим развитием правила рычага применительно к трехфазным сплавам. Наряду с треугольниками $x_6y_6z_6$ и $x_8y_8z_8$, изображающими равновесие фаз в моменты начала и конца кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$, на рис. 72 показан еще один треугольник $x_7y_7z_7$, который изображает эвтектическое равновесие $Ж_{y_7} \rightleftharpoons \alpha_{x_7} + \beta_{z_7}$ при некоторой промежуточной температуре t_{y_7} в интервале кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$, когда в сплаве 3 присутствуют все три фазы: $Ж_{y_7}$, α_{x_7} и β_{z_7} . Если через вершины этого треугольника и фигуративную точку сплава провести три отрезка до пересечения с противоположными сторонами, то с помощью отношений отрезков $3m/my_7$, $3k/kx_7$ и $3n/nz_7$ можно определить доли жидкости $Ж_{y_7}$, α_{x_7} - и β_{z_7} -кристаллов в этом сплаве.

По существу, фигуративная точка сплава 3 является центром тяжести масс его фаз, а записанные отношения отрезков — условием механического равновесия плоского рычага в виде треугольника $x_7y_7z_7$, к вершинам которого "подвешены" эти фазы.

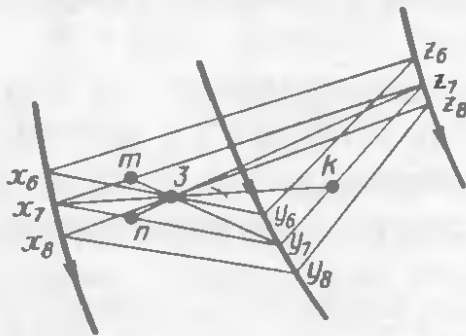


Рис. 72

Правило центра тяжести треугольника подтверждает, что кристаллизация эвтектики $\alpha + \beta$ в сплаве 3 действительно закончится, когда жидкость примет состав точки y_8 , а α - и β -кристаллы — соответственно составы точек x_8 и z_8 (см. выше). В момент, когда большая сторона x_8z_8 треугольника $x_8y_8z_8$ окажется проходящей через фигуративную точку сплава, в сплаве 3 должна исчезнуть жидкость $Ж_{y_8}$. Доли оставшихся α_{x_8} - и β_{z_8} -кристаллов определяются отношениями отрезков $3z_8/x_8z_8$ и $3x_8/x_8z_8$. Следует отметить, что конодный треугольник $x_8y_8z_8$, изображающий равновесие исчезающей жидкости $Ж_{y_8}$ с α_{x_8} - и β_{z_8} -кристаллами в момент окончания кристаллизации эвтектики, является последним. Вне этого треугольника фигуративная точка сплава 3 оказаться не может, так как нарушится материальный баланс по компонентам.

Из-за уменьшения взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии при понижении температуры составы α_{x_8} - и β_{z_8} -кристаллов

не останутся постоянными, а изменятся по кривым x_8x_9 и z_8z_9 , расположенным соответственно в областях a_1acc_1 и b_1bdd_1 . При охлаждении до комнатной температуры из всех α_{x_8} -кристаллов (первичных и эвтектических) выделяются вторичные β -, а из β_{z_8} -кристаллов (эвтектического происхождения) – вторичные α -кристаллы, что можно записать

как $\alpha_{x_8-x_9} \xrightleftharpoons{t_{x_8} - t_{\text{комн}}} \beta_{z_8-z_9}$. При комнатной температуре все α -кристаллы (первичные, эвтектические и вторичные) примут состав точки x_9 на изотерме растворимости a_1c_1 , а все β -кристаллы (эвтектические и вторичные) – соответственно точки z_9 на изотерме b_1d_1 .

На кривой охлаждения этот сплав имеет три критические точки (все – перегибы – см. рис. 71), а в структуре – главным образом три структурные составляющие: первичные α -кристаллы, эвтектику $\alpha + \beta$ и вторичные β -кристаллы (см. рис. 13). Аналогично сплаву 3 кристаллизуются сплавы области be_1e_2d с той только разницей, что в них вместо первичных α -выпадают β -кристаллы, а из первичных и эвтектических β -кристаллов – вторичные α -кристаллы.

В сплаве 4, расположенном на эвтектической кривой e_1e_2 (см. рис. 70, б), первичные α или β -кристаллы не выделяются. Кристаллизация этого сплава начнется с выделения эвтектики: $J_4 - y_{11} \xrightarrow{t_4 - t_{y_{11}}}$

$\xrightarrow{t_4 - t_{y_{11}}} \alpha_{x_{10}-x_{11}} + \beta_{z_{10}-z_{11}}$. По окончании ее кристаллизации, как и в предыдущем сплаве 3, протекает вторичная кристаллизация: $\alpha_{x_{11}-x_{12}} \xrightleftharpoons{t_{x_{11}} - t_{\text{комн}}} \beta_{z_{11}-z_{12}}$. В итоге на кривой охлаждения этот сплав имеет две критические точки (см. рис. 71), а в структуре – главным образом одну структурную составляющую – эвтектику $\alpha + \beta$ (см. также §9).

Доли разных структурных составляющих в сплавах 3 и 4 можно определить с помощью правила рычага. На примере этих сплавов мы видели (см. рис. 70, б), что процесс кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$ изображается с помощью конодных треугольников, которые при понижении температуры перемещаются по кривым e_1e_2 , ac и bd тупым углом "вперед". Иными словами, содержание компонентов B и C , в сторону которых перемещаются эти треугольники, в жидкости всегда должно быть больше содержания этих же компонентов в α и β -кристаллах.

3. Изотермические разрезы

Изотермические разрезы рассматриваемой системы значительно сложнее аналогичных разрезов системы с непрерывными рядами жидких и твердых растворов (см. рис. 58), поэтому мы рекомендуем их поэтапное построение:

а) построение изотерм поверхностей ликвидуса (т.е. следов от сечения горизонтальной плоскостью разреза поверхностей начала кристаллизации граничных α и β -растворов);

б) построение изотерм поверхностей солидуса (т.е. следов от сечения горизонтальной плоскостью разреза поверхностей конца кристаллизации граничных α и β -растворов и линейчатой поверхности конца кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$);

в) построение изотерм промежуточных поверхностей (т.е. следов от сечения горизонтальной плоскостью разреза линейчатых поверхностей начала кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$);

г) построение изотерм растворимости (т.е. следов от сечения горизонтальной плоскости разреза поверхностей сольвуса).

В зависимости от температуры плоскость изотермического разреза может пересекать не все перечисленные поверхности, поэтому задача построения конкретного разреза может оказаться более простой, чем описано выше.

Для построения изотермических разрезов при 600 и 500 °С используем проекцию системы (рис. 73). При 600 °С (см. рис. 73, а) поверхности ликвидуса α и β -растворов (области Ae_1e_2C и Be_1e_2) горизонтальная плоскость разреза пересечет по изотермам e_1c_2 и e_1d_2 , которые начинаются в эвтектической точке e_1 и заканчиваются в точках c_2 и d_2 на кривых ликвидуса в двойной системе $B - C$. Аналогично следы от сечения поверхностей солидуса α - и β -растворов (области $AacC$ и Vbd) можно изобразить изотермами ac_3 и bd_3 , соединяющими точки a и b максимальной взаимной растворимости компонентов A и B в системе $A - B$ с точками c_3 и d_3 на кривых солидуса в системе $B - C$. Остальные поверхности пространственной диаграммы сос-

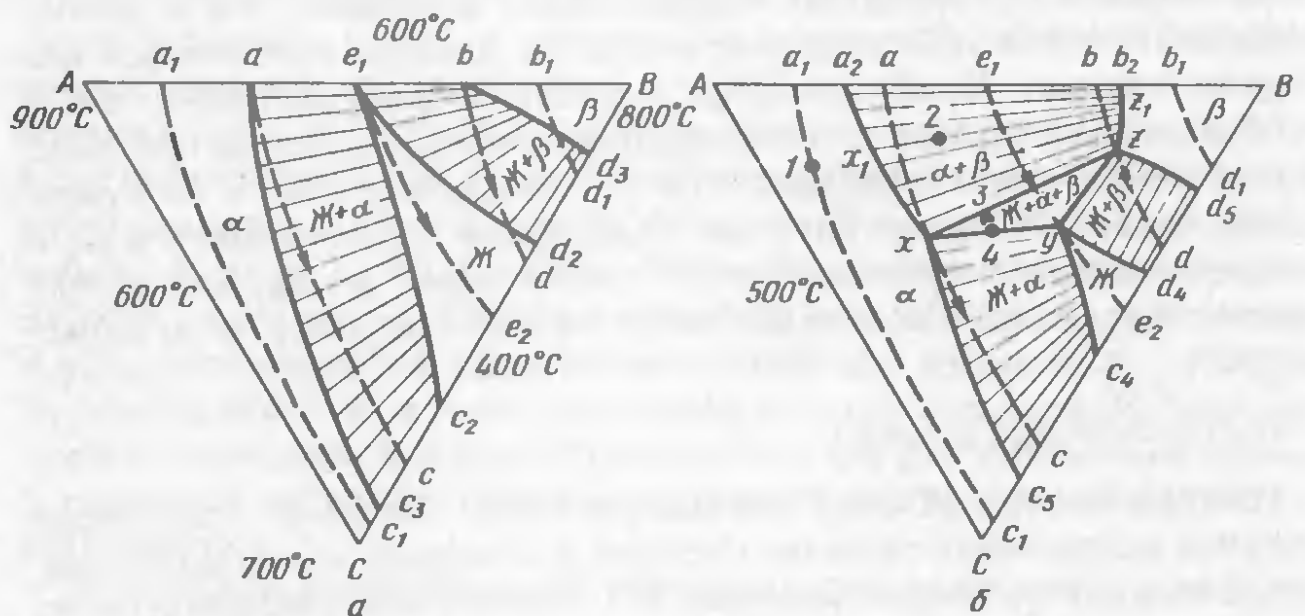


Рис. 73

тояния горизонтальная плоскость при 600 °С не пересекает, поэтому других кривых и прямых на плоскости изотермического разреза не будет.

С понижением температуры до 500 °С (см. рис. 73, б) на плоскости изотермического разреза произойдут значительные изменения. Уменьшат свои размеры двухфазные области $Ж + \alpha$ и $Ж + \beta$, ограниченные изотермами ликвидуса и солидуса uc_4 и xc_5 , ud_4 и zd_5 , а также область жидких растворов $Ж$, ограниченная изотермами ликвидуса uc_4 и ud_4 . Появится новая трехфазная область $Ж + \alpha + \beta$ (конодный треугольник xuz), в сплавах которой зафиксируется эвтектическое равновесие жидкости $Ж_y$ с α_x - и β_z -кристаллами. Наконец, появится новая двухфазная область $\alpha + \beta$, ограниченная изотермами растворимости a_2x и b_2z .

Малые стороны xu и uz конодного треугольника xuz представляют собой следы от сечения горизонтальной плоскостью разреза линейчатых поверхностей начала кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$ (области ae_1e_2c и be_1e_2d), а большая сторона xz — след от сечения линейчатой поверхности конца кристаллизации этой эвтектики (область $abdc$). Очевидно, что следы от сечения этих поверхностей всегда прямолинейны, так как являются конодами.

Отмеченную особенность изотермического разреза при 500 °С можно сформулировать в виде общего правила: *трехфазные области на изотермических разрезах всегда ограничены прямыми линиями, т.е. сторонами соответствующих конодных треугольников.*

Кривые xa_2 и zb_2 представляют собой следы от сечения поверхностей сольвуса (соответственно области a_1acc_1 и b_1bdd_1). Начинаясь в точках x и z на политермах максимальной растворимости ac и bd , эти изотермы заканчиваются в точках a_2 и b_2 на кривых сольвуса в двойной системе $A - B$.

Нетрудно представить, что на изотермическом разрезе при 20 °С будут представлены только следы от сечения двух поверхностей сольвуса — изотермы растворимости a_1c_1 и b_1d_1 , ограничивающие двухфазную область $\alpha + \beta$.

Правильность построения изотермических разрезов можно контролировать с помощью правил о соприкасающихся пространствах состояния и числе фаз в этих пространствах (т.е. фазовых областях) (см. § 58).

Характер (кривизна) различных кривых на изотермических разрезах определяется характером соответствующих поверхностей в пространственной диаграмме состояния (см. рис. 68). Обычно изотермы поверхностей ликвидуса своей выпуклостью обращены в сторону области жидких растворов (например, кривые e_1c_2 и e_1d_2 на рис. 73, а), а изотермы поверхностей солидуса и сольвуса — наоборот, в сторону

областей граничных α - и β -растворов (например, кривые x_{c_5} и z_{d_5} , a_2x и b_2z на рис. 73, б).

Построенные изотермические разрезы характеризуют фазовые равновесия в любом тройном сплаве. Например, при 500 °С (см. рис. 73, б) сплав 1 однофазен и состоит из α -кристаллов (их состав совпадает с составом сплава), сплав 2 состоит из α_{x_1} - и β_{z_1} -кристаллов, доли которых измеряются отношениями отрезков $2z_1/x_1z_1$ и $2x_1/x_1z_1$, сплав 3 (как и остальные сплавы трехфазной области $J + \alpha + \beta$) — из жидкости J_y и α_x и β_z -кристаллов, доли которых можно оценить с помощью правила центра тяжести треугольника (см. выше), и т.д.

4. Политермические разрезы

Как и изотермические разрезы, политермические разрезы анализируемой системы можно строить с помощью ее проекции, однако для этого необходимо знать, в какие области на плоскости концентрационного треугольника проектируются различные поверхности пространственной диаграммы состояния.

Во избежание ошибок политермические разрезы также будем строить поэтапно. Основные этапы построения любого политермического разреза включают:

а) деление разреза с помощью характерных сплавов на отдельные участки. Характерные сплавы — это точки пересечения линии разреза с проекциями различных кривых на плоскости концентрационного треугольника. На политермическом разрезе может и не быть таких сплавов, тогда этот этап выпадает. Сплавы каждого выделенного участка имеют свои особенности кристаллизации и фазовых превращений в твердом состоянии (см. ниже);

б) построение кривой ликвидуса (т.е. следов от сечения вертикальной плоскостью разреза поверхностей начала кристаллизации граничных α - и β -растворов);

в) построение кривой солидуса (т.е. следов от сечения вертикальной плоскостью разреза поверхностей конца кристаллизации граничных α - и β -растворов и линейчатой поверхности конца кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$);

г) построение промежуточных кривых между кривыми ликвидуса и солидуса (т.е. кривых начала кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$ или следов от сечения вертикальной плоскостью разреза линейчатых поверхностей начала ее кристаллизации);

д) наконец, построение кривых сольвуса (т.е. следов от сечения вертикальной плоскостью разреза поверхностей переменной растворимости компонентов в твердом состоянии).

Если линия политермического разреза на плоскости концентраци-

онного треугольника пересекает не все области и их границы, то задача построения такого разреза, естественно, упрощается.

Рекомендуемую методику продемонстрируем на примере построения политермического разреза Ap (рис. 74). Его ликвидус состоит из двух кривых $A'Z$ и Zp' , отвечающих температурам начала кристаллизации α - и β -растворов (на участках $A - Z$ и $Z - p'$ разрез происходит в областях Ae_1e_2C и Be_1e_2 первичной кристаллизации этих растворов, т.е. пересекает их поверхности ликвидуса). Солидус разреза изображается тремя кривыми, две из которых — $A'Z$ и $4'p'$ — отвечают температурам конца кристаллизации α - и β -растворов, а третья — $Z4'$ — температурам конца кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$. Все три кривые солидуса представляют собой следы от сечения соответствующих поверхностей солидуса в пространственной диаграмме (на плоскости концентрационного треугольника — это области $AacC$, Bbd и $abdc$). Аналогично, кривые $2'3'$ и $3'4'$ — это следы от сечения линейчатых поверхностей начала кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$, которые на плоскость концентрационного треугольника проектируются в области ae_1e_2c и be_1e_2d .

Заметим, что точки $2'$, $3'$ и $4'$ на политермическом разрезе Ap обычно располагаются при разных температурах. В частном случае точки $2'$ и $3'$ могут оказаться при одной температуре, тогда на участке $2 - 3$ след от сечения линейчатой поверхности начала кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$ изобразит горизонтальный отрезок $2'3'$, поскольку политермический разрез будет проходить через одну из конод, образующих эту линейчатую поверхность.

Кривые $2'1$ и $4'p_2$ на разрезе Ap — это следы от сечения вертикальной плоскости разреза двух поверхностей сольвуса, которые на плоскость концентрационного треугольника проектируются соответственно в области a_1acc_1 и b_1bdd_1 . Поясним, почему кривая сольвуса $4'p_2$ за-

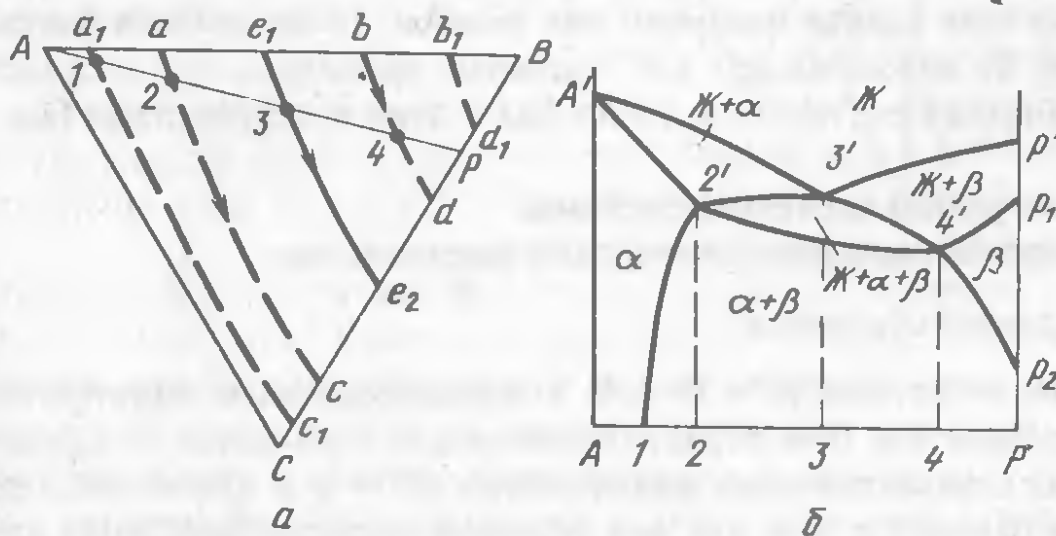


Рис. 74

канчивается в точке p_2 (на ординате двойного сплава p) не при комнатной, а более высокой температуре. Кривая ограниченной растворимости компонента C в компоненте B на плоскости концентрационного треугольника изображается отрезком dd_1 , причем точка d находится при температуре t_{e_2} а точка d_1 — при комнатной температуре. Отсюда следует, что точка p_2 на этой кривой (или на ординате сплава p , что одно и то же) должна находиться при температуре более высокой, чем комнатная температура (но ниже t_{e_2}).

Все кривые на политермическом разрезе Ap носят плавный характер и не имеют каких-либо точек экстремума. Если бы вертикальная плоскость этого разреза проходила через одну из конод, образующих линейчатую поверхность начала кристаллизации эвтектики $\alpha + \beta$, то кривую $2'3'$ (или след от сечения этой поверхности) следовало бы изобразить горизонтальным отрезком $2'3'$, поскольку точки $2'$ и $3'$ оказались бы при одной температуре (см. выше).

Характер (кривизна) различных кривых на политермических разрезах определяется характером соответствующих поверхностей в пространственной диаграмме состояния (см. рис. 68).

Политермические разрезы не следует, как это иногда делают, отождествлять со структурными диаграммами, т.е. наносить на них не фазовый состав сплавов, а их структурные составляющие. На политермических разрезах указывают лишь фазы, присутствующие в разных сплавах при различных температурах, а эти фазы могут входить в состав разных структурных составляющих. Например, сплавы участка $1 - p$ (см. рис. 74, б) в твердом состоянии содержат две α - и β -фазы, но разные структурные составляющие: первичные α - или β -кристаллы, эвтектику $\alpha + \beta$ и вторичные β - или α -кристаллы.

Для проверки правильности построения политермического разреза необходимо: а) проследить за фазовыми превращениями в отдельных сплавах и сопоставить число и природу критических точек с данными разреза; если разрез построен без ошибок, то не должно быть противоречий; б) использовать для проверки правила о соприкасающихся пространствах состояния и числе фаз в этих пространствах (см. § 58).

§ 39. Диаграмма состояния системы с моновариантным перитектическим равновесием

1. Диаграмма состояния

Тройная система $A - B - C$ с моновариантным перитектическим равновесием $\beta + \alpha = \alpha$ (рис. 75) несколько отличается от предыдущей системы с эвтектическим равновесием $\beta = \alpha + \beta$ (см. рис. 68). Эти отличия связаны с тем, что она ограничена двумя двойными системами $A - B$ и $B - C$ перитектического типа и системой $A - C$ с непрерыв-

ными рядами жидких и твердых α -растворов. Как и прежде, граничный раствор на основе компонента B обозначен как β .

Температурам начала кристаллизации α - и β -растворов отвечают поверхности ликвидуса $A'p_1p_2C'$ и $B'p_1p_2$, пересекающиеся по перитектической кривой p_1p_2 (на плоскости концентрационного треугольника – области Ap_1p_2C , Bp_1p_2 и кривая p_1p_2), а температурам конца их кристаллизации – соответственно поверхности солидуса $A'a'c'C'$ и $B'b'd'$ (области $AacC$ и Bbd). Перитектическая кривая p_1p_2 и кривые $a'c'$ и $b'd'$ изображают переменные составы жидкости и граничных α - и β -растворов, участвующих в перитектическом равновесии $Ж + \beta \rightleftharpoons \alpha$.

Между поверхностями ликвидуса β и солидуса α -раствора располагаются три промежуточные линейчатые поверхности, отвечающие температурам начала (поверхность $p_1'b'd'p_2'$) и конца (поверхности $p_1'a'c'p_2'$ и $a'b'd'c'$) перитектической реакции $Ж + \beta \rightarrow \alpha$. Названные поверхности проектируются соответственно в области p_1bdp_2 , p_1acp_2 и $abdc$. В сплавах области $abdc$ перитектическая реакция $Ж + \beta \rightarrow \alpha$ заканчивается исчезновением жидкой фазы (т.е. с остатком первичных β -кристаллов), поэтому линейчатая поверхность $a'b'd'c'$ является третьей поверхностью солидуса (см. выше). Наоборот, в сплавах области p_1acp_2 перитектическая реакция $Ж + \beta \rightarrow \alpha$ заканчивается исчезновением первичных β -кристаллов; из оставшейся жидкости продолжают выпадать α -кристаллы и сплавы заканчивают кристаллизацию на поверхности солидуса $A'a'c'C'$.

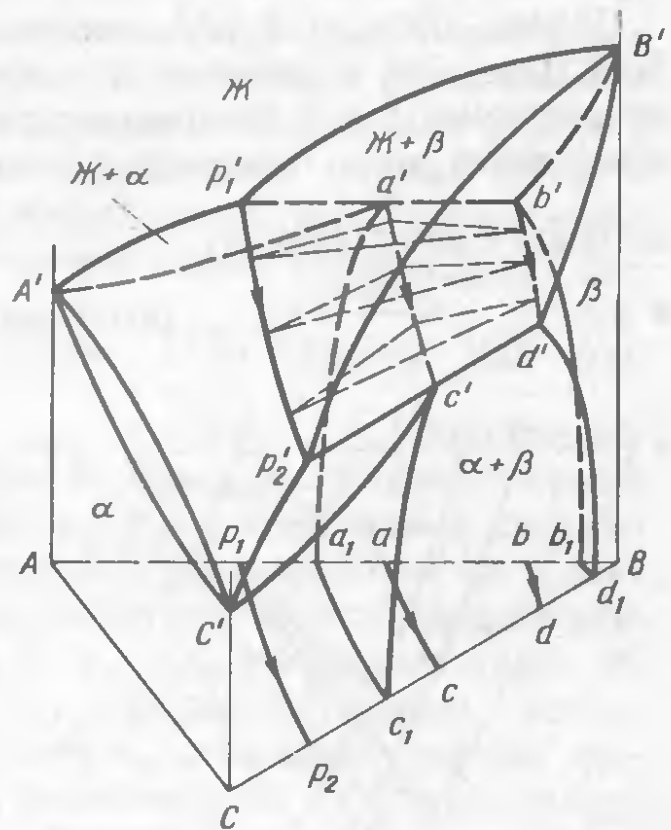


Рис. 75

Все три линейчатые поверхности можно получить, если перитектическую горизонталь $p_1'b'$ и ее части $p_1'a'$ и $a'b'$ (двойная система $A - B$) перемещать в сторону более низких температур до положения второй горизонтали $p_2'd'$ и ее частей $p_2'c'$ и $c'd'$ (система $B - C$) так, чтобы концы этих отрезков (конод) скользили по кривым $p_1'p_2'$, $a'c'$

и $b'd'$, а сами отрезки оставались параллельными плоскости концентрационного треугольника. В результате такого перемещения в пространственной диаграмме состояния образуется трехфазный объем $Ж + \alpha + \beta$, ограниченный линейчатыми поверхностями. Если этот объем рассеять несколькими горизонтальными плоскостями, то в сечениях получится несколько конодных треугольников (три из них показаны на рис. 75 пунктиром).

Что касается кривых $a'c'$ и a_1c_1 , $b'd'$ и b_1d_1 и проходящих через них поверхностей $a_1a'c'c_1$ и $b_1b'd'd_1$, то они имеют тот же физический смысл, что и аналогичные кривые и поверхности в предыдущей системе $A - B - C$ с моновариантным эвтектическим равновесием $Ж \rightleftharpoons \alpha + \beta$ (см. рис. 68).

2. Фазовые превращения в сплавах

Сплавы, расположенные в областях Ap_1p_2C и Bb_1d_1 (рис. 76, а), кристаллизуются как α - и β -растворы, в твердом состоянии не претерпевают фазовых превращений и имеют на кривых охлаждения по две критические точки.

Сплавы области b_1bdd_1 также заканчивают кристаллизацию как β -растворы, но в результате вторичной кристаллизации становятся двухфазными $\beta + \alpha$. На кривых охлаждения эти сплавы имеют по три критические точки. Например, фазовые превращения в сплаве 1 можно записать в две стадии $Ж_{1-y} \xrightarrow{t_1 - t_y} \beta_{z-1}$ (первичная кристаллизация) и $\beta_{1-z_1} \xrightarrow{t_1 - t_{комн}} \alpha_x - x_1$ (вторичная кристаллизация). Перед началом

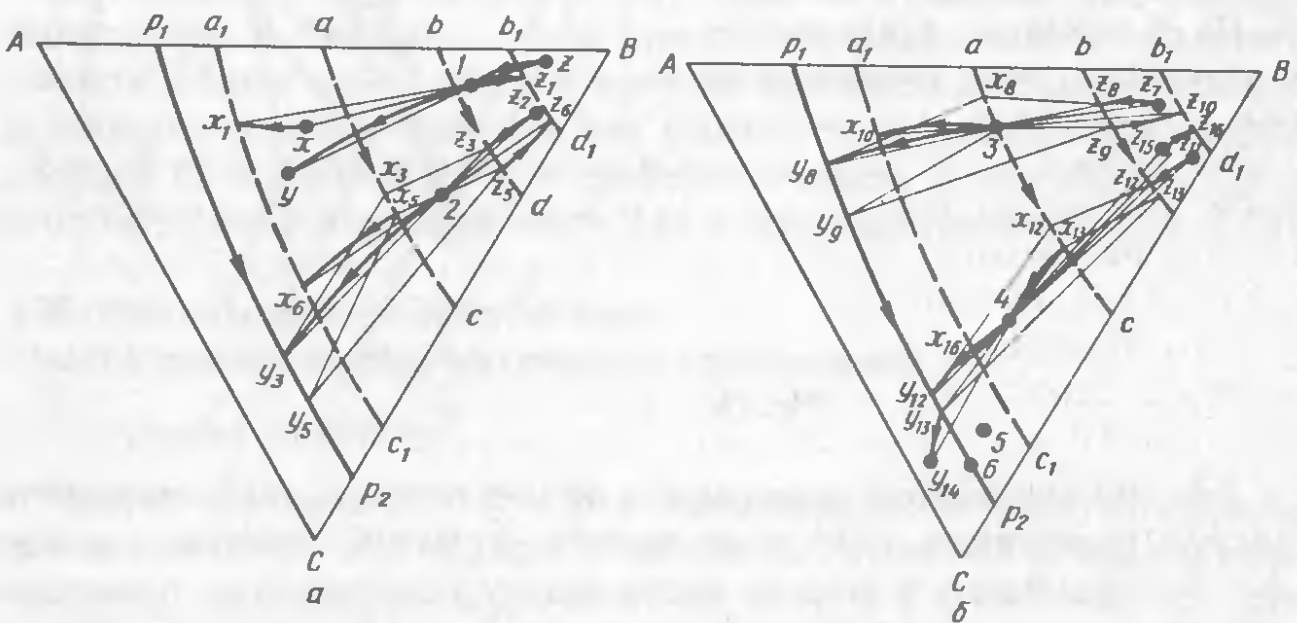


Рис. 76

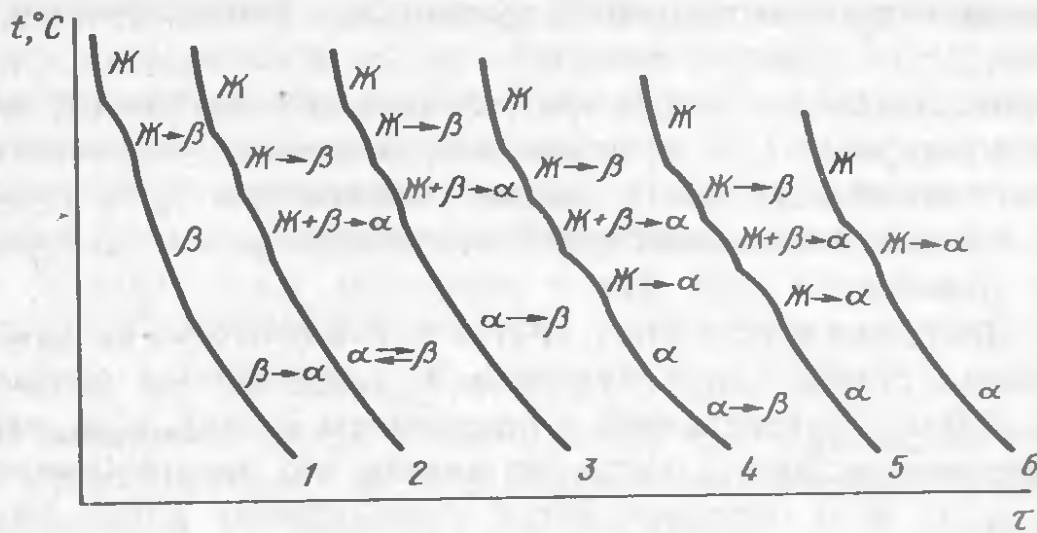


Рис. 77

вторичной кристаллизации β -раствор охлаждается в интервале температур между поверхностями солидуса и сольвуса (соответственно области Bbd и b_1bdd_1) без каких-либо фазовых превращений (см. кривую охлаждения на рис. 77). По структуре этот сплав аналогичен сплаву 1 из предыдущей системы (см. § 38).

В сплавах области p_2p_1bd после выделения первичных β -кристаллов протекает перитектическая реакция $Ж + \beta \rightarrow \alpha$, которая в зависимости от состава сплава заканчивается по-разному: исчезновением жидкости (сплавы области $abdc$), первичных β -кристаллов (сплавы области p_1acp_2) или обеих исходных фаз (сплавы кривой ac). Поэтому число критических точек на кривых охлаждения разных сплавов будет различным.

Первичную кристаллизацию в сплаве 2 из области $abdc$ (см. рис. 76, а) можно записать как $Ж_{y_3} \xrightarrow{t_2 - t_{y_3}} \beta_{z_3}$. Перитектическая реакция в этом сплаве начнется, когда жидкость примет состав точки y_3 на перитектической кривой p_1p_2 , а β -кристаллы – соответственно точки z_3 на кривой максимальной растворимости bd . В этот момент доли жидкости $Ж_{y_3}$ и β_{z_3} -кристаллов измеряются соответственно отношениями отрезков $2z_3/y_3z_3$ и $2y_3/y_3z_3$. Начальная стадия перитектической реакции $Ж_{y_3} + \beta_{z_3} \rightarrow \alpha_{x_3}$ изобразится первым конодным треугольником $x_3y_3z_3$. Его вершина x_3 , отвечающая составу первых образующихся α_{x_3} -кристаллов, располагается на второй кривой максимальной растворимости ac , а фигуративная точка сплава 2 – пока на большей стороне y_3z_3 этого треугольника. Полностью перитектическую реакцию в сплаве 2 можно записать как $Ж_{y_3} - y_5 + \beta_{z_3} - z_5 \xrightarrow{t_{y_3} - t_{y_5}} \alpha_{x_3} - x_5$. В ходе этой реакции составы взаимодействующих жидкости и β -кристаллов изменяются по кривым p_1p_2 и bd в направлении от точек y_3 и z_3 к точкам y_5 и z_5 , а состав образующихся

α -кристаллов – соответственно по кривой ac в направлении от точки x_3 к точке x_5 .

Пользуясь правилом центра треугольника, можно при любой температуре в интервале $t_{y_3} - t_{y_5}$ найти доли каждой из фаз, участвующих в перитектической реакции. Пусть при температуре t_{y_4} составы жидкости, β - и α -кристаллов изображаются точками y_4, z_4 и x_4 , а перитектическое равновесие этих фаз – конодным треугольником $x_4y_4z_4$ (рис. 78). Центром тяжести этого треугольника является фигуративная точка нашего сплава. Доля жидкости J_{y_4} определится отношением отрезков $2k/ky_4$, β_{z_4} -кристаллов – отношением $2m/mz_4$ и α_{x_4} -кристаллов – отношением $2n/nx_4$. Нетрудно видеть, что перитектическая реакция $J + \beta \rightarrow \alpha$ сопровождается уменьшением долей жидкости ($2k/ky_4 < 2z_3/y_3z_3$) и β -кристаллов ($2m/mz_4 < 2y_3/y_3z_3$) и, наоборот, увеличением доли α -кристаллов ($2n/nx_4 > 0$).

Согласно правилу центра тяжести треугольника, перитектическая реакция $J + \beta \rightarrow \alpha$ в сплаве 2 закончится, когда малая сторона x_5z_5 последнего конодного треугольника $x_5y_5z_5$ окажется проходящей через фигуративную точку сплава (см. рис. 76, а). В этот момент в сплаве исчезает жидкость J_{y_5} и в равновесии остаются α_{x_5} - и β_{z_5} -кристаллы, доли которых можно измерить отношениями отрезков $2z_5/x_5z_5$ и $2x_5/x_5z_5$.

При дальнейшем понижении температуры в сплаве 2 протекает вторичная кристаллизация $\alpha_{x_5} - x_6 \rightleftharpoons^{t_{x_5} - t_{\text{комн}}} \beta_{z_5} - z_6$. Кривые x_5x_6 и z_5z_6 , по которым изменяются составы α - и β -кристаллов при охлаждении до комнатной температуры, располагаются соответственно в областях a_1acc_1 и b_1bdd_1 . При комнатной температуре состав всех α -кристаллов (перитектического происхождения и вторичных) определится точкой x_6 , а β -кристаллов (первичных и вторичных) – точкой z_6 . Доли всех α_{x_6} - и β_{z_6} -кристаллов можно оценить отношениями отрезков $2z_6/x_6z_6$ и $2x_6/x_6z_6$.

Кривая охлаждения сплава 2 с тремя критическими точками показана на рис. 77. В структуре этого сплава будут видны первичные β - и α -кристаллы, образовавшиеся по перитектической реакции (см. рис. 18), а также вторичные α - и β -кристаллы, если они выделились внутри этих кристаллов, а не на их поверхности как на подложке.

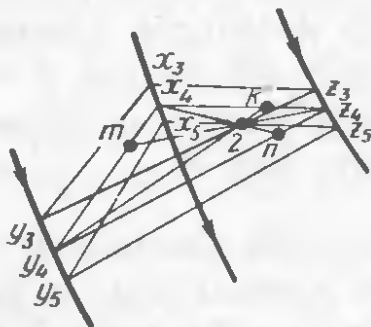


Рис. 78

Если фигуративная точка сплава находится на политерме максимальной растворимости ac , как, например, сплава 3 (см. рис. 76, б), то перитектическая реакция $\text{Ж} + \beta' \rightarrow \alpha$ в таком сплаве заканчивается одновременным исчезновением жидкости Ж_{y_9} и β_{z_9} -кристаллов. По окончании перитектической реакции сразу начинается выделение вторичных β - из образовавшихся α -кристаллов. Фазовые превращения

в этом сплаве можно записать в три стадии: $\text{Ж}_{z_3 - y_8} \xrightarrow{t_3 - t_{y_8}} \beta_{z_7 - z_8}$,
 $\text{Ж}_{y_8 - y_9} + \beta_{z_8 - z_9} \xrightarrow{t_{y_8} - t_{y_9}} \alpha_{x_8 - z_3}$ и $\alpha_{z_3 - x_{10}} \xrightarrow{t_{y_9} - t_{\text{комн}}} \beta_{z_9 - z_{10}}$. На кривой охлаждения сплав 3 также имеет три критические точки (см. рис. 77), а в структуре — две структурные составляющие: α -кристаллы, образовавшиеся по перитектической реакции, и выделившиеся из них вторичные β -кристаллы.

Фазовые превращения в сплаве 4 из области a_1acc_1 (см. рис. 76, б) напоминают превращения в предыдущих сплавах 2 и 3. Первичную

кристаллизацию в этом сплаве можно записать как $\text{Ж}_4 - y_{12} \xrightarrow{t_4 - t_{y_{12}}}$
 $\xrightarrow{t_4 - t_{y_{12}}} \beta_{z_{11} - z_{12}}$, а перитектическую реакцию — как $\text{Ж}_{y_{12} - y_{13}} +$

$+ \beta_{z_{12} - z_{13}} \xrightarrow{t_{y_{12}} - t_{y_{13}}} \alpha_{x_{12} - x_{13}}$. В отличие от сплавов 2 и 3, перитектическая реакция в сплаве 4 заканчивается исчезновением $\beta_{z_{13}}$ -кристаллов. Фигуративная точка сплава в ходе этого превращения "перемещается" с большой стороны $y_{12}z_{12}$ первого конодного треугольника $x_{12}y_{12}z_{12}$ на малую сторону $x_{13}y_{13}$ последнего треугольника $x_{13}y_{13}z_{13}$. По окончании перитектической реакции в сплаве 4 остается жидкость $\text{Ж}_{y_{13}}$ и образовавшиеся $\alpha_{x_{13}}$ -кристаллы, доли которых измеряются отношениями отрезков $4x_{13}/x_{13}y_{13}$ и $4y_{13}/x_{13}y_{13}$.

При дальнейшем понижении температуры из оставшейся жидкости

продолжают выпадать α -кристаллы: $\text{Ж}_{y_{13} - y_{14}} \xrightarrow{t_{y_{13}} - t_{y_{14}}} \alpha_{x_{13} - x_{14}}$. Кристаллизация сплава 4 закончится в тот момент, когда все α -кристаллы примут состав точки 4 (т.е. исходного сплава), а состав исчезающей жидкости определится точкой y_{14} (в области Ap_1p_2C).

Далее в интервале температур между поверхностями солидуса и сольвуса (поверхности $A'a's'C'$ и $a_1a's'_c_1$ на рис. 75) наблюдается простое охлаждение α -кристаллов, а при охлаждении ниже поверхности сольвуса

в сплаве протекает вторичная кристаллизация: $\alpha_4 - x_{15} \xrightarrow{t_4' - t_{\text{комн}}}$
 $\xrightarrow{t_4' - t_{\text{комн}}} \beta_{z_{14} - z_{15}}$. Доля вторичных $\beta_{z_{15}}$ -кристаллов при комнатной температуре определится отношением отрезков $4x_{15}/x_{15}z_{15}$, а основы сплава, т.е. $\alpha_{x_{15}}$ -кристаллов — отношением $4z_{15}/x_{15}z_{15}$.

Таким образом, в сплаве 4 протекают все фазовые превращения, возможные в рассматриваемой системе. На его кривой охлаждения

видны пять критических точек (см. рис. 77). По структуре этот сплав принципиально не отличается от предыдущего сплава 3.

Если фигуративная точка сплава находится в области $p_1 a_1 c_1 p_2$, как, например, сплава 5 (см. рис. 76, б), то такой сплав кристаллизуется аналогично сплаву 4, но в твердом состоянии не претерпевает фазовых превращений. Следовательно, число критических точек у сплава 5 будет на одну меньше, чем у сплава 4 (см. рис. 77), а по структуре — это граничный α -раствор. Наконец, если фигуративная точка сплава располагается на перитектической кривой $p_1 p_2$, как, например, сплава 6, то такой сплав кристаллизуется в интервале температур как твердый α -раствор (для протекания перитектической реакции $Ж + \beta \rightarrow \alpha$ в сплаве нет β -кристаллов) и на кривой охлаждения имеет две критические точки (см. рис. 77).

Изотермические и политермические разрезы этой системы принципиально не отличаются от разрезов предыдущей системы с моновариантным эвтектическим равновесием (см. рис. 73 и 74).

Глава 11. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ С БИ-, МОНО- И НОНВАРИАНТНЫМИ РАВНОВЕСИЯМИ

Как отмечено в гл. 8 (см. § 33), невариантное равновесие в тройной системе — это равновесие четырех различных фаз. Ниже рассмотрены две тройные системы с наиболее распространенными четырехфазными равновесиями — эвтектическим и перитектическим. О тройных системах с четырехфазными равновесиями других типов см. в гл. 13 и 14.

§ 40. Диаграмма состояния системы с невариантным эвтектическим равновесием

1. Диаграмма состояния

Тройная система $A - B - C$ с невариантным эвтектическим равновесием ограничена тремя аналогичными двойными системами $A - B$, $B - C$ и $A - C$ эвтектического типа (рис. 79). Граничные α -, β - и γ -растворы на основе компонентов участвуют в бивариантных равновесиях $Ж \rightleftharpoons \alpha$, $Ж \rightleftharpoons \beta$ и $Ж \rightleftharpoons \gamma$, моновариантных эвтектических равновесиях $Ж \rightleftharpoons \alpha + \beta$, $Ж \rightleftharpoons \alpha + \gamma$ и $Ж \rightleftharpoons \beta + \gamma$ и, наконец, в невариантном эвтектическом равновесии $Ж_E \rightleftharpoons \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$.

По числу граничных растворов можно назвать три поверхности ликвидуса $A'e_1E'e_2$, $B'e_2E'e_3$ и $C'e_1E'e_3$, которые проектируются в области первичной кристаллизации Ae_1Ee_2 , Be_2Ee_3 и Ce_1Ee_3 . Названные поверхности пересекаются по трем эвтектическим кривым $e_1'E'$, $e_2'E'$ и $e_3'E'$, а эти кривые сходятся в эвтектической точке E' (на плос-

жидкости $Ж_{b_2}$ при температуре более высокой, чем t_S (или t_Q). В момент окончания этой реакции в равновесии оказываются жидкость $Ж_{a_2}$ и кристаллы соединения M , доли которых измеряются отношениями отрезков $5M/a_2M$ и $5a_2/a_2M$. По этой причине в сплаве 5 не протекает вторая синтетическая реакция. При дальнейшем понижении температуры из оставшейся жидкости выделяются кристаллы соединения $M(Ж_{a_2} - a_3 \xrightarrow{t_{a_2} - t_{a_3}} M)$, эвтектика $Ж_{a_3} - E_1 \xrightarrow{t_{a_3} - t_{E_1}} A + M$ и эвтектика $Ж_{E_1} \xrightarrow{t_{E_1}} A + M + C$. Кривая охлаждения сплава 5 с пятью критическими точками показана на рис. 136.

Наконец, в сплаве 6 при кристаллизации протекают следующие фазовые превращения: $Ж_6 - a_4 \xrightarrow{t_6 - t_{a_4}} C$ (первичная кристаллизация компонента C), $Ж_{a_4} - S \xrightarrow{t_{a_4} - t_S} Ж_{b_4} - Q + C$ (монотектическая реакция), $Ж_S + Ж_Q \xrightarrow{t_S} M + C$ (синтетическая реакция, оканчивающаяся, как и в сплаве 3, исчезновением жидкой фазы $Ж_Q$), $Ж_S - E_1 \xrightarrow{t_S - t_{E_1}} M + C$ и $Ж_{E_1} \xrightarrow{t_{E_1}} A + M + C$ (кристаллизация двойной и тройной эвтектик). На кривой охлаждения этот сплав имеет четыре критические точки (см. рис. 136).

3. Изотермические и политермические разрезы

Изотермические и политермические разрезы этой системы мало чем отличаются от разрезов системы с двойным конгруэнтно плавящимся соединением (см. § 43), поэтому мы их не рассматриваем.

В отличие от квазибинарного разреза $M - C$ в названной системе (см. рис. 93), политермический разрез $M - C$ в рассматриваемой системе относится к числу частично квазибинарных, и триангуляция с его помощью возможна лишь при температурах ниже t_S (или t_Q).

Глава 15. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ

Рассмотрение различных типов тройных систем позволяет отметить ряд общих закономерностей в их строении. Знание этих закономерностей, безусловно, полезно для закрепления навыков "чтения" диаграмм состояния тройных систем как в виде проекций, так и различных разрезов.

§ 57. Изображение фазовых равновесий

В гл. 9 – 14 показано, что в тройных сплавах при постоянном (заданном) давлении в равновесии могут находиться две, три или максимум четыре равновесные фазы разного состава ($\nu = 0$ при $\phi = 4$).

Геометрическим образом бивариантного двухфазного равновесия ($\nu = k - \phi + 1 = 3 - 2 + 1 = 2$) в пространственной диаграмме состояния тройной системы является пара сопряженных поверхностей (ликвидуса и солидуса, сольвуса, начала и конца полиморфного превращения и др.). На плоскости изотермического разреза двухфазное равновесие изображают две сопряженные кривые (изотермы ликвидуса и солидуса, растворимости, начала и конца полиморфного превращения и др.), а в заданном сплаве, расположенном в двухфазной области – соответственно две точки на этих кривых, которые соединяет конода.

Коноду всегда можно рассматривать как рычаг, а фигуративную точку тройного сплава, через которую она проходит, – как точку опоры этого рычага. Пользуясь правилом рычага, можно оценивать доли фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре, или проследить за изменениями этих долей при изменении температуры.

Моновариантное трехфазное равновесие ($\nu = k - \phi + 1 = 3 - 3 + 1 = 1$) в пространственной диаграмме состояния тройной системы изображают три политермические кривые, а на плоскости изотермического разреза – соответственно три точки на этих кривых. Геометрический образ трехфазного равновесия на плоскости изотермического разреза – конодный треугольник. Вершины этого треугольника изображают составы равновесных фаз, а стороны (т.е. коноды) – соответственно равновесия двух (из трех) фаз, расположенных в соседних вершинах. Для любого тройного сплава, расположенного внутри конодного треугольника, долю каждой из трех равновесных фаз можно найти по правилу центра тяжести треугольника.

Из условия би- и моновариантности соответственно двух- и трехфазного равновесий следует, что превращение одной фазы в другую, одной фазы в две другие или двух фаз в третью в заданном тройном сплаве всегда происходит в некотором интервале температур при переменных составах всех (двух или трех) фаз, участвующих в соответствующем фазовом превращении. В частном случае состав одной (или двух) из фаз может оставаться неизменным.

Наконец, нонвариантное четырехфазное равновесие ($\nu = k - \phi + 1 = 3 - 4 + 1 = 0$) в пространственной диаграмме состояния тройной системы изображают на плоскости с помощью четырех точек или совокупности четырех конодных треугольников, которые при наложении одного на другой образуют треугольник abc (рис. 137, а) или четырехугольник $abcd$ (рис. 137, б). В треугольнике abc составы четырех рав-

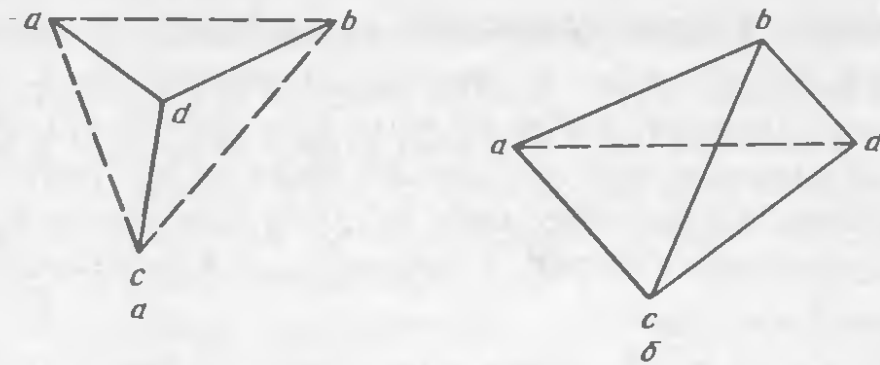


Рис. 137

новесных фаз изображают три точки, расположенные в вершинах, и одна точка (точка d) внутри треугольника (см. эвтектическое равновесие на рис. 80, эвтектоидное – на рис. 123, монотектоидное – на рис. 124 и монотектическое – на рис. 131), а в четырехугольнике $abcd$ – соответственно четыре точки, расположенные в его вершинах (см. перитектическое равновесие на рис. 87, перитектоидное – на рис. 125 и синтектическое – на рис. 143).

В случае эвтектического и других подобных равновесий меньшие треугольники abd , acd и bcd (см. рис. 137, а) изображают различные трехфазные равновесия, предшествующие четырехфазному, а треугольник abc – равновесие трех фаз после окончания соответствующей четырехфазной реакции. В случае перитектического и других подобных равновесий (см. рис. 137, б) трехфазные равновесия до начала соответствующей четырехфазной реакции изображают два конодных треугольника abd и acd , расположенные по обе стороны от одной диагонали ad четырехугольника $abcd$, а после окончания этой реакции – два другие треугольника abc и bcd , расположенные по обе стороны от другой диагонали bc .

Правило центра тяжести треугольника, требующее соблюдения материального баланса по компонентам, позволяет сформулировать следующие правила о направлении четырехфазных реакций в тройных системах.

Любая четырехфазная реакция (при отводе тепла от системы) протекает всегда так, что: а) или из одной исходной (распадающейся) фазы, расположенной по составу внутри треугольника (см. рис. 137, а), образуются три новые фазы, расположенные в вершинах этого треугольника (эвтектическая, эвтектоидная, монотектоидная и монотектическая реакции) или б) при взаимодействии двух исходных фаз, расположенных на концах одной диагонали четырехугольника (см. рис. 137, б), образуются две новые фазы, расположенные на концах другой диагонали (перитектическая, перитектоидная и синтектическая реакции).

Четырехфазная реакция может также протекать в направлении, обратном отмеченному в п. "а": при взаимодействии трех исходных фаз, расположенных в вершинах треугольника, образуется четвертая новая фаза, расположенная по составу внутри треугольника (см. рис. 137, а). Такие реакции (равновесия) в реальных тройных системах встречаются значительно реже (например, дважды перитектическая и др.).

§ 58. Правила о соприкасающихся пространствах состояния и числе фаз в этих пространствах

Геометрическое строение диаграмм состояния тройных систем и порядок распределения фаз по соприкасающимся пространствам состояния (фазовым объемам в пространственной диаграмме и областям на изотермических и политермических разрезах) определяют фундаментальные топологические правила о соприкасающихся пространствах состояния и числе фаз в этих пространствах, сформулированные Л.С.Палатником и А.И.Ландау. В аналитической форме эти правила записывают как

$$R_d - R_{гр} = (\Phi^+ + \Phi^-) \geq 0; \quad (22)$$

$$V = 2^n \quad (23)$$

$$\text{и } \Phi_1 = \Phi_2 \pm (R_d - R_{гр}), \quad (24)$$

где R_d – мерность диаграммы состояния (или пространства, в котором она построена); $R_{гр}$ – мерность границы между соприкасающимися пространствами состояния; Φ^+ и Φ^- – числа фаз, которые появляются или, наоборот, исчезают при переходе из одного пространства в другое через границу между ними; V – число пространств состояния, соприкасающихся по соответствующей границе; $n = R_d - R_{гр}$; Φ_1 и Φ_2 – числа фаз в соприкасающихся (т.е. соседних) пространствах состояния.

Из соотношений (22) и (23) следует, что при заданных значениях R_d мерность границы между соприкасающимися пространствами состояния ($R_{гр}$) может принимать различные значения, и в зависимости от этого граница может разделять разные (по числу фаз) пространства состояния. Независимо от R_d число пространств состояния V , соприкасающихся по той или иной границе, всегда четное и изменяется от минимум 2 до максимум 8 при $R_d = 3$ (т.е. в пространственной диаграмме состояния тройной системы, построенной в координатах состав – температура) или до 4 при $R_d = 2$ (т.е. на плоскости изотермического или политермического разреза). Графическую интерпретацию этих положений проиллюстрируем схемами отдельных фрагментов политермических разрезов (рис. 138).

Из соотношений (22) – (24) следует, что по линиям (одномерным гра-

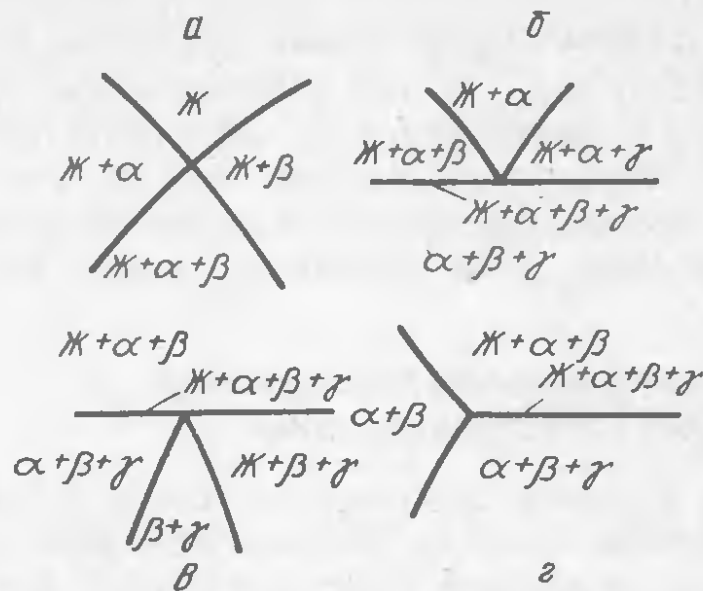


Рис. 138

ницам) всегда соприкасаются две фазовые области, числа фаз в которых отличаются на единицу, т.е. одно- и двух-, двух- и трех- и, наконец, трех- и четырехфазная области. Здесь и ниже α , β и γ — это граничные растворы на основе компонентов или промежуточные фазы. По линиям не могут соприкасаться фазовые области с одинаковыми числами фаз. В частности, трехфазные области $Ж + \alpha + \beta$ и $\alpha + \beta + \gamma$ и др. (рис. 138, б — г) не соприкасаются одна с другой, а разделены четырехфазной областью $Ж + \alpha + \beta + \gamma$, которая вырождена в горизонталь, и с ней "сливаются" границы между названными областями. При переходе от тройных к четверным и более сложным системам это вырождение четырехфазных областей устраняется.

Менее очевидно распределение фаз по фазовым областям, соприкасающимся в нульмерных границах (точках). Из соотношений (22) — (24) следует, что в точках обычно соприкасаются четыре фазовые области, числа фаз в которых отличаются не более чем на две. Вокруг нульмерной границы можно выделить две (из четырех) фазовые области с минимальным и максимальным числами фаз ($Ж$ и $Ж + \alpha + \beta$ на рис. 138, а; $Ж + \alpha$ и $Ж + \alpha + \beta + \gamma$ на рис. 138, б и т.д.), для которых разница в числах фаз равна двум, и еще две фазовые области с одинаковыми числами фаз (промежуточными между числами фаз в двух первых областях). Названные четыре фазовые области отделены одна от другой четырьмя линиями, образующими своеобразные "кресты". Числа фаз в фазовых областях, соприкасающихся по этим линиям, естественно, отличаются на единицу (см. выше).

Отмеченные особенности распределения фаз по фазовым областям вокруг нульмерных границ получили название правил "креста" (Л.С. Палагник и А.И.Ландау) или "четырёх линий в точке" (Д.А.Петров). Назван-

ные правила соблюдаются на всех политермических разрезах, которые в пространственной диаграмме состояния не проходят через нонвариантные точки (так называемые регулярные разрезы). Примеры таких разрезов см. на рис. 74, б; 85, б и др.

Если нульмерная граница не располагается на горизонтали, то "крест", образованный четырьмя различными линиями, вполне очевиден (рис. 138, а). По таким нульмерным границам всегда соприкасаются одно-, трех- и две двухфазные области. В фазовых областях с одинаковыми числами фаз обязательно встречаются фазы из соседней области с минимальным числом фаз, а в фазовой области с максимальным числом фаз – соответственно все фазы из остальных трех областей.

Если нульмерная граница располагается на горизонтали, то "крест" образуют две линии, подходящие к горизонтали "сверху" (см. рис. 138, б) или "снизу" (см. рис. 138, в), и две линии, сливающиеся с самой горизонталью. В обоих случаях двухфазные области (т.е. области с минимальным числом фаз) в нульмерной границе соприкасаются с вырожденными в горизонталь четырехфазными областями (области с максимальным числом фаз) и отделены от соседних трехфазных областей линиями.

Если нульмерная граница является концевой точкой горизонтали (см. рис. 138, г), то для получения "креста" необходимо мысленно устранить вырождение четырехфазной области $\text{Ж} + \alpha + \beta + \gamma$, т.е. представить, что эта область ограничена "сверху" и "снизу" двумя линиями, отделяющими ее от соседних трехфазных областей $\text{Ж} + \alpha + \beta$ и $\alpha + \beta + \gamma$ (см. выше).

Рассмотрение закономерности распределения фаз по соприкасающимся фазовым областям справедливы также для изотермических разрезов (см. рис. 73, б; 84, а и др.). На изотермических разрезах встречаются максимум трехфазные области и их границы изображают прямыми линиями (сторонами соответствующих конодных треугольников). В любой нульмерной границе на плоскости изотермического разреза всегда сходятся две криво- и две прямолинейные границы. Кривые линии ограничивают однофазную область, а прямые – соответственно трехфазную область.

Если политермический или изотермический разрез в пространственной диаграмме состояния проходит через какую-либо нонвариантную точку (так называемые нерегулярные разрезы), то распределение фаз по фазовым областям вокруг такой границы подчиняется иным правилам. Такие разрезы встречаются сравнительно редко, поэтому здесь их мы не рассматриваем.

59. Закономерности строения диаграмм состояния

Помимо топологических правил о соприкасающихся пространствах состояния и числе фаз в этих пространствах строение диаграмм состояния тройных систем подчиняется правилу фаз Гиббса и требованиям геометрической термодинамики.

1. Проекции диаграмм состояния

Согласно *принципу соответствия* (Н.С.Курнаков), любая твердая фаза на проекции тройной системы имеет свою область первичной кристаллизации, которая от областей кристаллизации других фаз отделена пограничными (моновариантными) кривыми. Правило фаз определяет число пограничных кривых, встречающихся в инвариантных точках. В инвариантных точках обычно сходятся три кривые, а в точках, расположенных на квази- или частично квазибинарных разрезах – соответственно две кривые.

Геометрическая термодинамика требует, чтобы метастабильные продолжения моновариантных кривых (рис. 139) за точку пересечения (показаны пунктиром) располагались между стабильными частями двух других кривых. Если инвариантная точка является конечной (эвтектическая, эвтектоидная и др.), то все пограничные кривые в этой точке сходятся (рис. 139, а). Если же инвариантная точка относится к переходным (перитектическая, перитектоидная и др.), то в ней обычно сходятся две кривые, а третья кривая из нее исходит (рис. 139, б). Реже встречаются такие инвариантные точки, в которые идет одна, а из нее исходят две другие кривые (рис. 139, в). Такие точки также относятся к переходным (например, дважды перитектическая точка и др.).

В инвариантных конечных точках всегда сходятся только такие пограничные кривые, по которым реализуются одностипные фазовые равновесия, носящие характер распада одной фазы на две другие при понижении температуры. Это значит, что в эвтектической точке сходятся только эвтектические кривые, в монотектической точке – монотектическая и эвтектические кривые и т.д. Наоборот, в переходных точках могут сходиться как одностипные, так и разные (по характеру фазовых равновесий) пограничные кривые, по которым реализуются равновесия

не только типа распада одной фазы на две другие, но и типа взаимодействия двух фаз с образованием третьей фазы.

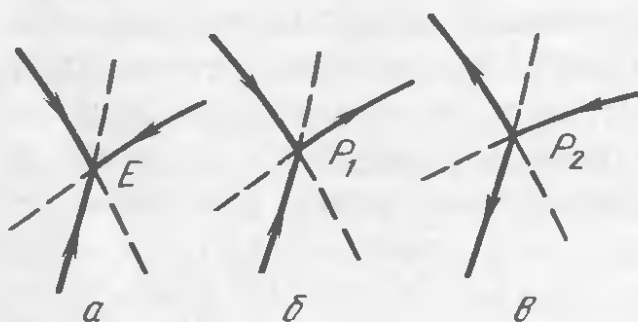


Рис. 139

2. Изотермические разрезы

На изотермических разрезах границы между одно- и двухфазными областями всегда изображаются кривыми, а между двух- и трехфазными областями – соответственно прямыми (рис. 140). Двухфазные области на этих разрезах обычно ограничены парами соответствующих изотерм (ликвидуса и солидуса, растворимости и др.), а трехфазные области – сторонами конодных треугольников.

Если изотермический разрез построен при температуре соответствующей инвариантной точки (см., например, рис. 84, б; 105, б и др.), то на его плоскости в принципе можно показать и четырехфазную область, которая также будет ограничена прямыми линиями. Для изотермических разрезов, отвечающих температурам инвариантных точек, справедливы рассмотренные выше закономерности распределения фаз по фазовым областям, соприкасающимся по одномерным границам (см. § 59), однако число линий, сходящихся в инвариантных точках (так называемых узловых сплетениях), может отличаться от четырех.

Характер пересечения границ между различными фазовыми областями на изотермических разрезах обусловлен требованиями геометрической термодинамики. При экстраполяции границ между одно- и двухфазными областями за точку их пересечения метастабильные продолжения этих границ не могут находиться в пределах однофазной области, а должны располагаться в двух соседних двухфазных или одной трехфазной области. Другими словами, угол встречи двух кривых, ограничивающих однофазную область, всегда должен быть меньше 180° , если смотреть со стороны этой области. Невозможным с точки

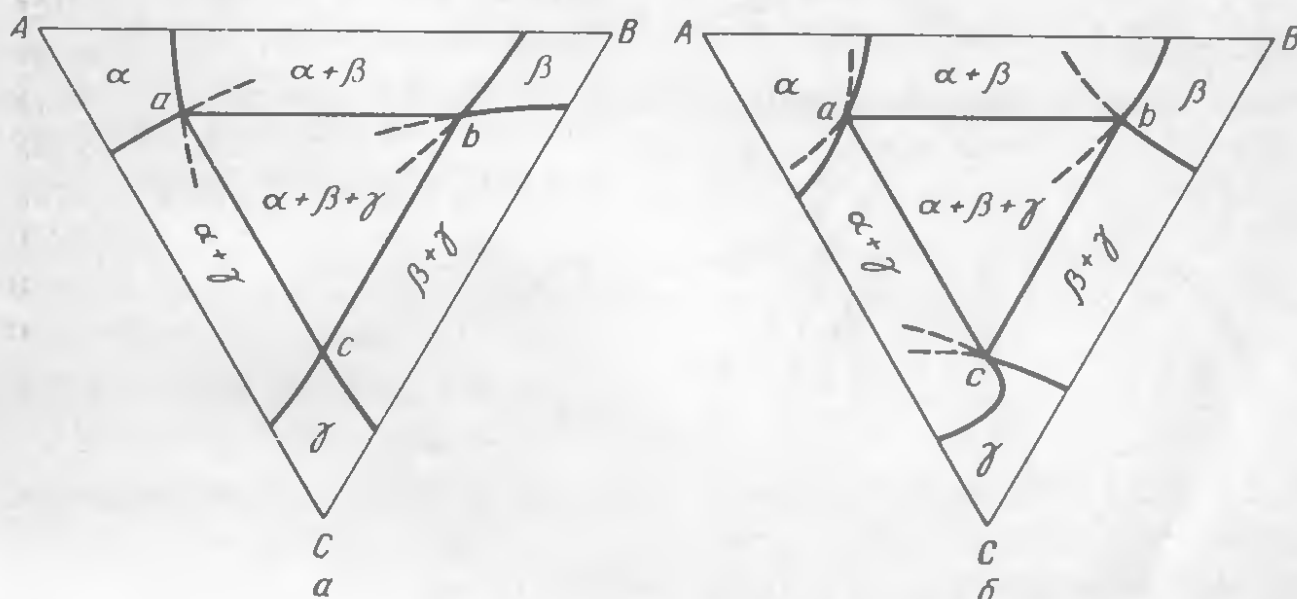


Рис. 140

зрения геометрической термодинамики является случай, когда метастабильное продолжение одной из границ однофазной области попадает в двух-, а другой границы – соответственно в трехфазную область.

К трем сторонам конодного треугольника, ограничивающего трехфазную область на изотермическом разрезе, всегда примыкают три разные двухфазные области, а к трем вершинам – соответственно три разные однофазные области. На изотермических разрезах тройных систем с практически отсутствующей взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии и промежуточными фазами постоянного состава числа двух- и однофазных областей могут быть меньше (см. рис. 96, а – б и др.).

Метастабильные продолжения границ однофазных областей за вершины конодного треугольника должны располагаться или одновременно в соседних двухфазных областях, или в трехфазной области или, наконец, сливаться со сторонами конодного треугольника (рис. 140, а). Метастабильные продолжения границ не могут располагаться в этой же однофазной области, попадать в двух- и трехфазную области или, наконец, в одну из двухфазных областей (рис. 140, б).

3. Политермические разрезы

В строении политермических разрезов можно отметить те же закономерности, вытекающие из требований геометрической термодинамики, что и изотермических разрезов.

Угол встречи кривых, разделяющих одно- и двухфазные области

(кривые ликвидуса, ликвидуса и бинадаль, солидуса и сольвуса и т.д.) на политермических разрезах, всегда должен быть меньше 180° , а метастабильные продолжения этих кривых за точку встречи – располагаться в соседних двухфазных областях или одной трехфазной (рис. 141).

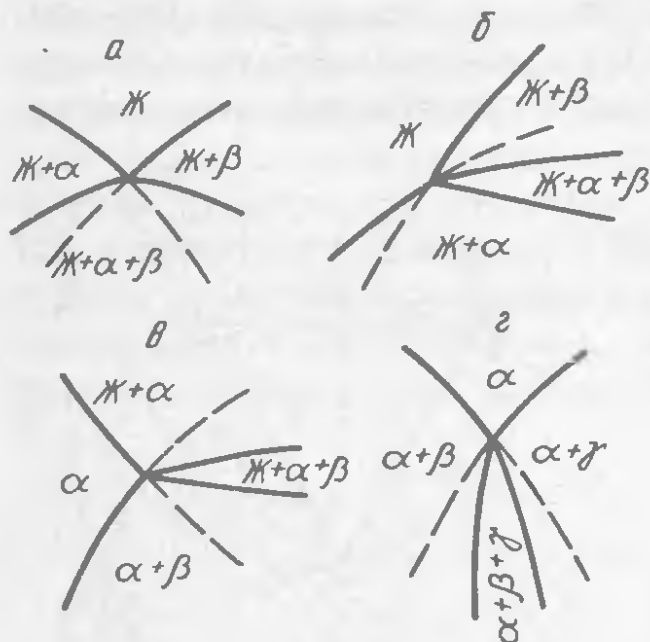


Рис. 141

В общем случае двухфазные области на политермических разрезах ограничены парами кривых, отвечающих температурам начала и конца соответствующих фазовых превращений, в которых участвуют две фазы, а трехфазные области – тремя кривыми, представляющими собой

следы от сечения линейчатых поверхностей начала и конца превращений, в которых участвуют три фазы (см. рис. 74, б; 85, б и др.).

На политермических разрезах тройных систем с практически отсутствующей взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии и промежуточными фазами постоянного состава числа кривых, ограничивающих двух- и трехфазные области, могут быть меньше (см. рис. 97, б; 106, б и др.).

Если политермический разрез проходит через одну из конод, образующих соответствующую линейчатую поверхность начала или конца трехфазного превращения, то след от сечения этой поверхности изображается горизонтальным отрезком (т.е. самой конодой). В ряде случаев не все (из трех) линейчатые поверхности могут попасть в сечение, поэтому число кривых, ограничивающих соответствующую трехфазную область на политермическом разрезе, уменьшается до двух.

Четырехфазные области на политермических разрезах носят вырожденный характер и их изображают соответствующими горизонталями (см. рис. 97, б; 106, в и др.).

Приложение

Химический состав металлических сплавов обычно выражают в процентах по массе (или атомных) или атомных (мольных) долях. Суммарное содержание всех компонентов в сплаве принимают равным 100 % или единице.

Для перехода от процентов по массе к атомным процентам в двойных сплавах пользуются соотношением

$$a = A/M_A \cdot 100/[A/M_A + (100 - A)/M_B],$$

где A и a – концентрации компонента A , % (по массе) и % (ат.); M_A и M_B – атомные массы компонентов A и B . Для обратного перехода служит соотношение

$$A = aM_A \cdot 100/[a + (100 - a)M_B].$$

Концентрацию второго компонента B можно найти по разности $(100 - a)$ или $(100 - A)$.

Атомные проценты с атомными (мольными) долями компонентов связаны соотношениями

$$x_A = a/100 \text{ и } x_B = (100 - a)/100,$$

где x_A и x_B – атомные (мольные) доли компонентов A и B .

Для перехода от процентов по массе к атомным процентам в тройных сплавах используют соотношения

$$a = 100A/(A + BM_B/M_A + CM_C/M_A)$$

$$\text{и } b = 100BM_B/M_A(A + BM_B/M_A + CM_C/M_A),$$

a для обратного перехода – соотношения

$$A = 100a/(a + bM_A/M_B + cM_A/M_C)$$

$$\text{и } B = 100bM_A/M_B(a + bM_A/M_B + cM_A/M_C),$$

где a , b и c – концентрации компонентов A , B и C , % (ат.); A , B и C – те же концентрации, % (по массе); M_A , M_B и M_C – атомные массы компонентов A , B и C . Концентрацию компонента C можно найти по разности $c = 100 - (a + b)$ или $C = 100 - (A + B)$.

Переход от атомных процентов к атомным (мольным) долям осуществляют с помощью соотношений

$$x_A = a/100, x_B = b/100 \text{ и } x_C = 1 - (x_A + x_B),$$

где x_A , x_B и x_C – атомные (мольные) доли компонентов A , B и C .

Рекомендуемый библиографический список

1. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем: Учебное пособие для вузов. – М.: Металлургия. – 1-е изд. – 1964. – 300 с.; 2-е изд. – 1978. – 295 с.
2. Петров Д.А. Тройные системы. – М.: Изд. АН СССР, 1953. – 314 с.
3. Петров Д.А. Двойные и тройные системы. – М.: Металлургия, 1986. – 256 с.
4. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии: Пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1960. – 376 с.
5. Палатник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. – Харьков: Изд. Харьковского Гос. ун-та, 1961. – 405 с.
6. Древинг В.П., Калашников Я.А. Правило фаз с изложением основ термодинамики. – М.: Изд. МГУ, 1964. – 455 с.
7. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1976. – 503 с.
8. Захаров А.М. Многокомпонентные металлические системы с промежуточными фазами. – М.: Металлургия, 1985. – 133 с.
9. Жуков А.А. Геометрическая термодинамика сплавов железа. – М.: Металлургия. – 1-е изд. – 1964. – 300 с.; 2-е изд. – 1978. – 295 с.
10. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1988. – 559 с.
11. Захаров А.М. Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие. – М.: Металлургия, 1980. – 255 с.
12. Захаров А.М. О типичных ошибках, встречающихся на диаграммах состояния тройных металлических систем. – Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1988. – № 5. – С. 76–87.