

А.М.Захаров

---

# ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМ

*Издание третье,  
переработанное и дополненное*

Допущено Государственным комитетом СССР  
по народному образованию  
в качестве учебного пособия для студентов  
металлургических и машиностроительных  
специальностей вузов



Москва "Металлургия" 1990

УДК 669.017.12/13

Рецензент: кафедра металловедения Днепропетровского металлургического института

УДК 669.017.12/13

**Диаграммы состояния двойных и тройных систем.** Захаров А.М.: Учебное пособие для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1990. – 240 с.

Представлена классификация двойных и тройных металлических систем, рассмотрены их диаграммы состояния и на этой основе – фазовые превращения в различных сплавах и их структура, изотермические и политермические разрезы тройных систем, триангуляция тройных систем с промежуточными фазами постоянного и переменного составов, а также общие закономерности строения диаграмм состояния двойных и тройных систем. Главное внимание уделено наиболее важным в практическом отношении диаграммам состояния систем с граничными растворами и промежуточными фазами разной природы.

Учебное пособие предназначено для студентов металлургических и машиностроительных вузов, специализирующихся в области металловедения и термической обработки металлов и сплавов, композиционных и порошковых материалов и в других смежных областях. Ил. 141. Библиогр. список: 12 назв.

Учебное издание

**Анатолий Михайлович Захаров**

## **ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМ**

Редактор издательства **М.И.Заславская**  
Художественный редактор **А.А.Якубенко**  
Технический редактор **О.Б.Маркова**  
Корректор **И.Д.Король**

Подписано в печать 26.02.90

Т – 02278 Формат издания 60x90 1/16

Бумага офсетная № 2

Печать офсетная

ИБ № 3605  
Усл.печ.л. 15,0

Усл.кр.-отт. 15,25

Уч.-изд.л. 15,63

Тираж 4800 экз.

Заказ 822

Цена 50 к.

Изд. № 1035

Набрано в издательстве "Металлургия"  
оператором **О.Н.Прохоровой**

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Металлургия"  
119857, ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Московская типография № 9 НПО "Всесоюзная книжная палата"  
при Государственном комитете СССР по печати  
109033, Москва, Волочаевская ул. д. 40

3  $\frac{2608000000 - 102}{040(01) - 90}$  55 - 90

ISBN 5-229-00517-3

© Захаров А.М., издательство "Металлургия", 1990

## Оглавление

Предисловие .....	6
Введение .....	8
<b>ЧАСТЬ 1. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ</b>	
<b>Глава 1. Основы учения о фазовых равновесиях .....</b>	<b>9</b>
§ 1. Основные понятия .....	9
§ 2. Правило фаз .....	11
§ 3. Классификация двойных систем .....	15
<b>Глава 2. Диаграммы состояния систем с моновариантными равновесиями .....</b>	<b>18</b>
§ 4. Диаграмма состояния системы с непрерывными рядами жидких и твердых растворов .....	18
§ 5. Диаграммы состояния систем с точками экстремума на кривых ликвидуса и солидуса .....	27
§ 6. Диаграмма состояния системы с бинодальной кривой .....	28
§ 7. Диаграммы состояния систем с упорядоченными твердыми растворами .....	33
<b>Глава 3. Диаграммы состояния систем с моно- и невариантными равновесиями .....</b>	<b>35</b>
§ 8. Граничные растворы на основе компонентов .....	35
§ 9. Диаграммы состояния систем с эвтектическим равновесием .....	37
§ 10. Диаграмма состояния системы с перитектическим равновесием .....	48
§ 11. Диаграмма состояния системы с ретроградной кривой солидуса .....	53
<b>Глава 4. Диаграммы состояния систем с промежуточными фазами .....</b>	<b>55</b>
§ 12. Классификация промежуточных фаз .....	55
§ 13. Диаграммы состояния систем с конгруэнтно плавящимися промежуточными фазами .....	56
§ 14. Дальтониды и бертоллиды .....	61
§ 15. Диаграммы состояния систем с инконгруэнтно плавящимися промежуточными фазами .....	63
§ 16. Диаграмма состояния системы с промежуточной фазой, плавящейся конгруэнтно в промежуточной точке .....	65
§ 17. Диаграммы состояния систем с промежуточными фазами, образующимися в твердом состоянии .....	67
§ 18. Диаграммы состояния систем с упорядоченными промежуточными фазами .....	69
<b>Глава 5. Диаграммы состояния систем с моно- и невариантными равновесиями твердых растворов на основе полиморфных компонентов и промежуточных фаз .....</b>	<b>71</b>
§ 19. Полиморфизм металлов и соединений .....	71
§ 20. Диаграммы состояния систем с моновариантными равновесиями твердых растворов на основе полиморфных модификаций компонентов .....	72
§ 21. Диаграмма состояния системы с эвтектоидным равновесием .....	76
§ 22. Диаграмма состояния системы с монотектоидным равновесием .....	80
§ 23. Диаграммы состояния систем с метатектическим равновесием .....	81
§ 24. Диаграммы состояния систем с полиморфными промежуточными фазами .....	84

Глава 6. Диаграммы состояния систем с моно- и невариантными равновесиями жидких растворов на основе компонентов .....	87
§ 25. Условия ограниченной растворимости металлов в жидком состоянии .....	87
§ 26. Диаграммы состояния систем с компонентами, кристаллизующимися из собственных расплавов. ....	88
§ 27. Диаграмма состояния системы с монотектическим равновесием ...	91
§ 28. Диаграммы состояния систем с синтетическим равновесием .....	93
Глава 7. Закономерности строения диаграмм состояния двойных систем .....	96
§ 29. Изображение фазовых равновесий .....	96
§ 30. Комбинированные диаграммы состояния .....	97
§ 31. Диаграммы метастабильных равновесий .....	102
<b>ЧАСТЬ 2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ</b>	
Глава 8. Геометрические основы тройных систем .....	104
§ 32. Изображение диаграмм состояния .....	104
§ 33. Классификация тройных систем .....	107
Глава 9. Диаграммы состояния систем с бивариантными равновесиями .....	109
§ 34. Диаграмма состояния системы с непрерывными рядами жидких и твердых растворов .....	109
§ 35. Диаграммы состояния систем с экстремальными складками и точками на поверхностях ликвидуса и солидуса .....	118
§ 36. Диаграмма состояния системы с бинадальной поверхностью. ....	119
§ 37. Диаграммы состояния систем с упорядоченными твердыми растворами .....	120
Глава 10. Диаграммы состояния систем с би- и моновариантными равновесиями .....	122
§ 38. Диаграмма состояния системы с моновариантным эвтектическим равновесием .....	122
§ 39. Диаграмма состояния системы с моновариантным перитектическим равновесием .....	134
Глава 11. Диаграммы состояния систем с би-, моно- и невариантными равновесиями .....	140
§ 40. Диаграмма состояния системы с невариантным эвтектическим равновесием .....	140
§ 41. Диаграмма состояния системы с невариантным перитектическим равновесием .....	155
Глава 12. Диаграммы состояния систем с промежуточными фазами .....	168
§ 42. Классификация тройных систем с промежуточными фазами .....	168
§ 43. Диаграмма состояния системы с двойным конгруэнтно плавящимся соединением .....	169
§ 44. Диаграммы состояния систем с несколькими конгруэнтно плавящимися соединениями .....	178
§ 45. Диаграмма состояния системы с двойным инконгруэнтно плавящимся соединением .....	180
§ 46. Диаграмма состояния системы с тройным инконгруэнтно плавящимся соединением .....	193
§ 47. Триангуляция систем с промежуточными фазами постоянного состава .....	197
§ 48. Диаграммы состояния систем с непрерывными рядами твердых растворов между двойными соединениями .....	199
§ 49. Диаграммы состояния систем с граничными растворами на основе соединений .....	202

Глава 13. Диаграммы состояния систем с би-, моно- и невариантными равновесиями твердых растворов на основе полиморфных компонентов	204
§ 50. Диаграммы состояния систем с бивариантными равновесиями	204
§ 51. Диаграммы состояния систем с моновариантными равновесиями	207
§ 52. Диаграммы состояния систем с невариантными равновесиями	212
Глава 14. Диаграммы состояния систем с би-, моно- и невариантными равновесиями жидких растворов на основе компонентов	215
§ 53. Диаграмма состояния системы с моновариантным монотектическим равновесием	215
§ 54. Диаграмма состояния системы с невариантным монотектическим равновесием	222
§ 55. Диаграмма состояния системы с моновариантным синтетическим равновесием	225
§ 56. Диаграмма состояния системы с невариантным синтетическим равновесием	226
Глава 15. Закономерности строения диаграмм состояния тройных систем	230
§ 57. Изображение фазовых равновесий	231
§ 58. Правила о соприкасающихся пространствах состояния и числе фаз в этих пространствах	233
§ 59. Закономерности строения диаграмм состояния	236
Приложения	239
Рекомендуемый библиографический список	240

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Разделы "Диаграммы состояния двойных систем" и "Диаграммы состояния тройных систем" – ведущие в курсах "Металлография" и "Металловедение", изучаемых студентами разных металлургических специальностей. Диаграммы состояния многокомпонентных металлических систем лежат в основе современной теории сплавов. Умение пользоваться диаграммами состояния при решении различных практических задач – необходимая составная часть подготовки современного инженера-металлурга.

Настоящее пособие написано по курсу лекций, который читают в Московском институте стали и сплавов студентам, специализирующимся по металловедению и термической обработке цветных металлов (специальность 1107) и композиционным и порошковым материалам (специальность 1110). Пособие обобщает многолетний опыт кафедры металловедения цветных металлов по преподаванию разделов "Диаграммы состояния двойных систем" и "Диаграммы состояния тройных систем" в курсе "Металлография", а также курса "Фазовые равновесия" на факультете повышения квалификации преподавателей из различных вузов страны.

По сравнению со 2-м изданием (1978 г.) в пособие внесены следующие изменения и дополнения. Из гл. 1 исключен § 3, посвященный построению диаграмм состояния двойных систем методом термодинамического потенциала, поскольку этот материал рассматривается в курсе "Физика металлов" (в разделе "Термодинамика сплавов"). Впервые рассмотрена новая классификация двойных и тройных металлических систем и их диаграмм состояния (гл. 1, § 3; гл. 8, § 33 и гл. 12, § 42). В гл. 2 включен раздел о механизмах распада пересыщенных твердых растворов (§ 6), в гл. 3 – о механизме эвтектической кристаллизации и строении эвтектик (§ 9).

Существенно переработаны гл. 4 и 12, посвященные диаграммам состояния двойных и тройных систем с промежуточными фазами: исключено описание различных групп промежуточных фаз и условий их образования (эти вопросы рассматриваются в других разделах курсов "Металлография" и "Физика металлов"), дана их общая классификация, более подробно рассмотрена триангуляция тройных систем с промежуточными фазами переменного состава. Наконец, дополнены гл. 7 и 15, посвященные общим закономерностям строения диаграмм состояния двойных и тройных систем.

Как и в предыдущих изданиях, главное внимание уделено анализу

фазовых превращений и процессам структурообразования в различных сплавах, построению изотермических и политермических разрезов, вопросам триангуляции тройных систем с промежуточными фазами разной природы, а также закономерностям геометрического строения диаграмм состояния.

При анализе фазовых превращений использован общепринятый в учебной литературе подход, согласно которому линии и поверхности фазовых равновесий на диаграммах состояния двойных и тройных систем трактуются как линии и поверхности, отвечающие температурам начала и конца соответствующих фазовых превращений. По существу – это чисто методический прием, который не является строгим с термодинамической точки зрения, однако он существенно облегчает рассмотрение и запись процессов, протекающих в сплавах при изменении температуры, и практическое использование диаграмм состояния.

Автор благодарен коллективу преподавателей кафедры металлургии Днепропетровского металлургического института и зав. кафедрой проф., докт. техн. наук Ю.Н.Тарану за замечания, сделанные при рецензировании рукописи.

## ВВЕДЕНИЕ

Диаграммы состояния двойных и тройных металлических систем в сочетании с диаграммами состав – свойство являются основой современной теории легирования и создания сплавов с заданными эксплуатационными характеристиками.

Для металловедов и специалистов смежных областей диаграммы состояния – это база для изыскания новых и улучшения существующих сплавов и оптимизации технологии производства из них деформированных полуфабрикатов и отливок. Для металлургов диаграммы состояния – база для разработки и усовершенствования металлургических процессов получения металлов и соединений и их очистки от примесей.

Диаграммы состояния несут в себе важную информацию о фазовом составе сплавов в равновесных (или близких к ним) условиях, а также о температурах начала и конца различных фазовых превращений. Знание критических точек сплавов позволяет научно обоснованно подходить к выбору технологических режимов получения и последующей обработки сплавов.

Известно, что температурные режимы плавки и литья сплавов связаны с их температурами ликвидуса ( $t_{\text{плав}} = t_{\text{ликв}} + \Delta t$ , где  $\Delta t$  – заданный перегрев), температура солидуса определяет температуру гомогенизационного отжига литых сплавов ( $T_{\text{гом.отж}} \geq 0,9 \div 0,95 T_{\text{сол}}$ ), а температуры солидуса и сольвуса – температуру нагрева деформированных полуфабрикатов или отливок под закалку ( $t_{\text{сольв}} < t_{\text{зак}} < t_{\text{сол}}$ ). Для многих цветных сплавов температура рекристаллизационного отжига связана с температурой солидуса ( $T_{\text{рекр.отж}} \approx 0,7 \div 0,8 T_{\text{сол}}$ ). Наконец, температура солидуса определяет температуру старения на максимальную твердость и прочность термически упрочняемых сплавов, закаливаемых без полиморфного превращения ( $T_{\text{опт.ст}} = 0,5 \div 0,6 T_{\text{сол}}$ ).

Температура солидуса является важнейшей характеристикой конструкционных сплавов, предназначенных специально для работы при повышенных температурах (жаропрочные сплавы), поскольку рабочие температуры таких сплавов определяются их температурами плавления ( $T_{\text{раб}} = 0,5 \div 0,7 T_{\text{сол}}$  или выше), а последние – степенью легирования, т.е. химическим составом сплавов.

Для студентов, специализирующихся в области металловедения и термической обработки цветных металлов и сплавов, порошковой металлургии и в других смежных областях, умение пользоваться диаграммами состояния реальных металлических систем при решении различных практических задач является необходимой составной частью инженерной подготовки.



# ЧАСТЬ 1. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ

## Глава 1. ОСНОВЫ УЧЕНИЯ О ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЯХ

### § 1. Основные понятия

В учении о фазовых равновесиях широко используют понятие системы.

Под *материальной системой* вообще понимают некоторую часть пространства, заполненную веществом, которую выделяют для какого-либо исследования. Остальное окружающее пространство называют внешней средой. Материальная система может состоять из нескольких частей. Если эти части обмениваются энергией, то такую систему называют *термодинамической*, если возможен обмен не только энергией, но и веществом, то – *физико-химической*.

В металловедении и металлургии физико-химическими (или металлическими) системами являются чистые металлы и сплавы между ними, т.е. простые и сложные по составу вещества, в которых при изменении внешних условий (температуры и давления) могут протекать различные превращения (например, плавление, переход из одной кристаллической формы в другую и пр.). Металлические сплавы образуют не только металлы, но и металлы с неметаллами.

В зависимости от характера связи системы с внешней средой различают *изолированные, закрытые и открытые системы*. Изолированные системы не обмениваются с окружающей средой ни энергией, ни веществом; закрытые системы обмениваются с окружающей средой только энергией и, наконец, открытые системы – энергией и веществом.

Физико-химические системы, изучаемые в металловедении, обычно относятся к закрытым или открытым. Пример закрытой системы – металл или сплав в эвакуированной и запаянной ампуле, изготовленной из материала, который не взаимодействует с содержимым ампулы, пример открытой системы – металл или сплав, взаимодействующий с окружающей средой (например, печной атмосферой).

Физико-химической или металлической системой называют также *совокупность бесконечно большого числа сплавов*, которые можно получить при сплавлении двух или большего числа металлов и неметаллов (например, системы Fe-C, Al-Cu-Mg, Mg-Al-Zn-Mn и др.). Таким образом, металлическая система – это чистый металл или отдельный сплав (заданного состава), или совокупность бесконечно большого числа сплавов, образованных данными металлами (и неметаллами).

Металлические системы могут состоять из одной фазы (гомогенные системы) или нескольких фаз (гетерогенные системы).

Фазой называют гомогенную часть гетерогенной системы или совокупность нескольких частей, одинаковых по химическому составу, кристаллической структуре и свойствам, которые не зависят от массы фазы. В гетерогенной системе фазы могут находиться в различных агрегатных состояниях – твердом, жидком или газообразном. Разные фазы отделены одна от другой поверхностями раздела или межфазными границами.

Межфазные границы между твердыми фазами могут быть когерентными, полукogerентными и некогерентными. Когерентная граница – это область непрерывного перехода кристаллической решетки одной фазы в кристаллическую решетку другой фазы, т.е. область сопряжения двух разных кристаллических решеток. При частичном нарушении когерентности образуются полукogerентные границы. Некogerентные границы разделяют твердые фазы с разными кристаллическими решетками, которые не сопрягаются между собой. Межфазные границы разных типов образуются при фазовых превращениях, протекающих в сплавах в твердом состоянии.

Фазами в металлических сплавах могут быть отдельные металлы (и неметаллы), химические соединения и растворы на их основе. Любая гомогенная система всегда однофазна и ее химический состав идентичен составу фазы. Наоборот, гетерогенная система всегда многофазна и ее фазы могут иметь как одинаковый, так и разные составы. Например, расплав и кристаллы чистого металла – это две разные фазы одного химического состава, а кристаллы твердого раствора на основе металла и химическое соединение – это две фазы разного состава.

Химический состав каждой фазы в металлическом сплаве определяется концентрациями компонентов. Компоненты – это отдельные вещества, способные существовать в изолированном виде, наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз данной системы. В металлических сплавах компонентами обычно являются чистые металлы и неметаллы, а также химические соединения.

Число компонентов не обязательно равно общему числу отдельных веществ, способных образовывать систему, оно может быть меньше. Например, сплав  $Al + 5\% Mg_2Si$  при комнатной температуре состоит из двух фаз – твердого раствора магния и кремния в алюминии и соединения  $Mg_2Si$ , но это не значит, что он четырехкомпонентный ( $Al$ ,  $Mg$ ,  $Si$  и  $Mg_2Si$ ), так как для образования его фаз достаточно алюминия и соединения  $Mg_2Si$ , т.е. всего двух компонентов. Следовательно, компонентами являются только те простые или сложные (по составу) вещества, наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз системы. Иными словами, компоненты – это независимые индивидуальные вещества (или составные части) системы, число которых может быть равно или меньше общего числа веществ, образующих систему.

Если в системе не протекают какие-либо химические реакции, то число компонентов равно числу индивидуальных веществ, способных существовать в изолированном виде. Наоборот, если в системе протекают химические реакции с образованием других веществ, то число компонентов будет меньше общего числа веществ на число химических реакций.

В зависимости от различных факторов равновесия – температуры, давления и концентраций компонентов в разных фазах – физико-химическая система может находиться в различных состояниях. При переходе системы из одного состояния в другое в ней совершаются фазовые превращения, т.е. появляются новые или исчезают исходные фазы.

Различают стабильные (т.е. устойчивые) и метастабильные (относительно устойчивые) равновесные состояния системы. Стабильное равновесие фаз характеризуется абсолютным минимумом энергии Гиббса, метастабильное равновесие – относительным минимумом этой энергии. В стабильной системе все факторы равновесия во всех фазах (температура, давление и концентрации компонентов) имеют одинаковые значения, не изменяющиеся во времени. В метастабильной системе факторы равновесия также могут иметь одинаковые значения во всех фазах, но эти значения могут изменяться во времени, в результате чего энергия Гиббса будет уменьшаться и система будет приближаться к стабильному состоянию с более низкой энергией.

Существование метастабильных состояний связано с особенностями кинетики фазовых превращений. Для образования новой стабильной фазы обычно требуется возникновение ее зародышей и их последующий рост, а это в ряде случаев может оказаться невозможным, поэтому фазовое превращение задерживается во времени, и система оказывается в метастабильном состоянии.

Возможность изменения состояния системы (т.е. химического состава фаз и их числа) определяется ее вариантностью или числом степеней свободы. Под вариантностью понимают число независимых один от другого факторов равновесия, которые могут принимать различные значения без изменения числа фаз в системе, т.е. без нарушения существующего равновесия. Иначе говоря, это такие переменные, которые в определенных пределах можно изменять произвольно, но при этом фазовое состояние системы не должно нарушаться, т.е. в ней не должны появляться новые или исчезать исходные фазы.

## §2. Правило фаз

Связь между числами компонентов  $k$ , равновесных фаз  $\phi$ , температурой, давлением и вариантностью  $v$  (или числом степеней свободы) любой равновесной системы устанавливает правило фаз Гиббса (1876 г.):

$$v = k - \phi + 2, \quad (1)$$

где 2 – внешние факторы равновесия, т.е. температура и давление.

Вывод правила фаз основан на нахождении числа независимых факторов равновесия, определяющих состояние системы, как разности между общим числом всех переменных и числом связывающих их уравнений.

Пусть мы имеем систему, образованную  $k$  компонентами и состоящую из  $\phi$  фаз. В качестве переменных, определяющих состояние этой системы, назовем прежде всего концентрации всех компонентов во всех фазах. Для  $\phi$  фаз число таких концентраций равно  $k\phi$  (внутренние факторы равновесия). К этим переменным следует добавить еще две — температуру и давление (внешние факторы), которые для всех фаз равновесной системы должны быть одинаковыми. Следовательно, общее число переменных будет равно  $(k\phi + 2)$ .

Подсчитаем число уравнений, которые связывают эти переменные. Известно, что равновесие характеризуется не только одинаковыми значениями температуры и давления для всех фаз системы (условия термического и механического равновесия), но и равенством химических потенциалов компонентов во всех фазах (условие химического равновесия). Применяя последнее условие ко всем  $k$  компонентам во всех  $\phi$  фазах, запишем следующие равенства:

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_2^1 = \mu_3^1 = \dots = \mu_{\phi-1}^1 = \mu_{\phi}^1; \\ \mu_1^2 &= \mu_2^2 = \mu_3^2 = \dots = \mu_{\phi-1}^2 = \mu_{\phi}^2; \\ \mu_1^3 &= \mu_2^3 = \mu_3^3 = \dots = \mu_{\phi-1}^3 = \mu_{\phi}^3; \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_1^{k-1} &= \mu_2^{k-1} = \mu_3^{k-1} \dots = \mu_{\phi-1}^{k-1} = \mu_{\phi}^{k-1}; \\ \mu_1^k &= \mu_2^k = \mu_3^k = \dots = \mu_{\phi-1}^k = \mu_{\phi}^k, \end{aligned} \tag{2}$$

где  $\mu$  — химический потенциал; верхний индекс означает номер компонента (от 1 до  $k$ ), нижний — соответственно номер фазы (от 1 до  $\phi$ ).

Так как химические потенциалы компонентов зависят от температуры, давления и концентрации, то записанные равенства представляют собой уравнения, связывающие названные переменные. В каждой строке имеется  $(\phi - 1)$  уравнений, а число строк равно  $k$ , следовательно, число уравнений будет равно  $(\phi - 1) \cdot k$ . К этому числу независимых (т.е. не повторяющихся) уравнений следует добавить уравнения, связывающие концентрации всех компонентов во всех фазах. Поскольку число фаз равно  $\phi$ , то и число дополнительных уравнений будет равно  $\phi$ . Следовательно, общее число уравнений, связывающих все внутренние и внешние переменные  $(k\phi + 2)$ , будет равно  $(\phi - 1) \cdot k + \phi$ .

Из алгебры известно, что если общее число переменных превышает число связывающих их уравнений, то число независимых переменных равно числу всех переменных, уменьшенному на число уравнений. В

этом случае уравнения имеют несколько решений. Применительно к рассматриваемой системе можно сказать, что ее состояние будет определяться несколькими независимыми переменными, и каждую из них можно в определенных пределах изменять независимо от других, при этом в системе не будут исчезать старые и появляться новые фазы.

Если число уравнений равно общему числу переменных, то такие уравнения имеют единственное решение. Иными словами, каждая переменная принимает свое единственное значение; взятые все вместе, эти значения являются решением уравнений. В этом случае состояние нашей системы будет определяться этими единственными значениями каждой из переменных. Ни одно из них нельзя изменить так, чтобы в системе не исчезли старые или не появились новые фазы. Наконец, если число уравнений больше числа переменных, то такие уравнения несовместны, т.е. отсутствуют такие значения переменных, которые могли бы быть их решениями. Иначе говоря, такая физико-химическая система нереальна, т.е. не может существовать.

В общем случае число независимых переменных, определяющих состояние системы (или вариантность), оказывается равным

$$V = (k\phi + 2) - [(\phi - 1)k + \phi] = k - \phi + 2. \quad (3)$$

Правило фаз записывают аналогично, если не все компоненты присутствуют во всех фазах. Например, если один из компонентов отсутствует в одной из фаз, то общее число переменных уменьшается на единицу (отсутствует концентрация этого компонента). Однако на единицу уменьшается и число уравнений, связывающих оставшиеся переменные (отсутствует соответствующий химический потенциал этого компонента).

Компоненты, отсутствующие в данной фазе, называют *возможными*, в отличие от остальных *действительных* компонентов, присутствующих в этой фазе.

Покажем, что правило фаз не изменится, если  $m$  из  $k$  компонентов присутствуют не во всех  $\phi$ , а только в  $n$  фазах. Очевидно, в остальных  $(\phi - n)$  фазах будут присутствовать  $(k - m)$  компонентов. Общее число концентраций  $(k - m)$  компонентов в  $(\phi - n)$  фазах определится произведением  $(k - m)(\phi - n)$ , а число концентраций  $m$  компонентов в  $n$  фазах — соответственно  $mn$ . Следовательно, общее число переменных в такой системе будет равно сумме этих произведений плюс 2, т.е.  $(k - m)(\phi - n) + mn + 2$ .

Подсчитаем число уравнений, связывающих эти переменные. Число уравнений для химических потенциалов  $(k - m)$  компонентов в  $(\phi - n)$  фазах равно  $(k - m) \times (\phi - n - 1)$ , а для  $m$  компонентов в  $n$  фазах — соответственно  $m(n - 1)$ . К этим уравнениям следует добавить еще  $\phi$  уравнений, связывающих концентрации компонентов во всех  $\phi$  фазах. Таким образом, общее число уравнений оказывается равным  $[(k - m)(\phi - n - 1) + m(n - 1) + \phi]$ .

Разность между общими числами всех переменных и связывающих их уравнений равна:

$$V = [(k - m)(\phi - n) + mn + 2] - [(k - m)(\phi - n - 1) + m(n - 1) + \phi] = k - \phi + 2, \quad (4)$$

что и требовалось доказать.

Если одну из независимых переменных принимают постоянной, то общее число переменных уменьшается на единицу, и правило фаз записывают как

$$V = k - \phi + 1. \quad (5)$$

При исследовании металлических систем, находящихся в конденсированном (жидком или твердом) состоянии, постоянным считают внешнее давление. Изменение давления в небольших пределах (на несколько мегапаскалей) не оказывает существенного влияния на изменение состояния жидких и твердых сплавов, поэтому для анализа фазовых равновесий в таких системах правило фаз используют в записи (5). Влиянием давления нельзя пренебрегать в тех случаях, когда один из компонентов обладает повышенной упругостью пара или в обычных условиях находится в газообразном состоянии, т.е. при анализе фазовых равновесий в системах металл – летучий компонент или металл – газ. Примерами таких систем могут служить Ni – S, Ti – H, Fe – N и др.

Ван дер Ваальс показал, что если в двухфазной системе (независимо от числа ее компонентов) составы равновесных фаз идентичны, то такая система ведет себя как однокомпонентная. Действительно, общее число переменных в этом случае остается прежним, т.е.  $(k\phi + 2)$ , а число связывающих их уравнений увеличивается, так как к прежним  $[(\phi - 1)k + \phi]$  уравнениям добавляются уравнения, отражающие равенства концентраций компонентов в двух фазах. Это дополнительное число уравнений равно  $(k - 1)$ , так как одно из  $k$  уравнений является следствием остальных  $(k - 1)$  уравнений. Тогда вариантность системы определяют как

$$V = (k\phi + 2) - [(\phi - 1)k + \phi + (k - 1)] = 3 - \phi \quad (6)$$

или (при постоянном давлении)

$$V = 2 - \phi, \quad (7)$$

что равноценно записи правила фаз в виде  $V = k - \phi + 1$  при  $k = 1$ , т.е. для однокомпонентной системы.

Из правила фаз следует, что вариантность любой системы всегда положительна или равна нулю, т.е.  $V \geq 0$ . При  $V = 0$  система называется *инвариантной*. Это значит, что все независимые переменные, определяющие ее состояние, имеют строго фиксированные (единственные) значения, которые нельзя изменять, чтобы не нарушить фазовое равновесие в системе, т.е. не изменить число равновесных фаз. При  $V = 1$

систему называют *моновариантной*, при  $\nu = 2$  – *бивариантной* и т.д. Наличие одной, двух или большего числа степеней свободы позволяет независимо изменять соответственно одну, две или большее число переменных без изменения числа фаз в системе, т.е. не нарушая того или иного фазового равновесия.

Будучи фундаментальным законом в учении о гетерогенных равновесиях, правило фаз играет большую роль при анализе *диаграмм состояния* металлических (и других) систем, которые обычно строят в координатах состав – температура (при постоянном давлении). Диаграмма состояния – это графическое изображение на плоскости или в пространстве фазовых равновесий в различных сплавах в зависимости от их химического состава и температуры. Синонимами термина "диаграмма состояния" являются термины "диаграмма фазовых равновесий" и "фазовая диаграмма". Диаграммы состояния металлических систем несут в себе ценную информацию о фазовых равновесиях в сплавах при разных температурах.

Правило фаз позволяет определить *максимально возможное* число равновесных фаз в сплавах (или максимальное число степеней свободы сплава с заданным числом равновесных фаз), т.е. оценить возможность того или иного равновесия в заданных условиях. Например, двухкомпонентный (или двойной) сплав может состоять (при постоянном давлении) максимум из трех равновесных фаз ( $\phi = 3$  при  $k = 2$  и  $\nu = 0$ ), но эти фазы могут находиться в равновесии только при некоторой единственной температуре. Если при исследовании фазового состава такого сплава окажется, что он состоит из трех фаз при разных температурах, то одна из фаз является неравновесной. Таким образом, с помощью правила фаз можно устанавливать отклонения (по числу фаз) в фазовом составе сплавов от равновесных условий, описываемых диаграммой состояния.

По существу, правило фаз позволяет контролировать правильность экспериментального построения диаграмм состояния и устранять возможные ошибки в изображении фазовых равновесий (см. § 29).

### § 3. Классификация двойных систем

В зависимости от характера взаимодействия компонентов различают разные *типы* двойных систем и их диаграмм состояния. Классификация этих типов нужна прежде всего для установления общих связей между различными диаграммами состояния и обоснования их эволюции при изменении физико-химических свойств компонентов и внешних условий. Кроме того, для начинающих изучать диаграммы состояния двойных систем важно их деление на разные группы и последовательность рассмотрения этих групп.

До настоящего времени не предложено какого-либо одного признака, на основе которого можно было бы провести исчерпывающую классификацию двойных систем и их диаграмм состояния.

Металловеды обычно работают со сплавами, находящимися в твердом состоянии, поэтому двойные (и более сложные) системы можно разделить прежде всего на две группы в зависимости от того, какие фазы образуются в этих системах: *твердые растворы* на основе компонентов и *промежуточные фазы* (рис. 1).

Твердые растворы на основе компонентов могут быть *непрерывными* (от А до В) или *граничными*. Промежуточные фазы на диаграммах состояния располагаются между граничными растворами на основе компонентов (или между другими промежуточными фазами, если их несколько в той или иной системе). К промежуточным фазам относятся химические соединения (фазы постоянного состава) и твердые растворы на их основе (фазы переменного состава), а также твердые растворы на основе несуществующих полиморфных модификаций компонентов, образующиеся в результате так называемого концентрационного полиморфного превращения (см. § 20).

Дальнейшее деление систем первой группы (рис. 1) проведено с учетом *вариантности преобладающего фазового равновесия*, в котором участвуют твердые растворы на основе компонентов, а деление систем второй группы – с учетом *протяженности области гомогенности промежуточных фаз* на диаграмме состояния при заданной (например, комнатной) температуре.

Следует отметить, что моно- и невариантные равновесия встречаются не только в системах с твердыми растворами на основе компонентов, но и в системах с промежуточными фазами, в которых также могут образовываться непрерывные, а чаще – граничные растворы на основе компонентов.



Рис. 1



Деление промежуточных фаз на фазы постоянного и переменного состава в значительной степени условно, так как в природе вообще и в металлических системах в частности не встречаются фазы постоянного состава (т.е. определенные химические соединения), а всегда имеются фазы переменного состава, однако часто области гомогенности этих фаз настолько узки (как и области граничных растворов на основе компонентов), что ими можно пренебречь (см. также §§ 9 и 12).

Из правила фаз следует, что *моновариантное равновесие* в двойных системах — это равновесие двух фаз ( $\phi = 2$  при  $\nu = 1$  и  $k = 2$ ). В зависимости от агрегатного состояния и кристаллической структуры фаз можно представить следующие двухфазные равновесия:  $J \rightleftharpoons \alpha$  — равновесие жидкого и твердого раствора на основе одного из компонентов;  $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$  — равновесие двух твердых растворов на основе одного или разных компонентов (оба раствора имеют одинаковую кристаллическую структуру и отличаются только химическим составом);  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  — равновесие двух твердых растворов на основе одного или разных компонентов (оба раствора имеют разную кристаллическую структуру и отличаются химическим составом) и  $\alpha \rightleftharpoons \alpha'$  — равновесие неупорядоченного и упорядоченного твердых растворов (оба раствора имеют разную кристаллическую структуру и могут отличаться химическим составом).

Отсюда следует, что среди систем с моновариантными равновесиями можно выделить по меньшей мере четыре подгруппы систем с одним из перечисленных выше равновесий. К этим равновесиям можно добавить равновесие двух жидких растворов  $J_1 \rightleftharpoons J_2$  на основе одного или разных компонентов, наблюдаемое при ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии (расслоении). Как единственное (преобладающее) равновесие  $J_1 \rightleftharpoons J_2$  в металлических системах не встречается, а всегда предшествует одному из *нонвариантных* (трехфазных) *равновесий* (см. ниже).

Согласно правилу фаз, максимально возможное число равновесных фаз в двойной системе равно трем (при  $k = 2$  и  $\nu = 0$   $\phi = 3$ ). Следовательно, *нонвариантное равновесие* в двойных системах — это трехфазное равновесие. Любое *нонвариантное равновесие*, в том числе и трехфазное, характеризуется тем, что, во-первых, реализуется при постоянной температуре и, во-вторых, при неизменных составах всех равновесных фаз. В двойных металлических системах встречаются следующие *нонвариантные равновесия* с участием одной или двух жидких фаз: синтетическое  $J_1 + J_2 \rightleftharpoons \alpha$ ; монотектическое  $J_1 \rightleftharpoons J_2 + \beta$ ; эвтектическое  $J \rightleftharpoons \alpha + \beta$ ; перитектическое  $J + \beta \rightleftharpoons \alpha$  и метатектическое  $\beta \rightleftharpoons J + \alpha$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — граничные растворы на основе компонентов (или промежуточные фазы).

Синтектическое и метатектическое равновесия в металлических системах встречаются сравнительно редко.

В твердом состоянии возможны следующие неинвариантные равновесия: эвтектоидное  $\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$ ; монотектоидное  $\beta_1 \rightleftharpoons \alpha + \beta_2$  и перитектоидное  $\alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$ .

Монотектоидное равновесие напоминает эвтектоидное, но отличается от него тем, что  $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -растворы имеют одинаковую кристаллическую структуру, но разный химический состав. При температурах выше некоторой (критической) состава этих растворов становятся идентичными (см. § 22).

Диаграммы состояния двойных систем с перечисленными моно- и неинвариантными равновесиями можно построить теоретическим путем, используя метод *геометрической термодинамики* (зависимости энергии Гиббса разных фаз от состава и температуры).

Классификация двойных систем с промежуточными фазами рассмотрена в гл. 4, § 12.

## Глава 2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ С МОНОВАРИАНТНЫМИ РАВНОВЕСИЯМИ

Как было отмечено, моновариантное равновесие в двойной системе — это равновесие двух фаз. Наиболее часто встречается равновесие жидкой и твердой фаз  $J \rightleftharpoons \alpha$ , а также равновесия твердых фаз  $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$ ,  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  и  $\alpha \rightleftharpoons \alpha'$ . Если в системе  $A - B$  равновесие  $J \rightleftharpoons \alpha$  является единственным, то компоненты  $A$  и  $B$  образуют непрерывные ряды жидких  $J$ - и твердых  $\alpha$ -растворов.

### § 4. Диаграмма состояния системы с непрерывными рядами жидких и твердых растворов

#### 1. Условия образования непрерывных твердых растворов

Непрерывными (от  $A$  до  $B$ ) могут быть только *твердые растворы замещения*. При переходе от металла  $A$  к металлу  $B$  (или наоборот) атомы одного металла постепенно замещают в узлах кристаллической решетки атомы другого металла. При этом число атомов разного сорта в элементарной ячейке остается постоянным.

Необходимой, но недостаточной предпосылкой образования непрерывных твердых растворов является полная (т.е. также непрерывная) растворимость металлов в жидком состоянии. Условия образования непрерывных твердых растворов следующие: однотипность кристаллических решеток металлов; небольшая разница в атомных радиусах (не более 10 – 12 %); аналогичное электронное строение атомов, т.е. близость химической природы металлов.

Металлы, образующие непрерывные ряды твердых растворов, обычно располагаются в одной (реже соседних) подгруппе Периодической системы элементов Д.И. Менделеева (например,  $Cu - Au$ ,  $Mo - W$ ,  $Pd - Pt$  и др.). Непрерывные твердые растворы могут образовывать однотипные (изоструктурные) модификации поли-

морфных металлов ( $\alpha$ -Ti и  $\alpha$ -Zr,  $\beta$ -Zr и  $\beta$ -Hf и др.), а также отдельные модификации полиморфных металлов с неполиморфными металлами ( $\beta$ -Zr и Nb и др.).

Перечисленные условия образования непрерывных твердых растворов носят качественный характер и часто не выполняются. Статистическая обработка диаграмм состояния двойных систем позволила В.М.Воздвиженскому предложить количественные критерии образования таких растворов:

$$n_S \leq 1,10 \text{ и } 4n_T^2 + n_V^2 \leq 1, \quad (8)$$

где  $n_S = S_A : S_B$  (при  $S_A > S_B$ ) – энтропийный фактор (отношение энтропий плавления компонентов);  $n_T = 1 - T_A/T_B$  (при  $T_A < T_B$ ) – температурный фактор ( $T_A$  и  $T_B$  – температуры плавления компонентов А и В);  $n_V = [(d_A/d_B)^3 + V_A/V_B - 2 + b]$  – объемный (или размерный) фактор ( $d_A$  и  $d_B$ ,  $V_A$  и  $V_B$  – соответственно атомные диаметры и объемы компонентов,  $b$  – поправка на разницу в их валентностях). Первый критерий характеризует степень однотипности химической связи в компонентах, второй – близость их физико-химических свойств. Оба критерия свидетельствуют о том, что условиями образования непрерывных твердых растворов являются однотипность химической связи в компонентах и благоприятные температурный и размерный факторы.

## 2. Диаграмма состояния

Диаграмма состояния системы А – В с непрерывными рядами жидких и твердых растворов, построенная в координатах состав – температура, показана на рис. 2, а. Горизонтальная ось служит для отсчета концентраций компонентов не только в сплавах, но и в различных фазах, из которых могут состоять эти сплавы. Длину отрезка АВ приравнивают суммарному содержанию компонентов – единице или 100 %. В первом случае концентрации компонентов измеряют в долях от единицы (обычно атомных, редко – по массе), во втором – в процентах (атомных или по массе). Переход от одних единиц к другим см. в Приложении.

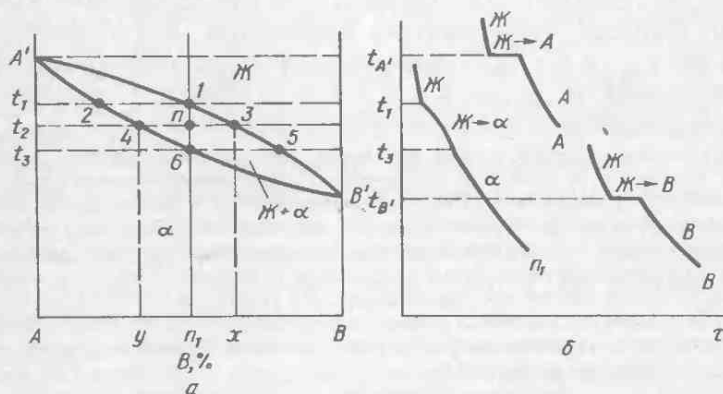


Рис. 2

Верхнюю кривую  $A'135B'$  называют *кривой ликвидуса* (от лат. liquidus – жидкий) или начала кристаллизации жидких растворов. При температурах выше этой кривой все сплавы однофазны и находятся в жидком состоянии. Нижнюю кривую  $A'246B'$  называют *кривой солидуса* (от лат. solidus – твердый) или конца кристаллизации твердых  $\alpha$ -растворов. При температурах ниже этой кривой все сплавы также однофазны, но находятся в твердом состоянии. Кривые ликвидуса и солидуса показывают, как зависят температуры начала и конца кристаллизации (или плавления) сплавов от их состава, а также составы жидкости и кристаллов, находящиеся в равновесии в разных сплавах в интервале кристаллизации (или плавления).

Под интервалом кристаллизации (или плавления) понимают интервал температур между кривыми ликвидуса и солидуса. В этом интервале сплавы переходят из жидкого в твердое состояние (или наоборот) и в процессе этого перехода состоят из жидкости и  $\alpha$ -кристаллов, т.е.  $J + \alpha$ . В интервале кристаллизации (или плавления) жидкая и твердая фазы насыщены одна относительно другой, поэтому кривые ликвидуса и солидуса изображают составы насыщенных один относительно другого жидкого и твердого  $\alpha$ -растворов. В однофазных областях  $J$  и  $\alpha$  (т.е. выше и ниже кривых ликвидуса и солидуса) жидкие и твердые  $\alpha$ -растворы являются ненасыщенными. Таким образом, кривые ликвидуса и солидуса позволяют выделить на диаграмме состояния области существования различных фаз: две области ненасыщенных жидких и твердых растворов и одну двухфазную область  $J + \alpha$  совместного существования этих фаз, насыщенных одна относительно другой.

Из диаграммы состояния (см. рис. 2, а) видно, что кривые ликвидуса и солидуса сходятся на ординатах компонентов в точках  $A'$  и  $B'$ , отвечающих их температурам плавления (или кристаллизации). Следовательно, интервал кристаллизации компонентов  $A$  и  $B$  равен нулю ( $\beta = 0$  при  $k = 1$  и  $\phi = 2$ ). Сплавы-растворы имеют различный интервал кристаллизации ( $\beta = 1$  при  $k = 2$  и  $\phi = 2$ ). Обычно он максимален у сплавов, расположенных в средней части системы  $A - B$ .

Из термодинамической теории растворов следует, что характер (кривизна) кривых ликвидуса и солидуса определяется термодинамическими свойствами компонентов и природой межатоминого взаимодействия в их растворах. Для описания металлических растворов предложен ряд моделей (идеальные, регулярные и другие растворы). Обычно металлические растворы по своим свойствам отклоняются от идеальных растворов: жидкие растворы в меньшей, твердые – в большей степени, особенно при низких температурах. Из уравнений, описывающих кривые ликвидуса и солидуса растворов разных типов, следует, что эти кривые своей выпуклостью обычно обращены в сторону области жидких (кривая ликвидуса) и твердых (кривая солидуса) растворов.

В некоторых системах кривые ликвидуса и солидуса имеют аналогичный характер и оба одновременно провисают в ту или другую сторону (без образования

максимума или минимума), т.е. своей выпуклостью обращены в сторону области или жидких, или твердых растворов. Для малолегированных (разбавленных) металлических растворов кривые ликвидуса и солидуса приближаются к прямым или просто являются прямыми при небольших концентрациях второго компонента.

### 3. Кристаллизация сплавов

Рассмотрим кристаллизацию одного из сплавов, например  $n_1$  (см. рис. 2, а).

При температурах выше  $t_1$  этот сплав представляет ненасыщенный относительно кристаллов жидкий раствор, для которого в первом приближении характерно беспорядочное распределение и движение атомов компонентов. По мере понижения температуры до  $t_1$  энергия этого движения постепенно уменьшается, и вблизи от температуры  $t_1$  в жидкости создаются условия, благоприятные для зарождения первых центров кристаллизации.

При температуре  $t_1$  жидкость становится насыщенной относительно  $\alpha$ -кристаллов. Малейшее понижение температуры ниже  $t_1$  приводит к тому, что из жидкости состава точки 1, расположенной на кривой ликвидуса, начинают выделяться первые  $\alpha$ -кристаллы. Очевидно, состав этих кристаллов должен быть таким, чтобы при обратном повышении температуры (выше  $t_1$ ) они начали плавиться. Из диаграммы состояния видно, что при  $t_1$  начинают оплавляться только  $\alpha$ -кристаллы состава точки 2, расположенной на кривой солидуса. Следовательно, начальная стадия кристаллизации сплава  $n_1$  при температуре  $t_1$  будет заключаться в образовании в жидкости состава точки 1 первых  $\alpha$ -кристаллов состава точки 2, что можно записать как  $J_1 \rightarrow \alpha_2$ .

Подчеркнем известную условность этой записи, поскольку кристаллизация в принципе не может начаться при температуре  $t_1$ , так как для этого необходимо *переохлаждение* расплава ниже кривой ликвидуса. Правильнее было бы говорить о том, что при понижении температуры ниже  $t_1$  на  $\Delta t$  первые  $\alpha$ -кристаллы выделяются из жидкости, состав которой на  $\Delta c_{\text{ж}}$  будет отличаться от точки 1. Аналогично, состав первых  $\alpha$ -кристаллов определится точкой, которая на  $\Delta c_{\alpha}$  будет отличаться от точки 2, где  $c$  — концентрация одного из компонентов в жидкости и кристаллах. При  $\Delta t \rightarrow 0$  различия  $\Delta c_{\text{ж}} \rightarrow 0$  и  $\Delta c_{\alpha} \rightarrow 0$ , т.е. мы приходим к записи  $J_1 \rightarrow \alpha_2$ . Таким образом, предлагаемая запись — это чисто методический прием описания фазовых превращений. Пользуясь такой записью, необходимо помнить, что для начала кристаллизации и ее протекания всегда необходимо *переохлаждение* жидкой фазы ниже кривой ликвидуса. Изложенное справедливо и для превращений в твердом состоянии (см. гл. 3 и др.).

По своему химическому составу  $\alpha_2$ -кристаллы отличаются от исходной жидкости  $J_1$  и обогащены компонентом А, повышающим тем-

пературу солидуса сплава. Вокруг  $\alpha$ -кристаллов образуется слой жидкости, обедненный этим компонентом (или обогащенный вторым компонентом  $B$ ). Следовательно, началу кристаллизации предшествует *разделительная диффузия* в жидкой фазе, т.е. перераспределение атомов компонентов на фронте кристаллизации, и эта разница в составах жидкости и  $\alpha$ -кристаллов существует во всем интервале кристаллизации.

Поскольку из жидкости выделяются кристаллы, обогащенные компонентом  $A$ , то жидкость при охлаждении должна обогащаться вторым компонентом  $B$ . По мере понижения температуры в интервале кристаллизации состав жидкости будет все больше отличаться от состава исходного сплава, а состав  $\alpha$ -кристаллов, существенно отличаясь от состава исходной жидкости в первые моменты кристаллизации, наоборот, будет все больше приближаться к составу исходного сплава. Составы жидкости и выпадающих из нее  $\alpha$ -кристаллов при понижении температуры от  $t_1$  до  $t_3$  будут изменяться по кривым ликвидуса и солидуса: жидкости — от точки 1 к точке 3 и далее к точке 5, а  $\alpha$ -кристаллов — от точки 2 к точке 4 и далее к точке 6. Такое изменение составов жидкости и  $\alpha$ -кристаллов (одновременное обогащение компонентом  $B$ ) в интервале кристаллизации возможно только за счет изменения их количеств — уменьшения доли жидкости и, наоборот, увеличения доли  $\alpha$ -кристаллов, что подчиняется правилу рычага (см. ниже).

При какой-то промежуточной температуре  $t_2$  жидкость состава точки 3 оказывается в равновесии с  $\alpha$ -кристаллами состава точки 4, т.е.  $J_3 = \alpha_4$ . При температуре  $t_3$ , отвечающей температуре конца кристаллизации, все  $\alpha$ -кристаллы примут состав точки 6 (или исходного сплава  $n_1$ ), последние следы жидкости состава точки 5 исчезнут и кристаллизация сплава закончится. При охлаждении от температуры  $t_3$  до комнатной в сплаве  $n_1$  не происходит фазовых превращений (наблюдается простое физическое охлаждение  $\alpha$ -кристаллов).

Если началу кристаллизации нашего сплава предшествовала различающаяся диффузия в жидкости, то в интервале кристаллизации в обеих фазах протекает *выравнивающая диффузия*. Такая диффузия в жидкой фазе обеспечивает выравнивание состава исходной жидкости и ее слоев, прилегающих к  $\alpha$ -кристаллам, так что состав жидкости в любой момент кристаллизации отвечает кривой ликвидуса, а диффузия в твердой фазе — выравнивание состава внутренних и внешних слоев  $\alpha$ -кристаллов, образовавшихся при разных температурах, так что их состав отвечает кривой солидуса.

Процесс кристаллизации сплава  $n_1$  можно записать как  $J_{1-3-5} \xrightarrow{t_1-t_3} \alpha_{2-4-6}$  или, опуская промежуточную стадию, как  $J_{1-5} \xrightarrow{t_1-t_3} \alpha_{2-6}$ .

где  $t_1$  и  $t_3$  — температуры начала и конца кристаллизации, а индексы 1, 2 и 5, 6 — соответственно начальные и конечные пункты изменения составов жидкости и кристаллов. Стрелка между  $J_{1-5}$  и  $\alpha_{2-6}$  указывает, в каком направлении идет фазовое превращение.

Следует отметить, что при рассмотрении процесса кристаллизации сплава  $n_1$  мы сознательно назвали кривые равновесия жидкости и кристаллов  $J \rightleftharpoons \alpha$  (кривые ликвидуса и солидуса) кривыми начала и конца кристаллизации. В принципе, такое отождествление противоречит сути диаграмм состояния, изображающих фазовые равновесия (а не превращения) в различных сплавах при разных температурах.

Читатель должен ясно себе представлять, что в условиях равновесия кристаллизация сплава  $n_1$  не начнется при температуре  $t_1$  и не закончится при  $t_3$  (см. рис. 2, а). Для протекания процесса кристаллизации рассматриваемую систему (сплав  $n_1$ ) необходимо все время выводить из состояния равновесия, т.е. переохлаждать жидкую фазу ниже кривой ликвидуса, обеспечивая тем самым термодинамический стимул превращения  $J \rightarrow \alpha$  (разность в энергиях Гиббса жидкости и  $\alpha$ -кристаллов). Только в этих условиях процесс кристаллизации будет реакцией системы на нарушение равновесия.

Аналогичная трактовка линий фазовых равновесий как линий начала и конца различных фазовых превращений принята ниже при рассмотрении диаграмм состояния двойных систем других типов (см. гл. 3 — 6). Такой подход хотя и не является строгим с термодинамической точки зрения, но существенно облегчает анализ процессов, протекающих в сплавах при изменении температуры, и их условную запись. Изложенное в полной мере относится и к диаграммам состояния тройных систем, рассматриваемым во второй части пособия (гл. 8 — 14).

Возвращаясь к сплаву  $n_1$ , отметим, что на его кривой охлаждения (в координатах температура — время) видны две критические точки (перегибы), отвечающие температурам начала и конца кристаллизации (рис. 2, б). На кривых охлаждения компонентов  $A$  и  $B$  выявляется по одной критической точке в виде горизонтальной площадки (остановки) при температурах их плавления (кристаллизации). Различия в кривых охлаждения сплава  $n_1$  и компонентов  $A$  и  $B$  легко объяснимы с помощью правила фаз. Согласно этому правилу, равновесие  $J \rightleftharpoons A$  (или  $B$ ) при температуре плавления (или кристаллизации) компонента  $A$  (или  $B$ ) инвариантно ( $\nu = k - \phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$ ). Следовательно, такое равновесие возможно только при постоянной температуре. Поэтому на кривых охлаждения компонентов  $A$  и  $B$  температурам их плавления (кристаллизации) отвечают остановки. Аналогичное равновесие  $J \rightleftharpoons \alpha$  в сплаве  $n_1$  моновариантно ( $\nu = k - \phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ )

и реализуется в интервале кристаллизации. Поэтому на кривой охлаждения сплава  $n_1$  нет остановки, а имеются два перегиба.

При анализе кривых охлаждения необходимо обращать внимание на различный наклон их разных участков. Верхняя часть кривой охлаждения сплава  $n_1$  (см. рис. 2, б), относящаяся к жидкой фазе, имеет более крутой наклон (большая скорость охлаждения) по сравнению с нижней частью кривой, относящейся к твердой  $\alpha$ -фазе (меньшая скорость охлаждения), так как при прочих равных условиях скорость охлаждения пропорциональна разности температур сплава и среды охлаждения (например, комнатная температура или температура изложницы). Чем меньше эта разность температур, тем меньше скорость охлаждения и наклон кривой охлаждения к оси времени. По этой причине наклон кривой охлаждения постепенно уменьшается, и кривая асимптотически приближается к оси времени. Средний же (выпуклый) участок кривой охлаждения, относящийся к превращению  $J \rightarrow \alpha$  в интервале кристаллизации, обусловлен выделением скрытой теплоты кристаллизации.

После медленного охлаждения (при условии протекания выравнивающей диффузии в кристаллах) в структуре сплава  $n_1$  под микроскопом будут видны кристаллы твердого  $\alpha$ -раствора более или менее равновесной формы (рис. 3). Аналогичную структуру будут иметь компоненты А и В, поэтому по равновесной структуре сплав-растворы нельзя отличить от чистых металлов.

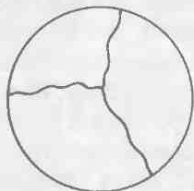


Рис. 3

Из рассмотрения процесса кристаллизации сплава  $n_1$  вытекает, что для определения составов его равновесных фаз при заданной температуре в интервале кристаллизации необходимо через фигуративную точку сплава провести горизонтальную прямую до пересечения с кривыми ликвидуса и солидуса. Точки пересечения укажут соответственно составы жидкости и  $\alpha$ -кристаллов. Например, при температуре  $t_2$  (см. рис. 2, а) жидкость состава точки 3 находится в равновесии с  $\alpha$ -кристаллами состава точки 4, и т.д.

Горизонтальные отрезки типа 34, соединяющие при разных температурах точки составов равновесных фаз, называют *конодами*. Можно сказать, что конода соединяет две *ноды*; нода – это точка, изображающая состав одной из равновесных фаз.

Для определения долей жидкости и кристаллов при любой температуре в интервале кристаллизации воспользуемся правилом *рычага* (или *отрезков*). Вывод этого правила, основанный на выражении сос-



тава сплава через составы его фаз, т.е. на составлении материального баланса по одному из компонентов, мы опускаем. Если коноду 34 принять за рычаг, то доля  $\alpha_4$ -кристаллов при температуре  $t_2$  в сплаве  $n_1$  определится отношением отрезков  $n3/34$ , т.е. отношением плеча рычага, прилегающего к кривой ликвидуса, ко всему рычагу, а доля жидкости  $J_3$  — соответственно отношением отрезков  $n4/34$ , т.е. отношением плеча рычага, прилегающего к кривой солидуса, ко всему рычагу. По существу, эти отношения отрезков представляют собой запись условия механического равновесия рычага первого рода.

Соотношение между долями жидкости  $J_3$  и  $\alpha_4$ -кристаллов в сплаве  $n_1$  при температуре  $t_2$  определится отношением отрезков  $n3/n4$ , которое показывает, во сколько раз доля жидкости больше доли кристаллов.

Если отношения отрезков  $n3/34$  и  $n4/34$  умножить на 100 %, то вместо долей равновесных фаз мы получим их относительные количества, выраженные в процентах от массы сплава. При нахождении долей равновесных фаз массу сплава мы считали равной единице, а при нахождении относительных количеств — 100 %.

Правило рычага применимо не только к кристаллизующимся сплавам, но вообще к любым двухфазным сплавам (независимо от их химического и фазового составов и природы равновесных фаз). Необходимое условие применения этого правила — знание составов равновесных фаз (состав сплава предполагается известным), т.е. положения всех трех точек на коноде (рычаге).

Если оценить доли равновесных фаз в сплаве  $n_1$  в моменты начала и конца кристаллизации (см. рис. 2, а), то при температуре  $t_1$  доля  $\alpha_2$ -кристаллов пока равна нулю (приходится "брать" отношение точки 1 к отрезку 12), а доля исходной жидкости  $J_1$  — единице (так как отрезок 12 приходится делить сам на себя). Наоборот, при температуре  $t_3$  нулю равна доля жидкости  $J_5$ , а единице — доля  $\alpha_6$ -кристаллов.

Итак, процесс кристаллизации сплава  $n_1$  сопровождается аналогичным изменением составов жидкости и  $\alpha$ -кристаллов, в нашем случае — обогащением более легкоплавким компонентом В. Одновременное обогащение жидкости и кристаллов одним и тем же компонентом (без нарушения материального баланса по этому компоненту) возможно только за счет увеличения количества кристаллов и уменьшения количества жидкости при понижении температуры. Составы жидкости и кристаллов, как мы видели, изменяются по кривым ликвидуса и солидуса, а количества этих фаз — в соответствии с правилом рычага.

#### 4. Темп кристаллизации сплавов

Темп (или интенсивность) кристаллизации характеризует увеличение количества кристаллов при понижении температуры, т.е. скорость кристаллизации по температуре  $dm/dt$ , где  $m$  — масса кристаллов и  $t$  — температура. Темп кристаллизации не следует путать со скоростью кристаллизации во времени  $dm/d\tau$ , где  $\tau$  — продолжительность кристаллизации.

Из правила рычага вытекает, что для каждого сплава при любой температуре в интервале кристаллизации существует своя, вполне определенная степень полноты кристаллизации. Правило рычага объясняет, почему разные сплавы имеют неодинаковый темп кристаллизации, т.е. почему, например, при понижении температуры на одинаковую долю от интервала кристаллизации в разных сплавах выпадают различные количества кристаллов.

Например, в сплаве  $x$  (рис. 4, а) при температуре  $t_1$  закристаллизуется примерно 75 % ( $a_1 a_2 / a a_2$ ), в сплаве  $y$  при  $t_2$  — около 50 % ( $b_1 b_2 / b b_2$ ) и в сплаве  $z$  при  $t_3$  — около 30 % ( $c_1 c_2 / c c_2$ ) от всей массы кристаллов. Температуры  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_3$  отвечают срединам интервала кристаллизации сплавов. Таким образом, сплавы  $x$ ,  $y$  и  $z$  в рассматриваемые моменты кристаллизации имеют различный темп кристаллизации. Очевидно, что темп кристаллизации сплава  $x$  превышает темп кристаллизации сплава  $y$ , а темп кристаллизации сплава  $y$  — соответственно темп кристаллизации сплава  $z$ .

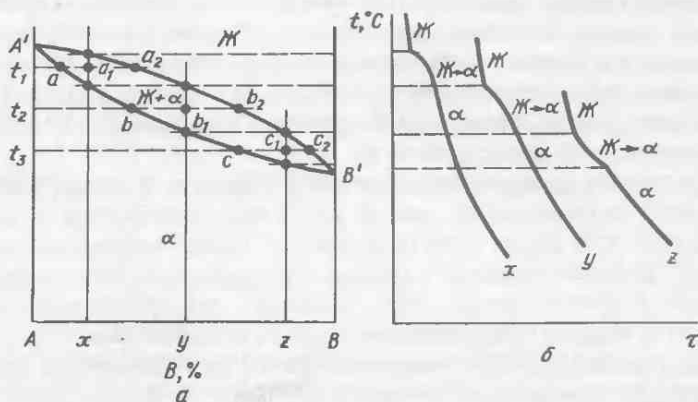


Рис. 4

В рассматриваемой системе существует такой сплав (например,  $y$ ), темп кристаллизации которого мало зависит от температуры, т.е. во всем интервале кристаллизации примерно постоянен. В этом сплаве увеличение количества кристаллов пропорционально понижению температуры в интервале кристаллизации.

Темп кристаллизации объясняет, почему на кривых охлаждения разных сплавов неодинаково четко выявляются различные критические точки (рис. 4, б). При прочих равных условиях (одинаковые массы и скорости охлаждения сплавов, близкие значения скрытых теплот кристаллизации и т.л.) у сплавов с высоким темпом кристаллизации в начальные моменты затвердевания более четко выявляется верхняя критическая точка (сплав  $x$ ) и, наоборот, практически не выявляется нижняя критическая точка. У сплавов, темп кристаллизации которых велик в конечные моменты затвердевания (сплав  $z$ ), наоборот, четко фиксируется нижняя критическая точка, а

верхняя — выявляется менее четко. Наконец, у сплавов с примерно постоянным темпом кристаллизации (сплав  $y$ ) обе критические точки выявляются примерно одинаково.

### § 5. Диаграммы состояния систем с точками экстремума на кривых ликвидуса и солидуса

На кривых ликвидуса и солидуса непрерывных твердых растворов часто наблюдается точка минимума (рис. 5, а). Термодинамически возможно и образование точки максимума (рис. 5, б), но такие системы среди металлических не встречаются. Обычно точки максимума бывают на кривых ликвидуса и солидуса граничных растворов, а также конгруэнтно плавящихся промежуточных фаз переменного состава (см. § 13 и др.).

Как показал В.М.Воздвиженский, характер кривых ликвидуса и солидуса зависит от соотношения между температурным ( $n_T$ ) и объемным ( $n_V$ ) факторами (см. § 4, п. 1). Точки минимума на кривых ликвидуса и солидуса образуются при  $n_V > n_T$ .

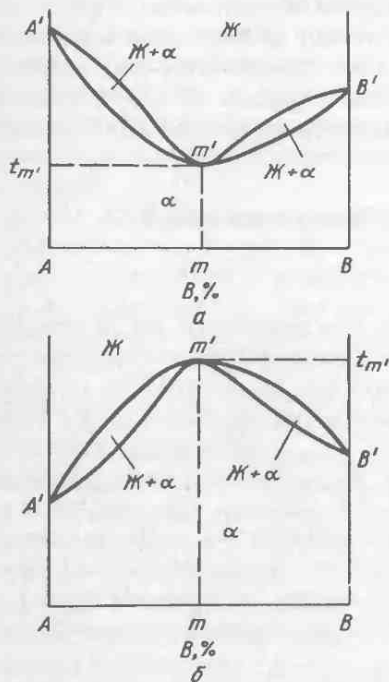


Рис. 5

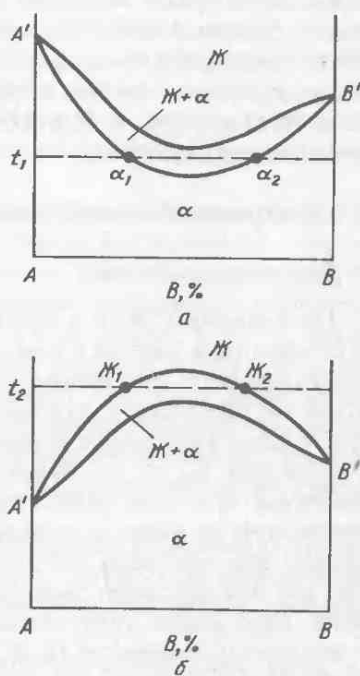


Рис. 6

В точках экстремума (см. рис. 5) кривые ликвидуса и солидуса касаются одна другой и к ним можно провести общую горизонтальную касательную. Сплав  $m$ , отвечающий точке минимума или максимума, имеет нулевой интервал кристаллизации и, следовательно, идентичные составы жидкости и кристаллов при температуре  $t_m$ . Иными словами, при кристаллизации (или плавлении) он ведет себя как однокомпонентный и имеет кривую охлаждения с одной критической точкой (горизонтальной площадкой).

Применение правила фаз в записи (5) к равновесию  $J_m \rightleftharpoons \alpha_m$  при температуре  $t_m$  показывает, что оно моновариантно. Однако это противоречие только кажущееся. Из дополнения к правилу фаз, сделанного Ван дер Ваальсом (см. § 2), следует, что любая двухфазная система (независимо от числа образующих ее компонентов) при идентичности составов равновесных фаз ведет себя как однокомпонентная. Следовательно, для сплава, отвечающего точке экстремума, правило фаз при температуре  $t_m$  нужно использовать в записи (7), тогда при  $\phi = 2$   $\nu = 0$ .

Следует отметить, что кривые ликвидуса и солидуса в точке экстремума обязательно касаются одна другой. В противном случае некоторые сплавы в интервале кристаллизации оказываются состоящими не из жидкости и кристаллов, а из двух аналогичных фаз, например,  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -кристаллов при температуре  $t_1$  (рис. 6, а) или жидких фаз  $J_1$  и  $J_2$  при  $t_2$  (рис. 6, б), что противоречит понятию интервала кристаллизации (или плавления).

## §6. Диаграмма состояния системы с бинодальной кривой

### 1. Диаграмма состояния

Сравнительно часто в системах с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях наблюдается разрыв этой растворимости при низких температурах. На диаграмме состояния такой системы (рис. 7, а) имеется двухфазная область  $\alpha_1 + \alpha_2$ , в сплавах которой в интервале температур  $t_k - t_{\text{комн}}$  наблюдается двухфазное равновесие  $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$ . Здесь  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — соответственно граничные растворы на основе компонентов А и В. Составы этих растворов при температурах ниже  $t_k$  изображаются ветвями  $ka$  и  $kb$  бинодальной кривой  $akb$ . Бинодаль  $akb$  часто называют также кривой расслоения, так как она по своим свойствам аналогична бинодальной кривой начала расслоения (или ограниченной растворимости компонентов) в жидком состоянии (см. гл. 6).

При температурах выше этой кривой все сплавы представляют собой ненасыщенные твердые растворы на основе одного из компо-

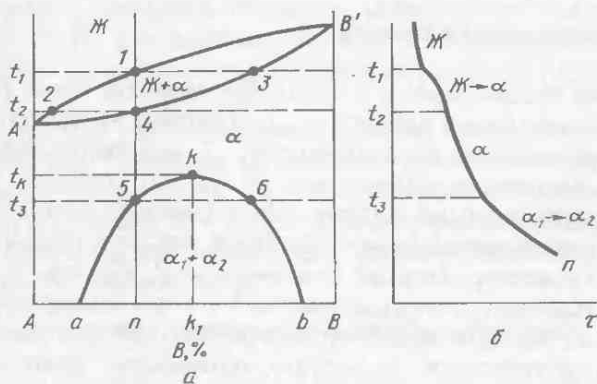


Рис. 7

нентов, а ниже этой кривой — состоит из насыщенных один относительно другого  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -растворов. Эти растворы имеют одинаковые кристаллические решетки (иначе при высоких температурах между компонентами  $A$  и  $B$  не могли бы существовать непрерывные  $\alpha$ -растворы) и отличаются один от другого только химическим составом. В англоязычной литературе изоструктурные  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -растворы часто неправильно называют когерентными (от англ. coherent — когерентный, связанный).

Кривая  $ka$  изображает переменную растворимость компонента  $B$  в компоненте  $A$ , а кривая  $kb$  — соответственно растворимость компонента  $A$  в компоненте  $B$  в твердом состоянии в интервале температур от  $t_k$  до комнатной. По аналогии с кривыми ликвидуса и солидуса, изображающими равновесие жидкости и кристаллов  $Ж \rightleftharpoons \alpha$  ветви  $ka$  и  $kb$  бинадали  $akb$  являются кривыми равновесия двух твердых растворов  $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$ . Индексы 1 и 2 означают, что  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -растворы имеют разные составы, которые при понижении температуры изменяются по кривым  $ka$  и  $kb$ . Из диаграммы состояния следует, что взаимная растворимость компонентов  $A$  и  $B$  в твердом состоянии уменьшается при понижении температуры.

Точку максимума  $k$  на бинадали  $akb$  называют критической точкой. В сплаве  $k_1$ , отвечающем по составу этой точке, при температуре  $t_k$  составы  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -растворов, будучи разными при низких температурах, становятся идентичными.

Бинадальная кривая обычно несимметрична. Критическая точка на бинадали сдвинута в сторону более тугоплавкого компонента, имеющего меньшую сжимаемость и более высокий модуль упругости. При заданной температуре растворимость больше в легкоплавком компоненте, у которого больше сжимаемость и меньше модуль упругости.

## 2. Фазовые превращения в сплавах

Рассмотрим превращения в сплавах при переходе через бинадаль. Очевидно, попадая на эту кривую,  $\alpha_1$  (или  $\alpha_2$ )-раствор исходного состава становится насыщенным относительно  $\alpha_2$  (или  $\alpha_1$ )-раствора другого состава, и при понижении температуры из одного твердого раствора выделяется другой твердый раствор. Так, в сплавах участка  $a - k$  при температурах ниже кривой  $ka$  из  $\alpha_1$ -раствора, богатого компонентом  $A$ , выделяется  $\alpha_2$ -раствор, богатый компонентом  $B$ , что можно записать как  $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ . Наоборот, в сплавах участка  $k - b$  при температурах ниже кривой  $kb$  из  $\alpha_2$ -раствора выделяется  $\alpha_1$ -раствор или  $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ . Наконец, в сплаве  $k_1$ , отвечающем по составу критической точке  $k$ , распад  $\alpha$ -раствора при понижении температуры ниже  $t_k$  можно записать как  $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$  (или  $\alpha_1(k-a) \xrightleftharpoons{t_k - t_{\text{комн}}} \alpha_2(k-b)$ ).

По существу, все три записи аналогичны, так как описывают один и тот же процесс расслоения исходного  $\alpha_1$  (или  $\alpha_2$ )-раствора на области (слои) разного химического состава ( $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ ) или, иными словами, распада исходного  $\alpha_1(k-a)$  раствора с образованием другого  $\alpha_2(k-b)$  раствора, в результате чего сплав из однофазного становится двухфазным  $\alpha_1 + \alpha_2$ .

Графическое изображение превращений в одном из сплавов рассматриваемой системы, в частности, сплаве  $\pi$  показано на рис. 7, а. В интервале температур  $t_1 - t_2$  этот сплав закристаллизуется как твердый  $\alpha$ -раствор, что можно записать как  $\mathcal{J}_{1-2} \rightarrow \alpha_{3-4}$ . При охлаждении от температуры  $t_2$  до  $t_3$  в сплаве не происходит фазовых превращений. Как только температура сплава понизится до  $t_3$  (точка 5 на кривой  $ka$ ),  $\alpha_1$ -раствор состава точки 5 окажется насыщенным относительно другого  $\alpha_2$ -раствора, и при дальнейшем понижении температуры пойдет превращение  $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ . Состав образующегося  $\alpha_2$ -раствора определится точкой 6 на кривой  $kb$ . При понижении температуры от  $t_3$  до комнатной состав распадающегося  $\alpha_1$ -раствора изменится по кривой  $ka$  в направлении от точки 5 к точке  $a$ , а состав выделяющегося  $\alpha_2$ -раствора — по кривой  $kb$  в направлении от точки 6 к точке  $b$ , т.е.

$\alpha_1(5-a) \xrightarrow{t_3 - t_{\text{комн}}} \alpha_2(6-b)$ . Как и при кристаллизации, для протекания превращения  $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$  требуется переохлаждение сплава ниже кривой  $ka$  (см. выше § 4, п. 3).

В интервале температур  $t_3 - t_{\text{комн}}$  доля исходного  $\alpha_1$ -раствора в сплаве  $\pi$  уменьшается, а доля образующегося  $\alpha_2$ -раствора увеличивается, что можно показать с помощью правила рычага. При комнатной температуре доли  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -растворов (составов точек  $a$  и  $b$ ) определяются отношениями отрезков  $nb/ab$  и  $an/ab$ , т.е. на долю исходного  $\alpha$  (или  $\alpha_1$ )-раствора останется около 80 % от массы всего сплава.

На кривой охлаждения сплава  $\lambda$  наблюдаются три критические точки (рис. 7, б): две верхние отвечают температурам ликвидуса и солидуса ( $t_1$  и  $t_2$ ), а нижняя ( $t_3$ ) – температуре начала распада  $\alpha_1$ -раствора.

Распад твердых растворов при понижении температуры в системах с бинамальными кривыми обусловлен усилением взаимодействия одноименных атомов  $A - A$  и  $B - B$  по сравнению с взаимодействием разноименных атомов  $A - B$ , т.е. стремлением атомов одного сорта окружить себя атомами того же сорта (образованием ближнего порядка в расположении атомов, см. § 7).

### 3. Механизмы распада пересыщенных твердых растворов

При температурах ниже бинодали  $akb$  твердый  $\alpha_1$  (или  $\alpha_2$ )-раствор оказывается пересыщенным и распадается с образованием другого твердого раствора, который от исходного отличается только химическим составом. Такой распад может идти по двум различным механизмам: а) спиновального распада и б) образования и роста зародышей\*.

Особенности спиновального распада поясним с помощью рис. 8, на котором в верхней части показана бинодаль  $akb$ , а в нижней – зависимости энергии Гиббса  $\alpha$ -раствора при температурах  $t_1 > t_k$  и  $t_2 < t_k$ . При температуре  $t_1$  стабильна одна фаза и кривая энергии Гиббса  $\alpha$ -раствора на всем протяжении своей выпуклостью обращена вниз. Наоборот, при температуре  $t_2$  в интервале концентраций 1–2 стабильна не одна, а две твердые фазы составов точек 1 и 2, положение которых определяется точками касания общей касательной 1–2 к двум участкам кривой энергии Гиббса. Участок  $1s_1s_22$  этой кривой относится к твердым  $\alpha$ -растворам, неустойчивым при температуре  $t_2$ , так как на этом участке энергии Гиббса смеси двух фаз больше энергии Гиббса смеси двух фаз составов точек 1 и 2.

Из изложенного следует, что в сплавах, расположенных по обе стороны от критической точки  $k$ , сколь угодно малое расслоение исходного  $\alpha$ -раствора с самого начала может протекать с уменьшением энергии Гиббса. Для начала распада  $\alpha$ -раствора на требуется образования критических зародышей новой фазы, что всегда сопровождается начальным повышением энергии Гиббса (см. ниже). Такой распад получил название спиновального и происходит сразу по всему объему кристаллов исходного твердого раствора.

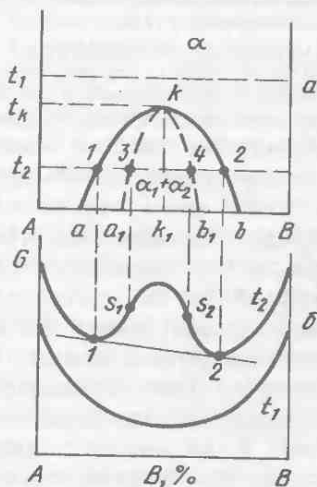


Рис. 8

\* См., например: И.И.Новиков. Теория термической обработки металлов. 4-е изд. – М.: Металлургия, 1986. – Гл. XI.

Спинодальный распад возможен не во всех сплавах ниже бинодали  $a1k2b$ , а только в сравнительно узком интервале концентраций, в котором кривая энергии Гиббса исходного  $\alpha$ -раствора обращена выпуклостью вверх, т.е. от оси концентраций. При температуре  $t_2$  этот интервал слева и справа ограничен точками перегиба  $s_1$  и  $s_2$ , которые называют спинодальными. При повышении температуры спинодальные точки сближаются и при температуре  $t_k$  сливаются с критической точкой. Описываемые спинодальными точками кривые  $a_13k$  и  $b_14k$ , расположенные под бинодалью  $a1k2b$ , называют химической спинодалью, или просто спинодалью.

Соседние слои разного состава ( $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ ), образующиеся при спинодальном распаде, отделены один от другого когерентными границами, поэтому двухфазная структура  $\alpha_1 + \alpha_2$  не видна под световым микроскопом.

Ниже химической спинодали должна располагаться еще одна кривая, называемая когерентной спинодалью, которая отвечает температурам начала распада  $\alpha$ -раствора с учетом упругой деформации на когерентных границах. Если спинодальный распад заходит далеко, то упругие напряжения могут привести к нарушению когерентности между слоями  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  растворов и образованию некогерентных межфазных границ между ними. В принципе такую двухфазную структуру при больших увеличениях можно увидеть и под световым микроскопом.

Распад с образованием и ростом зародышей новой фазы в отличие от спинодального распада происходит как образование и последующий рост зародышей новой фазы. При образовании зародышей с размерами меньше критической энергии Гиббса сплава повышается и, наоборот, рост зародышей с размерами больше критического всегда сопровождается уменьшением энергии Гиббса.

В системах с бинодальной кривой (см. рис. 7, а) распад твердого раствора с образованием и ростом зародышей протекает в сплавах, расположенных по составу между бинодалью  $a1k2b$  и химической спинодалью  $a_13k4b_2$ . Распад по этому механизму наблюдается и в других системах, в которых образующаяся фаза (например, химическое соединение) отличается от исходного твердого раствора не только составом, но и кристаллической структурой.

На начальных стадиях распада межфазные границы когерентны, на более поздних стадиях они превращаются в полу- и некогерентные, так что частицы новой фазы можно увидеть под световым микроскопом.

Распад с образованием и ростом зародышей новой фазы типичен для металлических сплавов и наиболее распространен.

Кристаллы твердого  $\alpha$ -раствора, выделяющиеся из жидкости, принято называть первичными (или избыточными). В отличие от них кристаллы второй фазы, образующиеся в твердом состоянии в результате распада пересыщенного твердого раствора, называют вторичными. Сам процесс распада твердого раствора можно назвать вторичной кристаллизацией.

Бинодальная кривая  $akb$  (см. рис. 7, а) всегда располагается ниже кривой солидуса и не может ее пересекать. Если бинодаль пересекает кривую солидуса, то неограниченная растворимость компонентов  $A$  и  $B$  в твердом состоянии при высоких температурах нарушается. В этом случае в равновесии с жидкой фазой оказываются два разных (по составу и кристаллической структуре) твердых  $\alpha$ - и  $\beta$ -раствора на основе компонентов  $A$  и  $B$  и на диаграмме состояния такой системы появляется горизонталь — геометрический образ трехфазного (т.е. неинвариантного) равновесия эвтектического ( $J \rightleftharpoons \alpha + \beta$ ) или перитектического ( $J + \beta \rightleftharpoons \alpha$ ) типа (см. гл. 3).



## § 7. Диаграммы состояния систем с упорядоченными твердыми растворами

Разрыв непрерывной растворимости компонентов  $A$  и  $B$  в твердом состоянии возможен также в результате упорядочения твердого  $\alpha$ -раствора. В таких системах помимо равновесия  $\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha$  реализуется равновесие неупорядоченного  $\alpha$ - и упорядоченного  $\alpha'$ -твердых растворов, т.е.  $\alpha \rightleftharpoons \alpha'$ .

В неупорядоченном твердом растворе атомы компонентов  $A$  и  $B$  беспорядочно располагаются по узлам кристаллической решетки. Наоборот, упорядоченный раствор характеризуется закономерным расположением атомов компонентов в узлах кристаллической решетки. Если закономерное расположение разноименных атомов распространяется на расстояния, соизмеримые с размерами кристаллов, то говорят о возникновении *дальнего порядка*. В неупорядоченном твердом растворе дальний порядок отсутствует, но может существовать *ближний порядок* или закономерное расположение атомов разного сорта на нескольких межатомных расстояниях.

Обычно упорядочение в твердых растворах наблюдается при низких температурах. Составы таких растворов можно описать простыми стехиометрическими формулами типа  $AB$ ,  $A_2B$  и др. Этим составам отвечает *максимальная степень* дальнего порядка в расположении атомов. При удалении от этих составов степень порядка уменьшается. Упорядоченные твердые растворы часто называют *сверхструктурами* из-за появления на их рентгенограммах дополнительных (сверхструктурных) линий.

Упорядочение твердого раствора при понижении температуры может протекать как фазовый переход *первого рода*, т.е. подчиняться правилу фаз Гиббса, и как фазовый переход *второго рода*, т.е. не подчиняться этому правилу. В соответствии с этим диаграммы состояния систем с упорядоченными твердыми растворами имеют различный вид.

Если упорядочение происходит как фазовый переход первого рода, то на диаграмме состояния (рис. 9, а) имеются две кривые  $akd$  и  $bkc$ , называемые кривыми равновесия неупорядоченного и упорядоченного твердых растворов  $\alpha \rightleftharpoons \alpha'$  или начала и конца упорядочения  $\alpha \rightarrow \alpha'$ . В англоязычной литературе кривую  $akd$  начала упорядочения (при понижении температуры) и кривую  $bkc$  начала разупорядочения (при нагреве) называют *кривыми ордуса* и *дизордуса* (производные от англ. order – порядок и disorder – беспорядок).

Температуру  $t_k$  перехода неупорядоченного  $\alpha$ -раствора стехиометрического состава (точки  $k$ ) в упорядоченный  $\alpha'$ -раствор называют *точкой Курнакова*. Н.С.Курнаков с сотрудниками впервые (1914 г.) обнаружил упорядоченные фазы в системе  $Au - Cu$ .

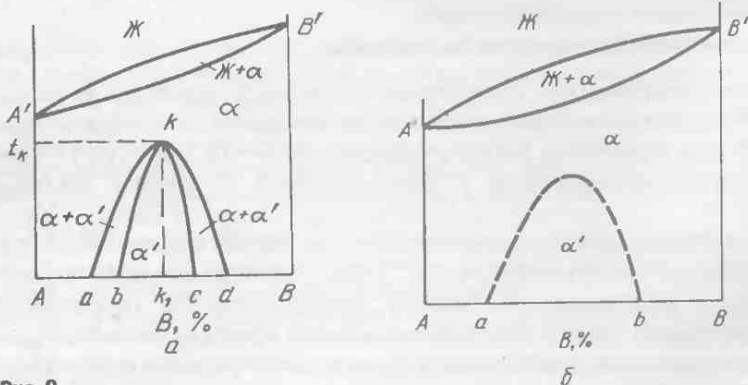


Рис. 9

В сплаве  $k_1$  при температуре  $t_k$  в равновесии оказываются неупорядоченный  $\alpha_k$  и упорядоченный  $\alpha'_k$ -растворы идентичного состава, поэтому это равновесие является неинвариантным (см. § 2). При охлаждении сплава  $k_1$  превращение  $\alpha_k \rightarrow \alpha'_k$  происходит при постоянной температуре  $t_k$  с заметным тепловым эффектом. В сплавах участков  $b - k_1$  и  $k_1 - c$  превращение  $\alpha \rightarrow \alpha'$  совершается в интервалах температур между кривыми  $akd$  и  $bkc$ , по которым изменяются составы  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -растворов. В двухфазных областях  $\alpha + \alpha'$  между этими кривыми сплавы состоят из неупорядоченного  $\alpha$ - и упорядоченного  $\alpha'$ -растворов разного состава. Доли этих растворов при разных температурах можно определить с помощью правила рычага.

Образование упорядоченного  $\alpha'$ -раствора, т.е. стремление атомов разного сорта закономерно располагаться по узлам кристаллической решетки, свидетельствует о более сильной химической связи между разноименными атомами в упорядоченном растворе, чем в неупорядоченном. С этой точки зрения упорядоченные твердые растворы стехиометрических составов близки к химическим соединениям и твердым растворам на их основе. Упорядоченный  $\alpha'$ -раствор состава точки  $k_1$  можно рассматривать как соединение  $A_m B_n$ , которое образуется в твердом состоянии из неупорядоченного  $\alpha$ -раствора, а сплавы области  $bkc$ , расположенные левее и правее пунктирной ординаты  $kk_1$  — соответственно как твердые растворы компонентов  $A$  и  $B$  в этом соединении.

Иногда упорядоченные твердые растворы ошибочно называют соединениями (или фазами) Курнакова, хотя в свое время фазами Курнакова было предложено называть (Н.В.Агеев) непрерывные ряды твердых растворов между дальтонидами и бертоллидами в тройных системах (см. §§ 14 и 48).

Упорядочение как фазовый переход первого рода встречается

не только в твердых растворах, но и в промежуточных фазах (см. § 18). Во всех случаях на диаграммах состояния между областями существования неупорядоченной и упорядоченной фаз всегда имеются двухфазные области, сплавы которых состоят из обеих фаз.

Если упорядочение твердого раствора происходит как фазовый переход второго рода, то на диаграмме состояния (рис. 9, б) имеется только одна кривая  $ab$ , отделяющая области существования неупорядоченного  $\alpha$ - и упорядоченного  $\alpha'$ -растворов. Эта кривая изображает зависимость точки Курнакова (температуры  $t_k$ ) от состава. Между ниспадающими ветвями кривой  $ab$  нельзя проводить коноды, поскольку эти ветви не изображают составов  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -растворов при разных температурах.

Упорядочение  $\alpha$ -раствора в сплавах участка  $a - b$  при понижении температуры всегда происходит постепенно, без заметного теплового эффекта, неупорядоченный  $\alpha$ - и упорядоченный  $\alpha'$ -растворы имеют один и тот же химический состав, определяемый составом сплава. Упорядочение  $\alpha \rightarrow \alpha'$  в такой системе следует рассматривать как постепенное (по температуре) образование в кристаллической решетке неупорядоченного  $\alpha$ -раствора участков с закономерным расположением разноименных атомов, поэтому  $\alpha$ -раствор ниже кривой  $ab$  всегда частично упорядочен и степень этого упорядочения зависит от температуры.

Поскольку упорядочение твердых растворов обусловлено перестройкой их кристаллической структуры на атомном уровне, то межфазные границы между неупорядоченным  $\alpha$ - и упорядоченным  $\alpha'$ -растворами под световым микроскопом не видны. Упорядоченные твердые растворы обнаруживают различными структурными методами исследования (рентгеновский, нейтронографический и др.) и по изменению физических и механических свойств.

### Глава 3. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ С МОНО- И НОНВАРИАНТНЫМИ РАВНОВЕСИЯМИ

Выше мы видели (§§ 6 и 7), что при разрыве непрерывной растворимости компонентов  $A$  и  $B$  в твердом состоянии образуются *граничные растворы* на их основе. От непрерывных твердых растворов эти растворы отличаются только тем, что имеют ограниченную протяженность по составу. В металлических системах граничные растворы могут участвовать в различных моно- и невариантных равновесиях.

#### §8. Граничные растворы на основе компонентов

Граничные растворы образуются всегда при несоблюдении условий образования непрерывных твердых растворов (см. § 4), т.е. когда компоненты заметно отличаются строением и размерами атомов, кристаллической структурой и физико-химическими свойствами.

Граничные растворы могут образовываться по типу замещения и внедрения. Растворы внедрения обычно в переходных металлах образуют неметаллические элементы (водород, азот, кислород и др.), атомные радиусы которых значительно меньше, чем у металла-растворителя. При образовании раствора внедрения атомы неметалла располагаются не в узлах, а в междоузлиях кристаллической решетки растворителя. Если для растворов замещения характерно постоянное число атомов разного сорта в элементарной ячейке, то для растворов внедрения оно переменное и зависит от состава. В силу своей природы растворы внедрения на основе металлов не могут быть непрерывными (от А до В), а всегда имеют ограниченную протяженность.

Граничные растворы разных типов образуются и при полной, и при ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии. При полной взаимной растворимости компонентов в жидком состоянии граничные растворы могут иметь различную протяженность (от десятых, сотых или более мелких долей процента до нескольких целых или десятков процентов), а при ограниченной растворимости протяженность областей граничных растворов обычно невелика (доли процента или целые проценты).

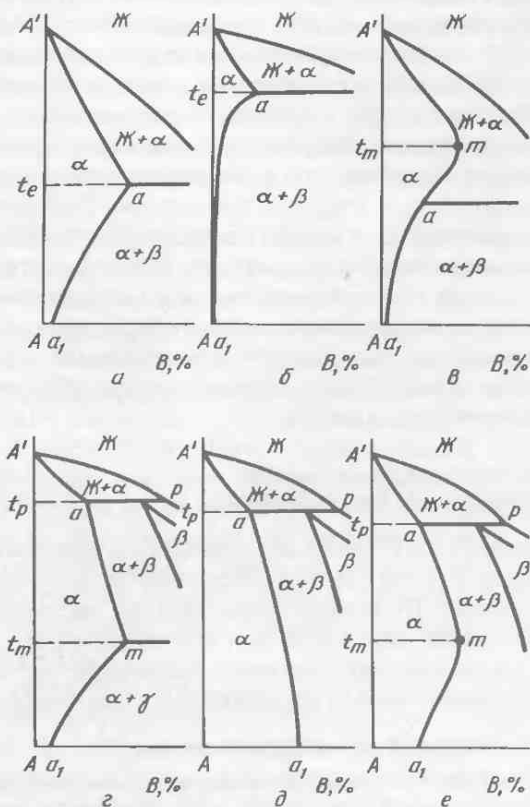


Рис. 10

Частое отсутствие областей граничных растворов на диаграммах состояния связано не с тем, что их действительно нет, а с невозможностью изображения незначительной растворимости в твердом состоянии в избранном масштабе или с тем, что эта растворимость просто не изучена.

В зависимости от характера изменения растворимости одного компонента в другом при понижении температуры кривые ограниченной растворимости в твердом состоянии, называемые также кривыми сольеуса, или просто сольеусом (от англ. solve – растворять и латинского суффикса us), имеют различный вид (рис. 10).

Обычно растеоримость одного компонента в другом в твердом состоянии уменьшается (см. рис. 10, а), иногда очень значительно. Часто резкое уменьшение растворимости наблюдается при высоких температурах (см. рис. 10, б), а при низких температурах она изменяется незначительно. В обоих случаях максимальная растворимость компонента В в компоненте А (точка а) наблюдается при температуре соответствующей горизонтали, отвечающей инвариантному равновесию (эвтектическому, перитектическому и др.).

Для многих систем характерна *ретроградная* растворимость, когда она сначала увеличивается при понижении температуры до  $t_m$ , которая может быть выше (см. рис. 10, е) или ниже (см. рис. 10, з) температуры соответствующей горизонтали, а затем – уменьшается. В первом случае точка максимальной растворимости  $m$  располагается на кривой солидуса  $A'ma$ , во втором (точка  $m_1$ ) – на кривой сольеуса  $am_1a_1$ . Термин "ретроградный" происходит от лат. retrogradus – идущий назад. Иногда ретроградную растворимость неправильно называют отрицательной растворимостью.

В ряде систем растворимость одного компонента в другом при понижении температуры все время увеличивается (см. рис. 10, д). Наконец, возможна и чисто ретроградная растворимость (см. рис. 10, е), когда точка максимальной растворимости  $m$  располагается на кривой сольеуса  $ama_1$  и к этой точке не примыкает горизонталь инвариантного равновесия.

## § 9. Диаграмма состояния системы с эвтектическим равновесием

### 1. Диаграмма состояния

Особенность рассматриваемой диаграммы состояния (рис. 11, а) – снижение температур начала и конца кристаллизации граничных  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов при добавлении компонентов А и В одного к другому, в результате чего при температуре  $t_e$  жидкая фаза  $J_e$  оказывается в эвтектическом равновесии с  $\alpha_a$ - и  $\beta_b$ -растворами, т.е.  $J_e = \alpha_a + \beta_b$ . Эвтектическое равновесие наблюдается во всех сплавах, расположенных между точками максимальной растворимости а и б. В соответствии с этим горизонталь  $ab$  и точку е на этой горизонтали также называют эвтектическими, а жидкую фазу  $J_e$  и структурную составляющую  $\alpha_a + \beta_b$  (см. ниже), которая выделяется из этой жидкости по реакции  $J_e \rightarrow \alpha_a + \beta_b$ , – эвтектикой.

Термин "эвтектический" (греч.) означает "хорошо, легко плавящийся"; эвтектический сплав или эвтектика – это легкоплавкий сплав с самой низкой температурой кристаллизации (плавления) в рассматриваемой системе. Из-за смешения греческих глаголов "плавить" и

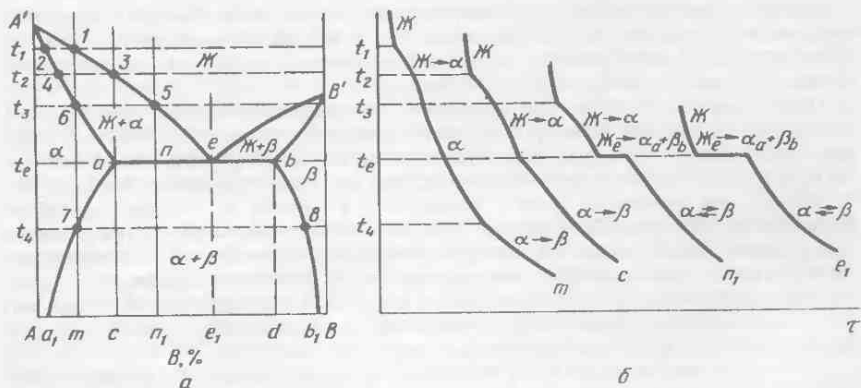


Рис. 11

"строить" отдельные исследователи ошибочно трактуют термин "эвтектический" как "хорошо построенный, мелкозернистый" (см. п. 3).

Статистический анализ, проведенный В.М.Воздвиженским, показал, что эвтектические системы образуются при несоблюдении хотя бы одного из неравенств  $n_S \leq 1,10$  и  $n_T > 0,55n_V^2$ , где  $n_S$ ,  $n_T$  и  $n_V$  — соответственно энтропийный, температурный и объемный факторы (см. § 4). Первое неравенство совпадает с одним из условий образования непрерывных твердых растворов, а второе — свидетельствует об определенном соотношении между температурами плавления компонентов и их атомно-кристаллическим строением. Эвтектические системы обычно образуют компоненты, отличающиеся или типом химической связи, или (при небольшой разнице в температурах плавления) строением и размерами атомов.

Температуры начала кристаллизации граничных  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов изображаются кривыми ликвидуса  $A'e$  и  $B'e$ , а температуры конца кристаллизации — соответственно кривыми солидуса  $A'a$  и  $B'b$ . Сплавы участка  $a - b$  заканчивают кристаллизацию при температуре  $t_e$  по эвтектической реакции  $Ж_e \rightarrow \alpha_a + \beta_b$ . Эвтектическая горизонталь  $ab$  является линией солидуса этих сплавов.

Кривые  $aa_1$  и  $bb_1$  — это кривые сольвуса, изображающие равновесие двух граничных растворов  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  при разных температурах. Названные кривые показывают, как изменяется растворимость компонента  $B$  в компоненте  $A$  и, наоборот, компонента  $A$  в компоненте  $B$  при понижении температуры от эвтектической до комнатной. Сплавы, расположенные в  $\alpha$ -области (левее и выше кривой  $aa_1$ ), представляют собой ненасыщенные твердые растворы компонента  $B$  в компоненте  $A$ , а сплавы, расположенные в  $\beta$ -области (правее и выше кривой  $bb_1$ ), — соответ-

ственно ненасыщенные растворы компонента  $A$  в компоненте  $B$ . Если фигуративные точки сплавов попадают на кривые  $aa_1$  и  $bb_1$ , то  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворы становятся насыщенными, и при понижении температуры из них выделяются соответственно вторичные  $\beta$ - или  $\alpha$ -кристаллы. Наконец, сплавы двухфазной области  $\alpha + \beta$  (расположенные между кривыми  $aa_1$  и  $bb_1$ ) всегда состоят из насыщенных один относительно другого  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов.

Максимальная взаимная растворимость компонентов  $A$  и  $B$  в твердом состоянии наблюдается при эвтектической температуре и изображается точками  $a$  и  $b$ . С понижением температуры растворимость уменьшается и при комнатной температуре изображается соответственно точками  $a_1$  и  $b_1$ .

Кривые ликвидуса  $A'e$  и  $B'e$ , помимо температур начала кристаллизации граничных  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов, характеризуют также составы жидкости, насыщенной относительно кристаллов этих растворов. При эвтектической температуре жидкость  $J_e$  одновременно насыщена относительно  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллов составов точек  $a$  и  $b$ , так как эвтектическая точка  $e$  принадлежит обеим кривым ликвидуса  $A'e$  и  $B'e$ .

Особенность эвтектического равновесия  $J_e \rightleftharpoons \alpha_a + \beta_b$  при температуре  $t_e$  заключается в том, что состав жидкой фазы изображается точкой  $e$ , расположенной на горизонтали  $ab$  между точками максимальной растворимости  $a$  и  $b$ . Точки  $a$  и  $b$  в свою очередь изображают составы выделяющихся из жидкости  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллов при смещении равновесия  $J_e \rightleftharpoons \alpha_a + \beta_b$  вправо. Эвтектическая реакция всегда протекает как  $J_e \rightarrow \alpha_a + \beta_b$ , а не иначе ( $J_e + \alpha_a \rightarrow \beta_b$  или  $J_e + \beta_b \rightarrow \alpha_a$ ), в противном случае нарушается материальный баланс по компонентам (например, из жидкости  $J_e$  и  $\alpha_a$ -кристаллов, содержащих соответственно около 50 и 10 % компонента  $B$ , нельзя получить  $\beta_b$ -кристаллы, содержащие около 90 % компонента  $B$ , и т.д.).

Сплавы участка  $a - e$  называют *дозэвтектическими*, сплавы участка  $e - b$  — *заэвтектическими*, а сплав, отвечающий по составу точке  $e$ , — соответственно *эвтектическим* или просто *эвтектикой*. Такое деление сплавов условно, так как доэвтектические сплавы могут оказаться заэвтектическими и наоборот, если компоненты  $A$  и  $B$  поменять местами.

## 2. Кристаллизация сплавов и их структура

Сплавы участков  $A - a_1$  и  $b_1 - B$  кристаллизуются так же, как и сплавы системы с непрерывными рядами жидких и твердых растворов (см. § 4). На кривых охлаждения эти сплавы имеют по две критические точки (перегибы), отвечающие соответственно температурам начала и конца кристаллизации (см. рис. 2, б). Более сложные превращения

протекают в сплавах участка  $a_1 - b_1$ , например, сплавах  $m$ ,  $c$ ,  $n_1$  и  $e_1$  (см. рис. 11, а).

В интервале температур  $t_1 - t_3$  сплав  $m$  кристаллизуется как граничный  $\alpha$ -раствор ( $J_{1-5} \rightarrow \alpha_{2-6}$ ) и при охлаждении до температуры  $t_4$  в нем не протекают фазовые превращения. При температуре  $t_4$   $\alpha$ -кристаллы состава точки 7 становятся насыщенными относительно  $\beta$ -кристаллов состава точки 8. Поэтому при дальнейшем понижении температуры из первичных  $\alpha$ -кристаллов, изменяющих состав по кривой сольвуса  $aa_1$  в направлении от точки 7 к точке  $a_1$ , выделяются вторичные  $\beta$ -кристаллы, состав которых будет изменяться по второй кривой сольвуса  $bb_1$  в направлении от точки 8 к точке  $b_1$ , т.е.

$\alpha_{7-a_1} \xrightarrow{t_4 - t_{\text{комн}}} \beta_{8-b_1}$  При комнатной температуре  $\alpha_{a_1}$ -кристаллы окажутся в равновесии с  $\beta_{b_1}$ -кристаллами, и доли этих фаз можно измерить отношениями отрезков  $mb_1/a_1b_1$  и  $ma_1/a_1b_1$ .

На кривой охлаждения сплав  $m$  имеет три критические точки (см. рис. 11, б): две верхние точки отвечают температурам начала и конца первичной кристаллизации  $\alpha$ -раствора, а третья (нижняя) точка — соответственно температуре начала выделения вторичных  $\beta$ - из первичных  $\alpha$ -кристаллов. Под микроскопом в структуре этого сплава (рис. 12) при средних увеличениях можно увидеть две структурные составляющие — первичные  $\alpha$ - и вторичные  $\beta$ -кристаллы.

Под структурными составляющими в металлических сплавах обычно понимают характерные участки их микроструктуры, которые при средних увеличениях микроскопа имеют однообразное строение, отличное от строения других участков. Структурная составляющая может быть однофазной или состоять из нескольких фаз. В сплаве  $m$  обе структурные составляющие — первичные  $\alpha$ - и вторичные  $\beta$ -кристаллы — однофазные. Ниже мы увидим, что в других сплавах кристаллизуется эвтектика  $\alpha + \beta$ , которая является двухфазной структурной составляющей.

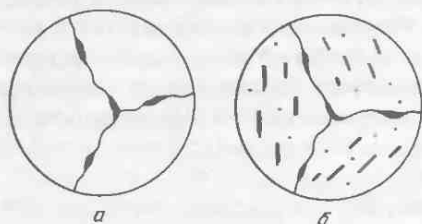


Рис. 12

При очень медленном охлаждении вторичные  $\beta$ -кристаллы выделяются по границам первичных  $\alpha$ -кристаллов в виде сравнительно компактных частиц (см. рис. 12, а). При ускоренном охлаждении вторичные  $\beta$ -кристаллы могут выделяться не только по границам, но и внутри



первичных  $\alpha$ -кристаллов (см. рис. 12, б). Обычно вторичные выделения имеют пластинчатую (или игольчатую) форму и в пределах каждого зерна  $\alpha$ -фазы кристаллографически ориентированы.

Аналогичные превращения протекают в сплавах участка  $b_1 - d$  с той только разницей, что в них из жидкости выделяются первичные  $\beta$ -кристаллы, из которых ниже кривой сольвуса  $bb_1$  - вторичные  $\alpha$ -кристаллы.

В отличие от сплава  $m$  кристаллизация сплава  $c$  заканчивается при эвтектической температуре ( $J_{3-e} \xrightarrow{t_2 - t_e} \alpha_a - a$ ), когда все первичные  $\alpha$ -кристаллы принимают состав точки  $a$ , а исчезающая жидкость - соответственно точки  $e$ . Поэтому эвтектическая реакция  $J_e \rightarrow \alpha_a + \beta_b$  в этом сплаве не протекает.

В момент окончания кристаллизации первичные  $\alpha_a$ -кристаллы оказываются насыщенными относительно  $\beta_b$ -кристаллов, богатых компонентом  $B$ . Поэтому при понижении температуры ниже  $t_e$  в сплаве  $c$  сразу начинается вторичная кристаллизация: из первичных  $\alpha$ -кристаллов, изменяющих свой состав по кривой сольвуса  $aa_1$  в направлении от точки  $a$  к точке  $a_1$ , выделяются вторичные  $\beta$ -кристаллы, состав которых изменяется по второй кривой сольвуса  $bb_1$  в направлении от точки  $b$  к точке  $b_1$ , т.е.  $\alpha_{a-a_1} \xrightarrow{t_e - t_{\text{комн}}} \beta_b - b_1$ . При комнатной температуре в этом сплаве в равновесии оказываются  $\alpha_{a_1}$ - и  $\beta_{b_1}$ -кристаллы, доли которых измеряются соответственно отношениями отрезков  $b_1c/a_1b_1$  и  $a_1c/a_1b_1$ .

На кривой охлаждения сплава  $c$  видны две критические точки (см. рис. 11, б): верхняя точка отвечает температуре начала, а нижняя (при  $t_e$ ) - одновременно температурам конца кристаллизации и начала распада  $\alpha$ -раствора с выделением из него вторичных кристаллов  $\beta$ -раствора. По структуре этот сплав от предыдущего сплава  $m$  будет отличаться только тем, что в нем будет несколько больше вторичных  $\beta$ - ( $a_1c/a_1b_1 > a_1m/a_1b_1$ ) и соответственно меньше первичных  $\alpha$ -кристаллов ( $b_1c/a_1b_1 < mb_1/a_1b_1$ ).

В до- и заэвтектических сплавах помимо первичных  $\alpha$ - или  $\beta$ -кристаллов выделяется эвтектика  $\alpha + \beta$ , а при охлаждении в твердом состоянии - соответственно вторичные  $\beta$ - и  $\alpha$ -кристаллы из  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллов разного происхождения.

В частности, процесс первичной кристаллизации доэвтектического сплава  $n_1$  можно записать как  $J_{5-e} \xrightarrow{t_3 - t_e} \alpha_6 - a$ . При температуре  $t_e$  доли первичных  $\alpha_a$ -кристаллов и оставшейся жидкости  $J_e$  определяются отношениями отрезков  $ne/ae$  и  $an/ae$ . Кристаллизация этого сплава закончится при температуре  $t_e$  по эвтектической реакции  $J_e \rightarrow \alpha_a + \beta_b$ . В момент окончания кристаллизации эвтектики доля

всех  $\alpha_a$ -кристаллов (первичных и эвтектических) измерится отношением отрезков  $nb/ab$ , а эвтектических  $\beta_b$ -кристаллов – соответственно отношением  $an/ab$ .

По окончании кристаллизации эвтектики сплав  $n_1$  оказывается состоящим из первичных  $\alpha_a$ -кристаллов и эвтектики  $\alpha_a + \beta_b$ . Доли этих структурных составляющих измеряются отношениями отрезков  $ne/ae$  и  $an/ae$ , т.е. теми же отношениями, с помощью которых мы оценивали доли первичных  $\alpha_a$ -кристаллов и жидкости  $J_e$  до начала ее кристаллизации (см. выше).

Из-за уменьшения взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии при понижении температуры из  $\alpha_a$ - и  $\beta_b$ -кристаллов, насыщенных друг относительно друга, начиная с эвтектической температуры  $t_e$ , будут выделяться вторичные  $\beta$ - и  $\alpha$ -кристаллы. Условно это можно записать как  $\alpha_a - a_1 \xrightleftharpoons[t_{\text{комн}}]{t_e} \delta_b - b_1$ , где стрелки в обе стороны означают, что вторичные  $\beta$ -кристаллы выделяются из  $\alpha$ -кристаллов (первичных и эвтектических), а  $\alpha$ -кристаллы – соответственно из эвтектических  $\beta$ -кристаллов.

При комнатной температуре все  $\alpha$ -кристаллы (первичные, эвтектические и вторичные) примут состав точки  $a_1$ , а  $\beta$ -кристаллы (эвтектические и вторичные) – соответственно состав точки  $b_1$ . Долю вторичных  $\beta_b$ -кристаллов в сплаве  $n_1$  можно оценить произведением  $(a_1c/a_1b_1) \times (bn/ab)$ , где первое отношение отрезков характеризует максимально возможное количество вторичных  $\beta$ -кристаллов в сплавах рассматриваемой системы (нетрудно видеть, что это будет в сплаве  $c$ ), а второе – соответственно суммарное количество всех (т.е. первичных и эвтектических)  $\alpha_a$ -кристаллов, из которых выделяются вторичные  $\beta$ -кристаллы. Аналогично, долю вторичных  $\alpha_a$ -кристаллов можно оценить произведением  $(db_1/a_1b_1)(an/ab)$ , где первый множитель – это также максимально возможное количество вторичных  $\alpha$ -кристаллов (очевидно, в сплаве  $d$ ), а второй – соответственно количество эвтектических  $\beta_b$ -кристаллов, из которых выделяются вторичные  $\alpha$ -кристаллы.

На кривой охлаждения сплава  $n_1$  видны две критические точки (см. рис. 11, б): верхняя точка (перегиб) отвечает температуре начала кристаллизации  $\alpha$ -раствора, а нижняя (горизонтальная площадка при  $t_e$ ) – соответственно температуре кристаллизации эвтектики  $\alpha + \beta$  и начала выделения вторичных  $\beta$ - и  $\alpha$ -кристаллов из  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллов разного происхождения.

Под микроскопом в структуре этого сплава можно увидеть главным образом три структурные составляющие: первичные  $\alpha$ -кристаллы, эвтектику  $\alpha + \beta$  и выделения вторичных  $\beta$ - внутри первичных  $\alpha$ -кристаллов. Вторичные  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллы на фоне дисперсной эвтектики

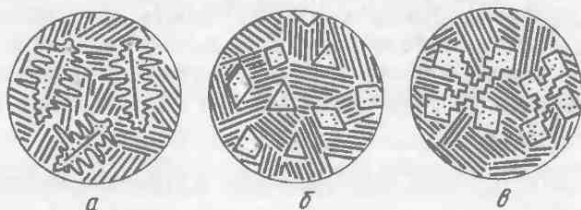


Рис. 13

$\alpha + \beta$  заметны не будут, потому что они "соются" с эвтектическими  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллами, выделяясь на них как на подложке. Возможные варианты микроструктуры сплава показаны на рис. 13.

Первичные кристаллы могут выглядеть по-разному. Типичные металлы и граничные растворы на их основе обычно кристаллизуются в виде разветвленных кристаллов (дендритов) с округлыми ветвями (см. рис. 13, а), полупроводники и полуметаллы, а также многие промежуточные фазы (см. § 13) – в виде ограненных кристаллов, имеющих форму компактных многогранников (см. рис. 13, б) или дендритов с ограненными ответвлениями (см. рис. 13, в). С увеличением скорости охлаждения в интервале кристаллизации разветвленность дендритов возрастает. Вокруг первичных  $\alpha$ -кристаллов видна вторая структурная составляющая – эвтектика  $\alpha + \beta$ , имеющая пластинчатое или другое строение (см. ниже). Наконец, внутри первичных  $\alpha$ -кристаллов в небольшом количестве видна третья структурная составляющая – вторичные  $\beta$ -кристаллы.

Аналогично сплаву  $n_1$  кристаллизуются другие доэвтектические, а также заэвтектические сплавы. Заэвтектические сплавы от сплава  $n_1$  отличаются только первичными и видимыми под микроскопом вторичными кристаллами, все же фазовые превращения, протекающие в этих сплавах, повторяют превращения в сплаве  $n_1$ .

В эвтектическом сплаве  $e_1$  отсутствуют выделения первичных  $\alpha$ - или  $\beta$ -кристаллов. Этот сплав кристаллизуется при постоянной температуре  $t_e$  в эвтектику, т.е.  $J_e \rightarrow \alpha_a + \beta_b$ . В момент окончания кристаллизации жидкости  $J_e$  доли  $\alpha_a$ - и  $\beta_b$ -кристаллов определяются отношениями отрезков  $be/ab$  и  $ae/ab$ . При охлаждении до комнатной температуры в сплаве протекает вторичная кристаллизация:

$\alpha_a - a_1 \xrightleftharpoons[t_{\text{комн}}]{t_e} \beta_b - b_1$ . Доли вторичных  $\alpha_{a_1}$ - и  $\beta_{b_1}$ -кристаллов, выделившихся из эвтектических  $\beta_b$ - и  $\alpha_a$ -кристаллов, при комнатной температуре можно оценить произведениями  $(ab_1/a_1b_1)(be/ab)$  и  $(a_1c/a_1b_1)(ae/ab)$ .

На кривой охлаждения сплав  $e_1$  имеет одну критическую точку – горизонтальную площадку – при температуре  $t_e$  (см. рис. 11, б), а в

структуре – главным образом одну структурную составляющую – эвтектику  $\alpha + \beta$ . Выделения вторичных  $\beta$ - и  $\alpha$ -кристаллов в структуре эвтектических сплавов обычно не видны, так как их сравнительно немного и они сливаются с эвтектическими  $\beta$ - и  $\alpha$ -кристаллами, выделяясь на них как на подложке.

### 3. Механизм эвтектической кристаллизации и строение эвтектик

Современные представления о кристаллизации эвтектик были сформулированы в 30-х годах А.А.Бочваром и развиты в работах К.П.Булдина и Ю.Н.Тарана\*.

В зависимости от строения на плоскости металлографического шлифа различают несколько видов эвтектик: пластинчатую (рис. 14, а), зернистую (рис. 14, б), скелетную (рис. 14, в), игольчатую (рис. 14, г) и др. Длительное время эвтектику рассматривали как смесь множества кристалликов разных фаз, выросших из разных центров. Последовательная сошлифовка тонких слоев и вытравливание одной из фаз показали, что в пределах одной эвтектической колонии каждая из фаз является непрерывной. Следовательно, эвтектическая колония – это взаимно проросшие, сильно разветвленные кристаллы разных фаз. Кристалл каждой из фаз, входящих в эвтектику, имеет множество ответвлений, которые, чередуясь в пространстве, дают на металлографическом шлифе (т.е. в произвольном плоском сечении) картину "смеси" этих фаз. По существу, каждая эвтектическая колония представляет собой двухфазный бикристалл, т.е. сросток двух сильно разветвленных кристаллов разных фаз.

Экспериментально показано, что каждая эвтектическая колония растет из своего одного центра. Зарождение колонии инициирует одна из фаз эвтектики, называемая базовой. Вторая фаза зарождается на базовой фазе как на подкладке. С этого момента и начинается кристаллизация эвтектики. Вторая фаза растет в виде плоского дендрита на базовом кристалле. Между ветвями этого дендрита прорастают ответвления базового кристалла. Рост эвтектической колонии, таким образом, представляет собой совместный (кооперативный) рост двух взаимопереплетенных кристаллов разных фаз. Базовая фаза является ведущей в этом росте: ее ответвления растут быстрее, а между ними формируются ответвления второй, ведомой фазы. Весь облик эвтектической колонии определяется ведущей фазой.

Обычно для ведущей фазы характерна большая доля направленных и более прочных связей между атомами в кристалле. В эвтектиках, состоящих из пар металл + неметалл и металл + промежуточная фаза, ведущей фазой является неме-

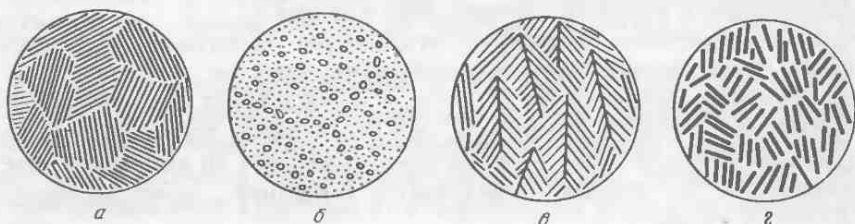


Рис. 14

\* См. также: И.И.Новиков. Металлография. Лабораторный практикум. – М.: МИСиС, 1984.

талл или промежуточная фаза. Например, в эвтектиках систем Al – Si, Fe – графит и Al – Si ведущими фазами являются соответственно кремний, графит и промежуточная фаза  $\text{CuAl}_2$ . Если эвтектика состоит из граничных растворов на основе металлов, то зарождение колоний инициируют кристаллы граничного раствора на основе более тугоплавкого металла, например, свинца и цинка в системах Pb – Sn и Zn – Sn.

Особенность эвтектической кристаллизации состоит в том, что в жидкости перед растущим бикристаллом очень быстро (на небольшие расстояния) протекает разделительная диффузия: атомы одного компонента перемещаются к одной фазе, а атомы другого – ко второй фазе. В результате такой диффузии не происходит пересыщения жидкости и зарождения кристаллов одной фазы перед растущими кристаллами другой фазы, и наоборот.

Форма и размеры ветвей ведущей фазы зависят от ее кристаллохимической природы и условий кристаллизации. С увеличением скорости охлаждения усиливается разветвление ведущей и ведомой фаз, уменьшается толщина ветвей и расстояние между ними, и внутреннее строение эвтектических колоний становится более дисперсным.

Эвтектику называют *нормальной*, если она состоит из хорошо различимых под микроскопом эвтектических колоний и характеризуется регулярным расположением ответвлений второй фазы. Колониальное строение наиболее четко проявляется у пластинчатых (см. рис. 14, в) и скелетных (см. рис. 14, а) эвтектик. Соседние колонии этих эвтектик легко различимы по направлению пластин. Колониальное строение зернистой эвтектики (см. рис. 14, б) выявить труднее, но и оно заметно при соответствующем увеличении: зернышки в центральной части колонии обычно мельче, а на периферии – крупнее. Зернистое строение эвтектических колоний, выявляемое на плоскости металлографического шлифа, обычно характерно для эвтектик с волнистой морфологией.

Эвтектику называют *аномальной*, если ее колонии не выявляются и вторая фаза располагается нерегулярно, хаотично. Примером может служить игольчатая эвтектика (см. рис. 14, з). К аномальным эвтектикам относятся эвтектики в самых распространенных промышленных литейных сплавах – чугунах (система Fe – C) и силуминах (система Al – Si). Аномальные эвтектики также состоят из бикристалльных колоний, но форма и геометрия ответвлений у кристаллов обеих фаз настолько сложны и нерегулярны, что на металлографическом шлифе такая эвтектика видна как беспорядочные "изолированные" включения одной фазы внутри другой, преобладающей по объему.

Если в сплаве, отличном по составу от эвтектического, выделяются первичные кристаллы ведущей фазы, то рост эвтектических колоний начинается от таких первичных кристаллов и эти кристаллы оказываются в центрах эвтектических колоний. Если первичные кристаллы представляют собой ведомую фазу, то эвтектические колонии располагаются между первичными кристаллами.

В тех случаях, когда при кристаллизации мало эвтектической жидкости или когда в эвтектике преобладает одна из фаз, колониальное строение эвтектики также не проявляется. Одна из фаз эвтектики может кристаллизоваться на поверхности первичных кристаллов той же фазы, сливаясь с ними, а вторая фаза образует прослойки между первичными кристаллами (рис. 15). О такой эвтектике говорят, что она структурно вырождается. Прослойки второй фазы эвтектического происхождения вокруг первичных кристаллов называют *вырожденной эвтектикой*.

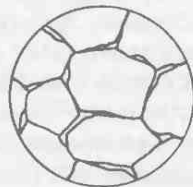


Рис. 15

Вырожденная эвтектика часто образуется в до- и заэвтектических сплавах, близких по составу к точкам максимальной растворимости компонентов в твердом состоянии (см. рис. 11, а, точки а и б). Вырожденная эвтектика может присутствовать в структуре сплавов типа  $m$  (см. рис. 11, а), образуясь в результате неравновесной кристаллизации (см. И.И.Новиков. Теория термической обработки металлов. 4-е изд. — М.: Металлургия, 1986. — Гл. 1, § 1).

Таким образом, традиционное представление об эвтектике как о смеси кристаллов разных фаз является неточным. Тем более эвтектику нельзя трактовать как механическую смесь разных фаз, как это иногда делают. В механической смеси отсутствует какое-либо взаимодействие между разными фазами. Эвтектика же образуется не при механическом смешении разных фаз, а при их совместной кристаллизации. Межфазная поверхность в эвтектических колониях оказывается очень сильно развитой, но хвртквризуются высоким совершенством строения. Подробнее о механизме эвтектической кристаллизации и структуре эвтектик см. в монографии: Ю.Т.Таран, В.И.Мазур. Структура эвтектических сплавов. М.: Металлургия, 1978. Гл. 4.

Количественное соотношение фаз в эвтектике не зависит от состава сплава, в котором она кристаллизуется. Во всех до- и заэвтектических сплавах (см. рис. 11, а) соотношение между  $\alpha_e$  и  $\beta_e$ -кристаллами в эвтектике при температуре  $t_e$  определяется одним и тем же отношением отрезков  $be/ae$ , которое характерно и для сплава  $e_1$  эвтектического состава.

В связи с рассмотрением структуры эвтектик отметим известную условность введенного выше понятия "структурная составляющая". В случае первичных и вторичных кристаллов это понятие тождественно понятию фазы. Однако эвтектику  $\alpha + \beta$  нельзя отождествлять с фазой, поскольку эта структурная составляющая состоит из двух различных  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Условность понятия структурная составляющая связана также с тем, что реальная структура сплавов зависит от условий кристаллизации (скорости охлаждения), содержания легирующих элементов и примесей, которые могут изменять форму выделения отдельных фаз и структурных составляющих. Наконец, характерный вид той или иной структурной составляющей зависит также от увеличения, применяемого при металлографическом изучении структуры сплавов.

#### 4. Диаграмма состояния системы эвтектического типа с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии

На рис. 16 показана диаграмма состояния эвтектической системы с отсутствующей взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Эвтектическое равновесие при температуре  $t_e$  в этой системе записывают как  $J_e = A + B$ . От рассмотренной выше диаграммы состояния (см. рис. 11, а) эта диаграмма отличается тем, что на ней отсутствуют области граничных  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов и кривые конца их кристаллизации, но не потому, что их действительно нет, а из-за малой взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии, кото-

рую нельзя изобразить в принятом масштабе и которой часто можно пренебречь. Кривые ликвидуса  $A'e$  и  $B'e$  отвечают соответственно температурам начала кристаллизации практически чистых компонентов  $A$  и  $B$ , а солидус изображается эвтектической горизонталью  $A_1B_1$  при температуре  $t_e$ . В итоге, на диаграмме состояния нет также кривых сольвуса.

Полное отсутствие растворимости одного компонента в другом в твердом состоянии не противоречит термодинамике, которая допускает возможность существования в многофазных системах однокомпонентных фаз или таких компонентов, которые в условиях равновесия могут присутствовать не во всех равновесных фазах (см. § 2). Однако равновесия  $Ж \rightleftharpoons A$  (или  $B$ ) и  $A \rightleftharpoons B$  нестабильны, так как энергия Гиббса смеси фаз  $Ж + A$  (или  $B$ ) и  $A + B$  всегда выше энергии Гиббса смеси  $Ж + \alpha$  (или  $\beta$ ) и  $\alpha + \beta$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — граничные растворы на основе компонентов. Известные же молекулярно-кинетические представления о тепловом движении атомов и их диффузии позволяют считать, что абсолютная нерастворимость компонентов в твердом состоянии невозможна и, следовательно, невозможны диаграммы состояния, на которых отсутствуют области граничных растворов.

Итак, приведенная на рис. 16 диаграмма состояния системы  $A - B$  с так называемой "простой" эвтектикой, состоящей из чистых компонентов  $A$  и  $B$ , принципиально невозможна. При ее рассмотрении всегда нужно иметь в виду, что отсутствие на диаграмме состояния областей граничных  $\alpha$  и  $\beta$ -растворов связано просто с невозможностью изображения кривых солидуса и сольвуса этих растворов, которые "сливаются" с ординатами компонентов.

Изложенное объясняет, почему эвтектика в данной системе плавится при температуре  $t_e$ . В самом деле, граничные  $\alpha$  и  $\beta$ -растворы, сосуществующие в эвтектике (см. рис. 11, а), имеют температуры солидуса, определяемые точками  $a$  и  $b$ , т.е.  $t_e$ . Если же допустить, что эвтектика состоит из компонентов  $A$  и  $B$ , имеющих более высокие и разные температуры плавления, то объяснить плавление такой эвтектики при  $t_e$  просто нельзя.

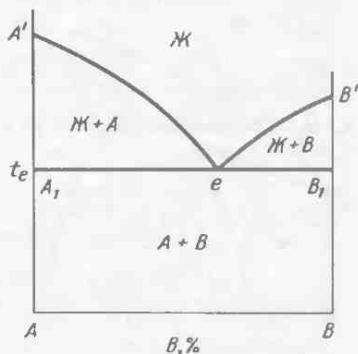


Рис. 16

## § 10. Диаграмма состояния системы с перитектическим равновесием

### 1. Диаграмма состояния

Если компонент А снижает температуры начала и конца кристаллизации граничного  $\beta$ -раствора, а компонент В, наоборот, повышает температуры начала и конца кристаллизации граничного  $\alpha$ -раствора, то жидкая фаза оказывается в перитектическом равновесии с этими растворами или  $J_p + \beta_b \rightleftharpoons \alpha_a$  (рис. 17). Приставка "пери-" (греч.) означает "вокруг"; следовательно, перитектическое равновесие – это равновесие жидкости с ранее выпавшими кристаллами одной фазы и кристаллами другой фазы, которые образуются вокруг кристаллов исходной фазы. Точку  $p$  пересечения кривых ликвидуса  $A'p$  и  $B'p$  и горизонталь  $pb$  также называют перитектическими.

В работах последних лет, посвященных изучению процессов структурообразования в сплавах рассматриваемой системы, перитектической называют точку  $a$ , сплавы участка  $p - a$  – доперитектическими и сплавы участка  $a - b$  – соответственно заперитектическими.

Как показал В.М.Воздвиженский, системы перитектического типа образуются при соблюдении неравенств  $n_S \leq 1,10$  и  $n_T > 0,55 n_V^2$ , где  $n_S$ ,  $n_T$  и  $n_V$  – соответственно энтропийный, температурный и объемный факторы (см. § 4). Первое неравенство представляет собой одно из условий образования непрерывных рядов жидких и твердых растворов, второе – отражает соотношение между температурным и объемным факторами, которое является решающим для возникновения перитектического равновесия. Из этих неравенств следует, что системы перитектического типа образуют металлы с небольшой разницей в строении атомов и их размеров, но заметно отличающиеся по температурам плавления.

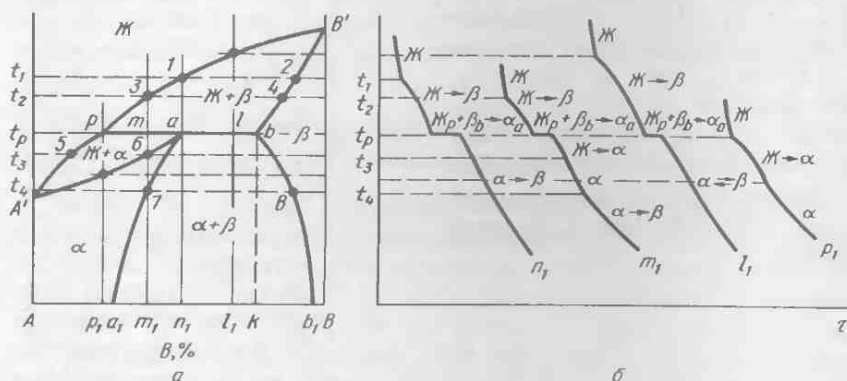


Рис. 17



Особенность рассматриваемой диаграммы состояния (см. рис. 17, а) заключается в том, что перитектическая точка  $p$  на горизонтали  $pb$  располагается по одну сторону от точек  $a$  и  $b$  максимальной взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. Поэтому перитектическая реакция  $J_p + \beta_b \rightarrow \alpha_a$ , протекающая при кристаллизации сплавов участка  $p - b$ , не носит характера распада жидкости  $J_p$  на  $\alpha_a$ - и  $\beta_b$ -кристаллы (как эвтектическая реакция  $J_e \rightarrow \alpha_a + \beta_b$ , см. § 9), а заключается во взаимодействии жидкости  $J_p$  с ранее выпавшими первичными  $\beta_b$ -кристаллами, в результате которого образуются новые  $\alpha_a$ -кристаллы.

В зависимости от состава сплавов перитектическая реакция  $J_p + \beta_b \rightarrow \alpha_a$  заканчивается по-разному. В сплавах участка  $a - b$  эта реакция протекает с исчезновением жидкости  $J_p$  (т.е. с остатком  $\beta_b$ -кристаллов) или  $J_p + \beta_b \rightarrow \alpha_a + \beta_b^{\text{ост}}$ . Поэтому по окончании реакции сплавы состоят из  $\alpha_a$ - и  $\beta_b$ -кристаллов. Наоборот, в сплавах участка  $p - a$  перитектическая реакция протекает с исчезновением  $\beta_b$ -кристаллов (т.е. с остатком жидкости  $J_p$ ) или  $J_p + \beta_b \rightarrow \alpha_a + J_p^{\text{ост}}$ . При более низких температурах из оставшейся жидкости (до кривой солидуса  $A'a$ ) продолжают выпадать  $\alpha$ -кристаллы. Единственным сплавом, в котором перитектическая реакция  $J_p + \beta_b \rightarrow \alpha_a$  завершается одновременным и полным исчезновением обеих исходных фаз  $J_p$  и  $\beta_b$ -кристаллов, является сплав  $n_1$ , отвечающий по составу точке  $a$ .

Таким образом, линия солидуса состоит из двух кривых  $B'b$  и  $A'a$  конца кристаллизации граничных  $\beta$ - и  $\alpha$ -растворов и участка  $a - b$  перитектической горизонтали  $pb$ , в сплавах которого перитектическая реакция заканчивается исчезновением жидкости.

Как и на диаграмме состояния эвтектического типа (см. рис. 11, а), кривые сольвуса  $aa_1$  и  $bb_1$  характеризуют переменную растворимость компонентов  $A$  и  $B$  одного в другом в твердом состоянии. Будучи максимальной при температуре  $t_p$ , взаимная растворимость компонентов с понижением температуры уменьшается. При комнатной температуре растворимость компонента  $B$  в компоненте  $A$  изображается точкой  $a_1$ , а компонента  $A$  в компоненте  $B$  — соответственно точкой  $b_1$ .

## 2. Кристаллизация и структура сплавов

Наибольший интерес представляют сплавы участка  $p - b$ , в которых при кристаллизации протекает перитектическая реакция  $J_p + \beta_b \rightarrow \alpha_a$ . Рассмотрим сначала фазовые превращения в сплаве  $n_1$ .

Первичную кристаллизацию в этом сплаве в интервале температур  $t_1 - t_p$  можно записать как  $J_{1-p} \xrightarrow{t_1 - t_p} \beta_2 - b$ . При температуре  $t_p$  (до начала перитектической реакции) в равновесии оказываются жидкость  $J_p$  и первичные  $\beta_b$ -кристаллы, доли которых определяются

отношениями отрезков  $ab/pb$  и  $ap/pb$ . Отношение отрезков  $ab/ap$  характеризует соотношение количеств жидкости  $J_p$  и  $\beta_B$ -кристаллов. Только при таком соотношении эти фазы, взаимодействуя по перитектической реакции  $J_p + \beta_B \rightarrow \alpha_a$ , полностью (без какого-либо остатка) израсходуются на образование  $\alpha_a$ -кристаллов. В момент окончания перитектической реакции сплав  $n_1$  окажется состоящим из  $\alpha_a$ -кристаллов, насыщенных относительно  $\beta_B$ -кристаллов. При дальнейшем понижении температуры из  $\alpha_a$ -кристаллов будут выделяться вторичные

$\beta_B$ -кристаллы, что можно записать как  $\alpha_{a-a_1} \xrightarrow{t_p - t_{\text{комн}}} \beta_{B-b_1}$ . При комнатной температуре  $\alpha_{a_1}$ -кристаллы окажутся в равновесии с  $\beta_{b_1}$ -кристаллами, а их доли определятся отношениями отрезков  $n_1 b_1 / a_1 b_1$  и  $n_1 a_1 / a_1 b_1$ .

На кривой охлаждения сплава  $n_1$  видны две критические точки (см. рис. 17, б), а в структуре — две структурные составляющие:  $\alpha$ -кристаллы, образовавшиеся по перитектической реакции (основа сплава), и вторичные  $\beta$ -кристаллы. Структура этого сплава практически не будет отличаться от структуры сплавов  $m$  и  $c$  из системы эвтектического типа (см. рис. 12).

Сложнее кристаллизуется сплав  $m_1$ , хотя до температуры  $t_p$  в нем выпадают те же первичные  $\beta$ -кристаллы, что и в предыдущем сплаве  $n_1$ :  $J_3 - p \xrightarrow{t_2 - t_p} \beta_{4-b}$ . При температуре  $t_p$  соотношение между количествами жидкости  $J_p$  и  $\beta_B$ -кристаллов измеряется отношением отрезков  $mb/mp$ . Поскольку жидкости  $J_p$  больше ( $mb/bp > ab/bp$ ), а  $\beta_B$ -кристаллов меньше ( $mp/bp < ap/bp$ ), чем требуется для их полного расходования на образование  $\alpha_a$ -кристаллов (как в предыдущем сплаве  $n_1$ ), то перитектическая реакция  $J_p + \beta_B \rightarrow \alpha_a$  в сплаве  $m_1$  закончится с остатком жидкости  $J_p$ . Следовательно, двухфазное равновесие  $J_p \rightleftharpoons \beta_B$ , существовавшее в этом сплаве до начала перитектической реакции, заменится после ее окончания новым двухфазным равновесием той же жидкости  $J_p$  (но в меньшем количестве) и образовавшихся  $\alpha_a$ -кристаллов, т.е.  $J_p \rightleftharpoons \alpha_a$ .

В момент окончания перитектической реакции доли жидкости  $J_p$  и  $\alpha_a$ -кристаллов в сплаве  $m_1$  определятся отношениями отрезков  $ma/ap$  и  $mp/ap$ . При дальнейшем понижении температуры из оставшейся жидкости выделятся  $\alpha$ -кристаллы. Их состав изменится по кривой солидуса  $aA'$  в направлении от точки  $a$  к точке  $б$ , а жидкости — по кривой ликвидуса  $pA'$  в направлении от перитектической точки  $p$  к точке  $5$  или  $J_p - 5 \xrightarrow{t_p - t_3} \alpha_{a-6}$ . Кристаллизация сплава  $m_1$  закончится при температуре  $t_3$ , когда исчезнут последние следы жидкости  $J_5$ , а все  $\alpha$ -кристаллы примут состав точки  $б$ , т.е. исходного сплава.

В интервале температур  $t_3 - t_4$  в сплаве  $m_1$  не происходит фазовых

превращений (наблюдается простое физическое охлаждение), а при температурах ниже  $t_4$  из  $\alpha$ -выделяются вторичные  $\beta$ -кристаллы, что можно записать как  $\alpha_7 - a_1 \xrightarrow{t_4 - t_{\text{комн}}} \beta_8 - b_1$ . В итоге на кривой охлаждения сплава  $m_1$  видны четыре критические точки (см. рис. 17, б). Верхняя критическая точка отвечает температуре начала кристаллизации  $\beta$ -раствора, вторая точка (горизонтальная площадка) — температуре перитектической реакции, третья — температуре конца кристаллизации  $\alpha$ -раствора и, наконец, четвертая критическая точка — температуре начала выделения из  $\alpha$ -вторичных  $\beta$ -кристаллов.

Под микроскопом в сплаве  $m_1$  будут видны две структурные составляющие —  $\alpha$ -кристаллы, образовавшиеся по перитектической реакции и из оставшейся после нее жидкости, и вторичные  $\beta$ -кристаллы, причем последних будет меньше, чем в предыдущем сплаве  $n_1$  ( $a_1 m_1 / a_1 b_1 < a_1 n_1 / a_1 b_1$ ).

Аналогично сплавам  $m_1$  и  $n_1$  до температуры  $t_p$  кристаллизуется сплав  $l_1$ . Соотношение количеств жидкости  $J_p$  и  $\beta_b$ -кристаллов при температуре  $t_p$  (до начала перитектической реакции) в этом сплаве определится отношением отрезков  $bl/pl$ . Очевидно, перитектическая реакция  $J_p + \beta_b \rightarrow \alpha_a$  закончится с некоторым остатком первичных  $\beta_b$ -кристаллов, поскольку их больше ( $lp/pb > ap/pb$ ), а жидкости  $J_p$  — соответственно меньше ( $bl/pb < ab/pb$ ), чем требуется для полного расходования этих фаз на образование  $\alpha_a$ -кристаллов (как в сплаве  $n_1$ , см. выше). Доли оставшихся  $\beta_b$ - и образовавшихся  $\alpha_a$ -кристаллов измеряются соответственно отношениями отрезков  $al/ab$  и  $bl/ab$ .

Из-за уменьшения взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии при понижении температуры от  $t_p$  до комнатной в сплаве  $l_1$  будет протекать вторичная кристаллизация, которую можно записать как  $\alpha_a - a_1 \xrightleftharpoons{t_p - t_{\text{комн}}} \beta_b - b_1$ . При комнатной температуре доли всех  $\alpha_{a_1}$ - и  $\beta_{b_1}$ -кристаллов определятся отношениями отрезков  $l_1 b_1 / a_1 b_1$  и  $l_1 l_1 / a_1 b_1$ .

На кривой охлаждения сплав  $l_1$  имеет две критические точки (см. рис. 17, б), а в структуре — четыре структурные составляющие: первичные  $\beta$ -кристаллы, оставшиеся после перитектической реакции, и внутри них вторичные  $\alpha$ -кристаллы, а также образовавшиеся по перитектической реакции  $\alpha$ -кристаллы и внутри них вторичные  $\beta$ -кристаллы. Если вторичные  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллы выделятся не внутри  $\beta$ - и  $\alpha$ -, а на поверхности  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллов как на подложке, то под микроскопом такие вторичные выделения будут не видны и в структуре сплава  $l_1$  будут представлены главным образом две структурные составляющие.

Доли вторичных  $\alpha_{a_1}$ - и  $\beta_{b_1}$ -кристаллов в сплаве  $l_1$  при комнатной температуре можно оценить произведениями отношений отрезков  $(k b_1 / a_1 b_1)(al/ab)$  и  $(a_1 l_1 / a_1 b_1)(bl/ab)$ , где первые множители харак-

теризуют максимально возможные доли этих кристаллов в сплавах рассматриваемой системы (соответственно сплавы  $k$  и  $n_1$ ), а вторые – соответственно доли  $\beta_b$ - и  $\alpha_a$ -кристаллов (при температуре  $t_p$ ), из которых выделяются вторичные  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллы (см. также § 9).

Анализ фазовых превращений в сплавах  $n_1$ ,  $m_1$  и  $l_1$  показывает, что в них нет структурной составляющей, которую можно было бы назвать *перитектикой*. В принципе перитектическая структура – это двухфазная  $\alpha + \beta$ -структура в сплавах, расположенных по составу между точками  $a$  и  $b$ . Соотношение между количествами фаз в этой структуре может изменяться в ту или другую сторону в зависимости от состава сплава и характера кривых сольвуса  $aa_1$  и  $bb_1$ , если вторичные  $\beta$ - и  $\alpha$ -кристаллы выделяются не внутри  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллов, а на их поверхности, как на подложке.

В зависимости от того, где зарождаются  $\alpha_a$ -кристаллы, образующиеся по перитектической реакции  $J_p + \beta_b \rightarrow \alpha_a$  в сплавах типа  $l_1$ , возможны два крайних типа структур. В структуре первого типа (рис. 18, а)  $\alpha$ -кристаллы зарождаются на поверхности первичных  $\beta$ -кристаллов, окружая их сплошными ободками и образуя так называемую "структуру окружения" (сплавы системы Sn – Sb и др.). В ходе перитектической реакции ободки  $\alpha$ -фазы растут за счет продвижения границы  $J/\alpha$  в сторону жидкости и границы  $\beta/\alpha$  в сторону  $\beta$ -фазы. Для такого роста необходима диффузия обоих компонентов через  $\alpha$ -фазу: атомы компонента  $A$  диффундируют от границы  $J/\alpha$  к границе  $\beta/\alpha$ , а атомы компонента  $B$  – в противоположном направлении. Таким образом, структура окружения образуется в тех случаях, когда при взаимодействии первичных  $\beta$ -кристаллов с жидкостью успевает протекать диффузия компонентов в твердой  $\alpha$ -фазе. Обычно в структуре окружения первичные  $\beta$ -кристаллы имеют разъеденные зубчатые края, что объясняется природой перитектического превращения:

растворением ранее выпавших  $\beta$ -кристаллов в жидкости с одновременным образованием новых  $\alpha$ -кристаллов.

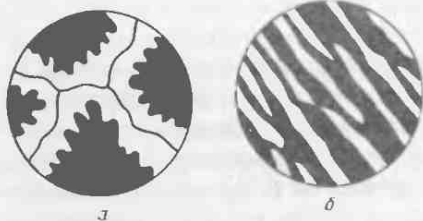


Рис. 18

В структуре второго типа (рис. 18, б)  $\alpha$ -кристаллы зарождаются не на поверхности первичных  $\beta$ -кристаллов, а вдали от них, т.е. в жидкости (сплавы системы Cu – Zn и др.). В этом случае  $\alpha$ -кристаллы выделяются только из жидкости, а первичные  $\beta$ -кристаллы в ней растворяются.

Рост  $\alpha$ -кристаллов также обеспечивается диффузией атомов компонента  $A$  от границы  $Ж/\alpha$  к границе  $\beta/\alpha$ , а атомов компонента  $B$  — в обратном направлении, но эта диффузия протекает в жидкой фазе.

При схематичном изображении структур обоих типов предполагается, что вторичные  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллы зарождаются на поверхности уже имеющихся  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллов, поэтому их не видно.

Сплав  $p_1$ , отвечающий по составу перитектической точке  $p$ , кристаллизуется как твердый  $\alpha$ -раствор (см. кривую охлаждения на рис. 17, б). Аналогично кристаллизуется сплав  $k$ , отвечающий по составу точке  $b$ , однако в нем, начиная с температуры  $t_p$ , из первичных  $\beta$ -выделяются вторичные  $\alpha$ -кристаллы. Особенность этих двух сплавов заключается в том, что в них не протекает перитектическая реакция  $Ж_p + \beta_b \rightarrow \alpha_p$ , так как при температуре  $t_p$  в первом сплаве есть только жидкость  $Ж_p$  а во втором — наоборот, только первичные  $\beta_b$ -кристаллы, а этого недостаточно для протекания перитектической реакции.

### § 11. Диаграмма состояния системы с ретроградной кривой солидуса

Термодинамика не накладывает каких-либо ограничений на характер кривых солидуса и сольвуса граничных растворов, поэтому максимальная растворимость одного компонента в другом в твердом состоянии не обязательно должна наблюдаться при эвтектической (или перитектической) температуре. В принципе, максимум растворимости может существовать не только выше, но и ниже температуры соответствующего инвариантного равновесия (см. рис. 10, в и е).

В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния системы эвтектического типа с ретроградной кривой солидуса  $A$ 'та граничного  $\alpha$ -раствора (рис. 19, а). Ретроградный характер этой кривой вызывает необычные на первый взгляд фазовые превращения в ряде сплавов, например, в сплаве  $x_1$ . В интервале температур  $t_1 - t_2$  этот

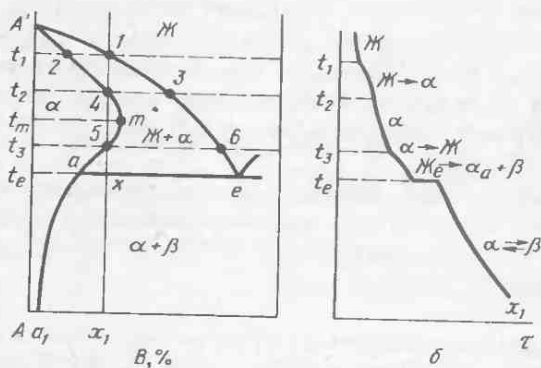


Рис. 19

сплав закристаллизуется как твердый  $\alpha$ -раствор ( $J_{1-3} \xrightarrow{t_1 - t_2} \alpha_{2-4}$ ), который при охлаждении от температуры солидуса  $t_2$  до  $t_3$  не претерпевает превращений. Начиная же с температуры  $t_3$ , в сплаве будет происходить оплавление  $\alpha$ -кристаллов, что можно записать как

$\alpha_{5-a} \xrightarrow{t_3 - t_e} J_{6-e}$ . Возможность такого оплавления теоретически предсказывал еще Ван Лаар (1908 г.). При понижении температуры до эвтектической  $t_e$  доля жидкой фазы будет все время увеличиваться.

При температуре  $t_e$  доли  $\alpha$ -кристаллов и жидкости  $J_e$  измеряются соответственно отношениями отрезков  $xe/ae$  и  $ax/ae$ . Окончательно сплав  $x_1$  закончит кристаллизацию лишь при температуре  $t_e$  по эвтектической реакции  $J_e \rightarrow \alpha_a + \beta_b$ . При охлаждении до комнатной температуры в сплаве будет протекать вторичная кристаллизация



На кривой охлаждения (рис. 19, б) сплав  $x_1$  имеет четыре критические точки. Две верхние точки ( $t_1$  и  $t_2$ ) отвечают температурам начала и конца кристаллизации граничного  $\alpha$ -раствора, третья точка ( $t_3$ ) — температуре начала его оплавления и, наконец, четвертая критическая точка (горизонтальная площадка при  $t_e$ ) — температуре кристаллизации эвтектики  $\alpha + \beta$  и начала вторичной кристаллизации. Обратим внимание на характер перегиба кривой охлаждения при температуре  $t_3$ . Оплавление граничного  $\alpha$ -раствора в интервале температур  $t_3 - t_e$  сопровождается выделением тепла, поскольку отвод тепла от системы, в которой протекает самопроизвольный процесс, должен компенсироваться положительным тепловым эффектом (принцип Ле Шателье).

Ретроградные кривые солидуса встречаются на диаграммах состояния таких металлических систем, для которых характерна, во-первых, заметная разница в температурах плавления компонента А и эвтектики  $\alpha + \beta$  и, во-вторых, небольшая растворимость компонента В в компоненте А в твердом состоянии (системы Cu — Bi, Ni — S и др.). В системах этого типа возможны не только эвтектические, но и другие неинвариантные равновесия. Ретроградные кривые солидуса часто имеют конгруэнтно плавящиеся промежуточные фазы переменного состава (см. § 13 и др.).

Ретроградный солидус предсказывается термодинамической теорией растворов, однако из-за незначительной растворимости одного компонента в другом в твердом состоянии его существование часто трудно проверить экспериментально.

Напомним, что к промежуточным фазам относят все твердые фазы, которые образуются в интервале концентраций между граничными растворами на основе компонентов  $A$  и  $B$ . На диаграмме состояния промежуточная фаза от граничных растворов всегда отделена двухфазными областями. Если в системе образуется несколько промежуточных фаз, то двухфазные области имеются и между соседними фазами.

### § 12. Классификация промежуточных фаз

Промежуточные фазы классифицируют по разным признакам.

В зависимости от *протяженности области гомогенности* (при заданной температуре) промежуточные фазы делят на фазы *постоянного* и *переменного* состава (см. § 3).

К промежуточным фазам постоянного состава относят химические соединения определенного стехиометрического состава ( $AB$ ,  $AB_2$ ,  $A_3B$  и др), имеющие очень узкие, практически отсутствующие области гомогенности. На диаграммах состояния эти области изображают вертикальными прямыми (ординатами). Промежуточная фаза постоянного состава выступает как химический индивид и ее можно рассматривать как независимую составную часть системы, т.е. как один из компонентов.

Промежуточные фазы переменного состава имеют различные по ширине области гомогенности. Эти фазы могут представлять собой твердые растворы на основе соединений или растворы на основе несуществующих (при обычных условиях) полиморфных модификаций одного из компонентов, которые оказываются устойчивыми из-за концентрационного полиморфного превращения (см. § 15).

Промежуточные фазы обычно имеют кристаллическую структуру, отличную от структуры компонентов и граничных растворов на их основе. В кристаллической решетке промежуточной фазы  $A_mB_n$  можно выделить две подрешетки, каждая из которых образована атомами одного сорта. Многие промежуточные фазы имеют сложную кристаллическую структуру и содержат большое число атомов в элементарной ячейке. Для твердых растворов на основе соединений число атомов, входящих в элементарную ячейку, может быть постоянным (растворы замещения) или переменным (растворы внедрения и вычитания).

В зависимости от характера плавления промежуточные фазы подразделяют на *конгруэнтно* и *инконгруэнтно плавящиеся*. При плавлении конгруэнтно плавящейся фазы образующаяся жидкость имеет тот же состав, что и твердая фаза (см. § 13), плавление же инконгруэнтно плавящейся фазы сопровождается появлением жидкости, отличной по составу от исходной твердой фазы (см. § 15). Многие промежуточные фазы образуются в твердом состоянии, в частности, при упорядочении твердых растворов (см. выше § 7) или по перитектоидной реакции (см. § 17).

Для некоторых промежуточных фаз переменного состава (например, типа  $A_3B$ , обладающих полупроводниковыми свойствами) положение области гомогенности относительно ординаты соединения, лежащего в основе этих фаз, зависит от характера взаимодействия компонентов. Если энергия взаимодействия разноименных атомов больше энергии взаимодействия одноименных атомов, то область гомогенности промежуточной фазы располагается по обе стороны от ее стехиометрического состава. Такие промежуточные фазы называют *стехиометрическими* (или *деусторонними*).

Если при образовании промежуточной фазы преобладает энергия взаимодействия одноименных атомов, то область гомогенности промежуточной фазы сдвигается в сторону одного из компонентов. Такие промежуточные фазы называют

нестехиометрическими (или односторонними). Сдвиг области гомогенности в сторону одного из компонентов может быть настолько большим, что состав соединения, лежащего в основе нестехиометрической фазы, оказывается вне области гомогенности (см. § 15 и 16).

Существуют также классификации промежуточных фаз по их кристаллической структуре и различным кристалло-химическим признакам. Всеобъемлющей классификации промежуточных фаз на основе какого-либо единственного признака в настоящее время нет, что объясняется большим числом факторов, определяющих условия их образования и физико-химическую природу (электрохимический, размерный факторы, электронная концентрация и др.).

Разнообразие промежуточных фаз в металлических сплавах проявляется в существовании различных типов диаграмм состояния систем с этими фазами. Промежуточные фазы образуются и при полной, и при ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии. Обычно промежуточные фазы образуют элементы из разных подгрупп Периодической системы Д.И. Менделеева, отличающиеся электронным строением атомов и физико-химическими свойствами. Элементы-аналоги промежуточных фаз, как правило, не образуют, хотя из этой закономерности имеются исключения.

### § 13. Диаграммы состояния систем с конгруэнтно плавящимися промежуточными фазами

Промежуточные фазы, при плавлении которых составы жидкой и твердой фаз совпадают, называют *конгруэнтно плавящимися* (от лат. congruens – совпадающий, соответствующий).

Если промежуточная фаза имеет постоянный состав, т.е. представляет собой определенное соединение  $A_mB_n$ , а граничные растворы на основе компонентов  $A$  и  $B$  – узкие области гомогенности, которыми можно пренебречь (рис. 20, а), то ликвидус диаграммы состояния изображают тремя кривыми  $A'e'_1$ ,  $B'e'_2$  и  $e'_1m'e'_2$  начала кристаллизации практически чистых компонентов  $A$ ,  $B$  и соединения  $A_mB_n$ , а солидус – двумя эвтектическими горизонталями  $ab$  и  $cd$  при температурах  $t_{e_1}$  и  $t_{e_2}$ . Соединение  $A_mB_n$  кристаллизуется (или плавится) при постоянной температуре  $t_m$ , отвечающей точке максимума  $m'$  на кривой ликвидуса  $e'_1m'e'_2$ . Обычно такие диаграммы состояния характерны для систем, образованных металлами с полуметаллами, когда промежуточная фаза представляет собой соединение с нормальной валентностью или полупроводниковую фазу.

Для диаграммы состояния с конгруэнтно плавящейся промежуточной  $\gamma$ -фазой переменного состава (рис. 20, б) характерны сравнительно широкие области граничных  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов и заметная растворимость компонентов  $A$  и  $B$  в соединении  $A_mB_n$ , лежащем в основе  $\gamma$ -фазы. В результате промежуточная  $\gamma$ -фаза имеет свою область гомогенности  $b_1b'm'cc_1$  (на рис. 20, б эта область заштрихована).

Образование  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -растворов принципиально не изменяет кривой ликвидуса, которая состоит из трех участков  $A'e'_1$ ,  $B'e'_2$  и  $e'_1m'e'_2$  (вместо компонентов  $A$ ,  $B$  и соединения  $A_mB_n$  из жидкости выделяются



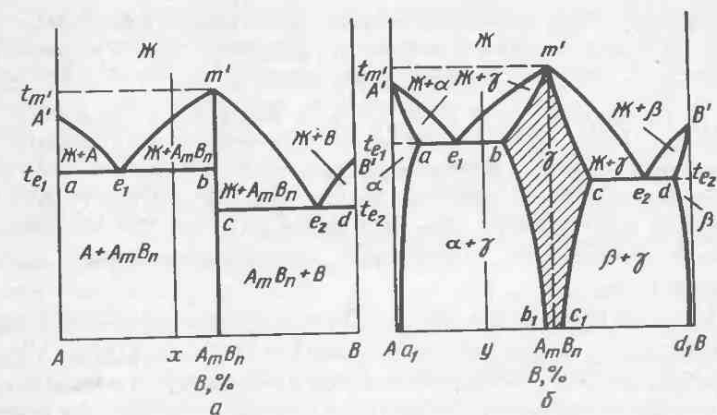


Рис. 20

твердые растворы на их основе). Несколько усложняется только солидус, который изображают кривыми  $A'a$  и  $B'd$  конца кристаллизации граничных  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов, кривыми  $bm'$  и  $m'c$  конца кристаллизации промежуточной  $\gamma$ -фазы и двумя эвтектическими горизонталями  $ab$  и  $cd$  при температурах  $t_{e1}$  и  $t_{e2}$ . Кроме того, на диаграмме состояния появляются кривые сольвуса. Кривые  $aa_1$  и  $dd_1$  характеризуют взаимную растворимость компонентов  $A$  и  $B$  в твердом состоянии, а кривые  $bb_1$  и  $cc_1$  — соответственно растворимость этих компонентов в соединении  $A_m B_n$ .

Пунктиром в области гомогенности промежуточной  $\gamma$ -фазы показана ордината соединения  $A_m B_n$ , отвечающая его стехиометрическому составу. Сплавы, расположенные в  $\gamma$ -области левее этой ординаты, представляют собой твердые растворы компонента  $A$ , а правее ординаты — соответственно растворы компонента  $B$  в соединении  $A_m B_n$ .

Твердые растворы компонентов  $A$  и  $B$  в соединении  $A_mB_n$  могут быть разных типов. При образовании растворов замещения атомы компонента  $A$  замещают атомы компонента  $B$  в его подрешетке (растворы левее ординаты соединения) и, наоборот, атомы компонента  $B$  замещают атомы компонента  $A$  в его подрешетке (растворы правее ординаты соединения). Таким образом, в пределах  $\gamma$ -области твердые растворы на основе соединения  $A_mB_n$  содержат избыток одного из компонентов относительно стехиометрического состава или оба компонента в количествах, отвечающих стехиометрическому составу соединения  $A_mB_n$ .

При большой разнице в размерах атомов компонентов, образующих соединение  $A_mB_n$  атомы меньшего размера могут внедряться в междоузлия подрешетки, образованной атомами большего размера. В этом случае на основе соединения образуются твердые растворы внедрения. При образовании твердых растворов вычитания избыток атомов одного из компонентов, например компонента  $A$ , левее ординаты соединения  $A_mB_n$  создается за счет образования вакансий в подрешетке второго компонента  $B$ . По способу вычитания обычно растворяется один из компонентов соединения, атомы которого имеют большие размеры, а вакансии образуются в подрешетке второго компонента, атомы которого имеют меньшие размеры.

Соединение  $A_mB_n$  способное растворять компоненты  $A$  и  $B$ , также кристаллизуется (или плавится) при постоянной температуре  $t_m$ ; отвечающей точке максимума  $m'$  на кривых ликвидуса  $e'_1m'e'_2$  и солидуса  $bm'c$ .

Все твердые растворы в области гомогенности  $b_1bm'cc_1$  промежуточной  $\gamma$ -фазы являются ненасыщенными. Насыщенными относительно кристаллов граничных  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов при охлаждении становятся только те  $\gamma$ -растворы, фигуративные точки которых, попадая на кривые сольвуса  $bb_1$  и  $cc_1$ , оказываются затем в двухфазных областях  $\alpha + \gamma$  и  $\beta + \gamma$ . Тогда из кристаллов промежуточной  $\gamma$ -фазы выделяются вторичные  $\alpha$  или  $\beta$ -кристаллы.

Промежуточную  $\gamma$ -фазу переменного состава, область гомогенности которой располагается по обе стороны от ординаты соединения  $A_mB_n$  можно назвать *стехиометрической* фазой.

Наконец, на рис. 20, в представлена диаграмма состояния системы, в которой образуется также стехиометрическая промежуточная  $\gamma$ -фаза, но ее область гомогенности располагается по одну сторону от ординаты соединения  $A_mB_n$ . Типичными примерами таких промежуточных фаз могут служить фазы внедрения, образованные переходными металлами и неметаллическими элементами (азот, углерод и др.). Промежуточную  $\gamma$ -фазу можно рассматривать как твердый раствор вычитания металлического компонента  $A$  в соединении  $A_mB_n$ . При образовании

такого раствора избыток атомов компонента  $A$  по сравнению со стехиометрическим составом создается за счет образования вакансий в подрешетке неметаллического компонента  $B$ . Твердые же растворы компонента  $B$  в соединении  $A_mB_n$  (справа от его ординаты) не образуются в силу природы фаз внедрения: все узлы в подрешетке неметаллического компонента оказываются полностью занятыми атомами этого компонента как раз в тот момент, когда его концентрация достигает максимально возможной величины, отвечающей стехиометрическому составу фазы внедрения.

В рассмотренных системах (см. рис. 20) конгруэнтно плавящееся соединение  $A_mB_n$  независимо от того, образуются на его основе твердые растворы компонентов  $A$  и  $B$  или нет, выступает как *самостоятельный химический индивид*, для которого правило фаз записывают в виде  $\beta = 2 - \phi$ , т.е. как для однокомпонентной системы (см. § 2). Иными словами, системы с конгруэнтно плавящимися промежуточными фазами постоянного и переменного составов можно рассматривать как *комбинированные*, т.е. состоящие из двух (если образуется одна фаза) или большего числа (если образуется несколько фаз) систем эвтектического и других типов.

Согласно рис. 20, сплавы системы  $A - A_mB_n$  можно получить, сплавля не только компоненты  $A$  и  $B$ , но и компонент  $A$  с соединением  $A_mB_n$ . Аналогично, сплавы системы  $A_mB_n - B$  можно получить, сплавля вместо компонентов  $A$  и  $B$  соединение  $A_mB_n$  с компонентом  $B$ . В итоге, диаграмму состояния каждой из систем  $A - A_mB_n$  и  $A_mB_n - B$  можно изображать на отдельном рисунке и изучать фазовые равновесия в каждой из систем независимо одна от другой.

Точку максимума  $m$  на кривых ликвидуса и солидуса (или только ликвидуса) конгруэнтно плавящегося соединения называют *дистектической точкой* (от греч. — трудно плавящийся, тугоплавкий), а само соединение или промежуточную фазу на его основе — соединением или фазой с *открытым максимумом*, который образован стабильными кривыми ликвидуса и солидуса. Конгруэнтно плавящиеся промежуточные фазы могут быть более или менее тугоплавкими, чем образующие их компоненты, или иметь промежуточные температуры плавления.

Для многих промежуточных фаз переменного состава максимум на кривых ликвидуса и солидуса оказывается сглаженным и не совпадает со стехиометрическим составом соединения  $A_mB_n$ . Примерами могут служить фазы  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ , обладающие полупроводниковыми свойствами, где  $A$  — металл II группы, а  $B$  — полуметалл VI В подгруппы, и др. На диаграммах состояния таких систем область гомогенности промежуточной  $\gamma$ -фазы может располагаться по обе стороны от ординаты соединения  $A_mB_n$  (рис. 21, а) или по одну сторону (рис. 21, б), так что ордината соединения оказывается за пределами области гомогенности,

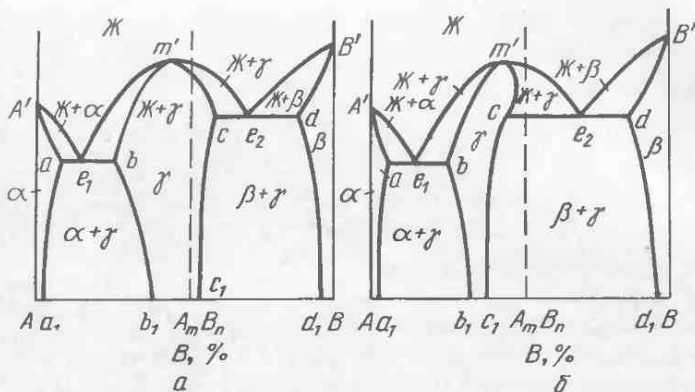


Рис. 21

т.е. в соседней двухфазной области. Такое соединение в чистом виде не существует. Кривые солидуса промежуточных фаз этого типа могут носить ретроградный характер, как, например, кривая  $m'c$  (см. рис. 21, б). Подробнее о природе таких нестехиометрических фаз см. в §14.

Выше отмечено, что кривые сольвуса  $aa_1$  и  $dd_1$  характеризуют взаимную растворимость компонентов  $A$  и  $B$  в твердом состоянии. Поскольку соединение  $A_m B_n$ , лежащее в основе промежуточной  $\gamma$  фазы, можно рассматривать как компонент и систему  $A - B$  делить на две простые и независимые одна от другой части  $A - A_m B_n$  и  $A_m B_n - B$ , то при изображении каждой из них в координатах состав - температура за 100 % одного из компонентов приходится принимать соединение  $A_m B_n$ . Тогда чисто формально названные кривые сольвуса будут характеризовать переменную растворимость этого соединения в компонентах  $A$  и  $B$ , хотя в действительности при растворении в компонентах  $A$  и  $B$  соединение  $A_m B_n$  всегда диссоциирует и граничные  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворы имеют атомарную природу. Иными словами, независимо

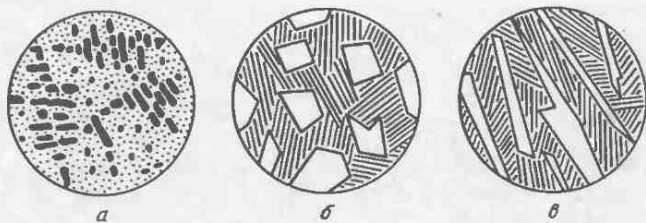


Рис. 22

от способа изображения составов сплавов в кристаллической решетке граничных  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов существуют только атомы компонентов А и В и отсутствуют молекулы соединения  $A_mB_n$ .

Если промежуточная фаза постоянного или переменного состава выделяется в виде первичных кристаллов, как, например, в сплавах х (см. рис. 20, а) или у (см. рис. 20, б), то под микроскопом при средних увеличениях эти кристаллы выглядят по-разному. Многие промежуточные фазы ( $Si_2O$ ,  $Si_3P$ ,  $Pb_3Ca$  и др.) кристаллизуются в виде сильно разветвленных дендритов, ветви которых на плоскости металлографического шлифа видны как округлые или овальные включения (рис. 22, а). Часто первичные кристаллы промежуточных фаз ( $SnSb$ ,  $Fe_3P$ ,  $WC$  и др.) имеют резко очерченные гранные формы и видны как различные многоугольники (рис. 22, б). Наконец, ряд промежуточных фаз ( $FeAl_3$ ,  $MnAl_6$  и др.) кристаллизуются в пластинчатой или игольчатой форме (рис. 22, в). Гранные и пластинчатые (игольчатые) выделения промежуточных фаз свидетельствуют об их небольшом поверхностном натяжении.

#### § 14. Дальтониды и бертоллиды

В работах Н.С.Курнакова и его школы показано, что характер открытого максимума (радиус кривизны ликвидуса и солидуса) конгруэнтно плавящейся промежуточной  $\gamma$ -фазы зависит от степени диссоциации соединения  $A_mB_n$  по схеме  $A_mB_n \rightleftharpoons mA + nB$ . Иными словами, по виду кривых ликвидуса и солидуса промежуточной  $\gamma$ -фазы можно судить о стойкости соединения  $A_mB_n$ , т.е. его способности существовать в жидком и твердом состояниях.

Если соединение  $A_mB_n$  практически не диссоциирует при плавлении (т.е.  $A_mB_n \rightleftharpoons mA + nB$ ), то кривые ликвидуса и солидуса твердых  $\gamma$ -растворов на его основе перескаются под острым углом, образуя максимум в дистектической точке  $m'$  с острой вершиной (рис. 23, а). К кривым ликвидуса в этой точке можно провести две касательные. Чем меньше при плавлении диссоциирует соединение  $A_mB_n$ , тем больше крутизна кривых ликвидуса и солидуса около дистектической точки  $m'$  и тем острее угол пересечения этих кривых.

Если соединение  $A_mB_n$  стойко в твердом состоянии, но заметно диссоциирует при плавлении, то кривые солидуса  $\gamma$ -растворов остаются с острой вершиной, а кривая ликвидуса носит плавный характер (рис. 23, б). В этом случае к кривой ликвидуса можно провести только одну касательную.

Наконец, при диссоциации соединения  $A_mB_n$  и в твердом, и в жидком состояниях (т.е.  $A_mB_n \rightleftharpoons mA + nB$ ) максимум на кривых ликвидуса и солидуса оказывается

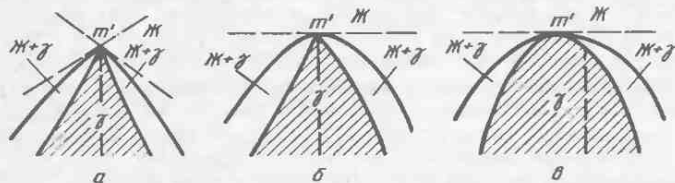


Рис. 23

сглаженным (рис. 23, в) и может быть сдвинут в сторону от стехиометрического состава соединения (см. также рис. 22). Кривые ликвидуса и солидуса в точке такого нестехиометрического максимума  $m'$  имеют общую касательную.

Величина сдвига точки максимума  $m'$  от ординаты соединения  $A_mB_n$  находится в прямой связи со степенью диссоциации соединения. Чем больше диссоциировано соединение, тем шире область гомогенности промежуточной  $\gamma$ -фазы и тем больше точка максимума сдвигается в сторону от состава соединения. Полная диссоциация соединения  $A_mB_n$  означает, что оно просто не существует. В этом случае состав, отвечающий соединению, оказывается вне области гомогенности промежуточной  $\gamma$ -фазы, т.е. в соседней двухфазной области (см. также рис. 22, б).

По предложению Н.С.Курнакова, промежуточные фазы переменного состава, в основе которых лежат диссоциированные соединения, стали называть *химическими соединениями переменного состава* или *бертоллидами* (в честь К.Л.Бертолле, отрицавшего в свое время постоянство химического состава соединений). Наоборот, промежуточные фазы на основе недиссоциированных соединений, состав которых подчиняется закону простых (или кратных) стехиометрических соотношений, были названы *дальтонидами* (в честь Дж. Дальтона, утверждавшего и обосновавшего постоянство и кратность отношений в химическом составе соединений).

В работах Н.С.Курнакова и его школы показано, что характерным признаком дальтонида является *сингулярная точка* (от лат. *singularis* – особый, отдельный) или резко выраженный максимум  $m'$  на кривых ликвидуса и солидуса промежуточной  $\gamma$ -фазы (см. рис. 23, а и б). Сингулярные точки, присущие дальтонидам, обнаруживаются также на диаграммах состав – свойство (твердость, удельное электро-сопротивление, температурный коэффициент электро-сопротивления, модуль упругости и др.), построенных при разных температурах.

Изучение различных свойств промежуточных фаз переменного состава в области их гомогенности позволяет ответить на вопрос о том, с какой фазой – дальтонидом или бертоллидом – мы имеем дело, и оценить состав соединения, лежащего в основе дальтонидной фазы. Н.С.Курнаков подчеркивал, что не состав твердой фазы характеризует определенное химическое соединение, так как он вообще является переменным, а состав, отвечающий сингулярной точке на кривых различных свойств этой фазы.

Если у дальтонида отсутствует заметная область гомогенности, то вопрос о его химическом составе решается просто – ему отвечает максимум на кривой ликвидуса и вертикальная ордината, проходящая через этот максимум. При образовании твердых растворов состав дальтонида определяется положением сингулярных точек на кривых ликвидуса и солидуса и диаграммах состав – свойство. Химический состав дальтонидов подчиняется простым и кратным отношениям компонентов (1:1, 1:2, 1:3 и др.). Согласно данным рентгеновских исследований, для дальтонидов характерно упорядоченное расположение разноименных атомов в кристаллической решетке, и максимальная степень дальнего порядка наблюдается при стехиометрическом составе соединения, лежащего в основе дальтонидной фазы.

Химический состав, отвечающий сингулярным точкам на кривых плавкости и диаграммах состав – свойство, является *инвариантным*, т.е. не изменяется при изменении внешних факторов равновесия – температуры и давления.

В отличие от дальтонидов, бертоллиды обычно имеют плавные, сглаженные максимумы на кривых ликвидуса и солидуса, которые не относятся к сингулярным точкам (см. рис. 23, в). Такие точки не отвечают каким-либо простым стехиометрическим составам, характерным для дальтонидов. Бертоллидные фазы всегда имеют переменные составы, т.е. заметные области гомогенности. На диаграммах состав – свойство бертоллидных фаз сингулярные точки отсутствуют. При переходе вдоль области гомогенности наблюдается монотонное изменение различных свойств. Бертоллидные фазы в пределах области гомогенности не имеют состава, который характеризовался бы максимальным порядком в расположении разноименных

атомов. Иногда это связано с тем, что такой состав оказывается вне области гомогенности бертоллида, т.е. в соседней двухфазной области. На диаграммах состав – свойство бертоллидных фаз могут встречаться максимумы или минимумы, но они не несут сингулярного (резко выраженного) характера и их положение зависит от температуры и давления.

Н.С.Курнаков допускал широкую трактовку природы бертоллидных фаз, считая, что они занимают промежуточное положение между соединениями и твердыми растворами. Более того, он не проводил резкого принципиального различия между дальтонидами и бертоллидами и в свое время предсказывал возможность непрерывного перехода между ними в тройных системах, что было подтверждено экспериментально. Непрерывные твердые растворы между дальтонидом и бертоллидом получили название фаз Курнакова (см. § 48).

К дальтонидам относятся все промежуточные фазы постоянного состава (соединения, подчиняющиеся правилам нормальной валентности, фазы Лавеса и др.), а из промежуточных фаз переменного состава – упорядоченные твердые растворы, некоторые фазы со структурой NiAs, фазы внедрения и др. К числу бертоллидных фаз принадлежат многие электронные соединения ( $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\epsilon$ -фазы), ряд фаз со структурой NiAs, некоторые фазы внедрения (карбиды, гидриды и др.),  $\sigma$ -фазы и др.

## § 15. Диаграммы состояния систем с инконгруэнтно плавящимися промежуточными фазами

Промежуточные фазы, при плавлении которых состав жидкой фазы отличается от состава твердой фазы, называют *инконгруэнтно плавящимися* (от лат. *incongruens* – несовпадающий, несоответствующий). При плавлении таких фаз помимо жидкости образуется новая твердая фаза, состав которой также отличается от состава плавящейся фазы. Иначе говоря, плавление инконгруэнтно плавящейся фазы происходит по реакции, обратной перитектической (см. § 10).

Если инконгруэнтно плавящаяся промежуточная фаза имеет постоянный состав, т.е. выступает как соединение  $A_mB_n$ , и взаимная растворимость компонентов  $A$  и  $B$  в твердом состоянии незначительна (рис. 24, а), то перитектическую реакцию, по которой она образуется, можно записать как  $J_p + B \xrightarrow{t_p} A_mB_n$ , а плавление – как  $A_mB_n \xrightarrow{t_p} J_p + B$ . Отсюда видно, почему утверждение, что инконгруэнтно плавящаяся фаза "плавится по перитектической реакции", является некорректным (см. также § 23).

Ликвидус этой диаграммы состояния изображается тремя кривыми  $A'e$ ,  $B'r$  и  $ep$  начала кристаллизации компонентов  $A$ ,  $B$  и соединения  $A_mB_n$ . Сolidусом сплавов, расположенных на участке  $A - A_mB_n$ , служит эвтектическая горизонталь  $ac$  при температуре  $t_e$ , а сплавов участка  $A_mB_n - B$  – часть  $sb$  перитектической горизонтали  $pb$  при температуре  $t_p$ .

Если инконгруэнтно плавящаяся промежуточная  $\gamma$ -фаза имеет переменный состав и на основе компонентов  $A$  и  $B$  образуются граничные  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворы, то характер диаграммы состояния такой

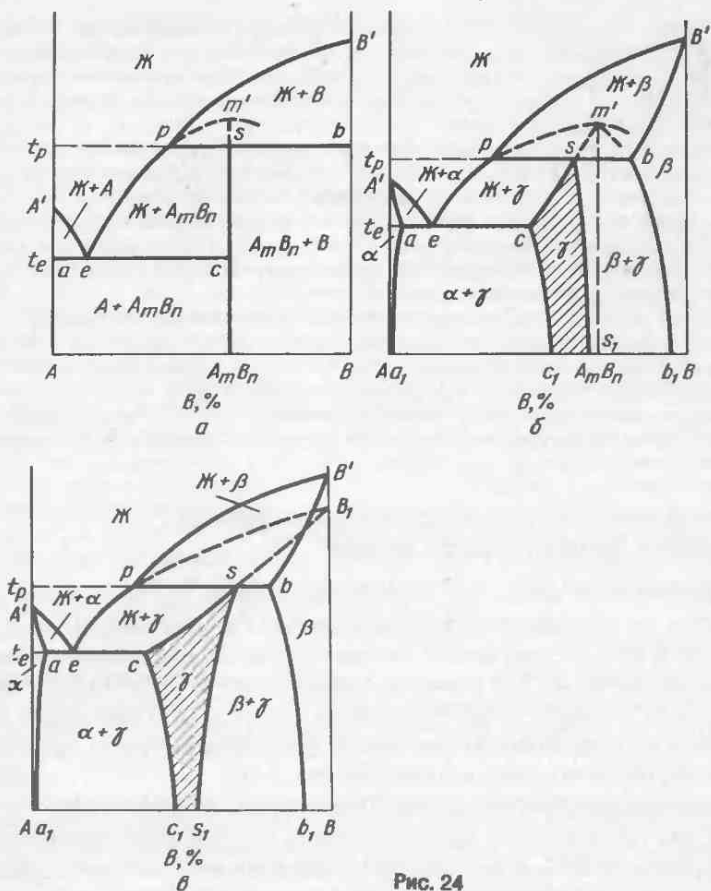


Рис. 24

системы принципиально не изменится, лишь несколько усложнится линия солидуса (рис. 24, б). Температуры начала кристаллизации граничных  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов и промежуточной  $\gamma$ -фазы изображаются кривыми  $A'e$ ,  $B'p$  и  $ep$ , а температуры конца кристаллизации — соответственно кривыми  $A'a$ ,  $B'b$  и  $sc$ . Кроме того, солидусом также служит эвтектическая горизонталь  $ac$  при температуре  $t_e$  и участок  $s-b$  перитектической горизонтали  $pb$  при температуре  $t_p$ . Характер остальных кривых не требует пояснений.

Инконгруэнтно плавящиеся промежуточные фазы называют также фазами со скрытым максимумом, подчеркивая, что на их кривых ликвидуса и солидуса нет точки максимума (дистектической точки). Скрытый максимум  $m'$  этих фаз можно показать пунктиром  $pm'$  в двухфазной области  $J+B$  (см. рис. 24, а) или  $pm'$  и  $m's$  в области  $J+\beta$  (см.



рис. 24, б). В первом случае кривая  $pm'$  изображает состав жидкости, находящейся в равновесии  $\mathcal{J} = A_mB_n$ , а во втором кривые  $pm'$  и  $sm'$  — состав жидкости, находящейся в равновесии  $\mathcal{J} = \gamma$ . Оба равновесия метастабильны и если бы реализовались, то должны были бы замеситься стабильными равновесиями  $\mathcal{J} = B$  и  $\mathcal{J} = \beta$ .

Из диаграммы состояния (см. рис. 24, а) видно, что скрытый максимум  $m'$  отвечает составу соединения  $A_mB_n$ . Если промежуточная  $\gamma$ -фаза имеет переменный состав (см. рис. 24, б), то этот максимум может оказаться за пределами области гомогенности  $\gamma$ -фазы. Кроме того, состав соединения  $A_mB_n$  не отвечает точке  $s$  на перитектической горизонтали  $pb$ , хотя эта точка изображает состав промежуточной

$\gamma_s$ -фазы, образующейся по перитектической реакции  $\mathcal{J}_p + \beta_b \xrightarrow{t_p} \gamma_s$ . Следовательно,  $\gamma$ -фазу можно рассматривать как твердый раствор на основе нестойкого (т.е. диссоциированного в твердом и жидком состояниях) соединения  $A_mB_n$  или нестехиометрическую фазу бертоллидного типа.

Скрытый максимум — это условное построение, редко применяемое при анализе фазовых равновесий, поскольку метастабильные равновесия  $\mathcal{J} = A_mB_n$  (см. рис. 24, а) или  $\mathcal{J} = \gamma$  (см. рис. 24, б) не реализуются при перегреве сплавов выше температуры перитектической горизонтали  $pb$ .

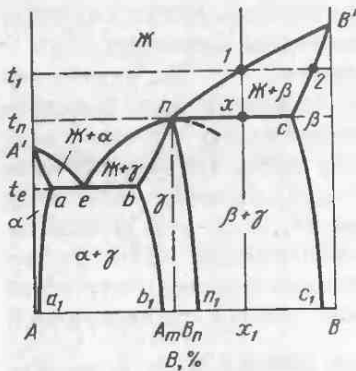
Инконгруэнтно плавящуюся промежуточную  $\gamma$ -фазу переменного состава можно также трактовать как твердый раствор компонента  $A$  в несуществующей (при обычных условиях) низкотемпературной полиморфной модификации компонента  $B$  (см. рис. 24, в), которая оказывается устойчивой в результате так называемого *концентрационного полиморфного превращения*. В этом случае пунктирные кривые  $pV_1$  и  $sV_1$  изображают метастабильное равновесие  $\mathcal{J} = \gamma$ .

Инконгруэнтно плавящееся соединение  $A_mB_n$  (см. рис. 24, а) можно рассматривать как компонент при температурах ниже  $t_p$  перитектической горизонтали  $pb$  (см. также § 13), а систему  $A - B$  — делить на более простые части  $A - A_mB_n$  и  $A_mB_n - B$ , независимые одна от другой в интервале температур  $t_p - t_{\text{комн}}$  существования соединения  $A_mB_n$ .

#### § 16. Диаграмма состояния системы с промежуточной фазой, плавящейся конгруэнтно в промежуточной точке

Если ордината соединения  $A_mB_n$  на основе которого образуется промежуточная  $\gamma$ -фаза переменного состава, совпадает с точкой пересечения кривых ликвидуса этой фазы и граничного  $\beta$ -раствора (рис. 25), то  $\gamma$ -фаза (или соединение  $A_mB_n$ ) кристаллизуется при постоянной температуре  $t_n$  не только в сплаве  $n$ , отвечающем по составу соединению  $A_mB_n$  но и в других сплавах, расположенных между точками  $n$  и  $s$ . Горизонталь  $ns$  касается кривой ликвидуса  $en$  в точке

Рис. 25



$n$  и метастабильное продолжение этой кривой (показано пунктиром) находится в двухфазной области  $\beta + \gamma$ . Если горизонталь  $pc$  не касается кривой  $ep$ , а пересекает ее, то метастабильное продолжение этой кривой оказывается в двухфазной области  $\mathcal{J} + \beta$ .

Как показал И.И.Новиков, такое строение рассматриваемой системы и ее диаграммы состояния не противоречит геометрической термодинамике и подтверждается многими диаграммами состояния реальных систем (Al - Cu, Cu - Si др.).

Горизонталь  $pc$  нельзя назвать перитектической, поскольку на ней вместо трех точек, изображающих составы равновесных фаз, которые участвуют в перитектическом равновесии (см. §§ 10 и 15), имеются только две —  $n$  и  $c$ . Иными словами, состав жидкой фазы  $\mathcal{J}_n$  совпадает с составом соединения  $A_mB_n$ . При температуре  $t_n$  во всех сплавах участка  $n - c$  соединение  $A_mB_n$  кристаллизуется из жидкости  $\mathcal{J}_n$ , т.е.  $\mathcal{J}_n \rightarrow A_mB_n$ . По существу, это — кристаллизация конгруэнтно плавящегося соединения, для которого правило фаз можно записать как  $\beta = 2 - \phi = 2 - 2 = 0$ . Выпавшие же при более высоких температурах (по кривой ликвидуса  $B'n$ ) первичные кристаллы  $\beta_c$ -раствора в этом превращении участия не принимают, что можно записать как  $\mathcal{J}_n \xrightarrow{t_n} A_mB_n(+\beta_c)$ . Изложенное подтверждают превращения в сплаве  $x_1$ .

Процесс первичной кристаллизации в этом сплаве запишем как  $\mathcal{J}_{1-n} \xrightarrow{t_1 - t_n} \beta_{2-c}$ . При температуре  $t_n$  в равновесии оказывается жидкость  $\mathcal{J}_n$  и первичные  $\beta_c$ -кристаллы, доли которых измеряются отношениями отрезков  $xc/nc$  и  $xn/nc$ . Далее из оставшейся жидкости  $\mathcal{J}_n$  при постоянной температуре  $t_n$  кристаллизуется соединение  $A_mB_n$ ;  $\mathcal{J}_n \rightarrow A_mB_n(+\beta_c)$ , а первичные  $\beta_c$ -кристаллы в этом превращении участия не принимают. По окончании кристаллизации соединения  $A_mB_n$  сплав  $x_1$  вновь становится двухфазным  $A_mB_n + \beta_c$  и приобретает одну степень свободы ( $\beta = k - \phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ ). При дальнейшем понижении температуры от  $t_n$  до комнатной протекает вторичная кристаллизация, которую можно записать как  $\beta_{c-c_1} \xrightarrow{t_n - t_{\text{комн}}} \gamma_{n-n_1}$ .

Кристаллизация всех сплавов участка  $n - c$  заканчивается при температуре  $t_m$ , поэтому она является их температурой солидуса.

Рассмотренную диаграмму состояния можно трактовать как переходную от диаграммы состояния системы с конгруэнтно плавящейся (см. рис. 20, б) к диаграмме состояния системы с инконгруэнтно плавящейся промежуточной  $\gamma$ -фазой (см. рис. 24, б). Как впервые отметил Г.Тамман, такой переход в принципе возможен при изменении внешних условий (например, давления). Исходя из этого, точку  $n$  на горизонтали  $nc$  предложено называть *промежуточной точкой*, а  $\gamma$ -фазу — считать плавящейся конгруэнтно при температуре этой точки. Примерами таких фаз являются  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  и др.

### § 17. Диаграммы состояния систем с промежуточными фазами, образующимися в твердом состоянии

Многие промежуточные фазы образуются в твердом состоянии, например, при упорядочении твердого раствора (см. § 7). Промежуточные фазы могут также образовываться в результате взаимодействия двух твердых фаз, например граничных  $\alpha_{a_1}$  и  $\beta_{b_1}$ -растворов (рис. 26, а). Горизонталь  $a_1b_1$  напоминает перитектическую горизонталь  $pb$ . В отличие от перитектического равновесия  $J_p + \beta_b = \alpha_a$ , в котором участвует жидкая фаза  $J_p$ , равновесие трех твердых фаз  $\alpha_{a_1} + \beta_{b_1} = \gamma_s$  при температуре  $t_{a_1}$  называют *перитектоидным*. Перитектоидное (греч.) — похожее на перитектическое равновесие, но отличающееся от него тем, что в нем участвуют твердые фазы. Таким образом, промежуточная  $\gamma$ -фаза образуется при взаимодействии двух граничных растворов на основе компонентов А и В по перитектоидной реакции  $\alpha_{a_1} + \beta_{b_1} \rightarrow \gamma_s$ .

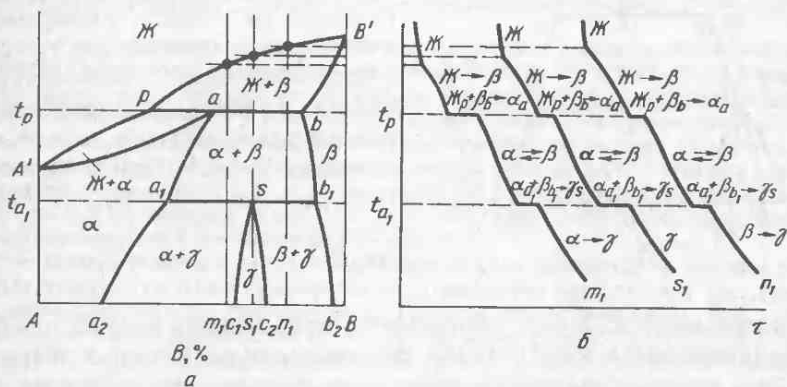


Рис. 26

Горизонталь  $a_1b_1$  также называют *перитектоидной*. По аналогии с перитектической точкой  $p$  перитектоидной можно назвать любую из концевых точек  $a_1$  или  $b_1$  горизонтали  $a_1b_1$ , поскольку каждая из них изображает состав одной из исходных фаз, вступающих в перитектоидное взаимодействие  $\alpha_{a_1} + \beta_{b_1} \rightarrow \gamma_s$ . Точка  $s$  на перитектоидной горизонтали  $a_1b_1$  может совпадать или не совпадать с составом соединения  $A_mB_n$ , лежащего в основе промежуточной  $\gamma$ -фазы (см. § 15). О фазовых превращениях в различных сплавах можно судить по их кривым охлаждения (рис. 26, б).

В зависимости от состава сплава перитектоидная реакция  $\alpha_{a_1} + \beta_{b_1} \rightarrow \gamma_s$  заканчивается по-разному: или с одновременным исчезновением обеих исходных фаз  $\alpha_{a_1}$  и  $\beta_{b_1}$  (сплав  $s_1$ ) или с остатком одной из этих фаз ( $\alpha_{a_1}$ -фазы в сплаве  $m_1$  и  $\beta_{b_1}$ -фазы в сплаве  $n_1$ ). Перитектоид как самостоятельная структурная составляющая в сплавах рассматриваемой системы не существует, поскольку в твердом состоянии сплавы участка  $a_2 - b_2$  имеют различный фазовый состав ( $\alpha + \gamma$ ,  $\gamma$  или  $\beta + \gamma$ ) и, следовательно, разную структуру.

Промежуточные фазы могут также образовываться при взаимодействии граничного раствора на основе одного из компонентов и другой промежуточной фазы или при взаимодействии двух промежуточных фаз.

На некоторых диаграммах состояния (рис. 27) состав промежуточной  $\gamma$ -фазы при температуре  $t_n$  ее образования может совпадать с одной из концевых точек горизонтали  $nb_1$ . В этом случае горизонталь  $nb_1$  нельзя назвать перитектоидной. В сплаве  $n_1$  при температуре  $t_n$

происходит превращение граничного  $\alpha_n$ -раствора в промежуточную  $\gamma_n$ -фазу того же состава, т.е.  $\alpha_n \rightarrow \gamma_n$  ( $\beta = 2 - \phi = 2 - 2 = 0$ ). Поэтому на кривой охлаждения этого сплава помимо двух перегибов, отвечающих температурам начала и конца кристаллизации граничного  $\alpha$ -раствора, при температуре  $t_n$  будет горизонтальная площадка.

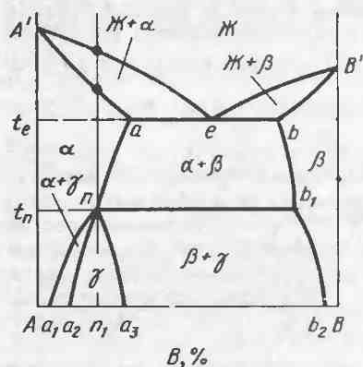


Рис. 27

Превращение  $\alpha_n \rightarrow \gamma_n$  протекает во всех сплавах участка  $n - b_1$ . Присутствующая в этих сплавах при температуре  $t_n$  третья твердая  $\beta_{b_1}$ -фаза в названном превращении участия не принимает. В этом отношении рассматриваемая система напоминает систему с промежу-

точной  $\gamma$ -фазой, плавящейся конгруэнтно при температуре промежуточной точки (см. рис. 25).

Если граничный  $\alpha$ -раствор и промежуточная  $\gamma$ -фаза имеют аналогичную кристаллическую структуру, но с разным расположением равноименных атомов, и состав этих фаз отвечает простому стехиометрическому соотношению компонентов (3:1, 2:1 и др.), то превращение  $\alpha_n \xrightarrow{t_n} \gamma_n$  можно трактовать как упорядочение граничного  $\alpha$ -раствора, а температуру  $t_n$  — как точку Курнакова (см. § 7). Если граничный  $\alpha$ -раствор и промежуточная  $\gamma$ -фаза имеют разную кристаллическую структуру, то превращение  $\alpha_n \xrightarrow{t_n} \gamma_n$  можно рассматривать как полиморфное, а  $\gamma$ -фазу — считать граничным раствором на основе несуществующей (при обычных условиях) полиморфной модификации компонента А. Примерами промежуточных фаз этого типа могут служить фазы  $Ni_4Mo$ ,  $Pd_2In$  и др.

Рассмотренную диаграмму состояния можно считать промежуточной между диаграммой состояния системы с упорядоченным  $\alpha'$ -раствором (см. рис. 9, а) и диаграммой состояния системы с промежуточной  $\gamma$ -фазой, образующейся по перитектоидной реакции (см. рис. 26, а).

Рассмотренную диаграмму состояния можно считать промежуточной между диаграммой состояния системы с упорядоченным  $\alpha'$ -раствором (см. рис. 9, а) и диаграммой состояния системы с промежуточной  $\gamma$ -фазой, образующейся по перитектоидной реакции (см. рис. 26, а).

## § 18. Диаграммы состояния систем с упорядоченными промежуточными фазами

Наряду с твердыми растворами в упорядоченное состояние могут переходить и промежуточные фазы. Многие промежуточные фазы оказываются упорядоченными сразу после кристаллизации, другие — претерпевают переход беспорядок  $\rightleftharpoons$  порядок при охлаждении в твердом состоянии. Температуру перехода промежуточных фаз в упорядоченное состояние также называют точкой Курнакова (см. § 7). На диаграммах состояния упорядоченные промежуточные фазы обычно обозначают теми же буквами греческого алфавита, что и неупорядоченные фазы, но со штрихом (рис. 28).

Если упорядочение промежуточной  $\beta$ -фазы является фазовым переходом первого рода (подчиняется правилу фаз), то превращение  $\beta \rightarrow \beta'$  происходит в интервале температур между кривыми начала и конца упорядочения  $bb_1$  и  $cc_1$ , ограничивающими двухфазную область  $\beta + \beta'$  (см. рис. 28, а). В ходе этого превращения составы неупорядоченной  $\beta$ - и упорядоченной  $\beta'$ -фаз изменяются по этим кривым, а доли этих фаз — в соответствии с правилом рычага. Горизонталь  $bd$  является перитектоидной, а горизонталь  $a_1c_1$  — эвтектоидной. Об эвтектоидном равновесии подробнее см. в § 21. Нетрудно видеть, что компонент В повышает температуры начала и конца упорядочения промежуточной  $\beta$ -фазы.

В сплавах участка  $a_1 - c_1$  упорядоченная  $\beta'$ -фаза образуется не только в интервале температур между кривой  $bb_1$  и эвтектоидной горизонталью  $a_1c_1$  (сплавы участка  $b_1c_1$ ), но и при температуре  $t_{b_1}$  по эвтектоидной реакции  $\beta_{b_1} \rightarrow \alpha_{a_1} + \beta'_{c_1}$ . Аналогично в сплавах участка  $b - d$  упорядоченная  $\beta$ -фаза образуется при температуре  $t_b$  по перитектоидной реакции  $\beta_b + \gamma_d \rightarrow \beta'_c$ , а также в интервале температур между перитектоидной горизонталью  $bd$  и кривой  $cc_1$  (сплавы участка  $b - c$ ).

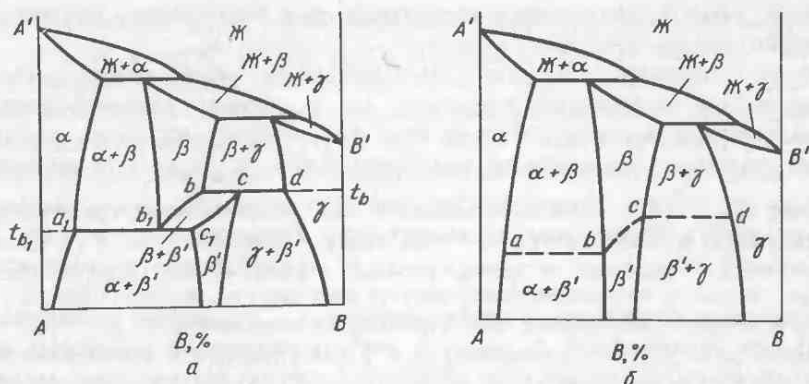


Рис. 28

Кривые начала и конца упорядочения  $bb_1$  и  $cc_1$  по свойствам не отличаются от кривых  $akd$  и  $bkc$  на диаграмме состояния системы с упорядоченным  $\alpha'$ -раствором (см. рис. 9, а). В интервале температур между этими кривыми сплавы состоят из  $\beta$ - и  $\beta'$ -фаз разного состава. Примерами промежуточных фаз, упорядочение которых протекает как фазовый переход первого рода, могут служить фазы  $\eta$  ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ),  $\beta$  ( $\text{SnSb}$ ) и др.

Если упорядочение  $\beta$ -фазы является фазовым переходом второго рода (см. рис. 28, б), то превращение  $\beta \rightarrow \beta'$  происходит постепенно по мере понижения температуры, без изменения химического состава  $\beta$ - и  $\beta'$ -фаз. При таком превращении сплав все время остается однофазным. Зависимость температуры начала упорядочения  $\beta$ -фазы от состава в пределах ее области гомогенности изображается кривой  $bc$ . В соседних двухфазных областях  $\alpha + \beta$  и  $\beta + \gamma$  температура начала упорядочения постоянна, поскольку в этих сплавах  $\beta$ -фаза имеет одинаковый химический состав, изображаемый точкой  $b$  или  $c$ . Таким образом, горизонтали  $ab$  и  $cd$  в двухфазных областях  $\alpha + \beta$  и  $\beta + \gamma$  — это не геометрические образы трехфазных равновесий, а коноды, изображающие равновесия граничных  $\alpha$ - и  $\gamma$ -растворов с неупорядоченной  $\beta$ -фазой в момент начала ее упорядочения. При переходе через эти горизонтали в сплавах участков  $a - b$  и  $c - d$  тепловой эффект практически отсутствует.

Кривая  $bc$  (зависимость точки Курнакова от состава в области гомогенности  $\beta$ -фазы) аналогична кривой  $ab$  на диаграмме состояния системы с упорядоченным  $\alpha'$ -раствором (см. рис. 9, б). Упорядочение как фазовый переход второго рода протекает в таких промежуточных фазах переменного состава, как  $\beta$  ( $\text{CuZn}$ ),  $\gamma$  ( $\text{Ag}_2\text{Cd}_9$ ) и др. Обычно кривые начала и конца упорядочения промежуточных фаз изображают пунктиром (или штрихпунктиром), даже если они построены достаточно надежно.

## § 19. Полиморфизм металлов и соединений

*Полиморфизм* (от греч. – многоформие) – это способность простых и сложных веществ иметь разную кристаллическую структуру в зависимости от внешних условий (температуры и давления). Разные кристаллические формы вещества называют *полиморфными модификациями*. Полиморфизм характерен для многих металлов (Fe, Ti, U, большинства РЗМ и др.), неметаллов (C, S и др.) и соединений ( $TiCr_2$ ,  $NbCr_2$ ,  $VaPb$  и др.). Очень часто полиморфные вещества имеют более двух полиморфных модификаций.

В случае простых веществ (металлы и неметаллы) наряду с термином "полиморфизм" часто используют термин "аллотропия" (от греч. – дословно "другое, иное свойство").

Разные модификации обозначают начальными буквами греческого алфавита –  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и т.д. (в порядке повышения температурных интервалов их существования). На диаграмме состояния каждая модификация полиморфного металла или соединения существует в своем интервале температур. Однофазные области твердых растворов на основе разных модификаций полиморфного металла или соединения на диаграммах состояния отделены одна от другой двухфазными областями (см. ниже).

Полиморфные превращения в металлических сплавах относятся к фазовым переходам первого рода. Из правила фаз следует, что при постоянном давлении равновесие полиморфных модификаций в металле (или соединении) реализуется при постоянной температуре ( $\beta = 2 - \phi = 2 - 2 = 0$ ). Как и процесс кристаллизации, полиморфное превращение при охлаждении вещества сопровождается выделением скрытой теплоты превращения.

При полиморфном превращении изменяется не только тип кристаллической решетки, но и ее компактность и, следовательно, координационное число (число ближайших соседей каждого атома). С повышением температуры плотность атомной упаковки  $q$  обычно уменьшается. Поэтому высокотемпературные модификации полиморфных металлов обычно имеют о.ц.к. решетку ( $q = 68\%$ ), а низкотемпературные – г.ц.к. или г.п. решетки ( $q = 74\%$ ). Компактность кристаллической структуры уменьшается также при понижении давления (при постоянной температуре).

**§ 20. Диаграммы состояния систем с моновариантными равновесиями твердых растворов на основе полиморфных модификаций компонентов**

Простейшая диаграмма состояния системы с непрерывным рядом твердых  $\beta$ -растворов между высокотемпературной  $\beta$ -модификацией компонента  $A$  и компонентом  $B$ , не имеющим полиморфных модификаций, показана на рис. 29, а. Нонвариантное равновесие полиморфных  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций в компоненте  $A$  наблюдается при температуре точки  $A_1$  ( $t_{A_1}$ ). В сплавах участка  $A - b$  равновесие  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  реализуется в интервале температур между кривыми  $A_1b$  и  $A_1a$ . Если иметь в виду превращение  $\beta \rightarrow \alpha$  при понижении температуры, то кривую  $A_1b$  можно назвать кривой начала, а кривую  $A_1a$  — соответственно кривой конца полиморфного превращения  $\beta \rightarrow \alpha$ . При добавлении компонента  $B$  к компоненту  $A$  температуры начала и конца этого превращения снижаются, в результате чего область существования твердых  $\beta$ -растворов расширяется. В англоязычной литературе кривые типа  $A_1b$  и  $A_1a$  называют кривыми трансуса или просто трансусом (от англ. transform и латинского суффикса *us*).

В сплавах участка  $A - a$  при охлаждении из  $\beta$ -области до комнатной температуры высокотемпературная  $\beta$ -фаза полностью превращается в низкотемпературную  $\alpha$ -фазу. В сплавах участка  $a - b$  превращение  $\beta \rightarrow \alpha$  до конца не доходит, поэтому при комнатной температуре они сохраняют двухфазную структуру  $\alpha + \beta$ . Наконец, в сплавах участка  $b - B$  превращение  $\beta \rightarrow \alpha$  не протекает совсем, и они при всех температурах ниже солидуса имеют структуру твердого  $\beta$ -раствора.

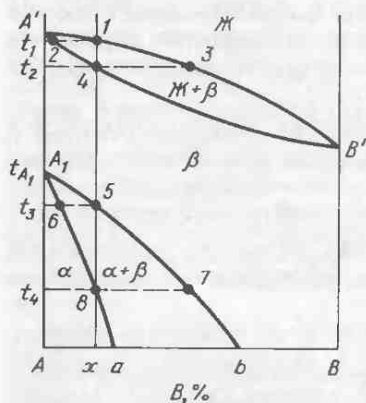


Рис. 29

Фазовые превращения в одном из сплавов, в частности  $x$ , можно записать в две стадии:  $Ж_{1-3} \xrightarrow{t_1 - t_2} \beta_{2-4}$  (кристаллизация  $\beta$ -раствора) и  $Ж_{5-7} \xrightarrow{t_3 - t_4} \alpha_{4-6}$  (полиморфное превращение). В соответствии с правилом рычага, в интервале температур  $t_3 - t_4$  доля  $\beta$ -кристаллов уменьшается от единицы до нуля, а доля  $\alpha$ -кристаллов — наоборот, увеличивается, от нуля до единицы. Эти количественные изменения



происходят за счет изменения составов  $\beta$ - и  $\alpha$ -кристаллов по кривым  $A_1b$  и  $A_1a$ .

По отношению к полиморфному компоненту  $A$  все легирующие элементы, расширяющие область устойчивости  $\beta$ -раствора, называют  $\beta$ -стабилизаторами. В частности, для титана, имеющего  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации ( $\alpha_{г.п.} \xrightarrow{882,5^\circ\text{C}} \beta_{о.ц.к.}$ ), такими легирующими элементами являются ванадий, ниобий, тантал, молибден и вольфрам. Эти элементы имеют ту же кристаллическую решетку, что и  $\beta$ -Ti (о.ц.к.), образуют с ним непрерывные ряды твердых  $\beta$ -растворов, поэтому их называют также *изоморфными*  $\beta$ -стабилизаторами. Изоморфный (греч.) – дословно "равноформный", т.е. с одинаковой формой кристаллов. Исторически сложилось так, что этим термином обозначали также вещества и с одинаковой кристаллической структурой, которая определяет одинаковую форму кристаллов таких веществ. Одинаковую форму могут иметь кристаллы веществ с разной кристаллической структурой, поэтому вместо термина "изоморфный" лучше использовать термин "изоструктурный".

На рис. 30, а показана диаграмма состояния системы с замкнутой областью  $\gamma$ -фазы на основе полиморфного компонента  $A$ , имеющего три модификации (обозначение модификаций такое же, как у железа). Две из них – низкотемпературная  $\alpha$ - и высокотемпературная  $\delta$ -модификации – *изоструктурны* одна другой и компоненту  $B$  и образуют с ним непрерывные ряды твердых  $\alpha$  ( $\delta$ )-растворов. На основе промежуточной  $\gamma$ -модификации компонента  $A$  образуются граничные  $\gamma$ -растворы, устойчивые в интервале температур  $t_{A_1} - t_{A_2}$ . Компонент  $B$  снижает температуру полиморфного превращения  $\delta \rightarrow \gamma$  и, наоборот,

наоборот, на рис. 30, а показана диаграмма состояния системы с замкнутой областью  $\gamma$ -фазы на основе полиморфного компонента  $A$ , имеющего три модификации (обозначение модификаций такое же, как у железа). Две из них – низкотемпературная  $\alpha$ - и высокотемпературная  $\delta$ -модификации – *изоструктурны* одна другой и компоненту  $B$  и образуют с ним непрерывные ряды твердых  $\alpha$  ( $\delta$ )-растворов. На основе промежуточной  $\gamma$ -модификации компонента  $A$  образуются граничные  $\gamma$ -растворы, устойчивые в интервале температур  $t_{A_1} - t_{A_2}$ . Компонент  $B$  снижает температуру полиморфного превращения  $\delta \rightarrow \gamma$  и, наоборот,

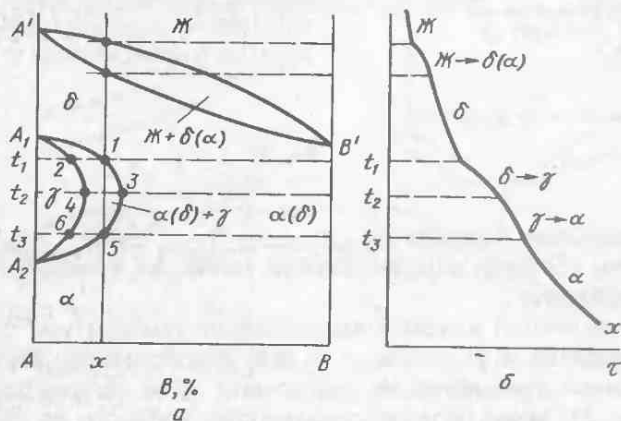


Рис. 30

повышает температуру превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  в компоненте А, что приводит к образованию замкнутой области существования  $\gamma$ -растворов. Можно также говорить о том, что компонент В обладает *ретроградной растворимостью* в  $\gamma$ -модификации компонента А (см. также § 11).

Проследим за превращениями в одном из сплавов, например х. В интервале температур  $t_1 - t_2$  в этом сплаве протекает полиморфное превращение  $\alpha(\delta)_{1-3} \rightarrow \gamma_{2-4}$ . При температуре  $t_2$ , отвечающей максимальному удалению кривых  $A_1, 135A_2$  и  $A_1, 246A_2$  от ординаты компонента А, это превращение приостанавливается, а затем в интервале температур  $t_2 - t_3$  — идет в обратном направлении, т.е.  $\gamma_{4-6} \rightarrow \alpha(\delta)_{3-5}$ . При температуре  $t_3$  сплав снова оказывается однофазным и состоит из кристаллов  $\alpha(\delta)$ -раствора на основе низкотемпературной модификации компонента А. В соответствии с этим на кривой охлаждения сплава х (рис. 30, б) выявляются четыре критические точки (все перегибы).

Необычный, на первый взгляд, ход полиморфного превращения  $\alpha(\delta) \rightarrow \gamma$  в сплаве х и других сплавах, попадающих при охлаждении в области  $\alpha(\delta) + \gamma$  и  $\gamma$ , объясняется характером кривых  $A_1, 135A_2$  и  $A_1, 246A_2$ . Если иметь в виду превращения при охлаждении, то участок  $A_1, 13$  первой кривой можно назвать кривой начала полиморфного превращения  $\alpha(\delta) \rightarrow \gamma$ . Второй участок  $35A_2$  этой кривой характеризует температуры конца обратного превращения  $\gamma \rightarrow \alpha(\delta)$ . Аналогично температурам конца полиморфного превращения  $\alpha(\delta) \rightarrow \gamma$  отвечает участок  $A_1, 24$  второй кривой, а участок  $46A_2$  — соответственно температурам начала обратного превращения  $\gamma \rightarrow \alpha(\delta)$ .

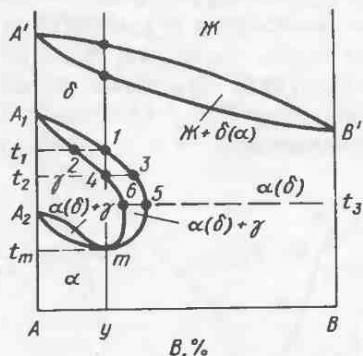


Рис. 31



С полиморфным железом ( $\alpha_{\text{о.ц.к.}} \longleftrightarrow \gamma_{\text{г.ц.к.}} \longleftrightarrow \delta_{\text{о.ц.к.}}$ ) подобные системы образуют ванадий, ниобий, молибден, вольфрам, кремний и другие элементы.

Если компонент В одновременно снижает температуры полиморфных превращений  $\alpha(\delta) \rightarrow \gamma$  и  $\gamma \rightarrow \alpha(\delta)$  и ограниченно растворим в промежуточной  $\gamma$ -модификации компонента А, то на диаграмме состояния (рис. 31) также образуется замкнутая  $\gamma$ -область, но она ограничена *провисающей петлей*  $\gamma$ -фазы. Характерная особенность этой

петли – обязательное касание кривых  $A_1135mA_2$  и  $A_1246mA_2$  в точке минимума  $m$  (см. также § 5).

В сплаве  $y$ , отвечающем по составу этой точке, полиморфное превращение  $\alpha(\delta)_{1-3} \rightarrow \gamma_{2-4}$  протекает в интервале температур  $t_1 - t_2$  между кривыми  $A_113m$  и  $A_124m$  ( $b = k - \phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ ), а обратное превращение  $\gamma_m \rightarrow \alpha(\delta)_m$  – при постоянной температуре ( $\beta = 2 - \phi = 2 - 2 = 0$ ). В итоге, на кривой охлаждения этот сплав будет иметь пять критических точек, нижняя из которых – горизонтальная площадка.

Как и на предыдущей диаграмме состояния (см. рис. 30, а), разные участки кривых  $A_1135mA_2$  и  $A_1246mA_2$  трактуются по-разному в зависимости от состава сплавов. В частности, участок  $A_1135$  первой кривой отвечает температурам начала полиморфного превращения  $\alpha(\delta) \rightarrow \gamma$ , а участки  $5m$  и  $mA_2$  – температурам конца обратного превращения  $\gamma \rightarrow \alpha(\delta)$ . Точки 5 и 6 при температуре  $t_3$  находятся на максимальном удалении от ординаты компонента А. Аналогично, участок  $A_1246$  второй кривой отвечает температурам конца полиморфного превращения  $\alpha(\delta) \rightarrow \gamma$ , а участки  $6m$  и  $mA_2$  – соответственно температурам начала обратного превращения  $\gamma \rightarrow \alpha(\delta)$ . В сплавах, расположенных между точками 5 и 6, полиморфное превращение  $\alpha(\delta) \rightarrow \gamma$  при понижении температуры протекает так же, как в сплаве  $x$  из предыдущей системы (см. рис. 30, а). Провисающая петля  $\gamma$ -фазы наблюдается на диаграмме состояния системы Fe – Cr.

Диаграммы состояния систем с полиморфными компонентами более разнообразны, если полиморфизмом обладают оба компонента.

На рис. 32 представлены простейшие диаграммы состояния систем с непрерывными рядами твердых  $\alpha$  и  $\beta$ -растворов между изоструктурными  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациями компонентов А и В. Эти диаграммы сос-

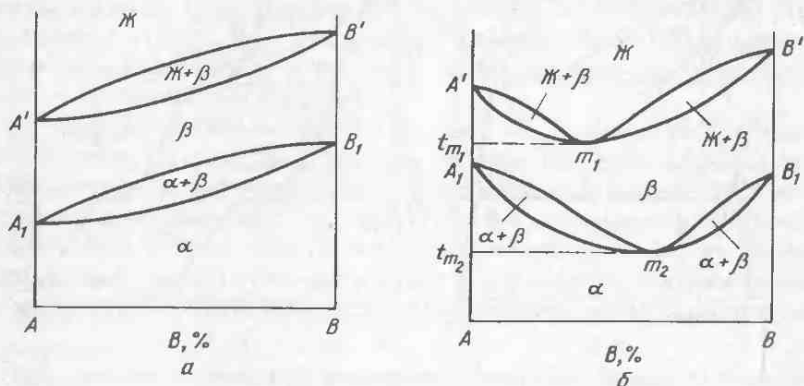


Рис. 32

тояния отличаются только характером кривых, изображающих равновесия  $\mathcal{J} = \beta$  и  $\alpha = \beta$ . Точки минимума  $m_1$  и  $m_2$  (рис. 32, б) не обязательно совпадают одна с другой по концентрации.

Если компонент  $B$  ограниченно растворим в разных модификациях полиморфного компонента  $A$ , то граничные растворы на основе этих модификаций могут участвовать в различных невариантных равновесиях: эвтектоидном, монотектоидном или метатектическом.

## § 21. Диаграмма состояния системы с эвтектоидным равновесием

### 1. Диаграмма состояния

Диаграмма состояния системы с невариантным эвтектоидным равновесием  $\beta_s = \alpha_{a_1} + \gamma_{b_1}$  при температуре  $t_s$  показана на рис. 33, а, где  $\beta_s$  — и  $\alpha_{a_1}$  — граничные растворы на основе высоко- и низкотемпературных модификаций полиморфного компонента  $A$ , а  $\gamma_{b_1}$  — граничный раствор на основе компонента  $B$ . Эвтектоидное (греч.) — похожее на эвтектическое равновесие, но отличающееся от него тем, что в нем участвуют только твердые фазы. По аналогии с эвтектической горизонталью  $ab$  и эвтектической точкой  $e$  горизонталь  $a_1b_1$  называют эвтектоидной горизонталью, а точку  $s$  на этой горизонтали — эвтектоидной точкой. Структурная составляющая, образующаяся в результате распада твердого  $\beta_s$ -раствора по реакции  $\beta_s \rightarrow \alpha_{a_1} + \gamma_{b_1}$ , получила название эвтектоида. Как и эвтектику, эвтектоид нельзя (хотя это часто делается) называть смесью кристаллов разных фаз, поскольку он об-

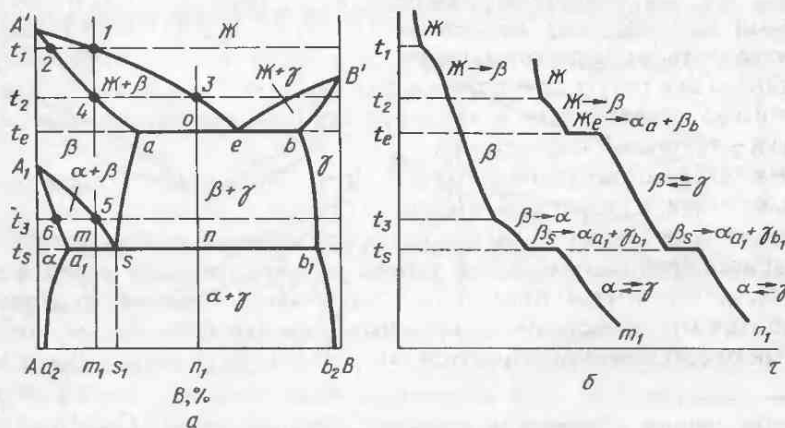


Рис. 33

разуется не при их смешении, а в результате распада одной твердой фазы на две другие и их кооперативного роста (см. п. 2).

Сплавы, расположенные между точками  $a_1$  и  $s$ , называют доэвтектоидными, а сплавы, расположенные между точками  $s$  и  $b_1$  — заэвтектоидными. Не останавливаясь на описании известных кривых ликвидуса и солидуса, начала и конца полиморфного превращения  $\beta \rightarrow \alpha$  и др., назовем только кривые сольвуса  $as$  и  $a_1a_2$ ,  $bb_1$  и  $b_1b_2$ .

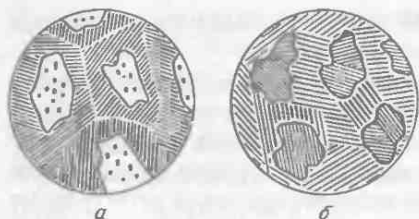
Кривые  $as$  и  $a_1a_2$  показывают, как изменяется растворимость компонента  $B$  в высокотемпературной  $\beta$ - и низкотемпературной  $\alpha$ -модификациях компонента  $A$  с температурой. При понижении температуры по этим кривым из  $\beta$ - и  $\alpha$ - выделяются  $\gamma$ -кристаллы, которые можно назвать вторичными, если они выделяются из  $\beta$ -раствора (по кривой  $as$ ), и третичными, если они выделяются из  $\alpha$ -раствора (по кривой  $a_1a_2$ ), в отличие от первичных  $\gamma$ -кристаллов, выделяющихся из жидкости (по кривой  $B'e$ )\*. Аналогично кривые  $bb_1$  и  $b_1b_2$  показывают, как изменяется растворимость  $\beta$ - и  $\alpha$ -модификаций компонента  $A$  в компоненте  $B$  с температурой. Очевидно,  $\alpha$ -кристаллы, выделяющиеся из  $\gamma$ -раствора по кривой  $bb_1$ , можно также назвать вторичными, а  $\alpha$ -кристаллы, выделяющиеся из того же  $\gamma$ -раствора по кривой  $b_1b_2$  — третичными.

## 2. Фазовые превращения и структура сплавов

Доэвтектоидный сплав  $m_1$  кристаллизуется в интервале температур  $t_1 - t_2$  ( $J_1 - 3 \xrightarrow{t_1 - t_2} \beta_2 - 4$ ). В интервале  $t_2 - t_3$  наблюдается простое охлаждение  $\beta$ -кристаллов. При температурах ниже  $t_3$  вновь идут фазовые превращения: сначала полиморфное превращение  $\beta_5 - s \xrightarrow{t_3 - t_s}$   $\alpha_6 - a_1$  в интервале температур  $t_3 - t_s$ , затем — эвтектоидный распад  $\beta_5 \rightarrow \alpha_{a_1} + \gamma_{b_1}$  при температуре  $t_s$  и, наконец, при понижении температуры от  $t_s$  до комнатной — выделение из  $\alpha$ -кристаллов, образовавшихся в результате полиморфного и эвтектоидного превращений, третичных  $\gamma$ -кристаллов и из  $\gamma$ -кристаллов эвтектоидного происхождения — третичных  $\alpha$ -кристаллов.

На кривой охлаждения сплава  $m_1$  (рис. 33, б) видны четыре критические точки, а структуре — главным образом три структурные составляющие: избыточные  $\alpha$ -кристаллы, образовавшиеся в результате полиморфного превращения  $\beta \rightarrow \alpha$ , эвтектоид  $\alpha + \gamma$  и выделения третичных  $\gamma$ -кристаллов внутри избыточных  $\alpha$ -кристаллов (рис. 34, а). Термин "избыточные  $\alpha$ -кристаллы" используют в том смысле, что сплав имеет не чисто эвтектоидную структуру (как, например, сплав  $s_1$ ). Поскольку

\* По аналогии с первичным, вторичным и третичным цементитом (карбидом  $Fe_3C$ ) в железоуглеродистых сплавах (см. А.А.Бочвар. Металловедение. — 5-е изд. — М.: Металлургиздат, 1956. — С. 308).



избыточные  $\alpha$ -кристаллы и эвтектоид  $\alpha + \gamma$  образуются в твердом состоянии, то обе структурные составляющие растут в пределах "бывших"  $\beta$ -кристаллов. Эвтектоид  $\alpha + \gamma$  обычно растет из отдельных центров в виде колоний (называемых также эвтектоидными зернами). Зародышами колоний в доэвтектоидных сплавах являются избыточные  $\alpha$ , а в заэвтектоидных сплавах — вторичные  $\gamma$ -кристаллы. Зарождение колоний эвтектоида облегчено на границах распадающихся  $\beta$ -кристаллов.

Как и эвтектические колонии, колонии эвтектоида представляют собой бикристаллитные образования. Колонии эвтектоида растут путем многократного попеременного зарождения и роста кристаллов каждой из фаз, входящих в эвтектоид, а также путем ветвления этих кристаллов, что проявляется в образовании плоскопараллельных и "веерных" структур. Под световым микроскопом колонии эвтектоида обычно имеют пластинчатое (реже мелкозернистое) строение. Места стыка отдельных колоний также располагаются внутри "бывших"  $\beta$ -кристаллов, так как колонии эвтектоида растут сразу из нескольких центров.

В интервале температур  $t_s - t_{\text{комн}}$  из  $\gamma$ -кристаллов, входящих в эвтектоид  $\alpha + \gamma$ , выделяются также третичные  $\alpha$ -кристаллы (см. выше), но их под световым микроскопом увидеть практически невозможно, так как они "сливаются" с  $\alpha$ -кристаллами из эвтектоида  $\alpha + \gamma$ .

Образующийся в твердом состоянии эвтектоид имеет более тонкое внутреннее строение по сравнению с эвтектикой, кристаллизующейся из расплава. Механизм образования эвтектоида не позволяет называть эту структурную составляющую смесью или, что еще хуже, механической смесью двух (или большего числа) фаз. Эвтектоид образуется не при смешении разных кристаллов, а в результате их совместного зарождения и роста при распаде одной твердой фазы на две другие. Поскольку образующиеся фазы отличаются от исходной и одна от другой химическим составом и кристаллической структурой, то эвтектоидное превращение сопровождается значительным диффузионным перераспределением компонентов. Типичным примером эвтектоидных структур может служить перлит в железоуглеродистых сплавах (ста-

лях и чугунах), состоящий из феррита (твердого раствора углерода в  $\alpha$ -Fe) и цементита  $Fe_3C$ .

Фазовые превращения в заэвтектоидном сплаве  $n_1$  можно записать как  $J_3 - e \xrightarrow{t_2 - t_e} \beta_4 - a$  (первичная кристаллизация  $\beta$ -раствора),  $J_e \rightarrow \beta_a + \gamma_b$  (эвтектическая кристаллизация),  $\alpha_a - s \xrightarrow{t_e - t_s} \beta_b - b_1$  (вторичная кристаллизация),  $\beta_s \xrightarrow{t_s} \alpha_{a_1} + \gamma_{b_1}$  (эвтектоидное превращение) и, наконец,  $\alpha_{a_1} - a_2 \xrightleftharpoons[t_{комн}]{t_s} \gamma_{b_1} - b_2$  (выделение третичных  $\alpha$  из  $\gamma$ -кристаллов, входящих в эвтектоид  $\alpha + \gamma$  и третичных  $\gamma$ -кристаллов из эвтектоидных  $\alpha$ -кристаллов). На кривой охлаждения этого сплава видны три критические точки (см. рис. 33, б), а в структуре – главным образом две структурные составляющие (см. рис. 34, б): первичные  $\beta$ -кристаллы, претерпевшие эвтектоидный распад (так называемые *распавшиеся* или *превращенные* кристаллы), и эвтектика  $\beta + \gamma$ , в которой  $\beta$ -кристаллы также распались на эвтектоид  $\alpha + \gamma$  (*превращенная* эвтектика).

Вторичные  $\gamma$ -кристаллы в сплаве  $n_1$  выделяются из первичных  $\beta$  и  $\beta$ -кристаллов эвтектического происхождения, которые затем претерпевают эвтектоидный распад. Поэтому выделения вторичных  $\gamma$ -кристаллов внутри распавшихся  $\beta$ -кристаллов под микроскопом заметить трудно. Аналогично будут не видны вторичные  $\beta$ -кристаллы, выделившиеся из эвтектических  $\gamma$ -кристаллов. При небольших увеличениях трудно увидеть эвтектоидные колонии внутри мелких распавшихся  $\beta$ -кристаллов эвтектического происхождения. Останутся также невидимыми третичные  $\alpha$  и  $\gamma$ -кристаллы, выделившиеся в интервале температур  $t_s - t_{комн}$ . Отмеченные особенности структуры сплава  $n_1$  характерны и для других сплавов.

С увеличением скорости охлаждения толщина пластин  $\alpha$  и  $\gamma$ -кристаллов в эвтектоиде уменьшается и, следовательно, уменьшается межпластиночное расстояние (суммарная толщина пластин  $\alpha$  и  $\gamma$ -кристаллов или расстояние между серединами пластин одной фазы) и размер эвтектоидных колоний. Двухфазное строение эвтектоида, полученного при ускоренном охлаждении, можно выявить только при больших увеличениях (например, под электронным микроскопом).

## §22. Диаграмма состояния системы с монотектоидным равновесием

### 1. Диаграмма состояния

От рассмотренной диаграммы состояния с инвариантным эвтектоидным равновесием (см. рис. 33, а) мало чем отличается диаграмма состояния системы с монотектоидным равновесием  $\alpha_n \xrightarrow{t_n} \alpha_a + \beta_b$  (рис. 35), где  $\alpha_n$  и  $\alpha_a$  — это граничные растворы на основе компонента А и высокотемпературной модификации компонента В с одной и той же кристаллической структурой, но разного состава, а  $\beta_b$  — граничный

раствор на основе низкотемпературной модификации компонента В. Монотектоидное (греч.) — похожее на монотектическое равновесие  $J_m = J_n + \beta_b$  (см. § 27), но отличающееся от него тем, что наблюдается между твердыми фазами. Горизонталь  $ab$  также называют монотектоидной, а точку  $n$  на этой горизонтали — монотектоидной точкой.

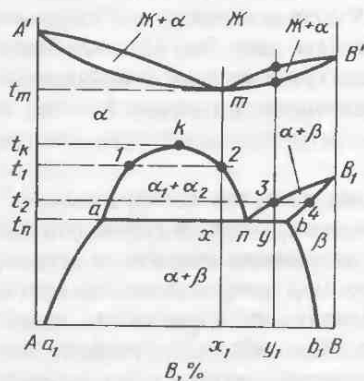


Рис. 35

При отводе тепла (охлаждении) монотектоидное равновесие смещается вправо. Как и эвтектоидное превращение, монотектоидное превращение  $\alpha_n \xrightarrow{t_n} \alpha_a + \beta_b$  заключается в распаде  $\alpha_n$ -раствора (состава промежуточной точки  $n$ ) на  $\alpha_a$  и  $\beta_b$ -растворы (составов крайних точек  $a$  и  $b$  на горизонтали  $ab$ ).

Выше монотектоидной горизонтали располагается двухфазная область  $\alpha_1 + \alpha_2$ , ограниченная "сверху" известной бинадальной кривой  $akb$  (см. § 6). Ветви  $ka$  и  $kb$  этой кривой характеризуют соответственно составы  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -растворов в интервале температур  $t_k - t_n$ . При температуре критической точки  $k(t_k)$  составы этих растворов идентичны (изображаются точкой  $k$ ), а при температуре  $t_n$  — изображаются соответственно точками  $n$  и  $a$ .

### 2. Фазовые превращения в сплавах

Фазовые превращения в сплавах этой системы напоминают превращения в сплавах предыдущей системы с эвтектоидным равновесием (см. § 21), поэтому подробно мы их анализировать не будем.



Превращения в сплаве  $x_1$  при охлаждении из  $\alpha$ -области до комнатной температуры можно записать в три стадии:  $\alpha_2 - n \xrightarrow{t_1 - t_n} \alpha_1 - a$  (расслоение),  $\alpha_n \xrightarrow{t_n} \alpha_a + \beta_b$  (монотектоидная реакция) и  $\alpha_a - a_1 \xrightleftharpoons{t_n - t_{\text{комн}}} \beta_b - b_1$  (вторичная кристаллизация). На кривой охлаждения этот сплав имеет три критические точки, а в структуре – главным образом три структурные составляющие: избыточные  $\alpha_1$ -кристаллы, образовавшиеся в интервале температур  $t_1 - t_n$  в результате расслоения, монотектоид  $\alpha + \beta$  (в который превратились  $\alpha_2$ -кристаллы) и вторичные  $\beta$ - внутри избыточных  $\alpha_1$ -кристаллов. Выделения вторичных  $\alpha$  и  $\beta$ -кристаллов в монотектоиде  $\alpha + \beta$  заметить трудно. Таким образом, сплав  $x_1$  по своей структуре будет похож на доэвтектоидный сплав  $m_1$  из предыдущей системы (см. рис. 34, а) при условии, что расслоение в интервале температур  $t_1 - t_n$  протекает не по механизму спинодального распада, а по механизму образования и роста зародышей (см. § 6).

Фазовые превращения в сплаве  $y_1$  ( $\alpha_3 - n \xrightarrow{t_2 - t_n} \beta_4 - b$ ,  $\alpha_n \xrightarrow{t_n} \alpha_a + \beta_b$  и  $\alpha_a - a_1 \xrightleftharpoons{t_n - t_{\text{комн}}} \beta_b - b_1$ ) принципиально не отличаются от превращений в эвтектоидном сплаве  $n_1$  из той же системы (см. рис. 33, а). На кривой охлаждения этого сплава будут четыре критические точки, а в структуре – главным образом три структурные составляющие: избыточные  $\beta$ -кристаллы, монотектоидная смесь  $\alpha + \beta$  и вторичные  $\alpha$ -кристаллы, видимые только внутри избыточных  $\beta$ -кристаллов. Вторичные  $\alpha$  и  $\beta$ -кристаллы в монотектоидной смеси  $\alpha + \beta$  будут не видны.

Монотектоидное равновесие встречается также в системах, образованных простыми (т.е. неполиморфными) компонентами (система Al – Zr), и в этом равновесии могут участвовать не только граничные растворы на основе компонентов, но и промежуточные фазы (система Cu – Be).

### § 23. Диаграммы состояния систем с метатектическим равновесием

Метатектическое равновесие – это равновесие кристаллов одной твердой фазы с жидкостью и кристаллами другой твердой фазы, где твердые фазы могут быть граничными растворами на основе разных модификаций полиморфного компонента (системы Fe – Zr, Mn – Cu и др.) или промежуточными фазами (системы Cu – Sn, Ag – Li и др.).

Для системы с полиморфным компонентом А (рис. 36, а) метатектическое равновесие при температуре  $t_m$  записывают как  $\beta_m \rightleftharpoons \alpha_n + \alpha_a$ , где  $\beta_m$  и  $\alpha_a$  – граничные растворы на основе высоко- и низкотемпературной  $\beta$ - и  $\alpha$ -модификаций компонента А. В сплавах участка а – n метатектическая реакция при смещении равновесия вправо

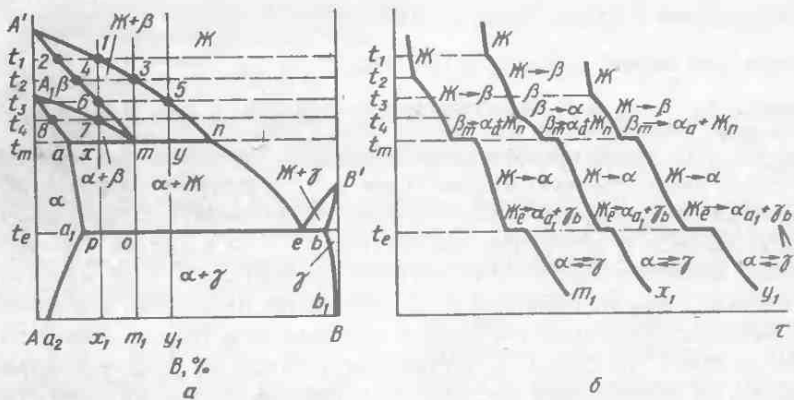


Рис. 36

заключается в оплавлении ранее выпавших  $\beta_m$ -кристаллов с одновременным образованием новых  $\alpha_a$ -кристаллов или  $\beta_m \xrightarrow{t_m} Ж_n + \alpha_a$ . Кристаллизация жидкости  $Ж_n$ , образующейся по этой реакции, заканчивается или на кривой солидуса  $aa_1$  граничного  $\alpha$ -раствора, или на эвтектической горизонтальной  $a_1b$  при температуре  $t_e$ . По аналогии с эвтектической точкой  $e$  на эвтектической горизонтальной  $a_1b$  точку  $m$  на метатектической горизонтальной  $ap$  можно назвать метатектической точкой.

Метатектический (греч.) — плавящийся после. В метатектическом равновесии участвуют кристаллы твердой фазы, которые оплавляются после того, как они выделились из жидкости при более высоких температурах. Приставка "мета" означает также промежуточность ("между"). Участвующая в метатектическом равновесии твердая фаза выступает как промежуточная (по температуре): сначала она кристаллизуется, а затем — оплавляется. Метатектическое равновесие предложено также называть кататектическим, что означает "плавящийся ниже".

Ликвидус диаграммы состояния изображается кривыми  $A'n$ ,  $pe$  и  $eB'$ , а солидус — соответственно кривыми  $A'm$ ,  $aa_1$ ,  $B'b$  и эвтектической горизонталью  $a_1b$ . На участке  $a - m$  метатектической горизонтальной  $ap$  солидус оказывается "разорванным" из-за оплавления  $\beta_m$ -кристаллов. Взаимная растворимость компонентов  $A$  и  $B$  в твердом состоянии изображается кривыми сольвуса  $a_1a_2$  и  $b_1b_2$ . Рассмотрим фазовые превращения в одном из сплавов, например  $m_1$ , отвечающем по составу метатектической точке  $m$ .

В интервале температур  $t_2 - t_m$  в этом сплаве наблюдается первичная кристаллизация  $\beta$ -раствора ( $Ж_3 - n \rightarrow \beta_{4-m}$ ), которая заканчивается исчезновением жидкости  $Ж_n$  в тот момент, когда  $\beta$ -кристаллы принимают состав точки  $m$ . При температуре  $t_m$  протекает метатектическая

реакция  $\beta_m \rightarrow \mathcal{J}_n + \alpha_a$ , в результате которой снова появляется жидкость  $\mathcal{J}_n$  и образуются  $\alpha_a$ -кристаллы. Доли жидкости  $\mathcal{J}_n$  и  $\alpha_a$ -кристаллов по окончании метатектической реакции измеряются соответственно отношениями отрезков  $am/an$  и  $mn/an$ .

При дальнейшем понижении температуры в сплаве  $m_1$  продолжают выделяться  $\alpha$ -кристаллы ( $\mathcal{J}_n - e \xrightarrow{t_m - t_e} \alpha_a - a_1$ ), при температуре  $t_e$  кристаллизуется эвтектика  $\mathcal{J}_e \rightarrow \alpha_{a_1} + \gamma_b$  и в твердом состоянии протекает вторичная кристаллизация ( $\alpha_{a_1} - a_2 \rightleftharpoons \beta_b - b_1$ ). На кривой охлаждения этот сплав имеет три критические точки (рис. 36, б), а в структуре — те же структурные составляющие, что любой доэвтектический сплав (см. рис. 13). О фазовых превращениях, протекающих в других сплавах, в частности  $x_1$  и  $y_1$ , можно судить по их кривым охлаждения (см. рис. 36, б).

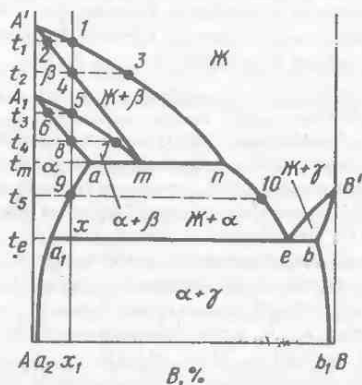


Рис. 37

На рассмотренной диаграмме состояния кривая солидуса  $aa_1$  граничного  $\alpha$ -раствора идет в точку  $a_1$  правее точки  $a$ , т.е. "над  $\alpha$ -областью". В принципе эта кривая может располагаться левее точки  $a$ , т.е. "под  $\alpha$ -областью" (рис. 37). Для такой диаграммы состояния характерно оплавление не только граничного  $\beta$ -раствора (по метатектической реакции  $\beta_m \rightarrow \mathcal{J}_n + \alpha_a$ ), но и ретроградное оплавление  $\alpha$ -раствора (см. § 11). Растворимость компонента  $B$  в низкотемпературной  $\alpha$ -модификации компонента  $A$  оказывается максимальной не при эвтектической температуре  $t_e$  (как в предыдущей системе — рис. 36, а), а при температуре  $t_m$  метатектической горизонтали  $an$  (точка  $a$ ). Поэтому кривая ретроградного солидуса  $aa_1$  характеризует теперь не температуры конца кристаллизации, а температуры начала оплавления граничного  $\alpha$ -раствора. Изложенное подтверждают фазовые превращения в сплаве  $x_1$ :  $\mathcal{J}_1 - 3 \xrightarrow{t_1 - t_2} \beta_2 - 4$  (первичная кристаллизация),  $\beta_5 - 7 \xrightarrow{t_3 - t_4} \alpha_6 - 8$  (полиморфное превращение),  $\alpha_9 - a_1 \xrightarrow{t_5 - t_e} \mathcal{J}_{10} - e$  (оплавление  $\alpha$ -кристаллов),  $\mathcal{J}_e \xrightarrow{t_e} \beta_{a_1} + \gamma_b$  (эвтектическая кристал-

лизация) и, наконец,  $\alpha_{a_1} - a_2 \xrightleftharpoons{t_e - t_{\text{КОМН}}} \beta - b_1$  (вторичная кристаллизация).

На кривой охлаждения сплава  $x_1$  будут шесть критических точек. Ретроградное оплавление  $\alpha$ -кристаллов в интервале температур  $t_5 - t_e$  сопровождается положительным тепловым эффектом (см. § 11).

## § 24. Диаграммы состояния систем с полиморфными промежуточными фазами

Диаграммы состояния систем с полиморфными промежуточными фазами условно разделим на две группы: а) с промежуточными фазами постоянного и б) переменного составов. Полиморфные модификации промежуточных фаз обозначают начальными буквами греческого алфавита ( $\alpha, \beta, \gamma$  и т.д.) или одной буквой, но с разными индексами ( $\gamma, \gamma_1, \gamma_2$  и т.д.).

### 1. Системы с промежуточными фазами постоянного состава

Простейшая диаграмма состояния системы с конгруэнтно плавящимся соединением  $A_mB_n$ , существующим в трех полиморфных модификациях ( $\alpha, \beta$  и  $\gamma$ ), показана на рис. 38, а. Взаимная растворимость компонентов  $A$  и  $B$  в твердом состоянии незначительна, поэтому области граничных растворов не показаны. Соединение

$A_mB_n$  ведет себя как компонент (см. § 13), поэтому его переходы  $\gamma \xrightarrow{t_{m_1}} \beta$  и  $\beta \xrightarrow{t_{m_2}} \alpha$  из одной модификации в другую происходят при постоянных температурах  $t_{m_1}$  и  $t_{m_2}$ . При температурах ниже  $t_{m_2}$  устойчива  $\alpha$ -модификация, в интервале температур  $t_{m_1} - t_{m_2}$  —  $\beta$ -модификация и, наконец, при температурах выше  $t_{m_1}$  (вплоть до температуры плавления  $t_{m'}$ ) —  $\gamma$ -модификация соединения  $A_mB_n$ . В соответствии с этим на кривой охлаждения этого соединения будут три критические точки, каждая из которых — горизонтальная площадка.

Через точки  $m_1$  и  $m_2$  проходят горизонталы  $ab$  и  $a_1b_1$ , отвечающие температурам полиморфных равновесий  $\gamma \rightleftharpoons \beta$  и  $\beta \rightleftharpoons \alpha$  в соединении  $A_mB_n$ , присутствующем в

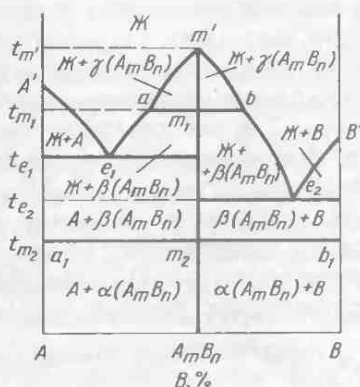


Рис. 38

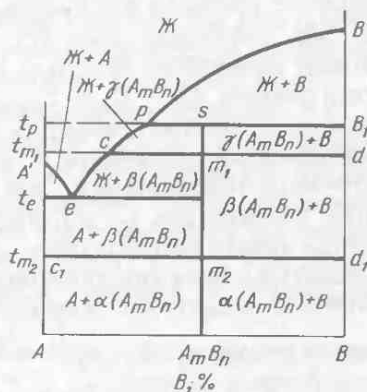


Рис. 39

сплавах соседних двухфазных областей  $J + \gamma(A_{mB_n})$ ,  $A + \beta(A_{mB_n})$  и  $B + \beta(A_{mB_n})$ . При температурах этих горизонталей  $t_{m_1}$  и  $t_{m_2}$  сплавы оказываются трехфазными, но одна из присутствующих фаз ( $J$ ,  $A$  и  $B$ ) в полиморфных превращениях  $\gamma \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \alpha$  при понижении температуры участия не принимает.

От рассмотренной диаграммы состояния мало чем отличается диаграмма состояния системы с инконгруэнтно плавящимся соединением  $A_{mB_n}$ , также существующим в трех  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификациях (рис. 39). Разница заключается лишь в том, что высокотемпературная  $\gamma$ -модификация соединения  $A_{mB_n}$  образуется по перитетической реакции  $J_p + B \rightarrow \gamma(A_{mB_n})$ . При температурах ниже  $t_p$  соединение  $A_{mB_n}$  можно также рассматривать как компонент (см. § 15), поэтому полиморфные переходы  $\gamma = \beta$  и  $\beta = \alpha$  в этом соединении происходят при постоянных температурах  $t_{m_1}$  и  $t_{m_2}$ , а в сплавах, расположенных по обе стороны от его ординаты, — соответственно на горизонталях  $cd$  и  $c_1d_1$ , проходящих через точки  $m_1$  и  $m_2$ .

## 2. Системы с промежуточными фазами переменного состава

Диаграммы состояния систем с конгруэнтно плавящимися полиморфными промежуточными фазами переменного состава более разнообразны (рис. 40). На основе соединения  $A_{mB_n}$ , имеющего две модификации, могут образовываться твердые  $\gamma$ - и  $\gamma_1$ -растворы компонентов  $A$  и  $B$  (рис. 40, а и б). В соединении  $A_{mB_n}$  полиморфное превращение  $\gamma \rightarrow \gamma_1$  происходит при постоянной температуре  $t_m$ , а в твердых  $\gamma$ - и  $\gamma_1$ -растворах на его основе — соответственно в интервалах температур между кривыми начала ( $bme$ ) и конца ( $cmd$ ) этого превращения.

Если оба компонента снижают температуру превращения  $\gamma \rightarrow \gamma_1$  (см. рис. 40, а), то на кривых  $bme$  и  $cmd$  образуется максимум в точке  $m$ , а сами кривые примыкают к эвтектидным горизонталям  $ac$  и  $df$ . Внешне кривые начала и конца полиморфного превращения  $\gamma \rightarrow \gamma_1$  в твердых растворах на основе соединения  $A_{mB_n}$  похожи на кривые начала и конца упорядочения твердого  $\alpha$ -раствора, если упорядочение  $\alpha \rightarrow \alpha'$  протекает как фазовый переход первого рода (см. рис. 9, а), но могут отличаться от них по существу. При полиморфном превращении промежуточной фазы изменяется тип кристаллической решетки, а при упорядочении твердого раствора может и не изменяться.

Если оба компонента повышают температуру превращения  $\gamma \rightarrow \gamma_1$  (см. рис. 40, б), то на кривых начала и конца этого превращения образуется минимум в точке  $m$ , а сами кривые примыкают к перитетическим горизонталям  $ac$  и  $df$ . В принципе, можно представить и такую диаграмму состояния, на которой один из компонентов повышает, а другой, наоборот, снижает температуру полиморфного превращения  $\gamma \rightarrow \gamma_1$  в соединении  $A_{mB_n}$ . В этом случае кривые начала и конца превращения  $\gamma \rightarrow \gamma_1$  будут пересекаться в точке, расположенной на ординате соединения.

При образовании на основе соединения  $A_{mB_n}$  твердых  $\gamma$ - и  $\gamma_1$ -растворов одного из компонентов, например компонента  $A$ , диаграмма состояния несколько видоизменяется (см. рис. 40, в). Такие диаграммы состояния имеют системы с полиморфными фазами внедрения (см. § 13), области гомогенности которых от ординаты соединения  $A_{mB_n}$  простираются только в сторону металлического компонента  $A$ . Горизонталь  $mm_1$  отвечает температуре  $t_m$  полиморфного превращения  $\gamma \rightarrow \gamma_1$  в соединении  $A_{mB_n}$  в сплавах участка  $A_{mB_n} - B$ .

Для всех рассмотренных диаграмм состояния (см. рис. 40) характерно совпадение точек  $m'$  и  $m$  с составом соединения  $A_{mB_n}$ , поэтому твердые  $\gamma$ - и  $\gamma_1$ -растворы на основе этого соединения можно рассматривать как стехиометрические фазы дальтонида типа.

На рис. 41, а показана диаграмма состояния системы с промежуточной нестехиометрической  $\gamma$ -фазой, у которой плоский максимум  $m'$  на кривых ликвидуса и солидуса смещен в сторону от ординаты соединения  $A_{mB_n}$ . Полиморфное превра-

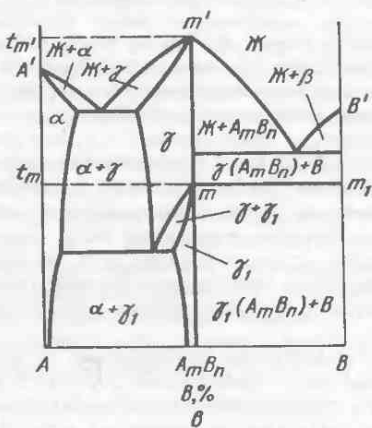
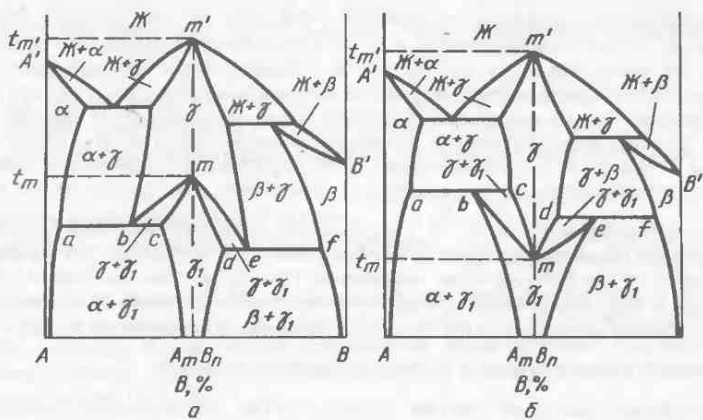


Рис. 40

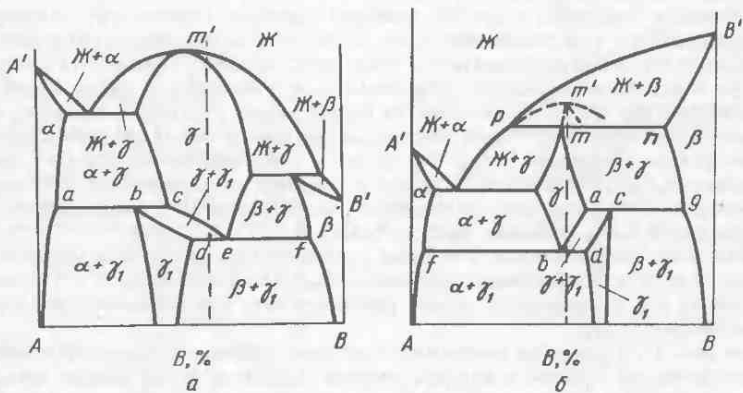


Рис. 41

щение  $\gamma \rightarrow \gamma_1$  в этой фазе происходит в интервале температур между кривыми се и bd, т.е. как в твердых растворах на основе стехиометрических фаз (см. выше). Аналогично в интервале температур между кривыми ab и cd протекает полиморфное превращение  $\gamma \rightarrow \gamma_1$  в нестехиометрической  $\gamma$ -фазе, образующейся по перитектической реакции  $Z_p + \beta_n \xrightarrow{t_p} \gamma_m$  (рис. 41, б). В обеих системах соединение  $A_m B_n$  существует только в пределах области гомогенности твердого  $\gamma$ -раствора, который распадается по эвтектоидной реакции  $\gamma_e \xrightarrow{t_e} \gamma_1(d) + \beta_f$  (см. рис. 41, а) или  $\gamma_b \xrightarrow{t_b} \alpha_f + \gamma_1(d)$  (см. рис. 41, б). При более низких температурах стехиометрический состав соединения оказывается в пределах двухфазных областей  $\beta + \gamma_1$  или  $\alpha + \gamma_1$ , поэтому  $\gamma$ - и  $\gamma_1$ -фазы следует относить к фазам бертоллидного типа.

При полиморфном превращении в бертоллидных фазах также изменяется тип кристаллической решетки. Если твердые  $\gamma$ - и  $\gamma_1$ -растворы резко отличаются по составу и свойствам, то их можно рассматривать как две различные промежуточные фазы переменного состава.

## Глава 6. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ С МОНО- И НОНВАРИАНТНЫМИ РАВНОВЕСИЯМИ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПОНЕНТОВ

Неограниченная растворимость металлов в жидком состоянии — необходимое условие изготовления большинства промышленных сплавов, хотя некоторые из них относятся к системам с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии.

### § 25. Условия ограниченной растворимости металлов в жидком состоянии

Статистический анализ диаграмм состояния, проведенный В.М.Воздвиженским, показывает, что взаимодействие металлов в жидком состоянии определяется такими свойствами, как эффективный ионизационный потенциал  $U_{эф}$ , поверхностное натяжение  $\sigma$ , температуры плавления и кипения.

Возникновению расслоения в жидком состоянии способствует преобладание связей между одноименными атомами в расплаве. Усиление связей между разноименными атомами приводит сначала к образованию непрерывного ряда жидких растворов, а затем — соединений. Расслоение и образование соединений обычно исключают одно другое, однако возможны и отклонения от этой закономерности (см. ниже § 28).

Интенсивность связей между разноименными атомами (т.е. склонность компонентов к образованию соединений) можно характеризовать величиной  $U_{эф}$ , который определяется как  $(U_1 + U_n)/2r_n$ , где  $U_1$  и  $U_n$  — первый и  $n$ -ый ионизационные потенциалы, а  $r_n$  — ионный радиус при степени ионизации  $n$ . Об интенсивности связей между одноименными атомами можно судить по величине температурного фактора  $\mu T = 1 - T_{плA}/T_{плB}$  (при  $T_{плA} < T_{плB}$ ), а также поверхностного натяжения  $\sigma$ , которое является сложной функцией термодинамических, термических и структурных характеристик металла.

Ограниченная растворимость в жидком состоянии обычно наблюдается при сплавлении электроположительных и отрицательных металлов (из IA–IIA и IB–IVB подгрупп) с переходными металлами и между собой. Расслоение возможно при условии, когда у электроположительного или отрицательного компонента  $U_{эф} <$

$< 3,50$  и  $\sigma_3 U_{\text{эф}} < 2,50$ . При несоблюдении одного из этих неравенств образуются непрерывные жидкие растворы. Данные неравенства позволяют выделить металлы, которые в паре с переходными металлами ограниченно растворимы в жидком состоянии (системы Pb – Ni, Pb – Cu и др.).

Второе условие расслоения записывают как  $(\sigma_n - \sigma_3 U_{\text{эф}}) > 1,10$ , где  $\sigma_n$  – поверхностное натяжение переходного металла. С увеличением  $\sigma_n$  возрастает разница в поверхностном натяжении компонентов, что увеличивает вероятность расслоения. Это условие дополняется неравенством  $\sigma_3 U_{\text{эф}} < 0,75$ , при соблюдении которого в сплавах электроположительных и отрицательных металлов с переходными металлами также наблюдается расслоение (системы Ag – Fe, Cu – V и др.).

Наконец, последнее условие расслоения связывает температуры плавления тугоплавкого компонента ( $T_{\text{пл.т}}$ ) и кипения легкоплавкого компонента ( $T_{\text{кип.л}}$ ) отношением  $T_{\text{пл.т}}/T_{\text{кип.л}} \leq 1,03 \div 1,10$ . Для возникновения расслоения разница в температурах плавления тугоплавкого компонента и кипения легкоплавкого компонента должна быть небольшой. В противном случае один из компонентов при нагревании может испариться до того, как начнет плавиться другой, и взаимодействия между ними (т.е. растворимости) не наблюдается.

При сплавлении электроположительных и отрицательных металлов расслоение наблюдается при условии  $n_T + n_\sigma U > 1,8$ , где  $n_T$  – температурный фактор, а  $n_\sigma U = (\sigma_1/\sigma_2) \cdot (U_{\text{эф.1}}/U_{\text{эф.2}})$  при  $\sigma_1 > \sigma_2$  и  $U_{\text{эф.1}} > U_{\text{эф.2}}$ . Иными словами, возникновение расслоения способствует увеличение разницы в температурах плавления металлов, а также в поверхностном натяжении и эффективных ионизационных потенциалах (системы Mg – Na, Mg – K и др.).

Полное отсутствие взаимной растворимости компонентов в жидком состоянии также невозможно, как и нерастворимость в твердом состоянии (см. § 9). Отсутствие на многих диаграммах состояния кривых ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии объясняется тем, что эта растворимость не изучена или изучена явно недостаточно.

В случае ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии непрерывные ряды твердых растворов не образуются, а граничные растворы, как правило, имеют незначительную протяженность.

## § 26. Диаграммы состояния систем с компонентами, кристаллизующимися из собственных расплавов

Ликвидус системы с практически полным отсутствием растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях (рис. 42) изображается горизонталью  $A_1A_2$  при температуре плавления более тугоплавкого компонента  $A(t_{A_1})$ , а солидус – соответственно горизонталью  $B_1B_2$  при температуре плавления более легкоплавкого компонента  $B(t_{B_2})$ . При таком изображении диаграммы состояния предполагается, что взаимная растворимость компонентов  $A$  и  $B$  в жидком состоянии отсутствует не только при температуре плавления более тугоплавкого компонента  $A$ , но и при более высоких температурах (вплоть до температур кипения компонентов). Добавление одного компонента к другому не изменяет их температур плавления (или кристаллизации).

Если при температурах выше  $t_{A_1}$  взаимная растворимость компонентов в жидком состоянии увеличивается до полной, то на диаграмме состояния (рис. 43) появляется бинадаль  $A'kB'$ , которую называют также *кривой начала расслоения* (или ограниченной растворимости



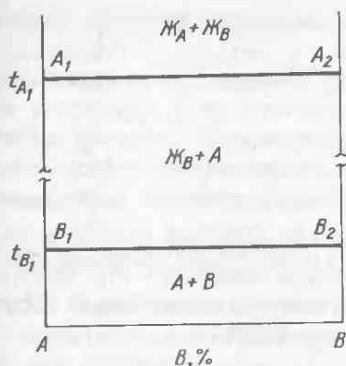


Рис. 42

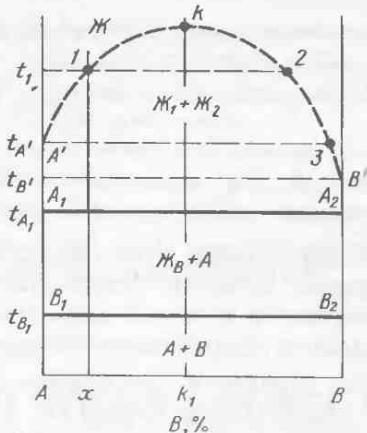


Рис. 43

компонентов в жидком состоянии). Бинодаль  $A'kB'$  опирается на точки  $A'$  и  $B'$ , расположенные на ординатах компонентов  $A$  и  $B$  при разных температурах.

При температурах выше бинодали  $A'kB'$  компоненты  $A$  и  $B$  неограниченно растворимы один в другом и все их сплавы представляют собой ненасыщенные жидкие растворы  $Ж$ . Ниже этой кривой, т.е. в области  $A_1A'kB'A_2$ , сплавы состоят из насыщенных один относительно другого жидких растворов  $Ж_1$  и  $Ж_2$ . Индексы 1 и 2 означают, что эти растворы имеют разные составы (см. также § 6). Составы жидких растворов  $Ж_1$  и  $Ж_2$  при разных температурах изображают соответственно точки на кривых  $kA'$  и  $kB'$  и отрезках  $A'A_1$  и  $B'A_2$ . Нетрудно видеть, что растворимость компонента  $B$  в жидком компоненте  $A$  исчезает при температуре  $t_{A'}$  и жидкий раствор  $Ж_1$  становится жидким компонентом  $A(Ж_A)$ . Аналогично растворимость компонента  $A$  в жидком компоненте  $B$  исчезает при температуре  $t_{B'}$  и жидкий раствор  $Ж_2$  становится жидким компонентом  $B(Ж_B)$ .

Двухфазную область  $Ж_1 + Ж_2$ , расположенную "под" бинодалью  $A'kB'$ , называют областью расслоения или ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии. Точка максимума  $k$  на бинодальной кривой  $A'kB'$  — это критическая точка, поскольку при температуре этой точки  $t_k$  составы жидких растворов  $Ж_1$  и  $Ж_2$  становятся идентичными.

В зависимости от плотности компонентов и, следовательно, жидких растворов  $Ж_1$  и  $Ж_2$  расслоение в пределах двухфазной области  $Ж_1 + Ж_2$  может проявляться по-разному. При небольшой разнице в плотности образуется эмульсия (взвесь одной жидкости в другой). Если разница в плотности большая, то может наблюдаться ликвация по плотности, т.е.

образование двух жидких слоев разного состава – верхнего слоя с меньшей и нижнего с большей плотностью.

Рассмотрим превращения в одном из сплавов, например  $x$  (см. рис. 43). Как только его температура понизится до  $t_1$ , жидкость  $J_1$  станет насыщенной относительно другой жидкости  $J_2$ , богатой компонентом  $B$ . При дальнейшем понижении температуры в результате протекания разделительной диффузии пойдет процесс расслоения.

Начальную стадию этого процесса можно записать как  $J_1 \xrightarrow{t_1} J_2$ . По существу, начнется обособление в исходной жидкости  $J_1$ , богатой компонентом  $A$ , второй жидкости  $J_2$ , богатой компонентом  $B$ , сопровождаемое образованием межфазных границ  $J_1/J_2$ .

При понижении температуры от  $t_1$  до  $t_{A'}$  составы жидких фаз  $J_1$  и  $J_2$  изменятся по кривым  $kA'$  и  $kB'$  в направлении от точек 1 и 2 со-

ответственно к точкам  $A'$  и 3:  $J_{1-A'} \xrightarrow{t_1 - t_{A'}} J_{2-3}$ . При температуре  $t_{A'}$  растворимость компонента  $B$  в жидком компоненте  $A$  становится исчезающе малой и в равновесии оказываются жидкие фазы  $J_A$  и  $J_3$ . Дальнейшее охлаждение сплава  $x$  до температуры  $t_{B'}$  сопровождается уменьшением растворимости компонента  $A$  в жидком компоненте  $B$ , т.е. изменением состава только жидкости  $J_2$  в направлении

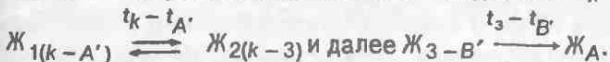
от точки 3 к точке  $B'$  или  $J_A \xleftarrow{t_{A'} - t_{B'}} J_{3-B}$ . Таким образом, если в интервале температур  $t_1 - t_{A'}$  из жидкости, богатой компонентом  $A$ , выделялась жидкость, богатая компонентом  $B$ , то в интервале температур  $t_{A'} - t_{B'}$  наоборот, из жидкости, богатой компонентом  $B$ , выделяется жидкий компонент  $A$ .

При температуре  $t_{B'}$  растворимость компонента  $A$  в жидком компоненте  $B$  также становится исчезающе малой и в равновесии оказываются жидкие компоненты  $J_A$  и  $J_B$ . В интервале температур  $t_{B'} - t_{A_1}$  в сплаве  $x$  охлаждаются два жидких компонента, не взаимодействующие один с другим. При температуре  $t_{A_1}$  кристаллизуется компонент  $A$  или  $J_A \rightarrow A(+J_B)$ . Присутствующая в сплаве третья фаза – жидкость  $J_B$  (состава точки  $A_2$ ) – в этом превращении участия не принимает. В интервале температур  $t_{A_1} - t_{B_2}$  происходит охлаждение оставшейся жидкости  $J_B$  и кристаллов компонента  $A$ , а при температуре  $t_{B_2}$  (вторая горизонталь  $B_1B_2$ ) из этой жидкости кристаллизуется второй компонент  $B$ :  $J_B \rightarrow B(+A)$ . В итоге, на кривой охлаждения сплав  $x$  будет иметь три критические точки.

Аналогично сплаву  $x$  кристаллизуются остальные сплавы участка  $A - k_1$ . В сплавах участка  $k_1 - B$  при температурах ниже кривой  $kB'$

расслоение происходит по схеме  $J_2 \rightarrow J_1$  и далее  $J_{3-B} \xrightarrow{t_{A'} - t_{B'}} J_A$ , т.е. сначала в исходной жидкости  $J_2$ , богатой компонентом  $B$ , обра-

зуется жидкость  $Ж_1$ , богатая компонентом А, а затем просто жидкий компонент А. Наконец, в сплаве  $к_1$ , отвечающем по составу критической точке  $к$ , расслоение исходной жидкости  $Ж_к$  можно записать как



Фазовые превращения в сплавах этой системы принципиально не изменятся, если взаимная растворимость компонентов в жидком состоянии будет исчезать не при разных, а при одной температуре, например температуре плавления более тугоплавкого компонента А.

### § 27. Диаграмма состояния системы с монотектическим равновесием

Если ограниченная растворимость компонентов в жидком состоянии наблюдается не во всем (от А до В), а в более узком интервале концентраций, то диаграмма состояния такой системы усложняется (рис. 44, а). Расслоение характерно только для сплавов, расположенных между точками  $n$  и  $m$ , на которые опираются ветви  $kn$  и  $km$  бинодали  $mkn$ . На основе компонентов А и В образуются граничные  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворы.

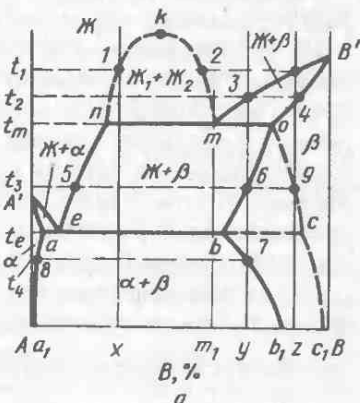
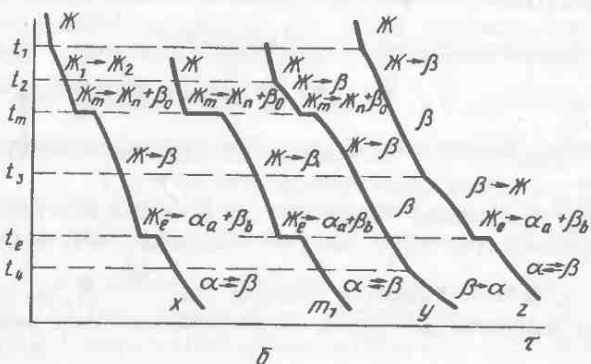


Рис. 44



При температуре  $t_m$  в сплавах участка  $n - o$  наблюдается равновесие  $J_m \rightleftharpoons J_n + \beta_o$  называемое *монотектическим*. Монотектическое равновесие — это равновесие жидкости  $J_m$  (состава точки  $m$ ) с другой жидкостью  $J_n$  (состава точки  $n$ ) и кристаллами граничного  $\beta_o$ -раствора (состава точки  $o$ ). Монотектическое (греч.) — производное от "моно-" (один, единственный) и "тектика" (плавящийся). По-видимому, это равновесие названо так потому, что в нем помимо двух жидких фаз участвует одна твердая фаза.

По своему характеру монотектическое равновесие напоминает эвтектическое равновесие  $J_e \rightleftharpoons \alpha_a + \beta_b$  при температуре  $t_e$  нижней горизонтали  $ab$ , но отличается от него продуктами распада исходной жидкости  $J_m$  при смещении равновесия вправо. Эвтектическая реакция  $J_e \rightarrow \alpha_a + \beta_b$  заканчивается исчезновением жидкости  $J_e$  т.е. образованием эвтектики  $\alpha + \beta$ , а монотектическая реакция  $J_m \rightarrow J_n + \beta_o$  — соответственно исчезновением исходной жидкости  $J_m$  с образованием другой жидкости  $J_n$  и кристаллов  $\beta_o$ -раствора.

Горизонталь  $n_o$  также называют *монотектической*, а точку  $m$  на этой горизонтали — *монотектической точкой*.

Не останавливаясь на описании диаграммы состояния, обратим внимание только на кривую  $ob$ . Эта кривая идет "вниз" левее точки  $o$ , т.е. "над  $\beta$ -областью" и является кривой конца кристаллизации граничного  $\beta$ -раствора. Границу  $\beta$ -области можно также изобразить пунктирной кривой  $os$ , которая идет "вниз" правее точки  $o$ , т.е. "под  $\beta$ -областью". В этом случае кривая  $os$  отвечает не температурам конца кристаллизации  $\beta$ -раствора, а температурам начала его оплавления, т.е. является кривой ретроградного солидуса (см. также § 11).

О фазовых превращениях в различных сплавах при кристаллизации можно судить по их кривым охлаждения (рис. 44, б). Так, в сплаве  $x$  протекают следующие превращения:  $J_{1-n} \xrightarrow{t_1 - t_m} J_{2-m}$  (расслоение),  $J_m \xrightarrow{t_m} J_n + \beta_o$  (монотектическая реакция или то же расслоение, сопровождаемое кристаллизацией  $\beta_o$ -раствора),  $J_{n-e} \xrightarrow{t_m - t_e} \beta_{o-b}$  (кристаллизация  $\beta$ -раствора),  $J_e \xrightarrow{t_e} \alpha_a + \beta_b$  (эвтектическая кристаллизация) и  $\alpha_a - a_1 \xrightleftharpoons{t_e - t_{комн}} \beta_b - b_1$  (вторичная кристаллизация). На кривой охлаждения этот сплав имеет три критические точки.

Сплав  $m_p$  отвечающий по составу монотектической точке  $m$ , имеет на одну критическую точку меньше, поскольку его кристаллизация начинается с монотектической реакции  $J_m \xrightarrow{t_m} J_n + \beta_o$  затем из оставшейся жидкости выпадают  $\beta$ -кристаллы и эвтектика  $\alpha + \beta$

( $J_{n-e} \xrightarrow{t_m - t_e} \beta_{o-b}$  и  $J_e \xrightarrow{t_e} \alpha_a + \beta_b$ ) и в твердом состоянии – вторичные  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллы ( $\alpha_{a-a_1} \xrightleftharpoons{t_e - t_{\text{комн}}} \beta_{b-b_1}$ ).

Наконец, сплав  $y$ , как и сплав  $x$ , имеет четыре критические точки.

После первичной кристаллизации  $\beta$ -раствора ( $J_{3-m} \xrightarrow{t_2 - t_m} \beta_{4-o}$ ) в этом сплаве протекает монотектическая реакция  $J_m \xrightarrow{t_m} J_n + \beta_o$ , затем снова кристаллизуется  $\beta$ -раствор ( $J_{n-5} \xrightarrow{t_m - t_3} \beta_{o-6}$ ), из которого, начиная с температуры  $t_4$ , выделяются вторичные  $\alpha$ -кристаллы ( $\beta_{7-b_1} \xrightarrow{t_4 - t_{\text{комн}}} \alpha_{8-a_1}$ ).

В отличие от рассмотренных сплавов, в сплавах, отвечающих по составу точкам  $n$  и  $o$ , монотектическая реакция  $J_m \rightarrow J_n + \beta_o$  не протекает, так как в них нет жидкости  $J_m$ .

О ретроградном характере кривой солидуса  $os$  (см. пунктир на рис. 44, а) свидетельствуют фазовые превращения в сплаве  $z$  (см. также его кривую охлаждения на рис. 44, б). Этот сплав заканчивает кристаллизацию как  $\beta$ -раствор при температуре  $t_2$  (на кривой солидуса  $B'o$ ), затем охлаждается до температуры  $t_3$  без каких-либо фазовых превращений. В интервале температур  $t_3 - t_e$  (ниже кривой  $os$ ) происходит оплавление  $\beta$ -раствора:  $\beta_{9-c} \xrightarrow{t_3 - t_e} J_{5-e}$ . Окончательно этот сплав закристаллизуется только при температуре  $t_e$  по эвтектической реакции  $J_e \xrightarrow{t_e} \alpha_a + \beta_b$ .

Несмотря на разные превращения при кристаллизации, все сплавы в твердом состоянии содержат две основные структурные составляющие: кристаллы граничного  $\beta$ -раствора (первичные, образовавшиеся по или после монотектической реакции) и эвтектику  $\alpha + \beta$ . Взаимное расположение этих составляющих в структуре сплавов зависит от свойств компонентов и условий кристаллизации, в частности, от характера расслоения (два слоя или эмульсия) и ликвации по плотности кристаллов  $\beta$ -раствора (в интервале температур между моно- и эвтектической горизонталями).

## § 28. Диаграммы состояния систем с синтетическим равновесием

Синтетическое равновесие – это равновесие двух жидких растворов разного состава с кристаллами третьей фазы (обычно соединения  $A_mB_n$ ) или  $J_a + J_b \xrightleftharpoons{t_s} A_mB_n$  (рис. 45, а). Синтетическое (греч.) – производное от "синтез" (соединение, составление) и "тектика" (плавящийся). Такое название это равновесие получило, по всей вероятности,

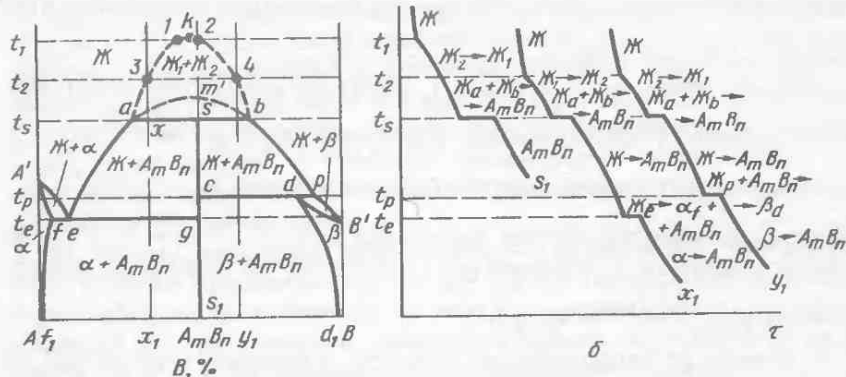


Рис. 45

потому, что участвующая в нем твердая фаза образуется при взаимодействии двух исходных жидких фаз.

Как и на предыдущей диаграмме состояния (см. рис. 44, а), ограниченная растворимость компонентов А и В в жидком состоянии изображается ветвями  $ka$  и  $kb$  бинодальной кривой  $akb$ . Пунктиром  $m'b$  показан скрытый максимум  $m'$  соединения  $A_mB_n$ . На основе компонентов А и В образуются граничные  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворы обычно небольшой протяженности.

Ликвидус рассматриваемой диаграммы состояния изображается кривыми  $A'e$  и  $B'p$  начала кристаллизации граничных  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов, кривыми  $ae$  и  $bp$  начала кристаллизации соединения  $A_mB_n$  и горизонталью  $ab$ , отвечающей температуре  $t_s$  образования соединения  $A_mB_n$  по синтетической реакции  $Ж_a + Ж_b \rightarrow A_mB_n$ . Сolidус состоит из кривых  $A'a$  и  $B'd$  конца кристаллизации граничных  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов, эвтектической и перитектической (участок  $c - d$ ) горизонталей  $fg$  и  $cp$  и, наконец, точки  $s$ , отвечающей температуре плавления соединения  $A_mB_n$  по реакции, обратной синтетической:  $A_mB_n \xrightarrow{t_s} Ж_a + Ж_b$ . Критическая точка  $k$  на бинодали  $akb$  не обязательно совпадает с составом соединения  $A_mB_n$ .

В сплаве  $s_1$ , отвечающем по составу соединению  $A_mB_n$ , фазовые превращения при кристаллизации протекают в две стадии:  $Ж_2 - b \xrightarrow{t_1 - t_3} Ж_1 - a$  (расслоение) и  $Ж_a + Ж_b \xrightarrow{t_s} A_mB_n$  (синтетическая реакция). Особенность этого единственного сплава заключается в том, что жидкие фазы  $Ж_a$  и  $Ж_b$  (их доли при температуре  $t_s$  измеряются отношениями отрезков  $sb/ab$  и  $sa/ab$ ) полностью, без какого-либо остатка расходуются на образование соединения  $A_mB_n$ . Поэтому на кривой

охлаждения сплав  $s_1$  имеет две критические точки (рис. 45, б), а в структуре – только кристаллы соединения  $A_mB_n$ .

В остальных сплавах участка  $a - b$  соотношение между долями жидких фаз  $J_a$  и  $J_b$  при температуре  $t_s$  отличается от аналогичного соотношения в сплаве  $s_1$  ( $sb/as$ ), поэтому по окончании синтетической реакции остается одна из жидких фаз –  $J_a$  в сплавах участка  $a - s$  и  $J_b$  в сплавах участка  $s - b$ . Например, в сплаве  $x_1$  до начала синтетической реакции доля жидкости  $J_a$  определяется отношением отрезков  $xb/ab$ , а по окончании этой реакции – отношением  $xs/as$ . При дальнейшем понижении температуры из оставшейся жидкости продолжают выпадать кристаллы соединения  $A_mB_n$  ( $J_{a(b)} - p \rightarrow A_mB_n$ ), а затем при температуре  $t_e$  или  $t_p$  протекает эвтектическая ( $J_e \rightarrow \alpha_f + A_mB_n$ ) или перитектическая ( $J_p + A_mB_n \rightarrow \beta_d$ ) реакция (см. кривые охлаждения сплавов  $x_1$  и  $y_1$  на рис. 45, б).

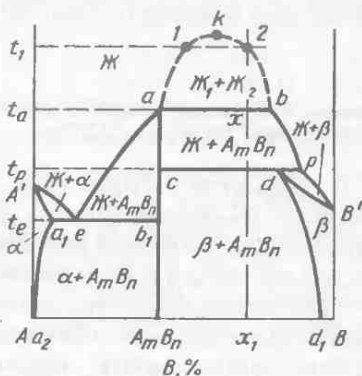


Рис. 46

Если соединение  $A_mB_n$  по составу отвечает одной из концевых точек горизонтали  $ab$  (рис. 46), то такую горизонталь нельзя назвать синтетической. Нетрудно видеть, что горизонталь  $ab$  отвечает температуре  $t_a$  кристаллизации конгруэнтно плавящегося соединения  $A_mB_n$  из жидкости  $J_a$ , т.е.  $J_a \xrightarrow{t_a} A_mB_n$ , во всех сплавах участка  $a - b$  (см. также рис. 25). Присутствующая же в сплавах третья фаза (вторая жидкость  $J_b$ ) в этом превращении участия не принимает. Действительно, в сплаве  $x_1$  протекают следующие превращения:  $J_2 - b \xrightarrow{t_1 - t_a}$   $\xrightarrow{t_1 - t_a} J_1 - a$  (расслоение),  $J_a \xrightarrow{t_a} A_mB_n (+J_b)$  (кристаллизация соединения  $A_mB_n$  при температуре  $t_a$  в присутствии второй жидкой фазы  $J_b$ ),  $J_b - p \xrightarrow{t_a - t_p} A_mB_n$  (последующая кристаллизация соединения  $A_mB_n$  из оставшейся жидкости  $J_b$ ),  $J_p + A_mB_n \xrightarrow{t_p} \beta_d$  (перитектическая реакция, заканчивающаяся с остатком соединения  $A_mB_n$ ) и  $\beta_d - d_1 \xrightarrow{t_p - t_{комн}}$   $\xrightarrow{t_p - t_{комн}} A_mB_n$  (выделение из образовавшихся по перитектической реакции  $\beta$ -вторичных кристаллов соединения  $A_mB_n$ ). На кривой охлаждения этот сплав будет иметь три критические точки.

Горизонталь  $ab$  может быть касательной в точке  $a$  к кривой ликвидуса  $ae$  или пересекать эту кривую (см. рис. 45, а).

Данную диаграмму состояния можно рассматривать как переходную от диаграммы состояния системы с конгруэнтно плавящимся соединением, участвующим в монотектическом равновесии, к предыдущей диаграмме состояния системы с соединением, участвующим в синтектическом равновесии. Такой переход возможен, например, при изменении внешнего давления.

Примерами соединений, участвующих в синтектических равновесиях, могут служить  $K_5Ga_3$ ,  $PbU$  и др.

## Глава 7. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ

В предыдущих главах были рассмотрены простейшие и некоторые сложные (комбинированные) диаграммы состояния двойных систем, отражающие различный характер взаимодействия элементов Периодической системы Д.И.Менделеева.

Опыт показывает, что механическое запоминание даже простых диаграмм состояния практически невозможно. Инженер-металлург должен уметь "читать" простые и сложные диаграммы состояния, анализировать фазовые превращения в различных сплавах при изменении температуры и получать в итоге необходимую информацию о критических точках и фазовом составе сплавов. Перечисленные задачи нельзя успешно решать без знания общих закономерностей строения диаграмм состояния.

### § 29. Изображение фазовых равновесий

Анализ различных типов диаграмм состояния двойных систем (см. гл. 2 – 6) позволяет сделать некоторые обобщения относительно изображения фазовых равновесий в этих системах.

1. *Равновесие двух фаз переменного состава при разных температурах (или превращение одной фазы в другую в некотором интервале температур) изображают двумя сопряженными кривыми (ликвидуса и солидуса, начала и конца полиморфного превращения и др.) или двумя ветвями бинодальной кривой. При постоянной температуре составы равновесных фаз изображают двумя точками на этих кривых, которые соединяет конода – геометрический образ двухфазного равновесия.*

Равновесие двух фаз может изображать и одна точка, если составы этих фаз при некоторой температуре совпадают (точки экстремума на кривых ликвидуса и солидуса твердых растворов, дистектические



точки на аналогичных кривых конгруэнтно плавящихся промежуточных фаз и др.). В этом случае равновесие двух фаз является неинвариантным ( $\beta = 2 - \phi = 2 - 2 = 0$ ) в отличие от общего случая, когда равновесные фазы разного состава сосуществуют в некотором интервале температур ( $\beta = k - \phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ ).

2. Равновесие трех фаз при постоянной температуре изображает совокупность трех точек на неинвариантной горизонтали ( $\beta = k - \phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ ). Две из этих точек являются концами горизонтали, а третья — располагается между ними.

3. Любую горизонталь (геометрический образ трехфазного равновесия) можно рассматривать как совокупность трех конод, каждая из которых соединяет составы двух (из трех) равновесных фаз, или как вырожденный конодный треугольник, одна из вершин которого оказывается расположенной на противоположной стороне (т.е. горизонтали).

4. При смещении трехфазного равновесия вправо (при кристаллизации сплавов) протекает соответствующая трехфазная реакция. Анализ диаграмм состояния различных систем (см. гл. 2 — 6) позволяет сформулировать два правила о направлении этих реакций. Трехфазная реакция всегда протекает при постоянной температуре так, что:

а) при взаимодействии двух крайних по составу фаз образуется третья, промежуточная по составу фаза (перитектическая, перитектоидная или синтектическая реакция) или

б) одна исходная фаза промежуточного состава распадается на две другие фазы крайних составов (эвтектическая, эвтектоидная, монотектическая, монотектоидная или метатектическая реакция).

В ряде случаев на горизонтали нельзя показать три точки, изображающие составы равновесных фаз, поскольку точка, отвечающая составу распадающейся или образующейся фазы, совпадает с одной из концевых точек горизонтали. Примером может служить горизонталь *nc* на диаграмме состояния системы с промежуточной фазой, плавящейся конгруэнтно при температуре промежуточной точки *n* (см. рис. 25). Такие горизонталы можно рассматривать как совмещенные одна с другой две коноды, изображающие равновесия одной фазы с двумя другими фазами идентичного состава.

### § 30. Комбинированные диаграммы состояния

Комбинированными диаграммами состояния называют такие, в которых можно выделить простые ( типовые ) части. В частности, к комбинированным относятся все диаграммы состояния, на которых имеется не менее двух горизонталей неинвариантных равновесий.

Согласно А.А.Бочвару, существуют разные пути усложнения простейших диаграмм состояния. Наиболее простой путь — введение новых компонентов, например конгруэнтно плавящихся соединений

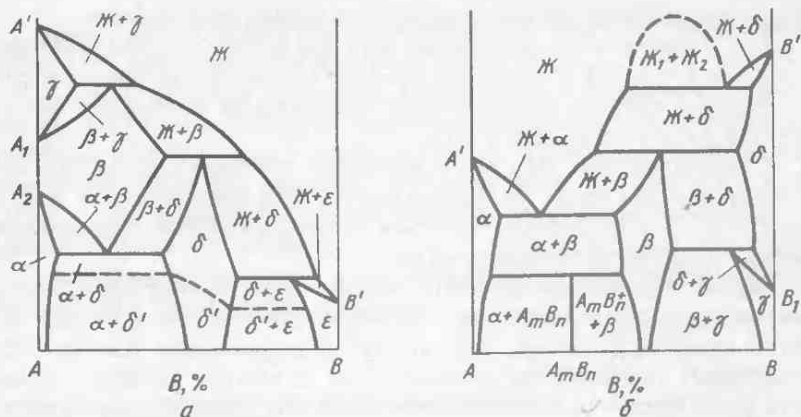


Рис. 47

(см. рис. 20, а и др.). Дальнейшее усложнение диаграммы состояния достигается за счет образования граничных растворов на основе компонентов, а также различных промежуточных фаз переменного состава (см. рис. 20, б и др.). Если на диаграмме состояния системы с несколькими промежуточными фазами возможно пересечение кривых сольвуса, то через точки пересечения должны проходить новые элементы диаграммы состояния — инвариантные горизонталы (эвтектоидные или перитектоидные), которые также усложняют ее строение.

Заметные усложнения в диаграмму состояния вносят полиморфные превращения в компонентах, граничных растворах на их основе и промежуточных фазах (см. рис. 33, 35 и др.), а также превращения порядок  $\rightleftharpoons$  беспорядок в твердых растворах и промежуточных фазах (см. рис. 9, а, 28 и др.).

Некоторые примеры комбинированных диаграмм состояния приведены на рис. 47. Несмотря на кажущуюся сложность, эти диаграммы состояния построены по существу одинаково и состоят из нескольких пар сопряженных кривых: ликвидуса и солидуса, начала и конца полиморфного превращения, ограниченной растворимости в жидком или твердом состоянии и др. Перечисленные пары кривых ограничивают двухфазные области Ж + β, Ж + γ, β + γ и др. Через точки пересечения различных кривых обязательно проходят (или примыкают к ним) горизонталы трехфазных равновесий.

## 1. Закономерности строения диаграмм состояния

В геометрическом строении простых и комбинированных диаграмм состояния двойных систем можно выделить целый ряд закономерностей (как и прежде, имеются в виду системы с фазовыми переходами первого рода):

1. *Однофазные области могут соприкасаться одна с другой только в точке (например, точке экстремума на кривых ликвидуса и солидуса непрерывных твердых растворов, дистектической точке на кривых плавкости конгруэнтно плавящейся промежуточной фазы переменного состава и др.) и никогда не отделяются одна от другой граничной кривой.*

2. *Две соседние однофазные области всегда отделены одна от другой двухфазной областью, в которой встречаются те же фазы (например, области жидких Ж- и твердых  $\alpha$ -растворов разделены областью Ж +  $\alpha$ , области  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов — областью  $\alpha$  +  $\beta$  и т.д.).*

3. *Две соседние двухфазные области всегда отделены одна от другой однофазной областью или горизонталью, на которой встречаются три фазы (например, двухфазные области Ж +  $\alpha$  и  $\alpha$  +  $\beta$  могут разделяться или однофазной  $\alpha$ -областью, или горизонталью с трехфазным равновесием Ж =  $\alpha$  +  $\beta$  или Ж +  $\beta$  =  $\alpha$  и т.д.).*

4. *К любой горизонтали трехфазного равновесия в общем случае прилегают три различные двухфазные области, ограниченные парами сопряженных кривых (ликвидуса и солидуса, начала и конца полиморфного превращения и т.д.). Иными словами, к горизонтали всегда подходят три пары (всего шесть) граничных кривых (см. рис. 11, 17 и др.).*

5. *Если одна из фаз не принимает участия в трехфазном равновесии на соответствующей горизонтали, то такая горизонталь разделяет две двухфазные области, ограниченные двумя парами сопряженных кривых (см. рис. 25, 27 и др.). Число граничных кривых, подходящих к горизонтали трехфазного равновесия, может быть меньше шести (или четырех), если на диаграмме состояния отсутствуют области граничных растворов на основе компонентов или промежуточная фаза, участвующая в трехфазном равновесии, имеет постоянный состав (см. рис. 16, 24, а и др.).*

6. *Между соседними горизонталями трехфазных равновесий может располагаться только такая двухфазная область, в сплавах которой встречаются фазы, общие для обоих трехфазных равновесий. Например, если на соседних горизонталях в равновесии оказывается жидкость,  $\beta$ -кристаллы и какая-то третья фаза (на каждой горизонтали, естественно, своя), то между такими горизонталями располагается только двухфазная область Ж +  $\beta$  (см. рис. 47 и др.).*

## 2. О пересечении линий фазовых равновесий на диаграммах состояния

Объективным критерием при контроле относительного расположения различных линий диаграммы состояния около точек их пересечения может служить метод термодинамического потенциала.

В каждой точке, расположенной на горизонтали трехфазного равновесия, в общем случае пересекаются по три линии, одна из которых — сама горизонталь. Эту закономерность можно сформулировать иначе: если на диаграмме состояния пересекаются две кривые, то через точку их пересечения должна проходить (или от нее отходить) горизонталь трехфазного равновесия. Строго же говоря, если горизонталь рассматривать как вырожденную трехфазную область, то число обсуждаемых линий равно четырем (см. правило "креста" — § 58).

С помощью метода термодинамического потенциала легко показать, что если в концевой точке горизонтали сходятся две кривые, то метастабильные продолжения этих кривых за точку пересечения должны находиться в соседних двухфазных областях.

Рассмотрим, например, характер пересечения кривых солидуса  $A'a$ ,  $B'b$  и сольвуса  $aa_1$ ,  $bb_1$  в точках максимальной растворимости  $a$  и  $b$  на диаграмме состояния системы с эвтектическим равновесием  $J_e = \alpha_a + \beta_b$  (рис. 48, а). Метастабильные продолжения этих кривых в двухфазных областях  $J + \alpha$ ,  $J + \beta$  и  $\alpha + \beta$  показаны пунктиром. На рис. 48, б — изображены кривые энергии Гиббса различных фаз при температурах  $t_1$ ,  $t_e$  и  $t_2$  ( $t_1 > t_e > t_2$ ).

Эвтектическое равновесие  $J_e = \alpha_a + \beta_b$  при температуре  $t_e$  характеризуется общей касательной  $aeb$  ко всем трем кривым  $G_{\alpha}$ ,  $G_J$  и  $G_{\beta}$ . При температуре  $t_1$  стабильные равновесия  $J_3 = \alpha_1$  и  $J_4 = \beta_6$  характеризуются касательными 1 — 3 и 4 — 6, а при  $t_2$  равновесие  $\alpha_7 = \beta_{12}$  — соответственно касательной 7 — 12. Наряду с этими равновесиями при температурах  $t_1$  и  $t_2$  возможны также метастабильные равновесия  $\alpha_2 = \beta_5$  (при  $t_1$ ) и  $J_{10} = \alpha_8$  и  $J_9 = \beta_{11}$  (при  $t_2$ ), которые характеризуются общими касательными 2 — 5 (при  $t_1$ ) и 8 — 10, 9 — 11 (при  $t_2$ ) к кривым энергии Гиббса. Метастабильность этих равновесий обусловлена тем, что касательная 2 — 5 располагается выше касательных 1 — 3 и 4 — 6 (при  $t_1$ ), а касательные 8 — 10 и 9 — 11 — соответственно выше касательной 7 — 12 (при  $t_2$ ).

Если бы метастабильные продолжения кривых солидуса и сольвуса оказались в однофазных областях  $\alpha$  и  $\beta$ , то касательные к кривым энергии Гиббса для фаз, находящимся в метастабильных равновесиях, были бы ниже касательных для стабильных равновесий, а это противоречит известному положению о минимуме энергии Гиббса любой системы в стабильном состоянии.

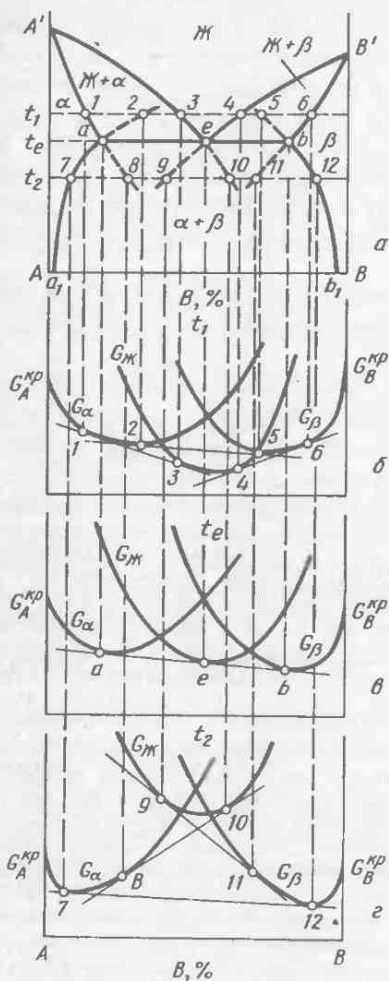


Рис. 48

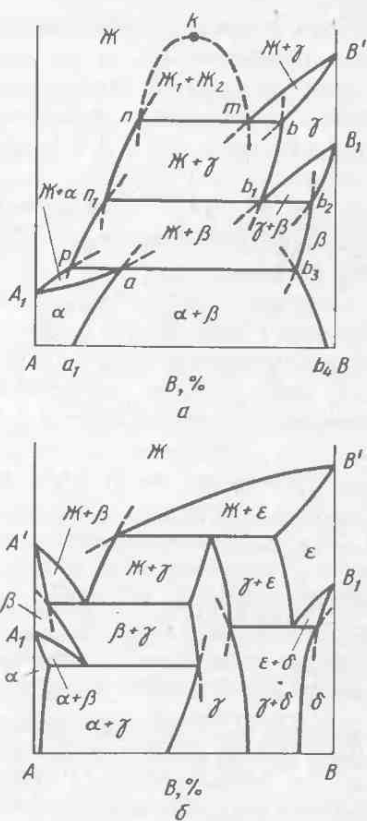


Рис. 49

Другие примеры правильного (с точки зрения геометрической термодинамики) пересечения кривых фазовых равновесий приведены на диаграмме состояния системы с моно-, мета- и перитектическим равновесиями (рис. 49, а). Метастабильные продолжения кривых ликвидуса граничных  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -растворов располагаются в двухфазных областях  $\text{Ж} + \beta$ ,  $\text{Ж} + \gamma$  и  $\text{Ж}_1 + \text{Ж}_2$ , продолжения кривых сольвуса и солидуса  $\beta$ -раствора – соответственно в областях  $\text{Ж} + \beta$ ,  $\alpha + \beta$  и т.д.

Если кривые фазовых равновесий сходятся в точке, расположенной на горизонтали, то эти кривые должны пересекать одна другую и саму горизонталь. Например, на той же диаграмме состояния системы с эвтектическим равновесием  $J_e \rightleftharpoons \alpha_a + \beta_b$  (см. рис. 49, а) кривые ликвидуса  $A'e$  и  $B'e$  пересекать одна другую и горизонталь  $ab$  в эвтектической точке  $e$ , на комбинированной диаграмме состояния (см. рис. 48, а) в монотектической точке  $m$  ветвь  $kt$  бинодали и кривая ликвидуса  $B'm$  пересекать одна другую и монотектическую горизонталь  $pb$ , и т.д.

Примеры некорректного (невозможного с термодинамической точки зрения) изображения отдельных узлов диаграмм состояния двойных систем приведены на рис. 49, б.

В ряде случаев метастабильные продолжения кривых фазовых равновесий могут оказаться в однофазной области, в частности, если точка их пересечения не лежит на горизонтали трехфазного равновесия. Примерами могут служить диаграммы состояния систем с конгруэнтно плавящимися промежуточными фазами переменного состава. В случае стехиометрических промежуточных фаз (см. рис. 20, б и др.) в однофазную область жидких растворов  $J$  попадают продолжения кривых ликвидуса и солидуса за дистектическую точку  $m'$ , а при полиморфизме промежуточных фаз (см. рис. 40, а – б) – также продолжения кривых начала и конца полиморфного превращения  $\gamma \rightarrow \gamma'$ , попадающие в однофазную область  $\gamma$  (или  $\gamma_1$ ).

Геометрической термодинамике не противоречат также диаграммы состояния, на которых в двухфазную область можно продолжить только одну из пересекающихся кривых, вторая же кривая может касаться соответствующей горизонтали трехфазного равновесия. Примером может служить диаграмма состояния системы с промежуточной фазой, плавящейся конгруэнтно при температуре промежуточной точки (см. рис. 25).

### § 31. Диаграммы метастабильных равновесий

В гл. 2 – 6 были рассмотрены диаграммы состояния систем со стабильными фазовыми равновесиями. Для фаз, участвующих в этих равновесиях, характерны минимальные (из всех возможных) значения энергии Гиббса. В реальных металлургических системах часто реэлизуются метастабильные равновесия. Фазы, участвующие в этих равновесиях, имеют более высокие значения энергии Гиббса. Метастабильные фазовые равновесия в сплавах могут существовать в течение длительного времени и их можно изображать с помощью диаграмм метастабильных равновесий в тех же координатах состав – температура или др. Часто эти диаграммы не совсем удачно называют метастабильными диаграммами состояния.

В качестве примеров на рис. 50 показаны диаграммы стабильных (сплошные линии) и метастабильных (пунктир) фазовых равновесий для систем эвтектического и перитектического типов. Штрихами на этих диаграммах отмечены метастабильные фазы. Диаграммы метастабильных равновесий отражают фазовые равновесия

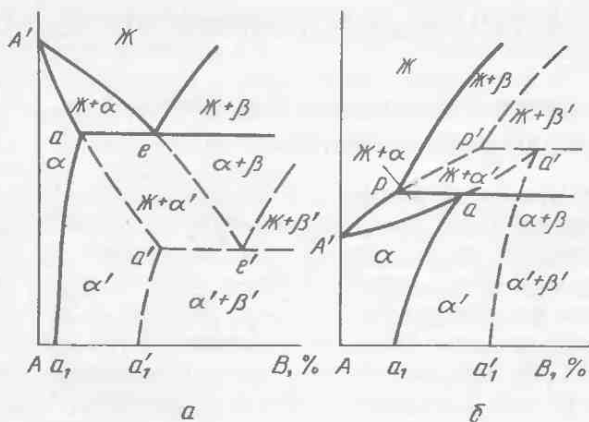


Рис. 50

в сплавах после кристаллизации в условиях больших начальных переохлаждений жидкой фазы и интенсивного отвода тепла от фронта кристаллизации. Большие переохлаждения создаются при охлаждении расплава со скоростями  $\geq 10^3 - 10^6$  K/с. При больших переохлаждениях жидкости возникает только термодинамическая возможность кристаллизации метастабильных фаз. По отношению же к стабильным твердым фазам жидкость оказывается еще более переохлажденной. Какие из фаз — стабильные или метастабильные — кристаллизуются из переохлажденной жидкости, зависит от кинетических факторов (скорости образования зародышей и их роста).

Линии метастабильных равновесий являются продолжениями линий стабильных равновесий в сторону более низких (рис. 50, а) или более высоких (рис. 50, б) температур.

Диаграммы метастабильных фазовых равновесий показывают, что при кристаллизации сплавов в условиях больших переохлаждений существенно расширяются области граничных растворов (образуются так называемые аномально пересыщенные твердые растворы), а также изменяется фазовый состав сплавов. В частности, в сплавах могут появляться промежуточные фазы, которые не должны в них присутствовать после кристаллизации с небольшими переохлаждениями. В ряде случаев образуются новые метастабильные промежуточные фазы, отсутствующие на диаграммах состояния, изображающих стабильные фазовые равновесия.

Таким образом, диаграммы метастабильных равновесий характеризуют фазовые равновесия, в которых участвуют метастабильные фазы. В принципе, эти диаграммы не отличаются от диаграмм состояния, описывающих стабильные фазовые равновесия. Разница между ними заключается лишь в том, что линии стабильной диаграммы состояния характеризуют составы фаз, находящиеся в стабильном (устойчивом) равновесии, а линии метастабильной диаграммы — соответственно составы фаз, находящиеся в метастабильном (относительно устойчивом) равновесии.

Типичным примером диаграммы метастабильных равновесий является диаграмма состояния системы Fe — Fe<sub>3</sub>C, наносимая пунктиром на диаграмму состояния системы Fe — C. Цементит Fe<sub>3</sub>C в железоуглеродистых сплавах — это метастабильная фаза, распадающаяся при нагреве.

## Часть 2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ

### Глава 8. ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ

#### § 32. Изображение диаграмм состояния

Для изображения диаграммы состояния тройной системы  $A - B - C$  в координатах состав – температура требуется трехмерное пространство, поскольку составы всех возможных тройных сплавов между компонентами  $A$ ,  $B$  и  $C$  можно наглядно изобразить только на плоскости. Обычно для изображения составов тройных сплавов используют плоскость, ограниченную сторонами правильного (т.е. равностороннего) треугольника. В вершины такого концентрационного треугольника (рис. 51) помещают компоненты  $A$ ,  $B$  и  $C$ , стороны  $AB$ ,  $BC$  и  $AC$  служат для изображения составов двойных сплавов, а на плоскости изображают составы тройных сплавов. В обоих случаях концентрации компонентов в сплавах обычно выражают в процентах (по массе или атомных) или долях (атомных или мольных) от единицы. Переход от одних единиц к другим см. в Приложении.

Пусть точка  $M$  – фигуративная точка тройного сплава. Если через эту точку провести три прямые  $a_1a_2$ ,  $b_1b_2$  и  $c_1c_2$  (рис. 51) параллельно сторонам треугольника, то сумма трех отрезков  $Ca_1$ ,  $Ab_1$  и  $Bc_1$  (или  $Ba_2$ ,  $Cb_2$  и  $Ac_2$ ), отсекаемых этими прямыми на сторонах треугольника, есть величина постоянная, равная стороне треугольника, например  $AB$ , т.е.

$$Ca_1 + Ab_1 + Bc_1 = Ba_2 + Cb_2 + Ac_2 = \text{const} = AB.$$

Если сторону концентрационного треугольника принять равной единице или 100 %, то с помощью отрезков  $Ca_1$ ,  $Ab_1$  и  $Bc_1$  (или  $Ba_2$ ,  $Cb_2$  и  $Ac_2$ ) можно определить концентрацию каждого из компонентов

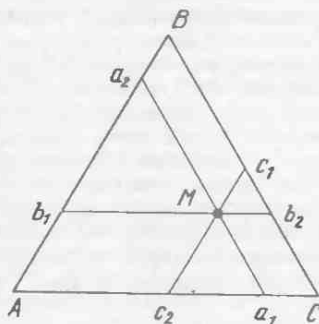


Рис. 51

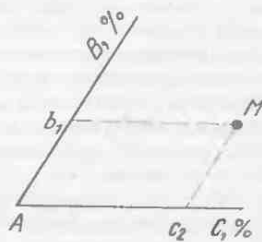


Рис. 52



в сплаве  $M$ . Так как фигуративная точка этого сплава лежит около стороны  $BC$  (двойной системы  $B - C$ ), то, очевидно, концентрации компонентов  $B$  и  $C$  превышают концентрацию компонента  $A$ . Значит, концентрацию компонента  $A$  можно определить с помощью небольших отрезков  $Ca_1$  или  $Ba_2$ , которые от вершин компонентов  $C$  и  $B$  как бы "откладываются" в сторону компонента  $A$ .

Также видно, что концентрация компонента  $C$  в сплаве  $M$  превышает концентрацию компонента  $B$  (фигуративная точка сплава находится ближе к вершине компонента  $C$ ). Следовательно, концентрацию компонента  $C$  в сплаве  $M$  можно определить самыми большими отрезками  $Bc_1$  или  $Ac_2$ , которые опять от вершин компонентов  $B$  и  $A$  "откладываются" в сторону компонента  $C$ . Наконец, концентрацию компонента  $B$  можно определить отрезками  $Ab_1$  или  $Cb_2$ , которые от вершин компонентов  $A$  и  $C$  "откладываются" в сторону компонента  $B$ .

Следует отметить, что первые три отрезка  $Ca_1$ ,  $Bb_1$  и  $Ac_1$  "откладываются" от вершин концентрационного треугольника в направлении, совпадающем с ходом часовой стрелки, а другие отрезки  $Ba_2$ ,  $Cb_2$  и  $Ac_2$  — в обратном направлении.

При отыскании фигуративной точки тройного сплава на плоскости концентрационного треугольника по его заданному химическому составу поступают следующим образом (рис. 52). От одной из вершин треугольника, например вершины компонента  $A$ , принятого за основу сплава, по сторонам  $AB$  и  $AC$  откладывают отрезки  $Ab_1$  и  $Ac_2$ , измеряющие концентрации компонентов  $B$  и  $C$ . Затем через точки  $b_1$  и  $c_2$  параллельно сторонам  $AB$  и  $AC$  проводят прямые  $b_1M$  и  $c_2M$ , которые пересекутся в фигуративной точке искомого сплава  $M$ .

Если за основу сплава принять другой компонент, то аналогичные

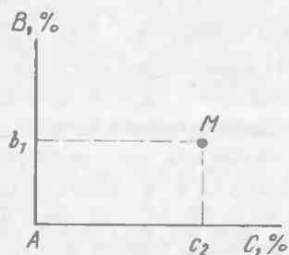


Рис. 53

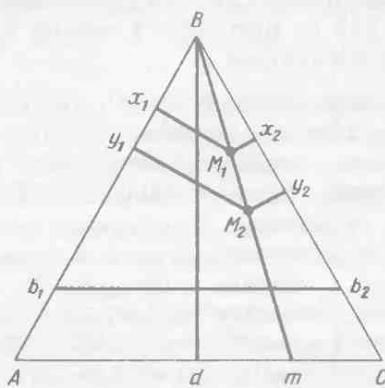


Рис. 54

построения делают около вершины этого компонента. По существу, отыскание фигуративной точки любого тройного сплава сводится к ее нахождению в косоугольной ( $60^\circ$ -ной) системе координат, где началом координат является одна из вершин, а координатными осями — соответственно стороны концентрационного треугольника, исходящие из этой вершины.

Для выделения сплавов, богатых одним из компонентов, часто используют прямоугольную систему координат (рис. 53). В вершину прямого угла помещают тот же компонент  $A$  (основу сплава), по сторонам (катетам) откладывают те же отрезки  $Ab_1$  и  $Ac_2$ , измеряющие концентрации компонентов  $B$  и  $C$ , и аналогичным образом находят фигуративную точку искомого сплава  $M$ . Всю же тройную систему  $A - B - C$  изображать на плоскости прямоугольного треугольника не совсем удобно, поскольку масштаб для отсчета концентраций компонентов по гипотенузе  $BC$  (на рис. 53 она не показана) оказывается отличным от масштаба по катетам  $AB$  и  $AC$ .

Из рассмотренного свойства концентрационного треугольника (см. рис. 51) вытекает ряд особенностей состава разных групп тройных сплавов:

1. Все сплавы прямой, параллельной одной из сторон концентрационного треугольника, содержат постоянное количество того компонента, который находится в вершине треугольника против этой прямой. Так, сплавы прямой  $b_1b_2$ , параллельной стороне  $A - C$  (рис. 54), содержат постоянное количество компонента  $B$ , поскольку отрезки  $Ab_1$  и  $Cb_2$  для всех сплавов имеют одну и ту же длину. Прямые типа  $b_1b_2$  называют *изоконцентра́тами*. Для всех сплавов прямой  $b_1b_2$  характерно также постоянное суммарное содержание двух других компонентов  $A$  и  $C$ , так как  $100\% - \%B = \%(A + C)$ . Соотношение же между концентрациями компонентов  $A$  и  $C$  может изменяться в зависимости от того, где на прямой  $b_1b_2$  находится фигуративная точка заданного сплава.

2. Все сплавы прямой, проходящей через одну из вершин концентрационного треугольника, содержат в постоянном отношении те компоненты, которые располагаются по обе стороны от этой прямой. Например, сплавы прямой  $Bm$  (см. рис. 54) характеризуются постоянным отношением концентраций компонентов  $C/A$ . Если в сплаве  $M_1$  содержание компонентов  $A$  и  $C$  невелико (фигуративная точка сплава близка к вершине компонента  $B$ ), то в сплаве  $M_2$  оно значительно, однако отношение концентраций компонентов  $C/A$  в обоих сплавах остается одним и тем же ( $M_1x_1/M_1y_1 = M_2x_2/M_2y_2$  или  $Vx_1/Vy_1 = Vx_2/Vy_2$ ) и равным отношению  $C/A$  для двойного сплава  $m(Cm/Am)$ . Иными словами, добавление к сплаву  $m$  из системы  $A - C$  третьего

компонента  $B$  не изменяет отношения концентраций компонентов  $A$  и  $C$ , а только уменьшает их суммарное количество.

3. Все сплавы, лежащие на высоте концентрационного треугольника, характеризуются одинаковым содержанием тех компонентов, которые располагаются по обе стороны от этой высоты. В частности, сплавы высоты  $Bd$  (см. рис. 54) содержат в одинаковых количествах компоненты  $A$  и  $C$ , поскольку сторона  $AC$  точкой  $d$  делится на равные отрезки  $Ad = Cd$  (см. п. 2).

Для изображения фазовых равновесий в тройной системе  $A - B - C$  при разных температурах к плоскости концентрационного треугольника восстанавливают перпендикулярную ось, вдоль которой откладывают значения температуры (рис. 55). Такая пространственная диаграмма состояния позволяет изображать фазовые равновесия в любом тройном сплаве и во всей системе  $A - B - C$  в целом при разных температурах (естественно, при постоянном давлении). На плоскости концентрационного треугольника отсчитывают концентрации компонентов не только в сплавах, но и в различных фазах, которые существуют в этих сплавах.

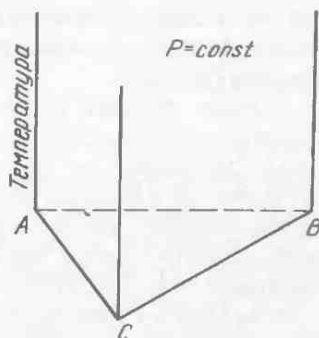


Рис. 55

Диаграммы состояния в координатах состав – температура для подавляющего большинства реальных тройных систем не построены, так как они обычно сложны и ими трудно пользоваться при анализе фазовых превращений в тройных сплавах (см. гл. 9 – 14). Вместо пространственных диаграмм состояния широкое распространение получили сечения этих диаграмм горизонтальными и вертикальными плоскостями – *изотермические* и *политермические разрезы*, а также прямоугольные проекции этих диаграмм состояния на плоскость концентрационного треугольника.

### § 33. Классификация тройных систем

Тройные системы более разнообразны по строению, чем двойные (см. гл. 2 – 6), но и их диаграммы состояния можно классифицировать по тем же признакам (см. рис. 1): сначала с учетом природы фаз, образующихся в твердом состоянии, затем – вариантности преобладающего фазового равновесия, в котором участвуют твердые раство-

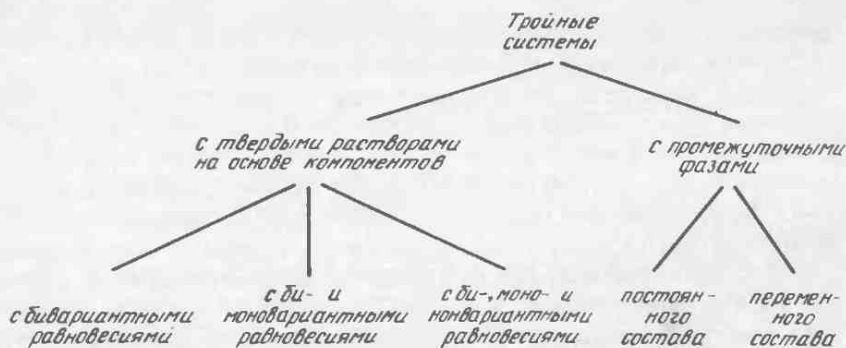


Рис. 56

ры на основе компонентов, и характера протяженности областей гомогенности промежуточных фаз на плоскости изотермического разреза (рис. 56).

В итоге, системы с твердыми растворами можно разделить на три подгруппы систем с би-, би- и моно- и, наконец, би-, моно- и невариантными равновесиями, в которых могут участвовать и непрерывные, и граничные растворы. В системах с промежуточными фазами также возможно образование твердых растворов на основе компонентов и наблюдаются те же (по вариантности) фазовые равновесия, что и в системах первой группы.

В каждой из трех подгрупп систем с твердыми растворами можно выделить системы с характерными (преобладающими) равновесиями разных типов. Так, в системах с бивариантными равновесиями возможны следующие двухфазные равновесия:  $J \rightleftharpoons \alpha$  — равновесие жидкого и твердого растворов;  $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$  — равновесие двух твердых растворов с одинаковой кристаллической структурой, но разного состава;  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  — равновесие двух твердых растворов разного состава и с разной структурой и  $\alpha \rightleftharpoons \alpha'$  — равновесие неупорядоченного и упорядоченного твердых растворов, которые могут иметь и одинаковые, и разные составы и структуру. К этой же подгруппе систем можно отнести системы с равновесием двух жидких растворов разного состава  $J_1 \rightleftharpoons J_2$ , которое обычно предшествует одному из моновариантных (трехфазных) равновесий (см. ниже).

Во второй подгруппе можно выделить системы с одним из моновариантных равновесий: синтетическим  $J_1 + J_2 \rightleftharpoons \alpha$ , монотектическим  $J_1 \rightleftharpoons J_2 + \beta$ , перитектическим  $J + \beta \rightleftharpoons \alpha$ , метатектическим  $\beta \rightleftharpoons J + \alpha$ , эвтектическим  $J \rightleftharpoons \alpha + \beta$ , монотектоидным  $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2 + \alpha$ , эвтектоидным  $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$  и, наконец, перитектоидным  $\alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$ .

Наконец, в третьей подгруппе выделим системы с одним из следующих *нонвариантных* (или четырехфазных) равновесий: синтетическим  $J_1 + J_2 = \alpha + \beta$ , монотектическим  $J_1 = J_2 + \alpha + \beta$ , перитектическим  $J + \beta = \alpha + \gamma$ , дважды перитектическим  $J + \alpha + \beta = \gamma$ , эвтектическим  $J = \alpha + \beta + \gamma$ , монотектоидным  $\beta_1 = \beta_2 + \alpha + \gamma$ , эвтектоидным  $\gamma = \alpha + \beta + \delta$ , перитектоидным  $\alpha + \beta = \gamma + \delta$  и, наконец, дважды перитектоидным  $\alpha + \beta + \gamma = \delta$ .

В итоге, в зависимости от вариантности и характера фазовых равновесий можно выделить более двадцати различных типов тройных систем с твердыми растворами на основе компонентов. Если учесть, что во многих реальных тройных системах наблюдается не одно, а несколько разных (по характеру и вариантности) фазовых равновесий, общее число таких типов оказывается значительно больше.

Классификация тройных систем с промежуточными фазами рассмотрена в гл. 12 (§ 46).

## Глава 9. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ С БИВАРИАНТНЫМИ РАВНОВЕСИЯМИ

Бивариантное равновесие в тройных системах — это двухфазное равновесие (см. § 33). Диаграммы состояния тройных систем с двухфазными равновесиями так же разнообразны, как и диаграммы состояния двойных систем с аналогичными равновесиями (см. §§ 4–7). Наиболее важна для понимания многих типов тройных систем диаграмма состояния системы  $A - B - C$  с бивариантным равновесием  $J = \alpha$ .

### § 34. Диаграмма состояния системы с непрерывными рядами жидких и твердых растворов

Тройная система  $A - B - C$  с бивариантным равновесием  $J = \alpha$  — это система, в которой образуются непрерывные жидкие и твердые растворы между всеми компонентами.

Условия образования непрерывных твердых растворов между тремя компонентами  $A$ ,  $B$  и  $C$  качественно аналогичны условиям образования таких растворов двумя компонентами (см. § 4). Непрерывные ряды твердых растворов могут образовывать простые и полиморфные металлы, если одна из модификаций полиморфного металла изоструктурна двум другим металлам (или наоборот), а также все три изоструктурные модификации полиморфных металлов (см. гл. 13).

## 1. Диаграмма состояния

При отсутствии на кривых ликвидуса и солидуса в двойных системах  $A - B$ ,  $B - C$  и  $A - C$  точек экстремума пространственная диаграмма состояния системы  $A - B - C$  с бивариантным равновесием  $Ж = \alpha$  выглядит несложно (рис. 57). Через кривые ликвидуса и солидуса двойных систем в этой диаграмме проходят поверхности ликвидуса и солидуса. Выше поверхности ликвидуса располагается объем ненасыщенных (относительно кристаллов) жидких растворов  $Ж$ , ниже поверхности солидуса — объем ненасыщенных (относительно жидкости) твердых  $\alpha$ -растворов и между этими поверхностями — соответственный двухфазный объем  $Ж + \alpha$ , в котором жидкие и твердые  $\alpha$ -растворы насыщены друг относительно друга. Названные поверхности обладают теми же свойствами, что кривые ликвидуса и солидуса в двойных системах (см. § 4).

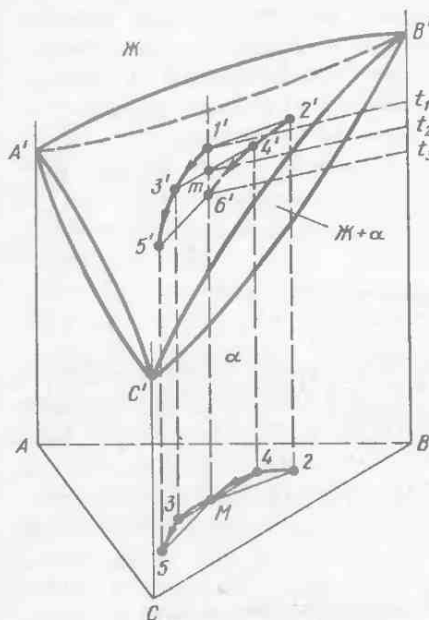


Рис. 57

Обычно поверхность ликвидуса выпуклостью обращена в сторону объема жидких растворов, а поверхность солидуса — наоборот, в сторону объема твердых  $\alpha$ -растворов, хотя из этой закономерности возможны исключения.

## 2. Кристаллизация сплавов

Кристаллизация тройных  $\alpha$ -растворов напоминает кристаллизацию аналогичных двойных сплавов (см. § 4), но отличается тем, что протекает в трехмерном пространстве диаграммы состояния (см. рис. 57). Следовательно, составы жидкости и кристаллов будут изменяться по пространственным кривым, расположенным на поверхностях ликвидуса и солидуса ( $B = k - \phi + 1 = 3 - 2 + 1 = 2$ ).

Пусть в рассматриваемой системе  $A - B - C$  самым тугоплавким

является компонент  $B$ , самым легкоплавким — компонент  $C$ , а компонент  $A$  имеет промежуточную температуру плавления, т.е.  $t_{плB} > t_{плA} > t_{плC}$ . Кристаллизация сплава  $M$  начнется при температуре  $t_1$ , когда его фигуративная точка (точка  $1'$ ) окажется на поверхности ликвидуса, иными словами, когда жидкость  $J'_1$  станет насыщенной относительно  $\alpha$ -кристаллов. Напомним, что для начала кристаллизации (как и любого другого фазового превращения) требуется некоторое переохлаждение сплава  $M$  ниже температуры  $t_1$ , но этим мы пренебрегаем (см. гл. 2, § 4). Состав первых  $\alpha$ -кристаллов, выделяющихся из жидкости  $J'_1$ , определится точкой  $2'$ , расположенной на поверхности солидуса. На плоскости концентрационного треугольника составы жидкости и кристаллов в начальный момент кристаллизации изобразятся соответственно точками  $M$  и  $2$ . Положение первой коноды  $1'2'$  (или  $M2$ ), таково, что она направлена в сторону самого тугоплавкого компонента, в нашем случае  $B$ . Другими словами, первые  $\alpha$ -кристаллы в сплаве  $M$  должны быть обогащены компонентом, повышающим его температуру солидуса. Начальную стадию кристаллизации сплава

$M$  можно записать как  $J'_1 \xrightarrow{t_1} \alpha'_2$  (или  $J_M \xrightarrow{t_1} \alpha_2$ ).

При понижении температуры ниже  $t_1$  состав  $\alpha$ -кристаллов не останется постоянным, а изменится по кривой  $2'4'6'$ , расположенной на поверхности солидуса. Состав же кристаллизующейся жидкости изменится по кривой  $1'3'5'$ , расположенной на поверхности ликвидуса. На плоскости концентрационного треугольника это будут кривые  $M35$  и  $24M$ . При некоторой промежуточной температуре  $t_2$  в интервале кристаллизации жидкость  $J'_3$  окажется в равновесии с  $\alpha'_4$ -кристаллами. Конода  $3'4'$  обязательно проходит через фигуративную точку  $m$  сплава (на плоскости концентрационного треугольника — через точку  $M$ ).

О степени (полноте) кристаллизации сплава  $M$  при температуре  $t_2$  можно судить по правилу рычага. В нашем примере доли жидкости  $J'_3$ - и  $\alpha'_4$ -кристаллов примерно равны ( $m4'/3'4' = m3'/3'4'$  или  $M4/34 = M3/34$ ). Следовательно, к рассматриваемому моменту сплав  $M$  закристаллизуется примерно наполовину.

Кристаллизация сплава  $M$  закончится при температуре  $t_3$ , когда все кристаллы, изменив состав по кривой  $2'4'6'$  в направлении от точки  $2'$  к точке  $6'$ , примут состав исходного сплава. В этот момент в сплаве, в соответствии с правилом рычага, исчезнут последние следы жидкости  $J'_5$ . Конечную стадию кристаллизации сплава  $M$  можно

записать как  $J'_5 \xrightarrow{t_3} \alpha'_6$  (или  $J_M \xrightarrow{t_3} \alpha_M$ ). При дальнейшем охлаждении до комнатной температуры в сплаве  $M$  не происходит фазовых превращений.

Весь процесс кристаллизации сплава  $M$  запишем как  $J_{1' - 5'} \xrightarrow{t_1 - t_3}$

$t_1 - t_3 \rightarrow \alpha_{2' - 6'}$  (или  $J_{M-5}$   $t_1 - t_3 \rightarrow \alpha_{2-M}$ ). На кривой охлаждения этот сплав имеет две критические точки (перегибы), отвечающие температурам начала и конца его кристаллизации.

Следует отметить, что кривые  $1'3'5'$  и  $2'4'6'$  на поверхностях ликвидуса и солидуса не лежат в какой-либо одной вертикальной плоскости, о чем свидетельствуют их проекции  $M35$  и  $24M$  на плоскости концентрационного треугольника. При кристаллизации сплава  $M$  конода, соединяющая фигуративные точки жидкости и  $\alpha$ -кристаллов, сохраняя горизонтальное положение, перемещается в сторону более низких температур и поворачивается вокруг фигуративной прямой сплава. При этом одним концом конода "скользит" по поверхности ликвидуса, описывая кривую  $1'3'5'$ , а другим — по поверхности солидуса, описывая вторую кривую  $2'4'6'$ . Направление, в котором конода поворачивается вокруг фигуративной прямой сплава  $M$ , совпадает с направлением понижения температуры на поверхностях ликвидуса и солидуса, а последнее определяется температурами плавления (кристаллизации) компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$ .

Аналогично сплаву  $M$  кристаллизуются другие сплавы этой системы.

### 3. Изотермические разрезы

Если пространственную диаграмму состояния рассечь несколькими горизонтальными плоскостями, параллельными плоскости концентрационного треугольника, то получим *изотермические* (или горизонтальные) разрезы.

Предположим, что в рассматриваемой системе компоненты  $A$ ,  $B$  и  $C$  плавятся соответственно при  $800$ ,  $1100$  и  $600$  °С (рис. 58, а). Тогда изотермический разрез при  $900$  °С можно построить, как показано на рис. 58, б. Следы от сечения поверхностей ликвидуса и солидуса (кривые  $a'b'$  и  $c'd'$  в пространственной диаграмме и  $ab$  и  $cd$  на плоскости концентрационного треугольника) называют *изотермами* поверхностей ликвидуса и солидуса (или просто изотермами ликвидуса и солидуса). Очевидно, кривизна этих изотерм определяется кривизной поверхностей ликвидуса и солидуса. Обычно изотермы ликвидуса выпуклостью обращены в сторону области жидких растворов (как изотерма  $ab$ ), а изотермы солидуса, наоборот, в сторону области  $\alpha$ -растворов (как изотерма  $cd$ ).

Все сплавы, расположенные на одной изотерме ликвидуса, начинают кристаллизоваться при одной и той же температуре. Например, кристаллизация сплавов, расположенных на изотерме ликвидуса  $ab$  (см. рис. 58, б), начинается при  $900$  °С, т.е. при температуре данной изотермы. Аналогично, все сплавы, расположенные на одной изотерме солидуса, заканчивают кристаллизацию при одной и той же темпера-



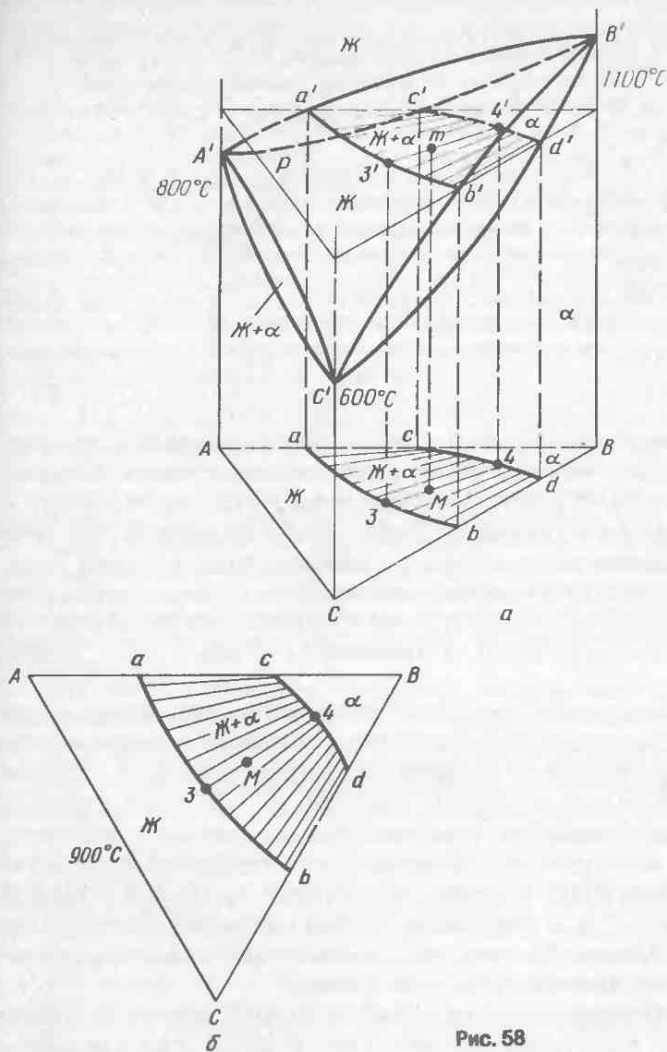


Рис. 58

туре. Так, кристаллизация сплавов, расположенных на изотерме солидуса  $cd$  (см. рис. 58, б), заканчивается при  $900^\circ\text{C}$ , и т.д. Из изложенного, однако, вовсе не следует, что сплавы с одной и той же температурой ликвидуса должны иметь одинаковые температуры солидуса и наоборот.

Обычно изотермы ликвидуса и солидуса проектируют на плоскость концентрационного треугольника, приписывая этим кривым соответ-

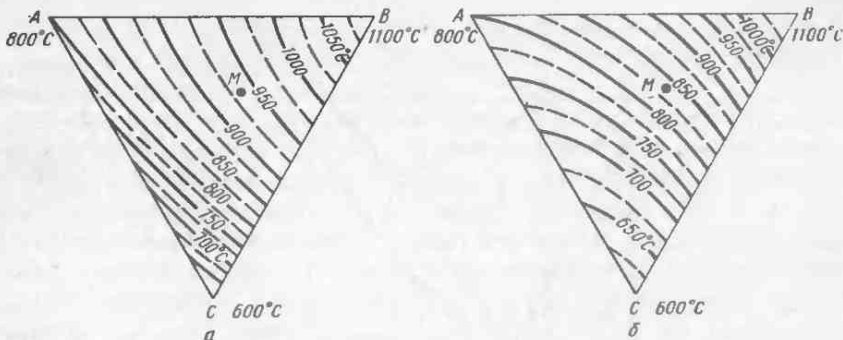


Рис. 59

ствующие температуры. В зависимости от числа изотермических разрезов (или их "шага" по температуре) число изотерм может быть различным. Чтобы избежать путаницы, изотермы ликвидуса и солидуса изображают отдельно – каждые на своем концентрационном треугольнике (рис. 59). Имея такие проекции поверхностей ликвидуса и солидуса, можно определить температуры начала и конца кристаллизации любого тройного сплава. Например, сплав *M* начинает кристаллизоваться при  $\sim 935^\circ\text{C}$  (см. рис. 59, а), а заканчивает – при  $\sim 830^\circ\text{C}$  (см. рис. 59, б), и т.д.

Изотермы ликвидуса и солидуса, построенные при одной и той же температуре, изображают также составы жидкости и  $\alpha$ -кристаллов, находящихся в равновесии в сплавах двухфазной области  $J + \alpha$ . Для любого тройного сплава из области *abdc* (см. рис. 58, б) на изотерме ликвидуса *ab* можно показать точку, изображающую состав жидкости, а на изотерме солидуса *cd* – вторую точку, изображающую состав  $\alpha$ -кристаллов. Например, в сплаве *M* при  $900^\circ\text{C}$  состав жидкости изображает точка 3, а  $\alpha$ -кристаллов – соответственно точка 4 (см. также рис. 57). Конода 34, соединяющая эти точки, обязательно проходит и через фигуративную точку этого сплава.

Как и в пространственной диаграмме состояния, коноду 34 можно принять за рычаг, а фигуративную точку сплава *M* – за его точку опоры. Тогда доли жидкости  $J_3$  и  $\alpha_4$ -кристаллов в этом сплаве при  $900^\circ\text{C}$  определятся отношениями отрезков  $M_4/34$  и  $M_3/34$ . Аналогичные коноды соединяют фигуративные точки равновесных фаз в других сплавах двухфазной области  $J + \alpha$ .

При построении конод в двухфазной области  $J + \alpha$  неизбежно возникает вопрос об их относительном расположении.

Прежде всего отметим, что коноды для тройных сплавов типа *M* должны занимать промежуточные положения между "первой" конодой *ac* в двойной системе *A – B* и "последней" конодой *bd* в системе *B – C*. В пределах двухфазной области

$J + \alpha$  коноды не пересекаются одна с другой. Каждой точке на изотерме ликвидуса  $ab$  отвечает вполне определенная точка на изотерме солидуса  $cd$  (см. рис. 58, б).

Исследуя геометрические свойства изотерм ликвидуса и солидуса, А.Б.Мподзеевский показал, что касательные к этим кривым не могут совпадать с конодами в двухфазной области  $J + \alpha$ , т.е. сами коноды не могут касаться изотерм. Отсюда следует, что изотермы ликвидуса  $ab$  и солидуса  $cd$  не могут касаться сторон  $AB$  и  $BC$  концентрационного треугольника соответственно в точках  $a$  и  $c$ ,  $b$  и  $d$ , так как отрезки  $ac$  и  $bd$  на этих сторонах являются конодами для двойных сплавов.

Если коноды продолжить за изотерму солидуса  $cd$  в сторону тугоплавкого компонента  $B$ , то их продолжения не должны проходить через вершину концентрационного треугольника. Д.А.Петров показал, что если коноды будут совпадать с отрезками, проходящими через фигуративные точки двухфазных сплавов и вершину компонента  $B$ , то нарушится известное правило Д.П.Коновалова, согласно которому кристаллы всегда богаче жидкости тем компонентом, который повышает температуру солидуса сплава, т.е. компонентом  $B$ .

Из геометрической термодинамики следует, что коноды в двухфазной области  $J + \alpha$  представляют собой линии *изоактивности* каждого из компонентов. Иными словами, коноды соединяют на изотермах ликвидуса и солидуса точки с одинаковыми значениями термодинамической активности каждого из компонентов в соседних однофазных областях  $J$  и  $\alpha$ . Согласно *правилу секущих* М.Хиллерта, прямая, проведенная через любую вершину концентрационного треугольника (например, вершину компонента  $B$ ), не может пересекать линию *изоактивности* этого компонента в пределах однофазных  $\alpha$ -,  $J$ - и двухфазной  $J + \alpha$ -областей более чем в одной точке. Отсюда следует, что эта прямая не может совпадать с конодами в двухфазной области  $J + \alpha$ . Другими словами, продолжения конод в сторону более тугоплавкого компонента  $B$  не должны проходить через вершину концентрационного треугольника (см. выше).

Как показал Г.М.Кузнецов, продолжения конод из двухфазной области  $J + \alpha$  за изотерму солидуса  $cd$  в сторону тугоплавкого компонента  $B$  пересекают сторону  $AB$  или  $BC$  концентрационного треугольника в зависимости от соотношения *коэффициентов распределения* компонентов  $A$  и  $C$  в компоненте  $B$ . Напомним, что коэффициентом распределения компонента  $A$  (или  $C$ ) в компоненте  $B$  называют отношение его концентраций в твердой и жидкой фазах, т.е.  $c_A^{\alpha}/c_A^J$ . Если коэффициент распределения компонента  $A$  больше коэффициента распределения компонента  $C$ , то продолжения конод за изотерму солидуса будут пересекать сторону  $AB$  (на участке  $cB$ ) и, наоборот, если коэффициент распределения компонента  $A$  меньше коэффициента распределения компонента  $C$  — сторону  $BC$  (на участке  $dB$ ).

Рассмотренные закономерности расположения конод в двухфазной области  $J + \alpha$  носят качественный характер. О точном построении конод в этой области можно говорить лишь тогда, когда известны составы равновесных фаз в двухфазных сплавах. Составы же этих фаз можно определить экспериментально или рассчитать, если экспериментально построены (или рассчитаны теоретически) изотермы ликвидуса и солидуса.

Таким образом, *полностью построенный изотермический разрез* (изотермы ликвидуса и солидуса плюс коноды в двухфазной области  $J + \alpha$ ) *позволяет определять не только составы равновесных фаз, но и их доли в любом тройном сплаве при заданной температуре*. Сведения о тройных сплавах, получаемые с помощью изотермических разрезов, аналогичны сведениям о двойных сплавах, получаемых из диаграмм состояния двойных систем. Разница между изотермическими разрезами и диаграммами состояния двойных систем состоит лишь в

том, что диаграмма состояния двойной системы позволяет судить о фазовых равновесиях в различных сплавах в широком интервале температур, а изотермический разрез тройной системы — лишь при одной температуре. Если такие сведения нужны при разных температурах, то строят несколько изотермических разрезов.

#### 4. Политермические разрезы

Рассмотренные свойства изотермических разрезов особенно четко выявляются при их сравнении со свойствами *политермических* разрезов. Последние строят, рассекая пространственную диаграмму состояния вертикальными плоскостями (рис. 60).

Следы от сечения поверхностей ликвидуса и солидуса вертикальными поверхностями  $P_1$  и  $P_2$ , т.е. кривые  $A'd'$ ,  $e'f'$  и  $Ad_1$ ,  $e_1f_1$  (рис. 61) называют соответственно кривыми ликвидуса и солидуса политермических разрезов  $Ad$  и  $ef$ . Важно отметить, что эти кривые изображают только температуры начала и конца кристаллизации тройных сплавов, расположенных на этих разрезах. Как и на диаграммах состояния двойных систем, интервал температур между этими кривыми называют

интервалом кристаллизации (или плавления). Все сплавы разрезов  $Ad$  и  $ef$  в интервале кристаллизации состоят из жидкости и  $\alpha$ -кристаллов.

Подобно поверхностям ликвидуса и солидуса в пространственной диаграмме состояния (см. рис. 57), кривые ликвидуса и солидуса на политермических разрезах выпуклостью обычно (но не всегда) обращены соответственно в стороны областей жидких и твердых  $\alpha$ -растворов.

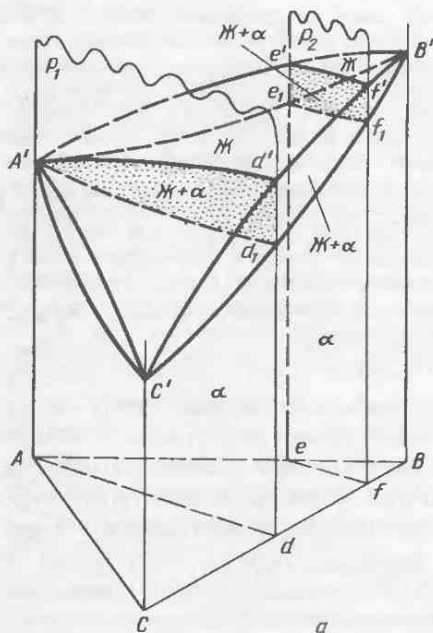


Рис. 60

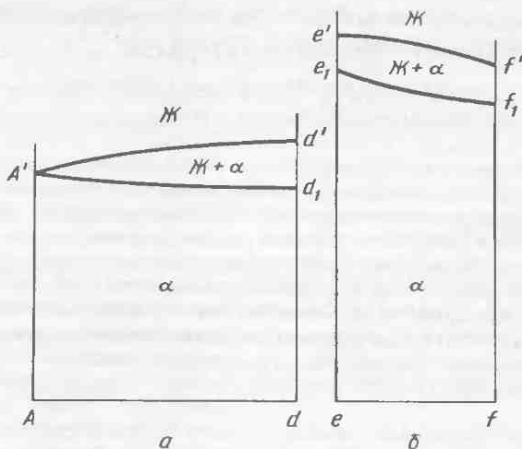


Рис. 61

Политермические разрезы  $Ad$  и  $ef$  внешне похожи на диаграммы состояния двойных систем  $A - B$ ,  $B - C$  или  $A - C$ , хотя двойные сплавы  $d$ ,  $e$  и  $f$  в отличие от компонента  $A$  кристаллизуются (или плавятся) в интервале температур. Однако это сходство только внешнее. Политермические разрезы принципиально отличаются от диаграмм состояния двойных систем. Кривые ликвидуса и солидуса политермических разрезов в общем случае не изображают составов равновесных фаз в интервале кристаллизации. С помощью политермического разреза нельзя проследить за изменениями составов жидкости и  $\alpha$ -кристаллов в интервале кристаллизации заданного тройного сплава и определять доли этих фаз, поскольку точки, изображающие составы фаз, обычно не находятся в вертикальной плоскости политермического разреза. Политермические разрезы позволяют судить только о критических точках тройных сплавов, т.е. о температурах начала и конца различных фазовых превращений.

Политермические разрезы широко используют в металлургической практике. Эти разрезы дополняют сведения о тройных сплавах, получаемые с помощью изотермических разрезов (см. выше). Особенно велика роль политермических разрезов в обосновании технологии производства сплавов, поскольку выбор оптимальных режимов плавки, литья, горячей деформации и термической обработки сплавов определяется знанием их критических точек.

## § 35. Диаграммы состояния систем с экстремальными складками и точками на поверхностях ликвидуса и солидуса

Если в одной из двойных систем на кривых ликвидуса и солидуса имеется точка минимума  $m'$ , то на поверхностях ликвидуса и солидуса в пространственной диаграмме состояния появляется соответствующая складка (рис. 62). О характере поверхностей ликвидуса и солидуса в области этой складки можно судить по поли-термическому разрезу  $A'm$ , на котором кривые ликвидуса и солидуса не касаются. Все тройные сплавы, в том числе и разреза  $A'm$  (за исключением двойного сплава  $m$ ) кристаллизуются в интервале температур между поверхностями ликвидуса и солидуса и на кривых охлаждения имеют по две критические точки (см. § 34). Построение изотермических разрезов этой системы не представляет особых трудностей.

Как и диаграммы состояния двойных систем с точкой максимума на кривых ликвидуса и солидуса (см. § 5), диаграммы состояния тройных систем с аналогичной складкой на поверхностях ликвидуса и солидуса практически не встречаются, хотя такие складки возможны на диаграммах состояния сложных (комбинированных) систем.

На поверхностях ликвидуса и солидуса может также встречаться точка минимума  $M'$ , в которой эти поверхности касаются (рис. 63). Сплав  $M$ , отвечающий по составу этой точке, как и двойные сплавы  $m_1$ ,  $m_2$  и  $m_3$ , имеет нулевой интервал кристаллизации (идентичные составы жидкости и  $\alpha$ -кристаллов при температуре  $t_{M'}$ ) и на кривой охлаждения — одну критическую точку в виде горизонтальной площадки (см. § 2).

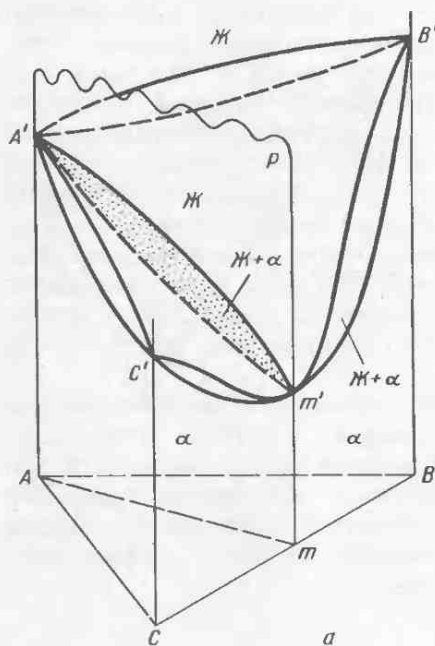


Рис. 62

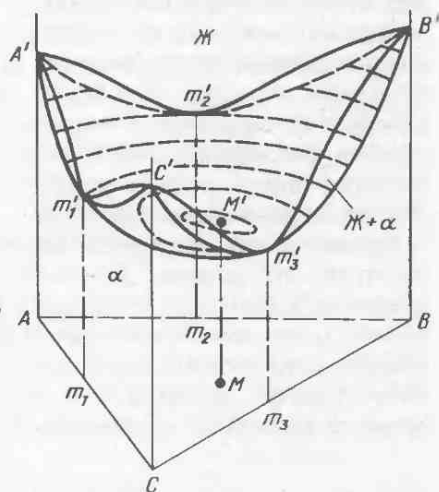


Рис. 63

Тройные системы с точками максимума на поверхностях ликвидуса и солидуса, как и аналогичные двойные системы, среди реальных систем не встречаются, однако такие точки могут существовать на поверхностях ликвидуса и солидуса граничных растворов в сложных (комбинированных) системах.

### § 36. Диаграмма состояния системы с бинадальной поверхностью

Для тройной системы  $A - B - C$  с бинадальной поверхностью  $ak'k_1b$  (рис. 64) помимо бивариантного равновесия  $\mathcal{J} \rightleftharpoons \alpha$  характерно равновесие двух твердых растворов  $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$  (расслоение в твердом состоянии), которое наблюдается при температурах ниже этой поверхности.

Кривая  $k'k_1$ , соединяющая критическую точку  $k'$  (в двойной системе  $A - B$ ) с аналогичной точкой  $k_1$  на плоскости концентрационного треугольника, делит бинадальную поверхность  $ak'k_1b$  на две части  $ak_1$  и  $bk_1$ . Каждая из этих меньших поверхностей изображает составы насыщенных один относительно другого твердых  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -растворов в сплавах области  $ak_1b$  при температурах от  $t_k$  до комнатной. Оба  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -раствора, как и  $\alpha$ -раствор при температурах выше бинадальной поверхности  $ak'k_1b$ , имеют одинаковую кристаллическую структуру и отличаются один от другого только составом (см. также § 6).

В пространственной диаграмме состояния сложно изображать фазовые превращения, протекающие в различных сплавах при понижении температуры, поэтому сделаем это на ее проекции, совмещенной с плоскостью концентрационного треугольника.

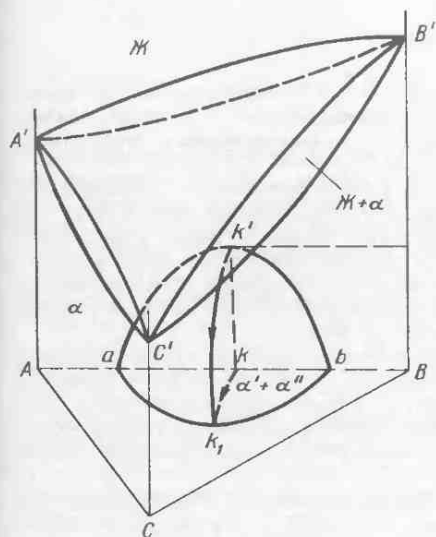


Рис. 64

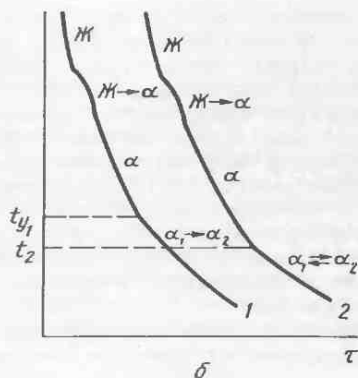
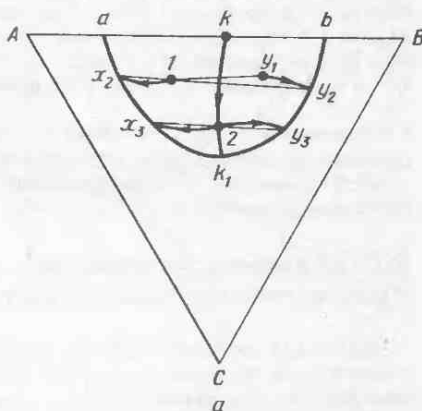


Рис. 65

В сплаве 1 из области  $akk_1$  (рис. 65, а) расслоение в твердом состоянии можно записать как  $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ : из  $\alpha_1$ -кристаллов, богатых компонентом А, выделяются  $\alpha_2$ -кристаллы, богатые компонентом В. Расслоение начинается в тот момент, когда фигуративная точка сплава при понижении температуры оказывается на бинадальной поверхности  $ak'k_1b$  (см. рис. 64). Состав первых  $\alpha_2$ -кристаллов, выделяющихся из  $\alpha_1$ -кристаллов состава точки 1, определится точкой  $y_1$ , расположенной в области

$bkk_1$ , что можно записать как  $\alpha_1 \rightarrow \alpha_{y_1}$ . При охлаждении до комнатной температуры составы  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -кристаллов изменятся по кривым  $1x_2$  и  $y_1y_2$  в направлении  $t_{y_1} - t_{\text{комн}}$

от точек 1 и  $y_1$  к точкам  $x_2$  и  $y_2$  или  $\alpha_1 - x_2 \rightarrow \alpha_{y_1} - y_2$ . При комнатной температуре  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -кристаллы примут составы точек  $x_2$  и  $y_2$  на кривых  $ak_1$  и  $bk_1$ . Доли  $\alpha_{x_2}$  и  $\alpha_{y_2}$ -кристаллов можно оценить отношениями отрезков  $1y_2/x_2y_2$  и  $1x_2/x_2y_2$ . На кривой охлаждения сплав 1 имеет три критические точки (см. рис. 65, б).

В сплавах области  $bkk_1$  (см. рис. 65, а) расслоение в твердом состоянии можно записать как  $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ , что практически не отличается от аналогичной записи  $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$  для сплава 1 (см. выше).

Наконец, в сплаве 2, расположенном на кривой  $kk_1$ , расслоение запишем как  $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$ . Как и в сплаве 1, по мере понижения температуры  $\alpha$ -кристаллы расслаиваются на микрообъемы разного состава, обогащенные соответственно компонентами А и В. Чем ниже температура (относительно бинадальной поверхности  $ak'k_1b$ ), тем больше разница в составах  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -кристаллов (микрообъемов). Составы  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -кристаллов в сплаве 2 изменяются соответственно по кривым  $2x_3$  и  $2y_3$  в направлении от точки 2 к точкам  $x_3$  и  $y_3$  или  $\alpha_2 - x_3 \rightleftharpoons \alpha_2 - y_3$ . На кривой

охлаждения сплава 2 также видны три критические точки (см. рис. 65, б).

Изотермические и политермические разрезы рассмотренной системы имеют несложное строение.

## § 37. Диаграммы состояния систем с упорядоченными твердыми растворами

Диаграмма состояния тройной системы А – В – С с упорядоченными твердыми  $\alpha'$ -растворами показана на рис. 66. Наряду с равновесием  $\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha$  в этой системе наблюдается равновесие неупорядоченного  $\alpha$  и упорядоченного  $\alpha'$ -растворов, т.е.  $\alpha \rightleftharpoons \alpha'$ .

Максимальная степень дальнего порядка в двойной системе В – С наблюдается у сплава стехиометрического состава  $B_mC_n$ . Куполообразные поверхности  $kab$  и  $kcd$  изображают соответственно температуры начала и конца упорядочения  $\alpha \rightarrow \alpha'$  сплавов области  $kab$ , а также составы неупорядоченного  $\alpha$  и упорядоченного  $\alpha'$ -растворов в интервале температур между этими поверхностями. Нетрудно видеть, что упорядочение в рассматриваемой системе происходит как фазовый переход первого рода, т.е. подчиняется правилу фаз (см. также § 7).

В единственном двойном сплаве стехиометрического состава  $B_mC_n$  упорядочение  $\alpha \rightarrow \alpha'$  происходит при постоянной температуре  $t_k$ , что следует из дополнения к правилу фаз, сделанному Ван дер Ваальсом (см. § 2). В остальных двойных и тройных сплавах области, расположенной между стороной двойной системы В – С и кривой  $ab$ , упорядочение  $\alpha \rightarrow \alpha'$  протекает в интервале температур между поверхностями  $kab$  и  $kcd$ .

Изменение составов неупорядоченного  $\alpha$  и упорядоченного  $\alpha'$ -растворов в ходе этого превращения в сплавах 1 и 2 показано на рис. 67, а. Эти изменения можно записать как  $\alpha_1 - x \xrightarrow{t_1 - t_1} \alpha'_{y_1} - y_1$  (сплав 1) и  $\alpha_2 - x_2 \xrightarrow{t_2 - t_{\text{комн}}} \alpha'_{y_1} - y_2$  (сплав 2).



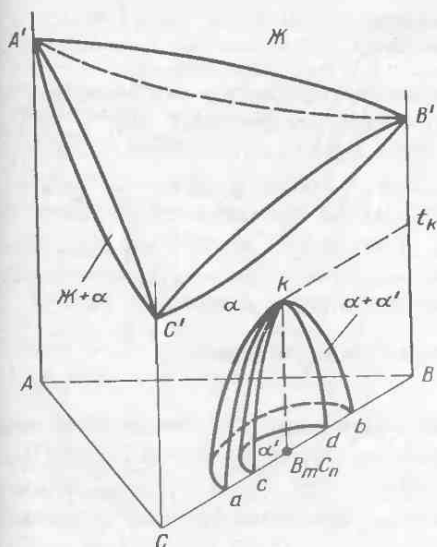


Рис. 66

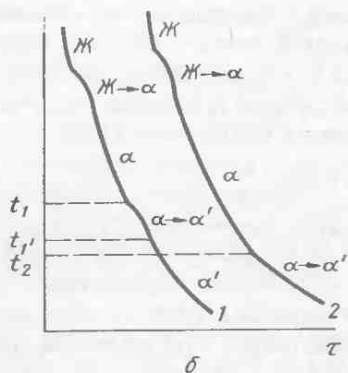
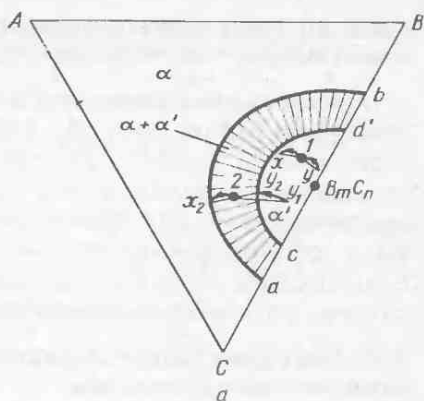


Рис. 67

В пространственной диаграмме состояния (см. рис. 73) кривые  $1x$  и  $2x_2$  располагаются на поверхности  $akb$ , а кривые  $y_1$  и  $y_2$  — на поверхности  $kcd$ . Сплав 1 становится полностью упорядоченным при температуре  $t'_1$ , которая выше комнатной. В сплаве 2 упорядочение при комнатной температуре не заканчивается, поскольку в нем сохраняется неупорядоченный  $\alpha$ -раствор (состава точки  $x_2$ ), доля которого измеряется отношением отрезков  $2y_2/x_2y_2$ . На кривых охлаждения сплавы 1 и 2 имеют соответственно четыре и три критические точки (рис. 67, б).

Если упорядочение протекает как фазовый переход второго рода, то диаграмма состояния такой системы похожа на диаграмму состояния системы с бинальной поверхностью (см. рис. 64), но отличается от нее тем, что куполообразная поверхность  $akk_1b$  изображает не температуры начала расслоения и составы  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -растворов, а зависимость точки Курнакова от состава сплавов в области  $ak_1b$ . При температурах ниже этой поверхности сплавы области  $ak_1b$  состоят не из двух  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -растворов, а из одного частично упорядоченного  $\alpha'$ -раствора. При упорядочении сплавов этой системы составы  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -растворов идентичны и не изменяются (см. также § 7).

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

Ликвидус системы образован двумя поверхностями  $Ae'_1e'_2C'$  и  $B'e'_1e'_2$ , отвечающими соответственно температурам начала кристаллизации граничных  $\alpha$ - и  $\beta$ -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*  $\alpha$ - и  $\beta$ -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  $\alpha$ - и  $\beta$ -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,

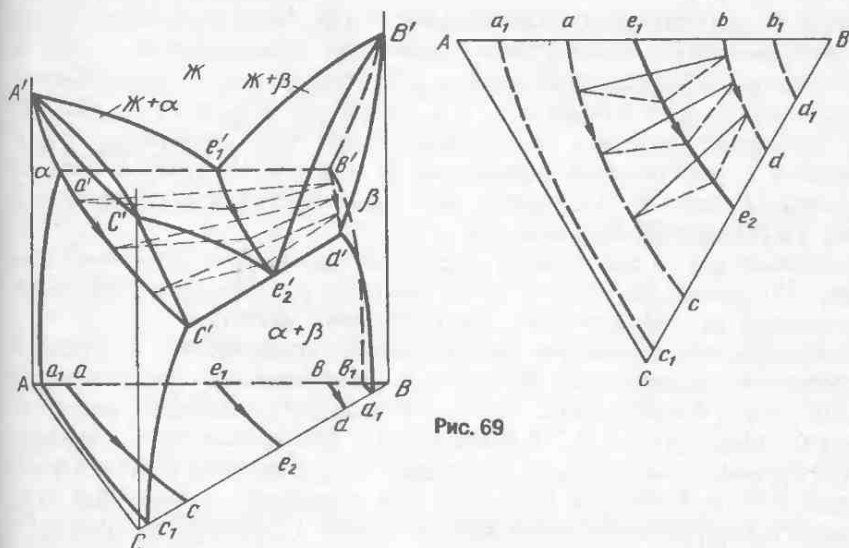


Рис. 69

Рис. 68

линейчатая поверхность  $a'b'd'c'$  образована семейством коноид, каждая из которых характеризует равновесие  $\alpha$ - и  $\beta$ -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  $B'e'_1e'_2$ ), 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  $abcd$  (рис. 69). Пунктирные отрезки в областях  $ae_1e_2c$  и  $be_1e_2d$  (малые стороны коноидных треугольников) образуют проекции линейчатых поверхностей  $a'e'_1e'_2c'$  и  $b'e'_1e'_2d'$  начала, а сплошные отрезки в области  $abcd$  (большие стороны треугольников) — соответственно проекцию линейчатой поверхности  $a'b'd'c'$  конца кристаллизации эвтектики  $\alpha + \beta$ . Три коноидных 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  $\alpha$ -раствора, жидкости и  $\beta$ -раствора, участвующих в эвтектическом равновесии  $J = \alpha + \beta$ . 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  $\alpha$ - и  $\beta$ -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  $a_1a'c'_s$ , 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  $\alpha$ - и  $\beta$ -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  $\alpha$ - и  $\beta$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -кристаллы — соответственно по кривой  $xx_1$  в направлении от точки  $x$  к точке 1. В пространственной диаграмме состояния (см. рис. 68) эти кривые располагаются соответственно на поверхностях ликвидуса

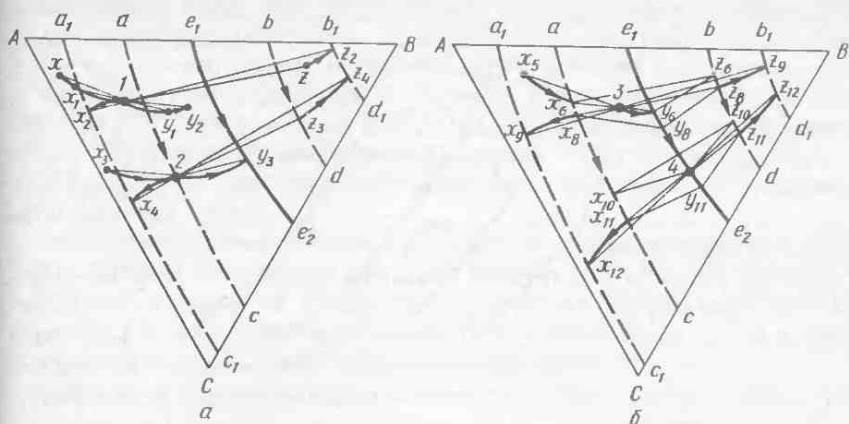


Рис. 70

$A'e_1e_2C'$  и солидуса  $A'a'C'$ . При некоторой промежуточной температуре в интервале кристаллизации составы  $\alpha$ -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  $J_{y_1}$  и  $\alpha_{x_1}$ -кристаллов, примерно равны.

Кристаллизация сплава 1 закончится, когда  $\alpha_{x_1}$ -кристаллы примут состав точки 1 (т.е. исходного расплава), а жидкость  $J_{y_2}$  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  $A'a'C'$  и  $a_1a'sc_1$  на рис. 68) в сплаве не происходит фазовых превращений — он охлаждается как ненасыщенный  $\alpha$ -раствор. Как только фигуративная точка сплава 1 окажется на поверхности сольвуса (эта поверхность проектируется в область  $a_1acc_1$ ),  $\alpha$ -кристаллы станут насыщенными относительно  $\beta$ -кристаллов, и при дальнейшем понижении температуры из первичных  $\alpha$ -выделятся вторичные  $\beta$ -кристаллы. Состав первых вторичных  $\beta$ -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  $\alpha_1$ - и вторичных  $\beta_2$ -кристаллов — соответственно отрезок  $1z$ . При понижении температуры до комнатной составы  $\alpha_1$ - и  $\beta_2$ -кристаллов не останутся постоянными, а изменятся по пространственным кривым  $1x_2$  и  $zz_2$  ( $\beta = k - \phi + 1 =$

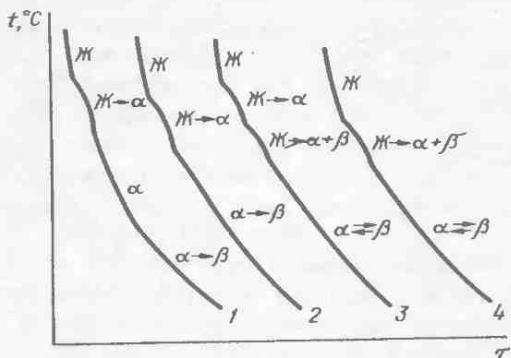


Рис. 71

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

В итоге, фазовые превращения в сплаве 1 можно записать как 
$$\text{Ж}_{1-y_2} \xrightarrow[t_1 - t_{\text{комн}}]{t_1 - t_{y_2}} \alpha_{x_1} - 1 \text{ (первичная кристаллизация)} \text{ и } \alpha_1 - x_2 \xrightarrow[t_1 - t_{\text{комн}}]{t_1 - t_{\text{комн}}} \beta_{z_2} - z_2 \text{ (вторичная кристаллизация).}$$
 Кривая охлаждения этого сплава показана на рис. 71. Под микроскопом в структуре сплава можно увидеть две структурные составляющие — первичные  $\alpha$ - и выделившиеся из них вторичные  $\beta$ -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  $\alpha$ -кристаллы в сплаве 2 становятся насыщенными относительно  $\beta$ -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  $\beta$ - из первичных  $\alpha$ -кристаллов в сплаве 2 начнется сразу, как только он закончит кристаллизацию. При охлаждении до комнатной температуры  $\alpha$ -кристаллы изменят свой состав по кривой  $2x_4$  в направлении от точки 2 к точке  $x_4$ , а вторичные  $\beta$ -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:  $\text{Ж}_2 - y_3 \xrightarrow{t_2 - t_{y_3}} \alpha_{x_3} - 2$  (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  $\beta$ -кристаллов ( $2x_4/x_4z_4 > > 1x_2/x_2z_2$ ) и соответственно меньше первичных  $\alpha$ -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  $\beta$ -, а из них в твердом состоянии – вторичные  $\alpha$ -кристаллы. В сплавах области  $abdc$  помимо первичных  $\alpha$ - или  $\beta$ -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  $\text{Ж}_3 - y_6 \xrightarrow{t_3 - t_{y_6}} \alpha_{x_6} - x_6$ . Как только жидкость примет состав точки  $y_6$  на эвтектической кривой  $e_1e_2$  (а  $\alpha$ -кристаллы – точки  $x_6$  на кривой максимальной растворимости  $ac$ ), она окажется насыщенной относительно не только  $\alpha$ -, но и  $\beta$ -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  $\beta$ -кристаллов, выпадающих из жидкости  $\text{Ж}_{y_6}$  совместно с  $\alpha_{x_6}$ -кристаллами, изобразит точка  $z_6$ , расположенная на второй кривой максимальной растворимости  $bd$ . Начальную стадию кристаллизации эвтектики  $\alpha + \beta$  в сплаве 3 можно записать

как  $\text{Ж}_{y_6} \xrightarrow{t_{y_6}} \alpha_{x_6} + \beta_{z_6}$ , 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  $\alpha_{x_6}$ -кристаллов и оставшейся жидкости  $\text{Ж}_{y_6}$ . 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  $\alpha$ - и  $\beta$ -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  $\text{Ж}_{y_8} \xrightarrow{t_{y_8}} \alpha_{x_8} + \beta_{z_8}$ , а равновесие исчезающей жидкости  $\text{Ж}_{y_8}$  и  $\beta_{z_8}$ -кристаллами – изобразить последним конодным треуголь-

ником  $x_8y_8z_8$ . В этот момент его большая сторона  $x_8z_8$  (характеризующая равновесие  $\alpha_{x_8}$ - и  $\beta_{z_8}$ -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  $Ж_{y_7} = \alpha_{x_7} + \beta_{z_7}$  при некоторой промежуточной температуре  $t_{y_7}$  в интервале кристаллизации эвтектики  $\alpha + \beta$ , когда в сплаве 3 присутствуют все три фазы:  $Ж_{y_7}$ ,  $\alpha_{x_7}$  и  $\beta_{z_7}$ . 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  $Ж_{y_7}$ ,  $\alpha_{x_7}$ - и  $\beta_{z_7}$ -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.

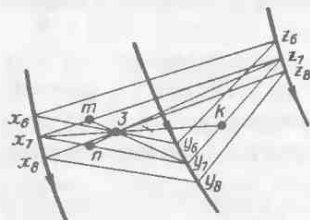


Рис. 72

Правило центра тяжести треугольника подтверждает, что кристаллизация эвтектики  $\alpha + \beta$  в сплаве 3 действительно закончится, когда жидкость примет состав точки  $y_8$ , а  $\alpha$ - и  $\beta$ -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  $\alpha_{x_8}$ - и  $\beta_{z_8}$ -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  $\alpha_{x_8}$ - и  $\beta_{z_8}$ -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  $\alpha_{x_8}$ - и  $\beta_{z_8}$ -кристаллов



не останутся постоянными, а изменятся по кривым  $x_B x_9$  и  $z_B z_9$ , расположенным соответственно в областях  $a_1 a c c_1$  и  $b_1 b d d_1$ . При охлаждении до комнатной температуры из всех  $\alpha_{x_B}$ -кристаллов (первичных и эвтектических) выделяются вторичные  $\beta$ , а из  $\beta_{z_B}$ -кристаллов (эвтектического происхождения) – вторичные  $\alpha$ -кристаллы, что можно записать

как  $\alpha_{x_B - x_9} \xrightleftharpoons{t_{x_B} - t_{\text{комн}}} \beta_{z_B - z_9}$ . При комнатной температуре все  $\alpha$ -кристаллы (первичные, эвтектические и вторичные) примут состав точки  $x_9$  на изотерме растворимости  $a_1 c_1$ , а все  $\beta$ -кристаллы (эвтектические и вторичные) – соответственно точки  $z_9$  на изотерме  $b_1 d_1$ .

На кривой охлаждения этот сплав имеет три критические точки (все – перегибы – см. рис. 71), а в структуре – главным образом три структурные составляющие: первичные  $\alpha$ -кристаллы, эвтектику  $\alpha + \beta$  и вторичные  $\beta$ -кристаллы (см. рис. 13). Аналогично сплаву 3 кристаллизуются сплавы области  $b e_1 e_2 d$  с той только разницей, что в них вместо первичных  $\alpha$ -выпадают  $\beta$ -кристаллы, а из первичных и эвтектических  $\beta$ -кристаллов – вторичные  $\alpha$ -кристаллы.

В сплаве 4, расположенном на эвтектической кривой  $e_1 e_2$  (см. рис. 70, б), первичные  $\alpha$  или  $\beta$ -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  $e_1 e_2$ ,  $a c$  и  $b d$  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  $\alpha$  и  $\beta$ -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  $\alpha$  и  $\beta$ -растворов);

б) построение изотерм поверхностей солидуса (т.е. следов от сечения горизонтальной плоскостью разреза поверхностей конца кристаллизации граничных  $\alpha$  и  $\beta$ -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  $\alpha$  и  $\beta$ -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  $\alpha$  и  $\beta$ -растворов (области  $AacC$  и  $Bbd$ ) 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-

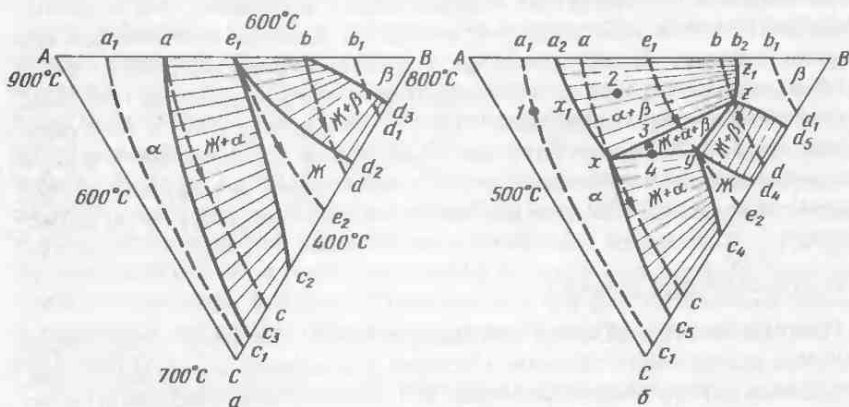


Рис. 73

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  $\text{Ж} + \alpha$  и  $\text{Ж} + \beta$ , ограниченные изотермами ликвидуса и солидуса  $uc_4$  и  $xc_5$ ,  $ud_4$  и  $zd_5$ , а также область жидких растворов  $\text{Ж}$ , ограниченная изотермами ликвидуса  $uc_4$  и  $ud_4$ . Появится новая трехфазная область  $\text{Ж} + \alpha + \beta$  (конодный треугольник  $xuz$ ), в сплавах которой зафиксируется эвтектическое равновесие жидкости  $\text{Ж}_y$  с  $\alpha_x$ - и  $\beta_z$ -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  $\alpha$ - и  $\beta$ -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  $\alpha$ -кристаллов (их состав совпадает с составом сплава), сплав 2 состоит из  $\alpha_{x_1}$ - и  $\beta_{z_1}$ -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  $\text{Ж} + \alpha + \beta$ ) — из жидкости  $\text{Ж}_y$  и  $\alpha_x$  и  $\beta_z$ -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  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов);

в) *построение кривой солидуса* (т.е. следов от сечения вертикальной плоскостью разреза поверхностей конца кристаллизации граничных  $\alpha$ - и  $\beta$ -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  $\alpha$ - и  $\beta$ -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). Сolidус разреза изображается тремя кривыми, две из которых —  $A'Z$  и  $Zp'$  — отвечают температурам конца кристаллизации  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов, а третья —  $Z4$  — температурам конца кристаллизации эвтектики  $\alpha + \beta$ . Все три кривые solidуса представляют собой следы от сечения соответствующих поверхностей solidуса в пространственной диаграмме (на плоскости концентрационного треугольника — это области  $AacC$ ,  $Bbd$  и  $abdc$ ). Аналогично, кривые  $Z'Z'$  и  $Z'4'$  — 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  $Z'$ ,  $Z'$  и  $Z'$  на политермическом разрезе  $Ap$  обычно располагаются при разных температурах. В частном случае точки  $Z'$  и  $Z'$  могут оказаться при одной температуре, тогда на участке  $Z - Z'$  след от сечения линейчатой поверхности начала кристаллизации эвтектики  $\alpha + \beta$  изобразит горизонтальный отрезок  $Z'Z'$ , поскольку политермический разрез будет проходить через одну из конод, образующих эту линейчатую поверхность.

Кривые  $Z'1$  и  $Z'p_2$  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  $Z'p_2$  за-

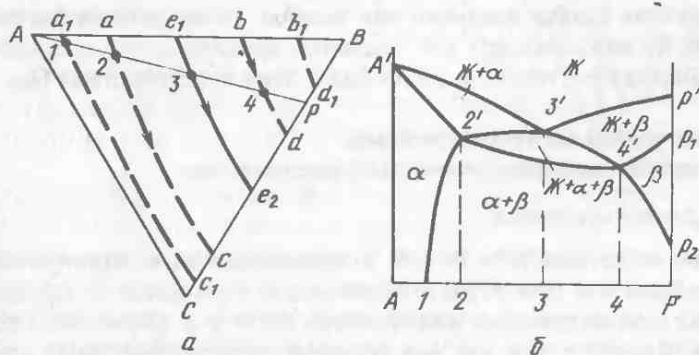


Рис. 74

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  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы, но разные структурные составляющие: первичные  $\alpha$ - или  $\beta$ -кристаллы, эвтектику  $\alpha + \beta$  и вторичные  $\beta$ - или  $\alpha$ -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  $\beta + \alpha \rightleftharpoons \alpha$  (рис. 75) несколько отличается от предыдущей системы с эвтектическим равновесием  $\beta \rightleftharpoons \alpha + \beta$  (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  $\alpha$ -растворов. Как и прежде, граничный раствор на основе компонента  $B$  обозначен как  $\beta$ .

Температурам начала кристаллизации  $\alpha$ - и  $\beta$ -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  $A'a's'C'$  и  $B'b'd'$  (области  $AacC$  и  $Bbd$ ). Перитектическая кривая  $p_1p_2$  и кривые  $a's'$  и  $b'd'$  изображают переменные составы жидкости и граничных  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов, участвующих в перитектическом равновесии  $Ж + \beta \rightleftharpoons \alpha$ .

Между поверхностями ликвидуса  $\beta$ - и солидуса  $\alpha$ -раствора располагаются три промежуточные линейчатые поверхности, отвечающие температурам начала (поверхность  $p_1'b'd'p_2'$ ) и конца (поверхности  $p_1'a's'p_2'$  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  $\beta$ -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  $\beta$ -кристаллов; из оставшейся жидкости продолжают выпадать  $\alpha$ -кристаллы и сплавы заканчивают кристаллизацию на поверхности солидуса  $A'a's'C'$ .

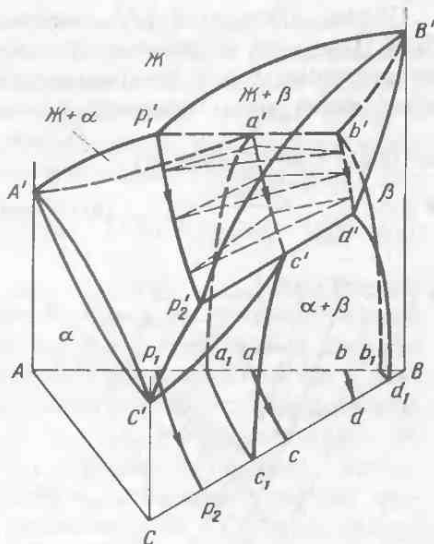


Рис. 75

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  $p_1p_2$ ,  $a's'$

и  $b'd'$ , а сами отрезки оставались параллельными плоскости концентричного треугольника. В результате такого перемещения в пространственной диаграмме состояния образуется трехфазный объем  $\mathcal{J} + \alpha + \beta$ , ограниченный линейчатыми поверхностями. Если этот объем рассечь 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  $a_1a'c'_1$  и  $b_1b'd'_1$ , то они имеют тот же физический смысл, что и аналогичные кривые и поверхности в предыдущей системе  $A - B - C$  с моновариантным эвтектическим равновесием  $\mathcal{J} = \alpha + \beta$  (см. рис. 68).

## 2. Фазовые превращения в сплавах

Сплавы, расположенные в областях  $Ap_1p_2C$  и  $Bb_1d_1$  (рис. 76, а), кристаллизуются как  $\alpha$ - и  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\mathcal{J}_1 - y \xrightarrow{t_1 - t_y} \beta_{z-1}$  (первичная кристаллизация) и  $\beta_{z-1} \xrightarrow{t_1 - t_{\text{комн}}} \alpha_x - x_1$  (вторичная кристаллизация). Перед началом

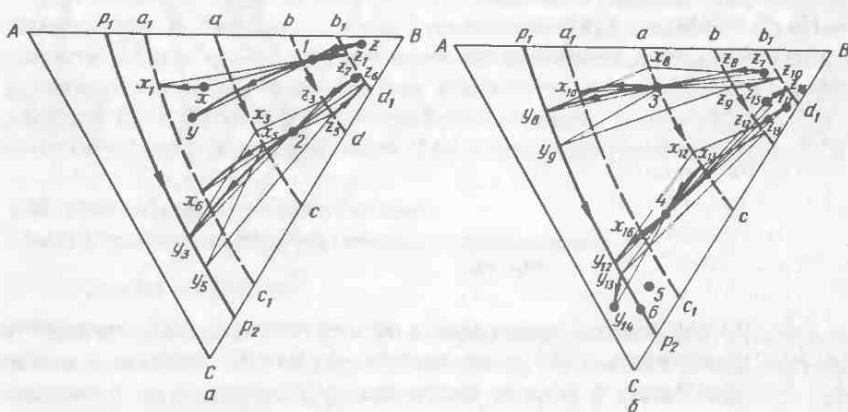


Рис. 76



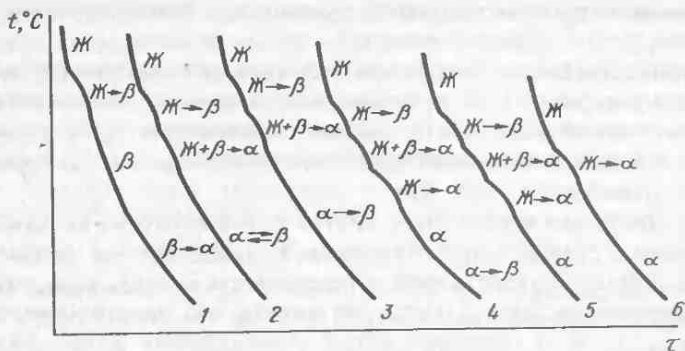


Рис. 77

вторичной кристаллизации  $\beta$ -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  $\beta$ -кристаллов протекает перитектическая реакция  $Ж + \beta \rightarrow \alpha$ , которая в зависимости от состава сплава заканчивается по-разному: исчезновением жидкости (сплавы области  $abcd$ ), первичных  $\beta$ -кристаллов (сплавы области  $p_1asp_2$ ) 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  $abcd$  (см. рис. 76, а) можно записать как  $Ж_{2-y_3} \xrightarrow{t_2-t_{y_3}} \beta_{z_2-z_3}$ . Перитектическая реакция в этом сплаве начнется, когда жидкость примет состав точки  $y_3$  на перитектической кривой  $p_1p_2$ , а  $\beta$ -кристаллы — соответственно точки  $z_3$  на кривой максимальной растворимости  $bd$ . В этот момент доли жидкости  $Ж_{y_3}$  и  $\beta_{z_3}$ -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  $\alpha_{x_3}$ -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  $\beta$ -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

$\alpha$ -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,  $\beta$ - и  $\alpha$ -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  $2k/ky_4$ ,  $\beta_{z_4}$ -кристаллов – отношением  $2m/mz_4$  и  $\alpha_{x_4}$ -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  $\beta$ -кристаллов ( $2m/mz_4 < 2y_3/y_3z_3$ ) и, наоборот, увеличением доли  $\alpha$ -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  $\alpha_{x_5}$ - и  $\beta_{z_5}$ -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  $\alpha_{x_5} - x_6 \rightleftharpoons^{t_{x_5} - t_{комн}} \beta_{z_5} - z_6$ . Кривые  $x_5x_6$  и  $z_5z_6$ , по которым изменяются составы  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллов при охлаждении до комнатной температуры, располагаются соответственно в областях  $a_1acc_1$  и  $b_1bdd_1$ . При комнатной температуре состав всех  $\alpha$ -кристаллов (перитектического происхождения и вторичных) определится точкой  $x_6$ , а  $\beta$ -кристаллов (первичных и вторичных) – точкой  $z_6$ . Доли всех  $\alpha_{x_6}$ - и  $\beta_{z_6}$ -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  $\beta$ - и  $\alpha$ -кристаллы, образовавшиеся по перитектической реакции (см. рис. 18), а также вторичные  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллы, если они выделились внутри этих кристаллов, а не на их поверхности как на подложке.

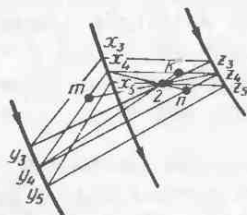


Рис. 78

Если фигуративная точка сплава находится на политерме максимальной растворимости  $a_3$ , как, например, сплава 3 (см. рис. 76, б), то перитектическая реакция  $\beta + \beta' \rightarrow \alpha$  в таком сплаве заканчивается одновременным исчезновением жидкости  $\beta_{y_0}$  и  $\beta_{z_0}$ -кристаллов. По окончании перитектической реакции сразу начинается выделение вторичных  $\beta$ - из образовавшихся  $\alpha$ -кристаллов. Фазовые превращения

в этом сплаве можно записать в три стадии:  $\beta_{z_7} - z_8 \xrightarrow{t_3 - t_{y_8}} \beta_{z_7} - z_8$ ,  $\beta_{z_8} - z_9 \xrightarrow{t_{y_8} - t_{y_9}} \alpha_{x_8-3}$  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:  $\alpha$ -кристаллы, образовавшиеся по перитектической реакции, и выделившиеся из них вторичные  $\beta$ -кристаллы.

Фазовые превращения в сплаве 4 из области  $a_1 a c c_1$  (см. рис. 76, б) напоминают превращения в предыдущих сплавах 2 и 3. Первичную

кристаллизацию в этом сплаве можно записать как  $\beta_{z_{11}} - z_{12} \xrightarrow{t_4 - t_{y_{12}}} \beta_{z_{11}} - z_{12}$ , а перитектическую реакцию — как  $\beta_{z_{12}} - z_{13} \xrightarrow{t_{y_{12}} - t_{y_{13}}} \alpha_{x_{12}} - x_{13}$ . 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  $\beta_{y_{13}}$  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  $\alpha$ -кристаллы:  $\beta_{y_{13}} - y_{14} \xrightarrow{t_{y_{13}} - t_{y_{14}}} \alpha_{x_{13}} - x_{14}$ . Кристаллизация сплава 4 закончится в тот момент, когда все  $\alpha$ -кристаллы примут состав точки 4 (т.е. исходного сплава), а состав исчезающей жидкости определится точкой  $y_{14}$  (в области  $A p_1 p_2 C$ ). Далее в интервале температур между поверхностями солидуса и сольвуса (поверхности  $A'a'c'$  и  $a_1 a'c'_1$  на рис. 75) наблюдается простое охлаждение  $\alpha$ -кристаллов, а при охлаждении ниже поверхности сольвуса

в сплаве протекает вторичная кристаллизация:  $\alpha_4 - x_{15} \xrightarrow{t_{4'} - t_{\text{комн}}} \beta_{z_{14}} - z_{15}$ . 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -раствор (для протекания перитектической реакции  $\text{Ж} + \beta \rightarrow \alpha$  в сплаве нет  $\beta$ -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 монвариантным 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  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -растворы на основе компонентов участвуют в бивариантных равновесиях  $\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha$ ,  $\text{Ж} \rightleftharpoons \beta$  и  $\text{Ж} \rightleftharpoons \gamma$ , монвариантных эвтектических равновесиях  $\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha + \beta$ ,  $\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha + \gamma$  и  $\text{Ж} \rightleftharpoons \beta + \gamma$  и, наконец, в невариантном эвтектическом равновесии  $\text{Ж}_E \rightleftharpoons \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$ .

По числу граничных растворов можно назвать три поверхности ликвидуса  $A'e_1E'e'_2$ ,  $B'e_2E'e'_3$  и  $C'e_3E'e'_1$ , которые проектируются в области первичной кристаллизации  $Ae_1Ee_2$ ,  $Be_2Ee_3$  и  $Ce_3Ee_1$ . Названные поверхности пересекаются по трем эвтектическим кривым  $e'_1E'$ ,  $e'_2E'$  и  $e'_3E'$ , а эти кривые сходятся в эвтектической точке  $E'$  (на плос-

кости концентрационного треугольника кривые  $e_1E$ ,  $e_2E$ ,  $e_3E$  и точка  $E$ ).

Кривые  $e'_1E'$ ,  $e'_2E'$  и  $e'_3E'$  (вместе с кривыми максимальной растворимости  $a'_5a'$  и  $c'_2c'$ ,  $a'_2a'$  и  $b'_2b'$ ,  $b'_3b'$  и  $c'_3c'$ ) характеризуют эвтектические равновесия  $\mathcal{J} = \alpha + \gamma$ ,  $\mathcal{J} = \alpha + \beta$  и  $\mathcal{J} = \beta + \gamma$ , а точка  $E'$  (вместе с точками  $a'$ ,  $b'$  и  $c'$ ) — соответственно равновесие  $\mathcal{J}_E = \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$ . Если трехфазные эвтектические равновесия реализуются в интервалах температур  $t_{e_1} - t_E$ ,  $t_{e_2} - t_E$  и  $t_{e_3} - t_E$ , а участвующие в них фазы могут в определенных пределах изменять свои составы (см. § 38), то четырехфазное равновесие — только при постоянной температуре  $t_E$  (или  $t_{E'}$ ) и неизменных составах всех четырех равновесных фаз  $\mathcal{J}_E$ ,  $\alpha_a$ ,  $\beta_b$  и  $\gamma_c$  ( $b = k - \phi + 1 = 3 - 4 + 1 = 0!$ ).

Поверхность солидуса имеет сложное строение. Три поверхности  $A'a'_2a'_5$ ,  $B'b'_2b'_5$  и  $C'c'_2c'_5$  отвечают температурам конца кристаллизации  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -растворов, три линейчатые поверхности  $a'_5a'a'_2c'_2$ ,  $a'_2a'b'b'_2$  и  $b'_5b'b'_3c'_3$  — температурам конца кристаллизации эвтектик  $\alpha + \gamma$ ,  $\alpha + \beta$  и  $\beta + \gamma$  и, наконец, плоскость треугольника  $a'b'c'$  при температуре  $t_E$  — температуре кристаллизации эвтектики  $\alpha_a + \beta_b + \gamma_c$ . На плоскость концентрационного треугольника (рис. 80, а) эти поверхности проектируются соответственно в области  $Aa_2aa_5$ ,  $Bb_2bb_5$  и  $Cc_2cc_5$ ,  $a_5acc_2$ ,  $a_2abb_2$  и  $b_5bcc_5$  и треугольник  $abc$  (проекции линейчатых поверхностей показаны сплошными линиями).

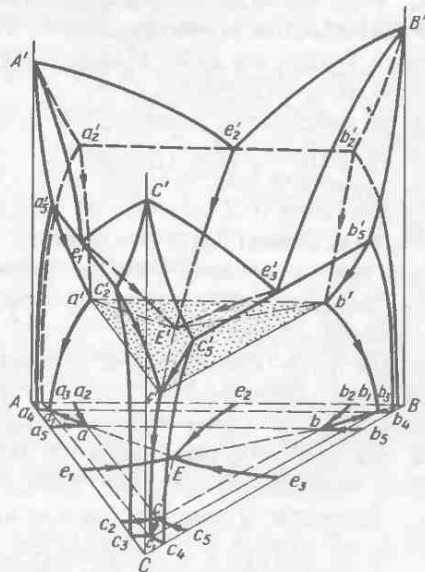


Рис. 79

Между поверхностями ликвидуса и солидуса имеются еще три линейчатые поверхности  $a'_5a'E'c'_3c'_5$ ,  $a'_2a'E'b'b'_2$  и  $b'_5b'E'c'_3c'_5$ , отвечающие температурам начала кристаллизации эвтектик  $\alpha + \gamma$ ,  $\alpha + \beta$  и  $\beta + \gamma$ . Каждая из этих поверхностей, как и в системе с моновариантным эвтектическим равновесием (см. рис. 75), состоит из двух частей:  $a'_5a'E'e'_1$  и  $e'_1E'c'_3c'_5$ ,  $a'_2a'E'e'_2$  и  $e'_2E'b'b'_2$ ,  $b'_5b'E'e'_3$  и  $e'_3E'c'_3c'_5$ , распо-

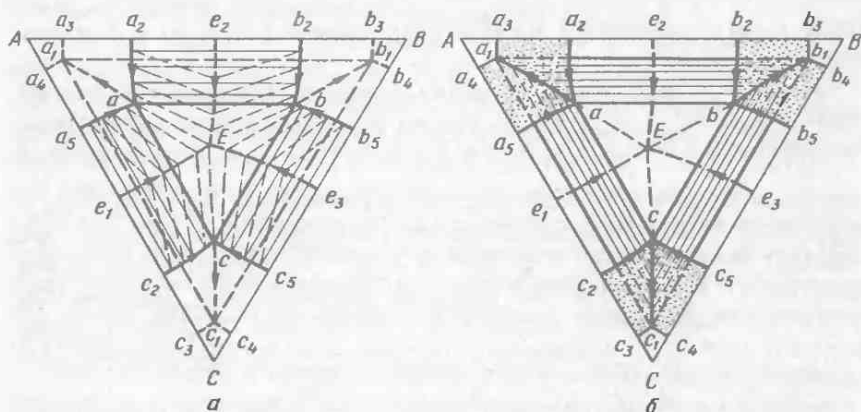


Рис. 80

ложенных по обе стороны от эвтектических кривых  $e'_1E'$ ,  $e'_2E'$  и  $e'_3E'$ . На плоскость концентрационного треугольника (см. рис. 80, а) эти поверхности проектируются соответственно в области  $a_5aEe_1$  и  $e_1Ecc_2$ ,  $a_2aEe_2$  и  $e_2Ebb_2$ ,  $b_5bEe_3$  и  $e_3Ecc_5$  (отдельные коноды показаны пунктирными отрезками).

Если линейчатые поверхности начала и конца кристаллизации двойных эвтектик в пространственной диаграмме состояния расечь горизонтальными плоскостями, то в сечениях получится ряд конодных треугольников (см. рис. 80, а). Большие стороны этих треугольников (сплошные линии) будут следами от сечения линейчатых поверхностей конца кристаллизации, а малые (пунктирные линии) — следами от сечения поверхностей начала кристаллизации этих эвтектик.

Политермические кривые  $c'_2c'$  и  $a'_5a'$ ,  $a'_2a'$  и  $b'b'$ ,  $b'_5b'$  и  $c'_5c'$ , соединяющие точки максимальной растворимости  $c'_2$  и  $a'_5$ ,  $b'_2$  и  $a'_2$ ,  $b'_5$  и  $c'_5$  в двойных системах А — С, А — В и В — С с вершинами  $a'$ ,  $b'$  и  $c'$  треугольника  $a'b'c'$ , характеризуют переменные составы  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  растворов при кристаллизации эвтектик  $\alpha + \beta$ ,  $\alpha + \gamma$  и  $\beta + \gamma$ . Эти кривые также изображают влияние одного компонента на максимальную растворимость в твердом состоянии второго компонента в третьем. Например, кривая  $c'_2c'$  показывает, как влияет компонент В на максимальную растворимость компонента А в компоненте С ( $\gamma$ -раствор насыщен только относительно  $\alpha$ -раствора), кривая  $a'_5a'$  — как влияет тот же компонент В на максимальную растворимость компонента С в компоненте А ( $\alpha$ -раствор насыщен только относительно  $\gamma$ -раствора), и т.д. На плоскость концентрационного треугольника эти политермы максимальной растворимости проектируются соответственно в кривые  $c_2c$  и  $a_5a$ ,  $a_2a$  и  $b_2b$ ,  $b_5b$  и  $c_5c$  (см. рис. 80, а).

Точки  $a'$ ,  $b'$  и  $c'$  (или  $a$ ,  $b$  и  $c$ ), изображающие составы  $\alpha_a$ ,  $\beta_b$  и  $\gamma_c$ -растворов при кристаллизации эвтектики  $J_E \rightarrow \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$  характеризуют максимальную совместную растворимость двух компонентов в третьем при эвтектической температуре  $t_E$ . Так, точка  $a'$  (или  $a$ ) отвечает максимальной растворимости компонентов  $B$  и  $C$  в компоненте  $A$  ( $\alpha$ -раствор насыщен относительно  $\beta$ - и  $\gamma$ -растворов), точка  $b'$  (или  $b$ ) — растворимости компонентов  $A$  и  $C$  в компоненте  $B$  ( $\beta$ -раствор насыщен относительно  $\alpha$ - и  $\gamma$ -растворов) и, наконец, точка  $c'$  (или  $c$ ) — растворимости компонентов  $A$  и  $B$  в компоненте  $C$  ( $\gamma$ -раствор насыщен относительно  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов).

Взаимная растворимость компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$  при комнатной температуре (на плоскости концентрационного треугольника) изображается изотермами растворимости  $c_3c_1$  и  $a_4a_1$ ,  $a_3a_1$  и  $b_3b_1$ ,  $b_4b_1$  и  $c_4c_1$  и точками совместной растворимости  $a_1$ ,  $b_1$  и  $c_1$ .

Через пары политерм и изотерм растворимости  $a'_2a'$  и  $a_3a_1$ ,  $a'_5a'$  и  $a_4a_1$ ,  $b'_2b'$  и  $b_3b_1$ ,  $b'_5b'$  и  $b_4b_1$ ,  $c'_2c'$  и  $c_3c_1$ ,  $c'_5c'$  и  $c_4c_1$  в пространственной диаграмме (см. рис. 88) проходят шесть политермических поверхностей сольвуса  $a'_2a'a_1a_3$  и  $a'_5a'a_1a_4$ ,  $b'_2b'b_1b_3$  и  $b'_5b'b_1b_4$ ,  $c'_2c'c_1c_3$  и  $c'_5c'c_1c_4$ , каждая из которых изображает влияние одного компонента на растворимость второго компонента в третьем при разных температурах. Например, поверхность  $a'_5a'a_1a_4$  показывает, как влияет компонент  $B$  на растворимость компонента  $C$  в компоненте  $A$  при разных температурах, поверхность  $a'_2a'a_1a_3$  — как влияет компонент  $C$  на растворимость компонента  $B$  в компоненте  $A$ , и т.д. На плоскость концентрационного треугольника (см. рис. 80, б) эти поверхности проектируются соответственно в области  $a_5aa_1a_4$  и  $a_2aa_1a_3$ ,  $b_5bb_1b_4$  и  $b_2bb_1b_3$ ,  $c_5cc_1c_4$  и  $c_2cc_1c_3$  (затемнены точками).

Перечисленные пары поверхностей сольвуса пересекаются по трем политермическим кривым  $a'a_1$ ,  $b'b_1$  и  $c'c_1$  (см. рис. 79) или  $aa_1$ ,  $bb_1$  и  $cc_1$  (см. рис. 80, б), которые изображают изменение максимальной совместной растворимости двух компонентов в третьем при понижении температуры от эвтектической  $t_E$  до комнатной. Например, кривая  $a'a_1$  (или  $aa_1$ ) показывает, как изменяется совместная растворимость компонентов  $B$  и  $C$  в компоненте  $A$  в интервале температур  $t_E - t_{\text{комн}}$  и т.д.

Через кривые  $a'a_1$ ,  $b'b_1$  и  $c'c_1$  (или стороны  $a'b'$  и  $a_1b_1$ ,  $a'c'$  и  $a_1c_1$ ,  $b'c'$  и  $b_1c_1$  конодных треугольников  $a'b'c'$  и  $a_1b_1c_1$ ) в пространственной диаграмме состояния (см. рис. 79) проходят еще три линейчатые поверхности сольвуса  $a_1a'b'b_1$ ,  $b_1b'c'c_1$  и  $a_1a'c'c_1$ , каждая из которых характеризует переменную растворимость одного компонента в двух других при температурах от эвтектической  $t_E$  до комнатной. Так, линейчатая поверхность  $a_1a'c'c_1$  изображает переменную растворимость компонента  $B$  в компонентах  $A$  и  $C$ , поверхность  $a_1a'b'b_1$  — раствори-

мость компонента  $C$  в компонентах  $A$  и  $B$  и, наконец, поверхность  $b_1b'sc_1$  — растворимость компонента  $A$  в компонентах  $B$  и  $C$ . На плоскость концентрационного треугольника (см. рис. 80, б) эти линейчатые поверхности проектируются в области  $a_1acc_1$ ,  $a_1abb_1$  и  $b_1bcc_1$  (выделены сплошными линиями).

Таким образом, по каждой из кривых  $a'a_1$ ,  $b'b_1$  и  $c's_1$  в пространственной диаграмме состояния (см. рис. 79) пересекаются две обычные и две линейчатые поверхности сольвуса. Так, по кривой  $a'a_1$  пересекаются поверхности  $a's'a_1a_4$  и  $a'a_1a_3$ ,  $a_1a'sc_1$  и  $a_1a'b'b_1$  и т.д. Максимальная растворимость одного компонента в двух других в твердом состоянии также наблюдается при эвтектической температуре  $t_E$  а минимальная растворимость — при комнатной температуре.

О характере пересечения эвтектических кривых в эвтектической точке  $E$  см. в гл. 15 (§ 59). Из правила центра тяжести треугольника следует, что эвтектическая точка  $E$  должна располагаться внутри треугольника  $abc$  (см. рис. 80).

## 2. Фазовые превращения в сплавах

Сплавы областей  $Aa_3a_1a_4$ ,  $Bb_3b_1b_4$  и  $Cc_3c_1c_4$  (рис. 81, а) кристаллизуются как  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -растворы, в твердом состоянии не претерпевают фазовых превращений и на кривых охлаждения имеют по две критические точки (см. § 34). Например, жидкая фаза и  $\alpha$ -кристаллы в сплаве 1 из области  $Aa_3a_1a_4$  претерпевают такие же качественные и количественные изменения, как и в сплаве-растворе  $M$  (см. рис. 57).

Однофазными при высокой, а затем двухфазными при низких температурах становятся сплавы, расположенные в областях  $a_3a_1a_7a_2$  и  $a_4a_1a_6a_5$ ,  $b_3b_1b_7b_2$  и  $b_4b_1b_6b_5$ ,  $c_3c_1c_7c_2$  и  $c_4c_1c_6c_5$ . Так, сплавы областей  $a_3a_1a_7a_2$  и  $a_4a_1a_6a_5$  заканчивают кристаллизацию как  $\alpha$ -растворы, но при охлаждении в твердом состоянии из них выделяются соответственно вторичные  $\beta$ - или  $\gamma$ -кристаллы. На кривых охлаждения эти сплавы имеют по три критические точки. Например, фазовые превращения в сплаве 2 из области  $a_3a_1a_7a_2$  (см. рис. 81, а) не отличаются от превращений в аналогичном сплаве 1 из системы с моновариантным эвтектическим равновесием (см. § 38).

В сплавах областей  $a_5a_6c_7c_2$ ,  $a_2a_7b_7b_2$  и  $b_5b_6c_6c_5$  помимо первичных  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -кристаллов выделяется одна из эвтектик  $\alpha + \gamma$ ,  $\alpha + \beta$  или  $\beta + \gamma$ , а в твердом состоянии — вторичные кристаллы тех же растворов, которые образуют соответствующую эвтектику. Например, сплав 3 из области  $a_5a_6c_7c_2$  (см. рис. 81, а) претерпевает такие же превращения, что и аналогичный сплав 3 из системы с моновариантным эвтектическим равновесием (см. § 38). На кривых охлаждения такие сплавы имеют по три критические точки. Если в областях  $a_5a_6c_7c_2$ ,  $a_2a_7b_7b_2$  и  $b_5b_6c_6c_5$  фигуративные точки сплавов распола-



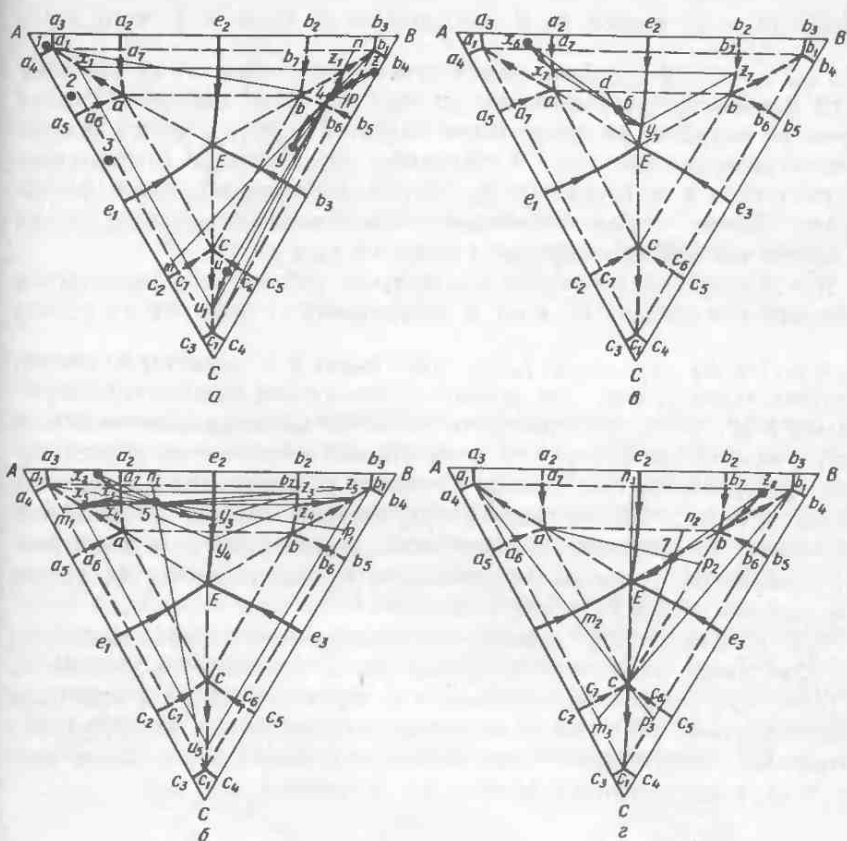


Рис. 81

гаются на эвтектических кривых  $e_1E$ ,  $e_2E$  или  $e_3E$ , то в них отсутствуют первичные кристаллы, а остальные превращения остаются прежними. На кривых охлаждения такие сплавы имеют по две критические точки (см., например, аналогичный сплав 4 из системы с моновариантным эвтектическим равновесием – § 38).

Однофазными при высокой, затем двух- и трехфазными при низких температурах (в результате вторичной кристаллизации) становятся сплавы, расположенные в областях  $a_1aa_7$  и  $a_1aa_6$ ,  $b_1bb_7$  и  $b_1bb_6$ ,  $c_1cc_7$  и  $c_1cc_6$ . Покажем это на примере сплава 4 из области  $bb_1b_6$  (см. рис. 81, а).

При первичной кристаллизации состав  $\beta$ -кристаллов в этом сплаве изменится по кривой  $z4$  в направлении от точки  $z$  к точке 4, а состав

жидкости — по кривой 4у в направлении от точки 4 к точке у или  $J_4 - y \xrightarrow{t_4 - t_y} \beta_z - 4$ . Дальнейшее охлаждение сплава не сопровождается фазовыми превращениями до тех пор, пока его фигуративная точка не окажется на поверхности сольвуса  $b_5 b b_1 b_4$ . В этот момент  $\beta$ -кристаллы состава точки 4 становятся насыщенными относительно  $\gamma$ -кристаллов и из первичных  $\beta$ -начнут выделяться вторичные  $\gamma$ -кристаллы. Состав первых вторичных  $\gamma$ -кристаллов определится точкой  $u$ , расположенной на поверхности сольвуса  $c_5 c c_1 c_4$ .

При дальнейшем понижении температуры составы  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллов изменятся по кривым  $4z_1$  и  $uu_1$  в направлении от точек 4 и  $u$  к точкам  $z_1$  и  $u_1$ , т.е.  $\beta_4 - z_1 \xrightarrow{t_4 - t_{z_1}} \gamma_u - u_1$ . Как только  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллы примут составы точек  $z_1$  и  $u_1$  на кривых максимальной совместной растворимости  $bb_1$  и  $cc_1$ , эти кристаллы окажутся насыщенными не только друг относительно друга, но и относительно  $\alpha$ -кристаллов. В этот момент фигуративная точка сплава 4 попадет на линейчатую поверхность сольвуса  $b_1 b c c_1$  или на сторону  $z_1 u_1$  первого конодного треугольника  $x_1 z_1 u_1$ , изображающего равновесие первичных  $\beta_{z_1}$ - и вторичных  $\beta_{u_1}$ -кристаллов с новыми вторичными  $\alpha_{x_1}$ -кристаллами. Их состав определится точкой  $x_1$  на кривой  $aa_1$ .

При охлаждении до комнатной температуры состав первичных  $\beta_{z_1}$ -кристаллов изменится по кривой  $bb_1$  в направлении от точки  $z_1$  к точке  $b_1$ , а составы выделяющихся из них вторичных  $\gamma$ - и  $\alpha$ -кристаллов (вторичные  $\alpha$ -кристаллы выделяются также из уже выделившихся вторичных  $\gamma$ -кристаллов — см. выше) — соответственно по кривым  $cc_1$  и  $aa_1$  в направлении от точек  $u_1$  и  $x_1$  к точкам  $c_1$  и  $a_1$  или



При комнатной температуре равновесие всех  $\beta_{b_1}$ -,  $\gamma_{c_1}$ - и  $\alpha_{a_1}$ -кристаллов изобразит конодный треугольник  $a_1 b_1 c_1$ . Фигуративная точка сплава 4 со стороны  $z_1 u_1$  треугольника  $x_1 z_1 u_1$  "переместится" внутрь этого треугольника.

На кривой охлаждения сплав 4 имеет четыре критические точки (рис. 82), а в структуре — главным образом три структурные составляющие: первичные  $\beta$ - и вторичные  $\gamma$ - и  $\alpha$ -кристаллы, которые располагаются по границам и внутри  $\beta$ -кристаллов (рис. 83, а). Доли этих структурных составляющих можно оценить с помощью правила центра тяжести треугольника. При комнатной температуре доли первичных  $\beta_{b_1}$ -

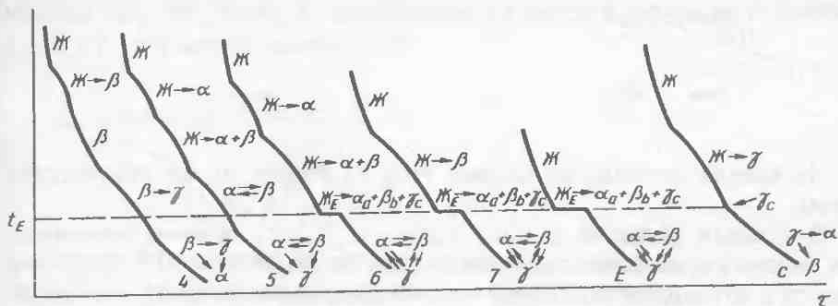


Рис. 82

и вторичных  $\gamma_{c_1}$  и  $\alpha_{a_1}$ -кристаллов определяются соответственно отношениями отрезков  $4m/mb_1$ ,  $4n/nc_1$  и  $4p/pa_1$ . Чтобы найти долю вторичных  $\gamma_{u_1}$ -кристаллов до начала их совместного выделения со вторичными  $\alpha_{x_1}$ -кристаллами, воспользуемся правилом рычага, т.е. отношением отрезков  $4z_1/z_1u_1$ . Отсюда долю вторичных  $\gamma_{c_1}$ -кристаллов, выделившихся из  $\beta_{b_1}$ -кристаллов совместно с  $\alpha_{a_1}$ -кристаллами, можно найти по разности отношений отрезков  $(4n/nc_1 - 4z_1/z_1u_1)$ .

Сходные превращения протекают также в сплавах, расположенных на кривых максимальной совместной растворимости  $aa_1$ ,  $bb_1$  и  $cc_1$ , однако выделение вторичных β- и γ-, α- и γ или α- и β-кристаллов в этих сплавах происходит не поэтапно, а одновременно. Например, в сплаве  $x_1$  вторичную кристаллизацию можно записать как

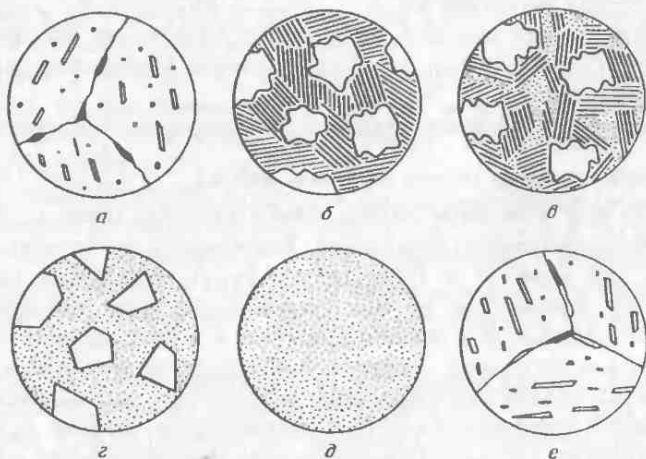
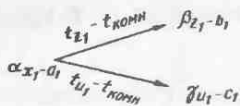


Рис. 83



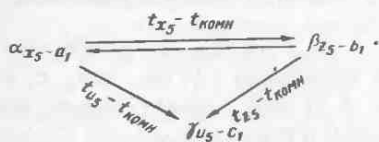
На кривых охлаждения сплавы типа  $x_1$  имеют по три критические точки.

В сплавах областей  $a_7abb_7$ ,  $a_6acc_7$  и  $b_6bcc_6$  помимо первичных  $\alpha$ ,  $\beta$ - или  $\gamma$ -кристаллов выделяется одна из эвтектик  $\alpha + \beta$ ,  $\alpha + \gamma$  или  $\beta + \gamma$ , а в твердом состоянии — сначала вторичные кристаллы тех же твердых растворов, из которых состоит эвтектика, а затем — вторичные кристаллы третьего твердого раствора. Иными словами, эти сплавы становятся трехфазными  $\alpha + \beta + \gamma$  только в результате вторичной кристаллизации, тройная же эвтектика  $J_E \rightarrow \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$  в этих сплавах не кристаллизуется. На кривых охлаждения такие сплавы имеют по четыре критические точки. Примером может служить сплав 5 из области  $a_7abb_7$  (см. рис. 81, б).

Первичную кристаллизацию этого сплава можно записать как  $J_5 - y_3 \xrightarrow{t_5 - t_{y_3}} \alpha_{x_2} - x_{z_3}$ . Начальной стадии кристаллизации эвтектики  $\alpha + \beta$  отвечает первый конодный треугольник  $x_3y_3z_3$  (фигуративная точка сплава находится на его малой стороне  $x_3y_3$ ), конечной стадии — последний треугольник  $x_4y_4z_4$  (фигуративная точка сплава "переместилась" на его большую сторону  $x_4z_4$ ). В этот момент, согласно правилу центра тяжести треугольника, в сплаве 5 исчезает жидкость  $J_{y_4}$  и кристаллизация эвтектики  $J_{y_3} - y_4 \xrightarrow{t_{y_3} - t_{y_4}} \alpha_{x_3} - x_4 + \beta_{z_3} - z_4$  заканчивается. Исчезающая жидкость не успевает принять состав эвтектической точки  $E$ . Следовательно, температура конца кристаллизации сплава 5 выше эвтектической ( $t_{y_4} > t_E$ ).

Дальнейшее охлаждение сплава 5 сопровождается вторичной кристаллизацией, которую можно записать как  $\alpha_{x_4} - x_5 \xrightleftharpoons{t_{x_4} - t_{x_5}} \beta_{z_4} - z_5$ . Как только все  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллы примут составы точек  $x_5$  и  $z_5$ , они станут насыщенными относительно  $\gamma$ -кристаллов и, начиная с этого момента, из всех  $\alpha$  и  $\beta$ -кристаллов будут выделяться вторичные  $\gamma$ -кристаллы. Кроме того, из  $\alpha$  и  $\beta$ -кристаллов будут продолжать выделяться вторичные  $\beta$ - и  $\alpha$ -кристаллы. Как и в предыдущем сплаве 4, состав первых вторичных  $\gamma$ -кристаллов определится точкой  $u_5$  расположенной на кривой максимальной совместной растворимости  $cc_1$ . Фигуративная точка сплава 5 пока находится на стороне  $x_5z_5$  конодного треугольника  $x_5z_5u_5$ . При понижении температуры до комнатной составы  $\alpha$ ,  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллов разного происхождения изменятся по

кривым  $aa_1$ ,  $bb_1$  и  $cc_1$  в направлении от точек  $x_5$ ,  $z_5$  и  $u_5$  к точкам  $a_1$ ,  $b_1$  и  $c_1$ , что можно записать как



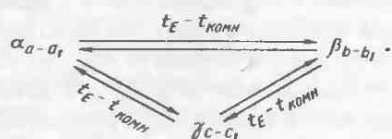
Кривая охлаждения сплава 5 с четырьмя критическими точками показана на рис. 82, а структура – на рис. 83, б. В структуре этого сплава видны главным образом четыре структурные составляющие: первичные  $\alpha$ -кристаллы, колонии эвтектики  $\alpha + \beta$ , вторичные  $\beta$ -внутри первичных  $\alpha$ -кристаллов и, наконец, вторичные  $\gamma$ -внутри первичных  $\alpha$ -кристаллов и на границах между первичными  $\alpha$ - и эвтектическими  $\beta$ -кристаллами. Выделений вторичных  $\beta$ - из эвтектических  $\alpha$ -кристаллов и наоборот, а также вторичных  $\gamma$ - из эвтектических  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллов на фоне эвтектики  $\alpha + \beta$  практически не видно (см. также § 9).

Для оценки долей различных структурных составляющих в сплаве 5 воспользуемся правилами рычага и центра тяжести треугольника. Доли первичных  $\alpha$ -кристаллов и эвтектики  $\alpha + \beta$  можно найти в момент окончания первичной кристаллизации: доля первичных  $\alpha_{x_3}$ -кристаллов определится отношением отрезков  $5y_3/x_3y_3$ , а жидкости  $\mathcal{J}y_3$  (из которой выделяется эвтектика  $\alpha + \beta$ ) – отношением  $5x_3/x_3y_3$ . В момент окончания кристаллизации эвтектики  $\alpha + \beta$  доли всех  $\alpha_{x_4}$ -кристаллов (первичных и эвтектических) и эвтектических  $\beta_{z_4}$ -кристаллов определятся отношениями отрезков  $5z_4/x_4z_4$  и  $5x_4/x_4z_4$ . Очевидно, по разности  $(5z_4/x_4z_4 - 5y_3/x_3y_3)$  можно найти долю  $\alpha_{x_4}$ -кристаллов, выделяющихся только в составе эвтектики  $\alpha + \beta$ . Наконец, при комнатной температуре доли всех  $\alpha_{a_1}$ -кристаллов (первичных, эвтектических и вторичных),  $\beta_{b_1}$ -кристаллов (эвтектических и вторичных) и  $\gamma_{c_1}$ -кристаллов (только вторичных) определятся отношениями отрезков  $5p_1/a_1p_1$ ,  $5m_1/b_1m_1$  и  $5n_1/n_1c_1$ .

Если в областях  $a_7abb_7$ ,  $b_6bcc_6$  и  $a_6acc_7$  фигуративные точки сплавов располагаются на эвтектических кривых  $e_1E$ ,  $e_2E$  и  $e_3E$ , то в сплавах не будет только первичных  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -кристаллов, а остальные фазовые превращения будут аналогичны превращениям в сплавах типа 5. На кривых охлаждения такие сплавы будут иметь по три критические точки.

Наконец, в сплавах треугольника  $abc$  помимо первичных  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -кристаллов и одной из двойных эвтектик  $\alpha + \beta$ ,  $\alpha + \gamma$  и  $\beta + \gamma$  кристаллизуется самая сложная по фазовому составу структурная составляющая – тройная эвтектика  $\alpha + \beta + \gamma$ , а в твердом состоянии также протекает вторичная кристаллизация.

В частности, в сплаве  $b$  (см. рис. 81, е) после выделения первичных  $\alpha$ -кристаллов ( $J_{6-y_7} \xrightarrow{t_6 - t_{y_7}} \alpha_{x_6 - x_7}$ ) кристаллизуется эвтектика  $\alpha + \beta$ . Ее кристаллизация ( $J_{y_7 - E} \xrightarrow{t_E} \alpha_{x_7 - a} + \beta_{z_7 - b}$ ) заканчивается при температуре  $t_E$ , когда жидкость принимает состав точки  $E$ , а  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллы – составы точек  $a$  и  $b$ . В этот момент фигуративная точка сплава  $b$  находится внутри конодного треугольника  $aEb$ . Согласно правилу центра тяжести этого треугольника, доля оставшейся жидкости  $J_E$  (из которой должна выделиться тройная эвтектика  $\alpha + \beta + \gamma$ ) определится отношением отрезков  $bd/dE$ , отношение же  $6E/dE$  характеризует долю твердой части сплава (состава точки  $d$ ), состоящей из уже выпавших первичных  $\alpha$ -кристаллов и эвтектики  $\alpha + \beta$ . По окончании кристаллизации тройной эвтектики  $J_E \xrightarrow{t_E} \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$  в сплаве  $b$  начинается вторичная кристаллизация, т.е. выделение из  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -кристаллов разного происхождения различных вторичных кристаллов. В интервале температур  $t_E - t_{\text{комн}}$  составы всех  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -кристаллов изменятся по кривым  $aa_1$ ,  $bb_1$  и  $cc_1$  в направлении от точек  $a$ ,  $b$  и  $c$  к точкам  $a_1$ ,  $b_1$  и  $c_1$ , что можно записать как



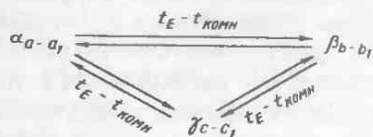
Другими словами, вторичные  $\beta$ -кристаллы выделяются из  $\alpha$ -кристаллов (первичных и входящих в двойную и тройную эвтектики) и  $\gamma$ -кристаллов (входящих в тройную эвтектику), вторичные  $\gamma$ -кристаллы – из тех же  $\alpha$ -кристаллов и  $\beta$ -кристаллов (входящих в двойную и тройную эвтектики) и, наконец, вторичные  $\alpha$ -кристаллы – из  $\beta$ -кристаллов (входящих в двойную и тройную эвтектики) и  $\gamma$ -кристаллов (входящих в тройную эвтектику).

Кривая охлаждения сплава  $b$  с тремя критическими точками – двумя перегибами и одной горизонтальной площадкой (при температуре  $t_E$  – показана на рис. 82. Под микроскопом в этом сплаве (рис. 83, е) видны главным образом пять структурных составляющих: первичные  $\alpha$ -кристаллы, двойная  $\alpha + \beta$ - и тройная  $\alpha + \beta + \gamma$ -эвтектики и выделения вторичных  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллов внутри первичных  $\alpha$ -кристаллов. Колонии двойной эвтектики  $\alpha + \beta$  располагаются вокруг первичных  $\alpha$ -кристаллов, а тройная эвтектика  $\alpha + \beta + \gamma$  – между колониями двойной эвтектики  $\alpha + \beta$ . Обычно двойная эвтектика имеет более грубое, а тройная эвтектика – более дисперсное строение. Вторичные  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -кристаллы

внутри колоний двойной и тройной эвтектик не видны из-за дисперсного строения этих структурных составляющих и небольших количеств вторичных выделений.

Если в треугольнике  $abc$  фигуративная точка сплава располагается на одной из эвтектических кривых  $e_1E$ ,  $e_2E$  или  $e_3E$ , то в таком сплаве отсутствуют только первичные кристаллы, остальные же фазовые превращения аналогичны превращениям в сплавах типа  $b$  (см. выше). На кривых охлаждения эти сплавы имеют по две критические точки.

Если в треугольнике  $abc$  фигуративная точка сплава располагается на одной из линий  $aE$ ,  $bE$  или  $cE$ , то в таком сплаве не будет только соответствующей двойной эвтектики. В частности, фазовые превращения в сплаве 7 (см. рис. 81,  $z$ ) можно записать в три стадии:  $Ж_7 - E \xrightarrow{t_7 - t_E} \beta_{z_7} - b$  (первичная кристаллизация),  $Ж_E \xrightarrow{t_E} \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$  (кристаллизация тройной эвтектики) и



(вторичная кристаллизация). Кривая охлаждения сплава 7 с двумя критическими точками показана на рис. 82. В структуре этого сплава (см. рис. 83,  $z$ ) видны главным образом четыре структурные составляющие: первичные  $\beta$ -кристаллы, эвтектика  $\alpha + \beta + \gamma$  и вторичные  $\alpha$ - и  $\gamma$ -внутри первичных  $\beta$ -кристаллов. Как и в предыдущих сплавах, на фоне дисперсной эвтектики  $\alpha + \beta + \gamma$  вторичные выделения  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -кристаллов заметить трудно.

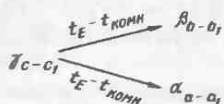
Доли первичных  $\beta$ -кристаллов и эвтектики  $\alpha + \beta + \gamma$  в сплаве 7 можно определить при температуре  $t_E$ , когда эвтектика еще не начала кристаллизоваться. По правилу рычага, доли  $\beta_b$ -кристаллов и жидкости  $Ж_E$  (или эвтектики  $\alpha + \beta + \gamma$ ) характеризуют отношения отрезков  $7E/bE$  и  $7b/bE$ . В момент окончания кристаллизации эвтектики  $\alpha + \beta + \gamma$  доля всех  $\beta$ -кристаллов (первичных и эвтектических) измеряется отношением отрезков  $7m_2/m_2b$ , долю же только эвтектических  $\beta_b$ -кристаллов можно найти по разности  $(7m_2/m_2b - 7E/bE)$ , а аналогичных  $\alpha_a$ - и  $\gamma_c$ -кристаллов — соответственно по отношениям отрезков  $7p_2/p_2a$  и  $7n_1/n_1c$ .

Сплав, отвечающий по составу точке  $E$  (см. рис. 81,  $z$ ), кристаллизуется при температуре  $t_E$ : из жидкости выделяется только одна структурная составляющая — эвтектика  $\alpha_a + \beta_b + \gamma_c$ . При охлаждении в интервале температур  $t_E - t_{\text{комн}}$  в этом сплаве протекают те же процессы

вторичной кристаллизации, что и в предыдущих сплавах 6 и 7 (см. выше). На кривой охлаждения сплав  $E$  имеет одну критическую точку – горизонтальную площадку при температуре  $t_E$  (рис. 82). В структуре этого сплава обычно видна только эвтектика  $\alpha + \beta + \gamma$  (рис. 83,  $d$ ).

В заключение рассмотрим фазовые превращения в сплавах, отвечающих по составу точкам максимальной совместной растворимости  $a$ ,  $b$  и  $c$ . В частности, для сплава  $c$  эти превращения можно записать

в две стадии:  $J_C - E \xrightarrow{t'_C - t_E} \gamma_{u_0} - c$  (первичная кристаллизация) и



(вторичная кристаллизация). Кристаллизация этого сплава заканчивается при температуре  $t_E$ , когда исчезающая жидкость принимает состав точки  $E$  (а первичные  $\gamma$ -кристаллы – состав точки  $c$ ), и при этой же температуре начинается вторичная кристаллизация. На кривой охлаждения сплав  $c$  имеет две критические точки (см. рис. 82), а в структуре – три структурные составляющие: первичные  $\gamma$ - и вторичные  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллы (рис. 83,  $e$ ). Доли этих составляющих легко найти по правилу центра тяжести треугольника – они измеряются отношениями отрезков  $cc_1/c_1n_3$ ,  $cp_3/a_1p_3$  и  $cm_3/b_1m_3$ .

### 3. Изотермические разрезы

Изотермические разрезы рассматриваемой системы (рис. 84) построены в предположении, что компоненты  $A$ ,  $B$  и  $C$  плавятся при 800, 750 и 700 °С, эвтектики  $e_1$ ,  $e_2$  и  $e_3$  – при 400, 600 и 500 °С и эвтектика  $E$  – соответственно при 300 °С.

При 400 °С (рис. 84,  $a$ ) следы от сечения поверхностей ликвидуса  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -растворов изображаются изотермами  $e_1y$ ,  $yy_1$  и  $e_1y_1$ , а поверхностей солидуса этих растворов – изотермами  $a_3x$ ,  $zz_1$  и  $c_2u_1$ . Пары этих изотерм ограничивают двухфазные области  $J + \alpha$ ,  $J + \beta$  и  $J + \gamma$ , в сплавах которых зафиксированы равновесия  $J \rightleftharpoons \alpha$ ,  $J \rightleftharpoons \beta$  и  $J \rightleftharpoons \gamma$ . Малые стороны  $xy$  и  $yz$ ,  $u_1y_1$  и  $y_1z_1$  конодных треугольников  $xyz$  и  $u_1y_1z_1$ , ограничивающих трехфазные области  $J + \alpha + \beta$  и  $J + \beta + \gamma$ , представляют собой следы от сечения линейчатых поверхностей начала кристаллизации эвтектик  $\alpha + \beta$  и  $\beta + \gamma$ , а большие стороны – следы от сечения линейчатых поверхностей конца кристаллизации этих эвтектик. Конодный треугольник  $xyz$  изображает эвтектическое равновесие жидкости  $J_y$  с  $\alpha_x$ - и  $\beta_z$ -кристаллами, а треугольник  $u_1y_1z_1$  – аналогичное равновесие жидкости  $J_{y_1}$  с  $\beta_{z_1}$ - и  $\gamma_{u_1}$ -кристаллами.



Следы от сечения различных поверхностей сольвуса представлены изотермами растворимости  $x_1$  и  $z_2$ ,  $u_1u_2$  и  $z_1z_3$ . Эти изотермы ограничивают двухфазные области  $\alpha + \beta$  и  $\beta + \gamma$ , в сплавах которых закончилась кристаллизация соответствующих двойных эвтектик и началась вторичная кристаллизация. Иными словами, названные изотермы растворимости изображают соответственно составы равновесных  $\alpha$ - и  $\beta$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллов в сплавах областей  $x_1xz_2$  и  $u_1u_2z_1z_3$ .

Изотермический разрез при  $300^\circ\text{C}$  ( $t_E$ ) можно построить в двух вариантах. Первый из них (рис. 84, б) изображает фазовые равновесия в сплавах перед началом эвтектической реакции  $J_E \rightarrow \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$ . Во всех сплавах треугольника  $abc$  присутствует жидкость  $J_E$ , которая находится в двух- и трехфазных равновесиях с  $\alpha_a$ -,  $\beta_b$ - и  $\gamma_c$ -кристаллами составов точек  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Изотермы растворимости  $x_2a$  и  $z_4b$ ,  $z_5b$  и  $u_3c$ ,  $u_4c$  и  $x_3a$  (границы двухфазных областей  $\alpha + \beta$ ,  $\beta + \gamma$  и  $\alpha + \gamma$ ) представляют собой следы от сечения поверхностей сольвуса и изображают составы равновесных  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллов в соответствующих двухфазных сплавах.

Второй вариант этого разреза (относящийся к моменту окончания эвтектической реакции  $J_E \rightarrow \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$ ) от рассмотренного первого варианта будет отличаться только тем, что в сплавах треугольника  $abc$  исчезнет жидкость  $J_E$  и они станут трехфазными  $\alpha + \beta + \gamma$ . При комнатной температуре трехфазная область  $\alpha + \beta + \gamma$  примет размеры треугольника  $a_1b_1c_1$  за счет уменьшения размеров однофазных  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и двухфазных  $\alpha + \beta$ ,  $\beta + \gamma$ - и  $\alpha + \gamma$ -областей.

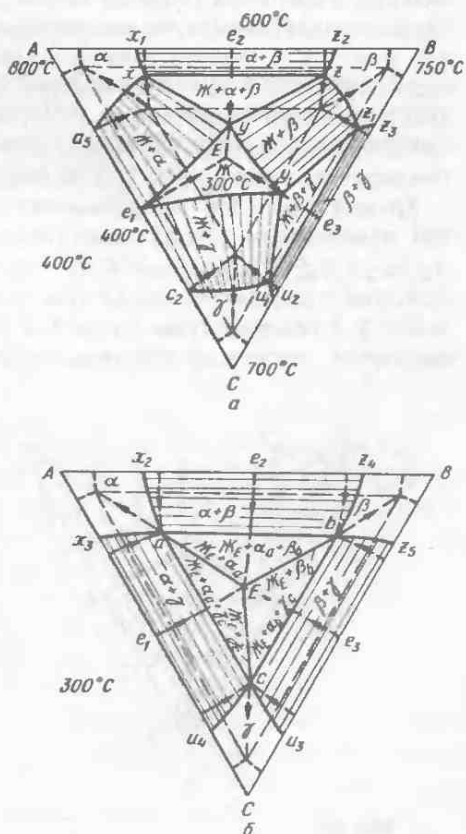


Рис. 84

#### 4. Политермические разрезы

Сложное строение диаграммы состояния (см. рис. 79) и многообразие фазовых превращений в различных сплавах подтверждает политермический разрез  $Ak$ , на котором можно отметить восемь характерных сплавов (рис. 85, а). Сплавы участка  $A - 5$  находятся в области  $Ae_1Ee_2$  первичной кристаллизации  $\alpha$ -раствора, а сплавы участка  $5 - k$  - в области  $Be_2Ee_3$  кристаллизации  $\beta$ -раствора, поэтому кривая ликвидуса состоит из двух ветвей  $A'5'$  и  $5'k'$  (рис. 85, б), каждая из которых - это след от сечения соответствующей поверхности ликвидуса. Кривые ликвидуса  $A'5'$  и  $5'k'$  пересекаются в точке  $5'$ , расположенной на эвтектической кривой  $e_2E$  при температуре ниже  $t_{e_2}$ , но выше  $t_E$ .

СOLIDUS разреза  $Ak$  состоит из четырех различных участков. Кривая  $A'3'$  представляет собой след от сечения поверхности конца кристаллизации  $\alpha$ -раствора (область  $Aa_2aa_3$ ), кривые  $3'4'$  и  $7'k'$  - следы от сечения линейчатых поверхностей конца кристаллизации эвтектик  $\alpha + \beta$  и  $\beta + \gamma$  (соответственно области  $a_2abb_2$  и  $b_5bcc_5$ ) и, наконец, горизонталь  $4'7'$  при температуре  $t_E$  - след от сечения плоскости кристаллизации эвтектики  $\alpha + \beta + \gamma$  (треугольник  $abc$ ). Точка  $3'$  на кривой максимальной растворимости  $a_2a$  (см. рис. 85, а) находится при температуре ниже  $t_{e_2}$  (или  $t_{a_2}$ ), но выше  $t_E$ .

Кривые  $3'5'$  и  $5'6'$  представляют собой следы от сечения линейчатой поверхности начала кристаллизации эвтектики  $\alpha + \beta$  (области  $a_2Ee_2$  и  $e_2Ebb_2$ ), а кривая  $6'k_1$  - соответственно след от сечения линейчатой поверхности начала кристаллизации эвтектики  $\beta + \gamma$  (область  $b_5bEe_3$ ). В общем случае точки  $3'$  и  $5'$  располагаются при разных температурах, поскольку политермический разрез  $Ak$  не совпадает ни с

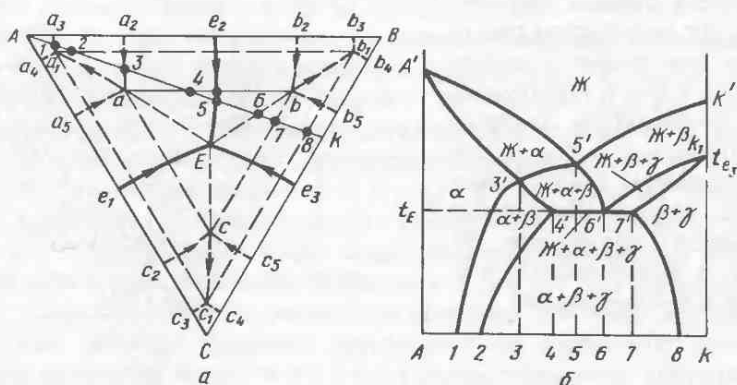


Рис. 85

одной из конод, образующих линейчатую поверхность начала кристаллизации эвтектики  $\alpha + \beta$ .

При температурах ниже солидуса вертикальная плоскость разреза пересекает три поверхности сольвуса. Кривая  $3'1$  является следом от сечения поверхности переменной растворимости компонента  $B$  в компоненте  $A$  (область  $a_2 a a_1 a_3$ ), а кривые  $4'2$  и  $7'8$  — следами от сечения линейчатых поверхностей переменной растворимости компонента  $C$  в компонентах  $A$  и  $B$  (область  $a_1 a b b_1$ ) и компонента  $A$  в компонентах  $B$  и  $C$  (область  $b_1 b c c_1$ ). Стоит также отметить, что горизонталь  $4'7'$  представляет собой вырожденную четырехфазную область  $J + \alpha + \beta + \gamma$ .

#### § 41. Диаграмма состояния системы с инвариантным перитектическим равновесием

##### 1. Диаграмма состояния

Тройная система  $A - B - C$  с инвариантным перитектическим равновесием  $J_p + \alpha_a \rightleftharpoons \beta_b + \gamma_c$  образована двойными системами  $A - C$  и  $B - C$  эвтектического и системой  $A - B$  перитектического типов (рис. 86) и сочетает в себе элементы строения предыдущих тройных систем с граничными растворами (см. §§ 38 - 40).

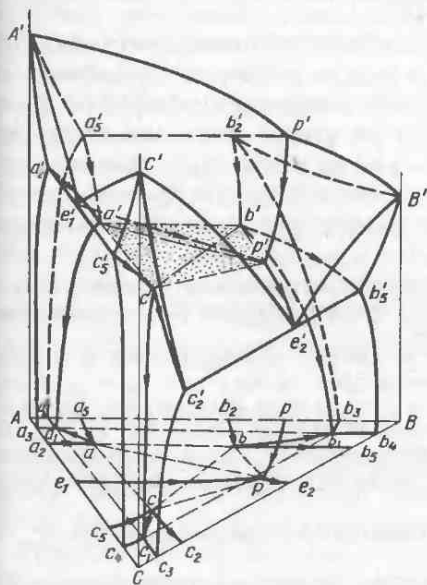


Рис. 86

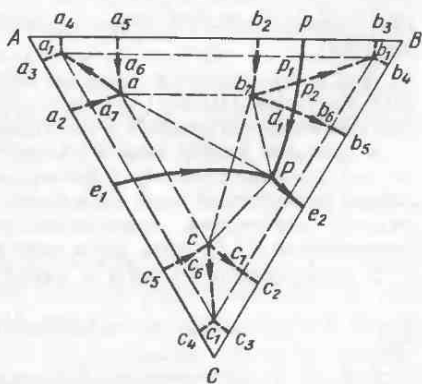


Рис. 87

Поверхность ликвидуса состоит из трех поверхностей  $A'p'P'e'_1$ ,  $B'p'P'e'_2$  и  $C'e'_1P'e'_2$  начала кристаллизации  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -растворов, проектирующихся в области первичной кристаллизации  $ApPe_1$ ,  $BpPe_2$  и  $Se_1Pe_2$  (рис. 87). Названные поверхности пересекаются по трем моновариантным кривым. Кривые  $e'_1P$  и  $P'e'_2$  изображают составы жидкости, участвующей в эвтектических равновесиях  $J \rightleftharpoons \alpha + \gamma$  и  $J \rightleftharpoons \beta + \gamma$ , а кривая  $p'P'$  — составы жидкости, участвующей в перитектическом равновесии  $J + \alpha \rightleftharpoons \beta$ . Точка  $P'$ , в которой сходятся кривые  $e'_1P'$  и  $p'P'$  и начинается кривая  $P'e'_2$ , называется *перитектической*. При температуре  $t_p$  во всех сплавах четырехугольника  $abPc$

наблюдается четырехфазное перитектическое равновесие  $J_p + \alpha_a \xrightleftharpoons{t_p} \beta_b + \gamma_c$ . На плоскость концентрационного треугольника кривые  $e'_1P'$ ,  $p'P'$ ,  $P'e'_2$  и точка  $P'$  проектируются соответственно в линии  $e_1P$ ,  $pP$ ,  $Pe_2$  и точку  $P$  (см. рис. 87).

Особенность перитектического равновесия при температуре  $t_p$  заключается в том, что фигуративная точка жидкости  $J_p$  (точка  $P$ ) лежит вне конодного треугольника  $abc$ , образованного твердыми  $\alpha_a$ -,  $\beta_b$ - и  $\gamma_c$ -фазами. Этим оно отличается от эвтектического равновесия  $J_E \rightleftharpoons \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$ , при котором фигуративная точка жидкости  $J_E$  (точка  $E$ ) располагается внутри треугольника  $abc$ , образованного твердыми  $\alpha_a$ -,  $\beta_b$ - и  $\gamma_c$ -фазами (см. § 40). При кристаллизации сплавов перитек-

тическая реакция  $J_p + \alpha_a \xrightarrow{t_p} \beta_b + \gamma_c$  протекает только "крест-накрест": при взаимодействии жидкости  $J_p$  и  $\alpha_a$ -кристаллов, расположенных на концах одной диагонали  $aP$  четырехугольника  $abPc$ , образуются  $\beta_b$ - и  $\gamma_c$ -кристаллы, расположенные на концах второй диагонали  $bc$ . Других вариантов быть не может, поскольку из жидкости  $J_p$  и  $\beta_b$ -кристаллов нельзя "получить"  $\alpha_a$ - и  $\gamma_c$ -кристаллы или из жидкости  $J_p$  и  $\gamma_c$ -кристаллов —  $\alpha_a$ - и  $\beta_b$ -кристаллы (нарушается материальный баланс по компонентам).

Иногда это равновесие называют *перитектико-эвтектическим*, поскольку при его смещении вправо можно говорить о кристаллизации эвтектики  $\beta + \gamma$  и одновременном растворении в жидкости  $\alpha$ -кристаллов.

В принципе жидкая фаза  $J_p$  может вступать во взаимодействие не с одной  $\alpha$ -, а с двумя, например  $\alpha_a$ - и  $\beta_b$ -твердыми фазами, т.е.  $J_p + \alpha_a + \beta_b \rightleftharpoons \gamma_c$ . В этом случае фигуративная точка образующейся  $\gamma_c$ -фазы будет располагаться внутри конодного треугольника, образованного тремя исходными фазами  $J_p$ ,  $\alpha_a$  и  $\beta_b$ . По предложению Д.А.Петрова, такое равновесие называют *дважды перитектическим*.

В зависимости от того, в какой части четырехугольника  $abPc$  находится фигуративная точка сплава, перитектическая реакция  $J_p + \alpha_a \xrightarrow{t_p} \beta_b + \gamma_c$  заканчивается по-разному. В сплавах треугольника  $abc$  эта реакция завершается исчезновением жидкости  $J_p$  (т.е. с остатком

$\alpha_2$ -кристаллов), в сплавах треугольника  $bPc$  — наоборот, исчезновением  $\alpha_2$ -кристаллов (т.е. с остатком жидкости  $J_p$ , из которой при понижении температуры по кривой  $Pe_2$  кристаллизуется эвтектика  $\beta + \gamma$ ) и, наконец, в сплавах диагонали  $bc$  — одновременным исчезновением жидкости  $J_p$  и  $\alpha_2$ -кристаллов (аналогия с перитектической реакцией  $J_p + \alpha_2 \rightarrow \beta_{b_2}$  в сплавах двойной системы  $A - B$ ).

Поверхность солидуса имеет сложное строение. Она состоит (см. рис. 86) из трех поверхностей  $A'a_2a'a_s$ ,  $B'b_2b'b_s$  и  $C'c_2c'c_s$  конца кристаллизации  $\alpha$ ,  $\beta$ - и  $\gamma$ -растворов, трех линейчатых поверхностей  $a_2'a'c'c_s$ ,  $c_2'c'b'b_s$  и  $a_s'a'b'b_2$  (первые две отвечают температурам конца кристаллизации эвтектик  $\alpha + \gamma$  и  $\beta + \gamma$ , а последняя — температурам конца перитектической реакции  $J + \alpha \rightarrow \beta$  с исчезновением жидкости) и, наконец, плоскости треугольника  $a'b'c'$  (часть затемненного четырехугольника  $a'b'P'c'$ ), в сплавах которого перитектическая реакция  $J_p + \alpha_a \rightarrow \beta_b + \gamma_c$  заканчивается исчезновением жидкости  $J_p$  (см. выше). На плоскость концентрационного треугольника (см. рис. 87) поверхности конца кристаллизации  $\alpha$ ,  $\beta$ - и  $\gamma$ -растворов проектируются в области  $Aa_2aa_s$ ,  $Bb_2bb_s$  и  $Cc_2cc_s$ , линейчатые поверхности конца кристаллизации эвтектик  $\alpha + \gamma$  и  $\beta + \gamma$  и перитектической реакции  $J + \alpha \rightarrow \beta$  (с исчезновением жидкости) — в области  $a_2acc_s$ ,  $c_2cbb_s$  и  $a_sabb_2$ , а плоскость треугольника  $a'b'c'$  — в треугольник  $abc$ .

Между поверхностями ликвидуса и солидуса располагаются промежуточные линейчатые поверхности  $a_2a'P'e_1$  и  $e_1P'c'c_s$ ,  $b_5b'P'e_2$  и  $e_2P'c'c_s$ , отвечающие температурам начала кристаллизации эвтектик  $\alpha + \gamma$  и  $\beta + \gamma$ . Температурам начала и конца перитектической реакции  $J + \alpha \rightarrow \beta$  (с исчезновением  $\alpha$ -кристаллов) отвечают еще две линейчатые поверхности  $P'P'a'a_s$  и  $P'P'b'b_2$ . На плоскость концентрационного треугольника поверхности начала кристаллизации эвтектик  $\alpha + \gamma$  и  $\beta + \gamma$  проектируются в области  $a_2aPe_1$  и  $e_1Pcc_s$ ,  $b_5bPe_2$  и  $e_2Pcc_2$ , а поверхности начала и конца перитектической реакции (с исчезновением  $\alpha$ -кристаллов) — соответственно в области  $P'Paa_s$  и  $P'Pbb_2$ .

Что касается поверхностей и кривых сольвуса, то они принципиально не отличаются от поверхностей и кривых сольвуса в предыдущей системе с инвариантным эвтектическим равновесием (см. § 40).

## 2. Фазовые превращения в сплавах

Однофазную структуру граничных  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -растворов при комнатной температуре сохраняют лишь сплавы, расположенные в областях  $Aa_3a_1a_s$ ,  $Bb_3b_1b_s$  и  $Cc_3c_1c_s$  (см. рис. 87).

Однофазными при высоких, а затем двухфазными при низких температурах в результате вторичной кристаллизации становятся сплавы, расположенные в областях  $a_5a_6a_1a_4$  и  $a_2a_7a_1a_3$ ,  $b_5b_6b_1b_4$  и  $b_2b_7b_1b_3$ ,

$C_5C_6C_1C_4$  и  $C_2C_7C_1C_3$ . Например, сплавы областей  $C_5C_6C_1C_4$  и  $C_2C_7C_1C_3$  заканчивают кристаллизацию как  $\gamma$ -растворы, а при охлаждении в твердом состоянии (ниже поверхностей сольвуса  $C_2C_6CC_1C_3$  и  $C_4C_7CC_1C_5$ ) в их структуре появляются соответственно вторичные  $\alpha$ - или  $\beta$ -кристаллы. Все названные сплавы (за исключением сплавов области  $b_2b_7p_1p$ ) на кривых охлаждения имеют по три критические точки. Сплавы области  $b_2b_7p_1p$  имеют по пять критических точек, так как в них  $\beta$ -раствор образуется по перитектической реакции  $Ж + \alpha \rightarrow \beta$ , а ей предшествует первичная кристаллизация  $\alpha$ -раствора (см., например, кривую

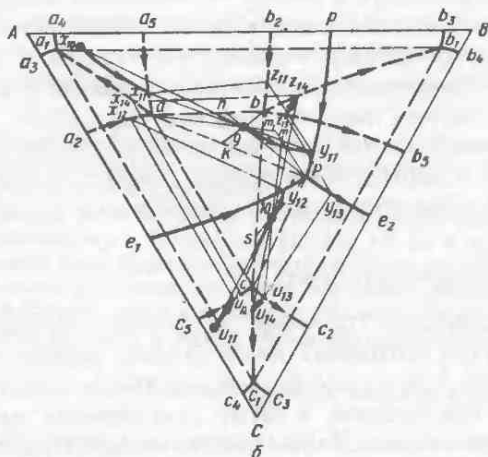
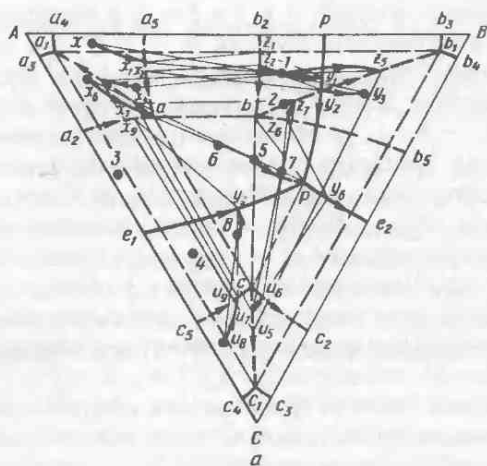
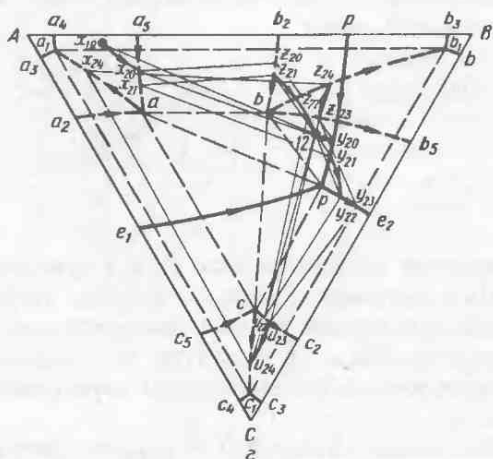
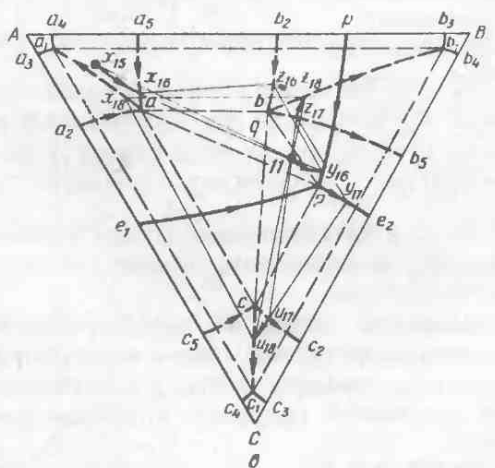


Рис. 88

охлаждения сплава 4 из системы с моновариантным перитектическим равновесием на рис. 77).

Также однофазными заканчивают кристаллизацию, а затем становятся двух- и трехфазными при низких температурах сплавы, расположенные в областях  $aa_1a_6$  и  $aa_1a_7$ ,  $bb_1b_6$  и  $bb_1b_7$ ,  $cc_1c_6$  и  $cc_1c_7$  (см. рис. 87). Например, сплавы области  $aa_1a_6$  заканчивают кристаллизацию как  $\alpha$ -растворы. При охлаждении в твердом состоянии (ниже поверхности сольвуса  $a_5a_6aa_1a_4$ ) из  $\alpha$ -раствора сначала выделяются вторичные  $\beta$ -, а затем (ниже линейчатой поверхности сольвуса  $a_1abb_1$ ) –



Продолжение рис. 88

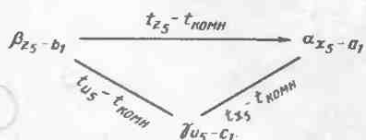
вторичные  $\gamma$ -кристаллы (см. также фазовые превращения в сплаве 4 из системы с невариантным эвтектическим равновесием — § 40). На кривых охлаждения сплавы областей  $aa_1a_6$  и  $aa_1a_7$ ,  $cc_1c_6$  и  $cc_1c_7$ ,  $p_1b_1p_2$  и  $d_1p_2b_1b_6$  имеют по четыре критические точки, а сплавы областей  $bp_2p_1b_7$  и  $bp_2d_1$  — по шесть критических точек, так как в них  $\beta$ -раствор образуется по перитектической реакции  $\mathcal{J} + \alpha \rightarrow \beta$ , а ей предшествует первичная кристаллизация  $\alpha$ -раствора. В качестве примера рассмотрим фазовые превращения в сплаве 1 из области  $bp_2p_1b_7$  (рис. 88, а).

Первичную кристаллизацию в этом сплаве можно записать как  $\mathcal{J}_{1-y_1} \xrightarrow{t_1-t_{y_1}} \alpha_{x-x_2}$ , а перитектическую реакцию — как  $\mathcal{J}_{y_1-y_2} + \alpha_{x_1-x_2} \xrightarrow{t_{y_1}-t_{y_2}} \beta_{z_1-z_2}$ . Поскольку эта реакция заканчивается исчезновением первичных  $\alpha_{x_2}$ -кристаллов, то из оставшейся жидкости  $\mathcal{J}_{y_2}$  (ее доля определится отношением отрезков  $l_{z_2}/y_{2z_2}$ ) при дальнейшем понижении температуры продолжают выпадать  $\beta$ -кристаллы:

$\mathcal{J}_{y_2-y_3} \xrightarrow{t_{y_2}-t_{y_3}} \beta_{z_2-1}$ . Кристаллизация сплава 1 закончится, когда исчезнет жидкость  $\mathcal{J}_{y_3}$ , а  $\beta$ -кристаллы примут состав точки 1, т.е. исходного сплава.

Дальнейшее охлаждение сплава не сопровождается какими-либо фазовыми превращениями до тех пор, пока его фигуративная точка не окажется на поверхности сольвуса  $b_2bb_1b_3$ . При температурах ниже этой поверхности в сплаве 1 протекает вторичная кристаллизация,

которую можно записать как  $\beta_1 - z_5 \xrightarrow{t'_1 - t_{z_5}} \alpha_{x_4 - x_5}$  (выделение из  $\beta$ -вторичных  $\alpha$ -кристаллов), а при температурах ниже линейчатой поверхности сольвуса  $a_1abb_1$  — как



(совместное выделение из  $\beta$ -вторичных  $\alpha$ - и  $\gamma$ -кристаллов, а также выделение из ранее выпавших вторичных  $\alpha$ -также вторичных  $\gamma$ -кристаллов). На кривой охлаждения сплав 1 действительно имеет шесть критических точек (рис. 89), а по структуре не отличается от сплава 4 из предыдущей системы с невариантным эвтектическим равновесием (см. рис. 83, а).

Если в областях  $a_1a_6aa_7$ ,  $b_1p_1p_2d_1b_6$  и  $c_1c_6cc_7$  фигуративные точки сплавов располагаются на кривых  $aa_1$ ,  $p_1b_1$  и  $cc_1$ , то при комнат-



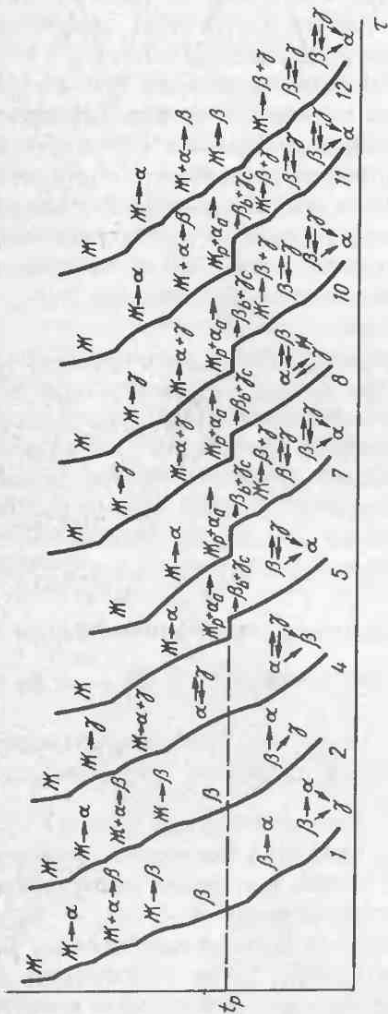


Рис. 89

ной температуре такие сплавы также имеют трехфазную структуру  $\alpha + \beta + \gamma$ , а на кривых охлаждения — всего по три критических точки. Особенность этих сплавов состоит в том, что выделение вторичных кристаллов двух видов из  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -раствора начинается при одной и той же температуре.

Аналогично вторичная кристаллизация протекает в сплавах области  $bb_7p_1p_2d_1$ , расположенных на кривой  $bp_2$  (см. рис. 87). От рассмотренного выше сплава 1 эти сплавы отличаются тем, что имеют не по шесть, а по пять критических точек (см., например, кривую охлаждения сплава 2 на рис. 89).

Двухфазные при комнатной температуре сплавы областей  $a_2a_7c_6c_5$  и  $b_5b_6c_7c_2$  помимо первичных  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -кристаллов содержат эвтектику  $\alpha + \gamma$  или  $\beta + \gamma$ , а также вторичные кристаллы твердых растворов, образующих соответствующую эвтектику. Например, в сплаве 3 (см. рис. 88, а) можно назвать следующие структурные составляющие: первичные  $\alpha$ -кристаллы, эвтектика  $\alpha + \gamma$  и вторичные  $\gamma$ - и  $\alpha$ -кристаллы и т.д. Кристаллизация сплавов области  $a_2a_7c_6c_5$  заканчивается при температурах более высоких, а сплавов области  $b_5b_6c_7c_2$  — наоборот, более низких, чем  $t_p$ . При переходе из жидкого в твердое состояние и охлаждении до комнатной температуры эти сплавы претерпевают

те же превращения, что и аналогичные сплавы из системы с моновариантным эвтектическим равновесием (см., например, сплав 3 и его кривую охлаждения на рис. 71 с тремя критическими точками).

Если фигуративные точки сплавов в областях  $a_2a_7c_6c_5$  и  $b_5b_6c_7c_2$  располагаются на эвтектических кривых  $e_1P$  и  $Pe_2$ , то такие сплавы имеют по две критические точки (в сплавах отсутствуют первичные кристаллы).

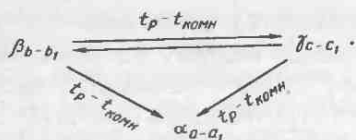
В сплавах области  $a_5a_6b_7b_2$  перитектическая реакция  $Ж + \alpha \rightarrow \beta$  заканчивается исчезновением жидкости, поэтому в твердом состоянии они также двухфазные  $\alpha + \beta$ , но помимо первичных  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллов, образовавшихся по перитектической реакции, содержат вторичные  $\beta$ - и  $\alpha$ -кристаллы. Фазовые превращения в этих сплавах не отличаются от превращений в аналогичных сплавах системы с моновариантным перитектическим равновесием (см. сплав 2 на рис. 76, а). На кривых охлаждения сплавы области  $a_2a_7b_6b_2$  как и областей  $a_4a_6c_6c_2$  и  $b_4b_7c_7c_4$  имеют по три критические точки.

Аналогично предыдущим кристаллизуются сплавы областей  $a_7acc_6$ ,  $a_6abb_7$  и  $b_6d_1Pcc_7$  (см. рис. 87), но при комнатной температуре они оказываются трехфазными  $\alpha + \beta + \gamma$  в результате еще одного превращения в твердом состоянии. На кривых охлаждения эти сплавы имеют не по три, а по четыре критические точки (см. кривую охлаждения сплава 4 на рис. 89). По структуре эти сплавы принципиально не отличаются от аналогичных сплавов из системы с невариантным эвтектическим равновесием (см., например, структуру сплава 5 на рис. 83, б).

В сплавах четырехугольника  $abPc$  помимо рассмотренных фазовых превращений протекает перитектическая реакция  $Ж_p + \alpha_a \xrightarrow{t_p} \beta_b + \gamma_c$ .

Сплав 5 (см. рис. 88, а) отвечает точке пересечения диагоналей  $aP$  и  $bc$  четырехугольника  $abPc$ , поэтому первичная кристаллизация  $t_s - t_p$

в этом сплаве ( $Ж_{5-p} \xrightarrow{t_s - t_p} \alpha_{x_6-a}$ ) заканчивается при температуре  $t_p$  двухфазным равновесием  $Ж_p \rightleftharpoons \alpha_a$ . Доли этих фаз можно измерить отношениями отрезков  $5a/aP$  и  $5P/aP$ . Только при таком соотношении количеств исходных фаз перитектическая реакция  $Ж_p + \alpha_a \rightarrow \beta_b + \gamma_c$  протекает с их одновременным и полным исчезновением. По окончании перитектической реакции в сплаве 5 при температуре  $t_p$  в равновесии оказываются  $\beta_b$ - и  $\gamma_c$ -кристаллы, доли которых измеряются соответственно отношениями отрезков  $5c/bc$  и  $5b/bc$ . Поскольку  $\beta_b$ - и  $\gamma_c$ -кристаллы оказываются насыщенными не только друг относительно друга, но и относительно  $\alpha_a$ -кристаллов, то при понижении температуры протекает вторичная кристаллизация, которую можно записать как



При комнатной температуре равновесие всех  $\alpha_{a_1}$ ,  $\beta_{b_1}$  и  $\gamma_{c_1}$ -кристаллов изобразится конодным треугольником  $a_1 b_1 c_1$ .

Кривая охлаждения сплава 5 с двумя критическими точками (нижняя – горизонтальная площадка при температуре  $t_p$ ) показана на рис. 89. Под микроскопом в этом сплаве видна (рис. 90, а) напоминающая эвтектику "смесь"  $\beta$  и  $\gamma$ -кристаллов, образовавшихся по перитектической реакции, а внутри них и по их границам – выделения вторичных  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллов.

С одновременным исчезновением исходных жидкости  $J_p$  и  $\alpha_a$ -кристаллов перитектическая реакция  $J_p + \alpha_a \rightarrow \beta_b + \gamma_c$  протекает также во всех сплавах, расположенных на диагонали  $bc$  четырехугольника  $abPc$ .

Если фигуративная точка сплава располагается в треугольнике  $abc$ , то перитектическая реакция  $J_p + \alpha_a \rightarrow \beta_b + \gamma_c$  заканчивается исчезновением жидкости  $J_p$ , т.е. с остатком  $\alpha_a$ -кристаллов. Например, в сплаве 6, расположенном на диагонали  $aP$  четырехугольника  $abPc$  (см. рис. 88, а), при температуре  $t_p$  в равновесии оказываются жидкость  $J_p$  и первичные  $\alpha_a$ -кристаллы, но доля жидкости  $J_p$  меньше ( $6a/aP < 5a/aP$ ), а  $\alpha_a$ -кристаллов – наоборот, больше ( $6P/aP > 5P/aP$ ),

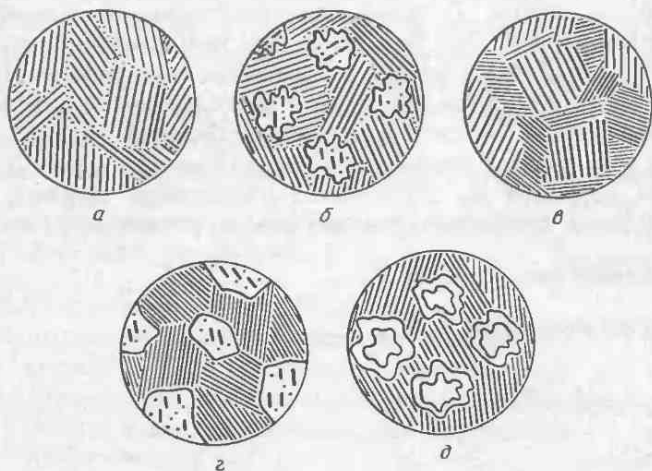
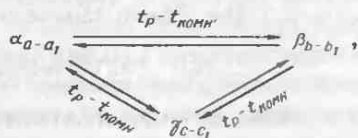


Рис. 90

чем требуется для их полного расходования на образование  $\beta_B$  и  $\gamma_C$ -кристаллов (как в сплаве 5 – см. выше). Поэтому по окончании перитектической реакции  $J_P + \alpha_a \rightarrow \beta_B + \gamma_C$  сплав 6 оказывается трехфазным  $\alpha_a + \beta_B + \gamma_C$ . Доля оставшихся  $\alpha_a$ -кристаллов определится отношением отрезков 65/а5. При охлаждении до комнатной температуры в сплаве протекает вторичная кристаллизация:

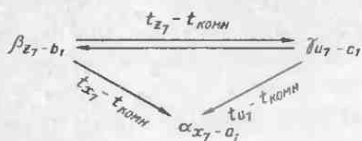


а на кривой охлаждения он имеет (как и предыдущий сплав 5) две критические точки. По структуре сплав 6 (рис. 90, б) отличается от сплава 5 тем, что в нем больше  $\alpha$ -кристаллов, поскольку они не все расходуется по перитектической реакции  $J_P + \alpha_a \rightarrow \beta_B + \gamma_C$  на образование  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллов.

Если фигуративная точка сплава располагается в треугольнике  $bPc$ , то перитектическая реакция  $J_P + \alpha_a \rightarrow \beta_B + \gamma_C$  заканчивается, наоборот, исчезновением  $\alpha_a$ -кристаллов, т.е. с остатком жидкости  $J_P$ . При дальнейшем понижении температуры из этой жидкости по эвтектической кривой  $Pe_2$  выделяется эвтектика  $\beta + \gamma$ . Кристаллизация таких сплавов заканчивается при температурах ниже  $t_P$  (но выше  $t_{e_2}$ ) на линейчатой поверхности  $b_5b_{cc_2}$ , а при более низких температурах протекает вторичная кристаллизация.

Например, в сплаве 7, также расположенном на диагонали  $aP$  четырехугольника  $abPc$  (см. рис. 88, а), при температуре  $t_P$  доля жидкости  $J_P$  больше ( $7a/aP > 5a/aP$ ), а  $\alpha_a$ -кристаллов – меньше ( $7P/aP < 5P/aP$ ), чем их требуется для полного расходования на образование  $\beta_B$  и  $\gamma_C$ -кристаллов. По окончании перитектической реакции  $J_P + \alpha_a \rightarrow \beta_B + \gamma_C$  сплав 7 оказывается трехфазным  $J_P + \beta_B + \gamma_C$ . Доля оставшейся жидкости  $J_P$  определится отношением отрезков 57/5P. При дальнейшем понижении температуры в сплаве протекают следующие фазовые превращения:

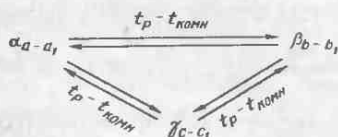
$J_P - y_6 \xrightarrow{t_P - t_{y_6}} \beta_B - z_6 + \gamma_C - u_6$  (эвтектическая кристаллизация),  $\beta_{z_6 - z_7} \rightleftharpoons \gamma_{u_6 - u_7}$  и



(две стадии вторичной кристаллизации). Кривая охлаждения сплава 7 с четырьмя критическими точками показана на рис. 89. По структуре этот сплав напоминает сплав 5, но отличается от него тем, что помимо  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллов перитектического происхождения он содержит аналогичную по фазовому составу эвтектику  $\beta + \gamma$  (рис. 90, в).

Фигуративная точка сплава 8 (см. рис. 88, а) располагается в области  $Se_1Pe_2$  первичной кристаллизации  $\gamma$ -раствора, попадая также в треугольник  $abc$ . Фазовые превращения в этом сплаве можно записать в

несколько стадий:  $J_{\beta} - y_9 \xrightarrow[t_y - t_p]{t_a - t_y} \gamma_{u_b} - u_9$  (первичная кристаллизация  $\gamma$ -раствора),  $J_{y_9} - p \xrightarrow[t_p]{t_y - t_p} \alpha_{x_9} - a + \gamma_{u_9} - c$  (кристаллизация эвтектики  $\alpha + \gamma$ ),  $J_p + \alpha_a \rightarrow \beta_b + \gamma_c$  (перитектическая реакция, заканчивающаяся исчезновением жидкости  $J_p$ ) и



(вторичная кристаллизация). От пре-

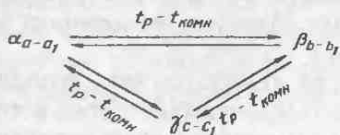
дыдущих сплавов 5 – 7 этот сплав отличается тем, что в ходе перитектической реакции  $J_p + \alpha_a \rightarrow \beta_b + \gamma_c$  жидкость  $J_p$  реагирует не с первичными (их нет), а с  $\alpha$ -кристаллами из эвтектики  $\alpha + \gamma$ . На кривой охлаждения сплава 8 видны три критические точки (см. рис. 89), а в структуре – главным образом четыре структурные составляющие: первичные  $\gamma$ -кристаллы, превращенная эвтектика, в которой место  $\alpha$ -кристаллов занимают  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллы, образовавшиеся по перитектической реакции, и вторичные  $\alpha$ - и  $\beta$ -внутри первичных  $\gamma$ -кристаллов. Выделений вторичных  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллов на фоне превращенной эвтектики не видно, поскольку они "сливаются" с этой структурной составляющей, имеющей дисперсное строение.

Сплав 9 (см. рис. 88, б) от предыдущего сплава 8 отличается тем,

что в нем выпадают первичные  $\alpha$ -кристаллы ( $J_9 - y_{11} \xrightarrow[t_{y_{11}}]{t_9 - t_{y_{11}}} \alpha_{x_{10} - x_{11}}$ ), а перитектической реакции  $J_p + \alpha_a \rightarrow \beta_b + \gamma_c$  предшествует еще

одна перитектическая реакция  $J_{y_{11}} - p + \alpha_{x_{11}} - a \xrightarrow[t_p]{t_{y_{11}} - t_p} \beta_{z_{11}} - b$ . В момент окончания первой реакции при температуре  $t_p$  в сплаве остаются жидкость  $J_p$  и  $\alpha_a$ -кристаллы, необходимые для протекания второй реакции. Доли этих фаз можно измерить отношениями отрезков  $9n/nP$  и  $9m/ma$ , а долю образовавшихся  $\beta_b$ -кристаллов – отношением  $9k/kb$ . Перитектическая реакция  $J_p + \alpha_a \rightarrow \beta_b + \gamma_c$  закончится исчезновением жидкости  $J_p$ , так как фигуративная точка сплава 9 лежит

в треугольнике  $abc$ . Наконец, при охлаждении до комнатной температуры в сплаве протекает вторичная кристаллизация

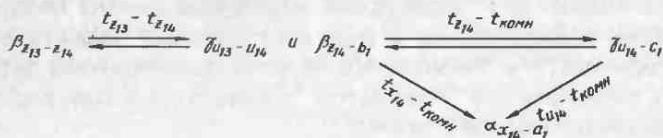


На кривой охлаждения сплав 9 имеет три критические точки. Характерная особенность его структуры (рис. 90, д) – наличие ободков  $\beta$ -кристаллов вокруг первичных  $\alpha$ -кристаллов (т.е. совместное расположение  $\beta$ - и  $\alpha$ -фаз) на фоне  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллов, образовавшихся по перитектической реакции.

Фигуративная точка сплава 10 (см. рис. 88, б) располагается в треугольнике  $bPc$ . Как и в сплаве 8, в этом сплаве сначала выпадают первичные  $\gamma$ -кристаллы ( $J_{10} - y_{12} \xrightarrow{t_{10} - t_{y_{12}}} \gamma_{u_{11}} - u_{12}$ ), затем – эвтек-

тика  $\alpha + \gamma (J_{y_{12}} - p \xrightarrow{t_{y_{12}} - t_p} \alpha_{x_{12}} - a + \gamma_{u_{12}} - c)$  и при температуре  $t_p$  протекает перитектическая реакция  $J_p + \alpha_a \rightarrow \beta_b + \gamma_c$ , которая заканчивается исчезновением  $\alpha_a$ -кристаллов (как в сплаве 7). Далее из оставшейся жидкости  $J_p$  (ее доля измеряется отношением отрезков

$10P/SP$ ) выделяется эвтектика  $\beta + \gamma (J_p - y_{13} \xrightarrow{t_p - t_{y_{13}}} \beta_b - z_{13} + \gamma_c - u_{13})$ . Кристаллизация сплава 10 (как и сплава 7) заканчивается на линейчатой поверхности  $c_2 bbb_5$ . Последующие фазовые превращения (вторичную кристаллизацию) можно записать как

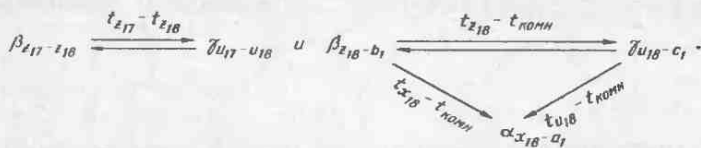


В итоге, на кривой охлаждения сплав 10 имеет пять критических точек (см. рис. 89). По структуре он напоминает сплав 8 (см. рис. 90, з), отличаясь от него лишь большим количеством  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллов (за счет кристаллизации эвтектики  $\beta + \gamma$ ).

Фазовые превращения в сплаве 11 (см. рис. 88, в) при высоких температурах повторяют превращения в сплаве 9 (см. выше). После выделения первичных  $\alpha$ -кристаллов ( $J_{11} - y_{16} \xrightarrow{t_{11} - t_{y_{16}}} \alpha_{x_{15}} - x_{16}$ ) в этом сплаве протекает первая ( $J_{y_{16}} - p + \alpha_{x_{16}} - a \xrightarrow{t_{y_{16}} - t_p} \beta_{z_{16}} - b$ ), а за-

тем – вторая ( $J_P + \alpha_a \rightarrow \beta_b + \gamma_c$ ) перитектические реакции. Вторая реакция заканчивается исчезновением  $\alpha_a$ -кристаллов, а из оставшейся жидкости  $J_P$  (ее доля измеряется отношением отрезков  $11q/qP$ ) при дальнейшем понижении температуры выделяется эвтектика  $\beta + \gamma$

( $J_P - y_{17} \xrightarrow{t_P - t_{y_{17}}} \beta_b - z_{17} + \gamma_c - u_{17}$ ). Кристаллизация этой эвтектики заканчивается на линейчатой поверхности  $c_2cbb_5$ , а при охлаждении до комнатной температуры протекает вторичная кристаллизация:



На кривой охлаждения этот сплав имеет пять критических точек (см. рис. 89), а по структуре от сплава 7 (см. рис. 90, в) отличается только тем, что содержит  $\beta$ -кристаллы, образовавшиеся по перитектической реакции  $J + \alpha \rightarrow \beta$ .

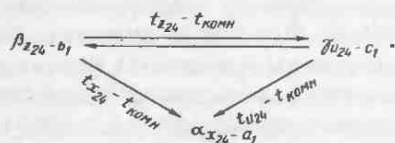
Наиболее сложно кристаллизуются сплавы, расположенные в области  $bPd_1$ , например, сплав 12 (см. рис. 88, г). По окончании первичной кристаллизации ( $J_{12} - y_{20} \xrightarrow{t_{12} - t_{y_{20}}} \alpha_{x_{19} - x_{20}}$ ) в сплаве протекает пе-

ритектическая реакция  $J_{y_{20} - y_{21}} + \alpha_{x_{20} - x_{21}} \xrightarrow{t_{y_{20}} - t_{y_{21}}} \beta_{z_{20} - z_{21}}$ , которая заканчивается исчезновением первичных  $\alpha_{x_{21}}$ -кристаллов при температуре  $t_{y_{21}}$ , более высокой, чем  $t_P$ . Поскольку фигуративная точка сплава не лежит в четырехугольнике  $abPc$ , то в сплаве не протекает вторая перитектическая реакция  $J_P + \alpha_a \rightarrow \beta_b + \gamma_c$ , а по исчезновении  $\alpha_{x_{21}}$ -кристаллов продолжается кристаллизация  $\beta$ -раствора

( $J_{y_{21} - y_{22}} \xrightarrow{t_{y_{21}} - t_{y_{22}}} \beta_{z_{21} - z_{22}}$ ) и эвтектики  $\beta + \gamma$  ( $J_{y_{22} - y_{23}} \xrightarrow{t_{y_{22}} - t_{y_{23}}}$ )

( $J_{y_{22} - y_{23}} \xrightarrow{t_{y_{22}} - t_{y_{23}}} \beta_{z_{22} - z_{23}} + \gamma_{u_{22} - u_{23}}$ ). Кристаллизация этого сплава заканчивается на линейчатой поверхности  $c_2cbb_5$ . В твердом состоянии в сплаве протекает вторичная кристаллизация, две стадии которой можно

записать как  $\beta_{z_{23} - z_{24}} \xrightleftharpoons{t_{z_{23}} - t_{z_{24}}} \gamma_{u_{23} - u_{24}}$  и



На кривой охлаждения сплав 12 имеет максимальное (по сравнению с предыдущими сплавами) число критических точек, равное шести (см. рис. 89), а по структуре принципиально не отличается от предыдущего сплава 11 (см. выше). Небольшие отличия связаны лишь с тем, что в нем отсутствуют  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллы, образовавшиеся по перитектической реакции  $Z_p + \alpha_a \rightarrow \beta_b + \gamma_c$ .

Изотермические и политермические разрезы этой системы можно построить, пользуясь методиками, описанными при построении разрезов системы с моновариантным эвтектическим равновесием (см. § 38).

## Глава 12. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМИ ФАЗАМИ

Тройные системы с промежуточными фазами более разнообразны по сравнению с двойными системами из-за образования в них не только двойных, но и тройных промежуточных фаз как постоянного, так и переменного состава.

### § 42. Классификация тройных систем с промежуточными фазами

В основу классификации тройных систем с промежуточными фазами (рис. 91) положен известный признак — *мерность* (или *характер протяженности*) области гомогенности промежуточной фазы на плоскости изотермического разреза при заданной температуре (см. § 33). Независимо от кристалло-химической природы и условий образования промежуточных фаз этот признак позволяет выделить по меньшей мере десять подгрупп простейших тройных систем с различными промежуточными фазами. В реальных тройных системах обычно образуются промежуточные фазы разных типов, поэтому общее число комбинированных систем оказывается значительно больше.

Классификацию тройных систем с промежуточными фазами (см. рис. 91) можно продолжить на основе других признаков, например, характера плавления (или образования в твердом состоянии) и др.

Рассмотрение диаграмм состояния тройных систем с промежуточными фазами начнем с простейших систем, в которых взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически отсутствует (или ею можно пренебречь), и промежуточные фазы имеют постоянный состав, т.е. выступают как определенные соединения. Оба допущения не противоречат термодинамике (см. § 9) и облегчают анализ фазовых превращений в сплавах, поскольку при кристаллизации составы твердых фаз не изменяются и в твердом состоянии не протекает вторичная кристаллизация. Такие идеализированные системы явля-



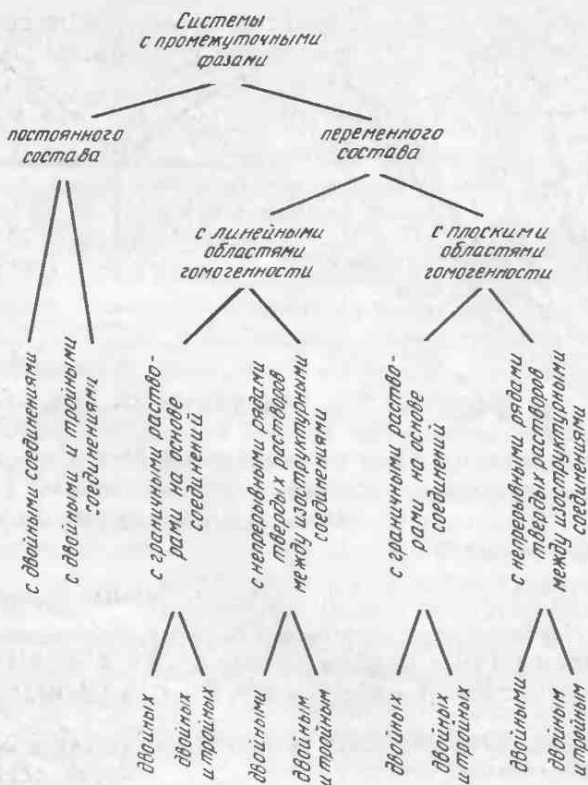


Рис. 91

ются прообразами более сложных реальных тройных систем с граничными растворами и промежуточными фазами переменного состава (см. §§ 48 и 49).

### § 43. Диаграмма состояния системы с двойным конгруэнтно плавящимся соединением

#### 1. Диаграмма состояния

Тройная система  $A - B - C$  с двойным конгруэнтно плавящимся соединением  $M$  (рис. 92) ограничена системами  $A - C$  и  $B - C$  эвтектического типа и системой  $A - B$ , в которой образуется это соединение. Соединение  $M$  можно рассматривать как компонент (см. § 13), а систему  $A - B - C$  состоящей из двух простых эвтектических систем  $A - M$  и  $M - B$ . Аналогичную систему (или политермический разрез)

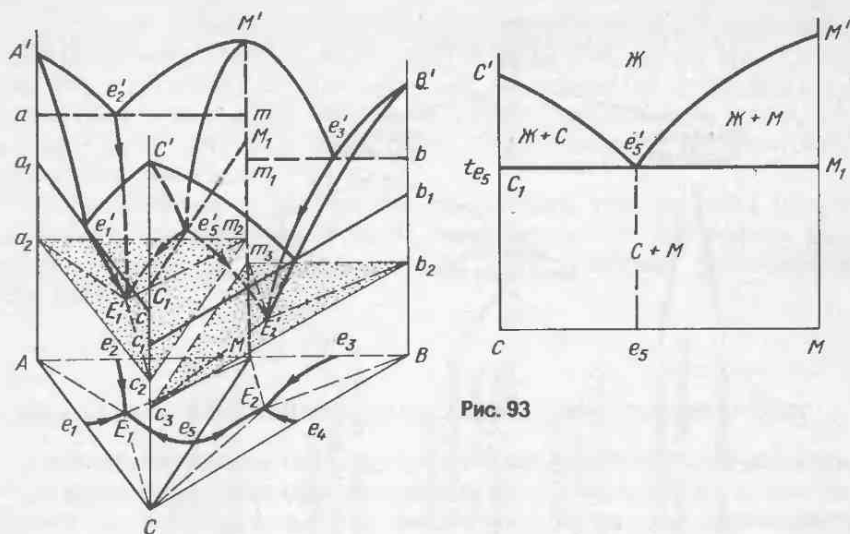


Рис. 93

Рис. 92

$M - C$  эвтектического типа соединение  $M$  образует с компонентом  $C$  (рис. 93). С помощью этого разреза систему  $A - B - C$  можно разделить на две простые системы  $A - M - C$  и  $M - B - C$ , в каждой из которых

наблюдается свое неинвариантное эвтектическое равновесие  $Ж_{E_1} \rightleftharpoons \xrightarrow{t_{E_1}} A + M + C$  и  $Ж_{E_2} \rightleftharpoons \xrightarrow{t_{E_2}} B + M + C$ .

Поверхность ликвидуса системы  $A - B - C$  состоит из четырех поверхностей  $A'e'_1E'_1e'_2$ ,  $B'e'_3E'_2e'_4$ ,  $C'e'_1E'_1e'_5E'_2e'_4$  и  $M'e'_2E'_1e'_5E'_2e'_3$ , отвечающих температурам начала кристаллизации компонентов  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и соединения  $M$  (на плоскости концентрационного треугольника — области первичной кристаллизации  $Ae_1E_1e_2$ ,  $Be_3E_2e_4$ ,  $Ce_1E_1e_5E_2e_4$  и  $Me_2E_1e_5E_2e_3$ ). Поверхности начала кристаллизации компонента  $C$  и соединения  $M$  являются общими для каждой из простых систем  $A - M - C$  и  $M - B - C$ .

Названные поверхности ликвидуса пересекаются по пяти эвтектическим кривым, которые сходятся в двух эвтектических точках  $E'_1$  и  $E'_2$ . Кривые  $e'_1E'_1$ ,  $e'_2E'_1$  и  $e'_5E'_1$  (или  $e_1E_1$ ,  $e_2E_1$  и  $e_5E_1$  в треугольнике  $A - M - C$ ) отвечают эвтектическим равновесиям  $Ж = A + C$ ,  $Ж = A + M$  и  $Ж = M + C$ , а кривые  $e'_3E'_2$ ,  $e'_4E'_2$  и  $e'_5E'_2$  (или  $e_3E_2$ ,  $e_4E_2$  и  $e_5E_2$  в треугольнике  $M - B - C$ ) — соответственно равновесиям  $Ж = M + B$ ,  $Ж = B + C$  и  $Ж = M + C$ .

Характер поверхностей ликвидуса соединения  $M$  и компонента  $C$  и,

следовательно, кривых  $e_5E_1$  и  $e_5E_2$  определяется природой соединения  $M$ . Если оно не диссоциирует при плавлении (сравнительно редкий случай), то на поверхностях ликвидуса вдоль разреза  $M - C$  образуется складка (хребет), начинающаяся от кривых ликвидуса соединения  $M$  (см. § 14). В этом случае эвтектические кривые  $e_5E_1$  и  $e_5E_2$  сходятся в точке  $e_5$  под углом и не продолжают одна другую. Значительно чаще соединение  $M$  диссоциирует в твердом и жидком состояниях, поэтому поверхности ликвидуса плавно продолжают одна другую при переходе через разрез  $M - C$  и в точке  $e_5$  на кривой  $E_1e_5E_2$  нет перелома.

Поверхность солидуса изображается двумя плоскостями треугольников  $a_2m_2c_2$  и  $b_2c_2m_2$ , отвечающими температурам  $t_{E_1}$  и  $t_{E_2}$  эвтектических равновесий  $Ж_{E_1} = A + M + C$  и  $Ж_{E_2} = M + B + C$ . Сплавы разреза  $M - C$  (см. рис. 93) заканчивают кристаллизацию при температуре  $t_{e_5}$  на горизонтали  $M_1C_1$ , при которой наблюдается эвтектическое равновесие  $Ж_{e_5} = M + C$ . Это равновесие также является неинвариантным ( $\beta = k - \phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ ), поскольку сплавы разреза  $M - C$  можно считать двухкомпонентными (см. выше).

В каждой из систем  $A - M - C$  и  $M - B - C$  между поверхностями ликвидуса и солидуса можно назвать еще по три линейчатые поверхности. В частности, температурам начала кристаллизации эвтектики  $A + C$  отвечает поверхность  $a_1a_2E_1c_2c$  (состоящая из двух частей  $a_1e_1'E_1a_2$  и  $ce_1'E_1c_2$ ), эвтектики  $A + M$  — поверхность  $aa_2E_1m_2m$  ( $ae_2'E_1a_2$  и  $me_2'E_1m_2$ ), эвтектики  $M + C$  — поверхность  $M_1m_2E_1c_2C_1$  ( $M_1e_5'E_1m_2$  и  $C_1e_5'E_1c_2$ ) и т.д. На плоскость концентрационного треугольника эти поверхности проектируются соответственно в треугольники  $AE_1C$ ,  $AE_1M$  и  $ME_1C$  ("вокруг" точки  $E_1$ ) и т.д.

Системы  $A - M - C$  и  $M - B - C$  можно рассматривать как самостоятельные, независимые одна от другой части сложной системы  $A - B - C$ . Самостоятельность этих систем, расположенных по обе стороны от разреза  $M - C$ , проявляется в том, что каждую из них можно изображать на отдельном концентрационном треугольнике и изучать независимо одну от другой.

## 2. Кристаллизация сплавов

Рассмотрим кристаллизацию нескольких сплавов из системы  $A - M - C$  (рис. 94). Поскольку сплавы разреза  $M - C$  можно рассматривать как двухкомпонентные (см. рис. 93), то анализ фазовых превращений в этих сплавах не вызывает трудностей (см. гл. 4). Например,

превращения в сплаве 1 можно записать как  $Ж_{1-e_5} \xrightarrow{t_1 - t_{e_5}} M$  (первичная кристаллизация соединения  $M$ ) и  $Ж_{e_5} \xrightarrow{t_{e_5}} M + C$  (эвтектическая кристаллизация). При первичной кристаллизации изменяет состав (по раз-

резу  $M - C$  в направлении от точки  $1$  к точке  $e_5$ ) только жидкая фаза, и все коноды, характеризующие равновесие жидкости и кристаллов соединения  $M$  в интервале кристаллизации, проходят через фигуративную точку сплава и вершину концентрационного треугольника, в которой находится соединение  $M$ .

На кривой охлаждения (рис. 95) сплав  $1$  имеет две критические точки (одна из них – горизонтальная площадка при  $t_{e_5}$ ), а в структуре – две структурные составляющие: первичные кристаллы соединения  $M$  и эвтектику  $M + C$ , доли которых измеряются соответственно отношениями отрезков  $1e_5/Me_5$  и  $1M/Me_5$ .

Аналогично сплаву  $1$  кристаллизуются другие сплавы разреза  $M - C$ , расположенные на участке  $e_5 - C$ . В этих сплавах выпадают первичные кристаллы компонента  $C$ , а затем – эвтектика  $M + C$ . Сплав, отвечающий по составу эвтектической точке  $e_5$  первичных кристаллов не содержит и кристаллизуется сразу в эвтектику  $M + C$ , имея на кривой охлаждения всего одну критическую точку (см. рис. 95).

Фазовые превращения в сплаве  $2$  можно записать в три стадии:  
 $J_2 - a \xrightarrow[t_2 - t_a]{} M$  (первичная кристаллизация),  $J_a - E_1 \xrightarrow[t_a - t_{E_1}]{} M + C$  и  $J_{E_1} \xrightarrow[t_{E_1}]{} A + M + C$  (кристаллизация двойной и тройной эвтектик). Следует отметить, что отрезок  $2a$ , по которому изменяет состав жидкая фаза при первичной кристаллизации соединения  $M$ , служит продолжением отрезка  $M2$ , поскольку все коноды, изображающие равновесие  $J = M$  в интервале температур  $t_2 - t_a$ , должны проходить через фигуративные точки сплава  $2$  и соединения  $M$ . В отличие от сплавов разреза  $M - C$  эвтектика  $M + C$  в сплаве  $2$  кристаллизуется в интервале температур  $t_a - t_{E_1}$  ( $\beta = k - \phi + 1 = 3 - 3 + 1 = 1$ ). В момент начала ее кристаллизации фигуративная точка сплава  $2$  находится на малой стороне  $Ma$  первого конодного треугольника  $MaC$ , а в момент окончания (при  $t_{E_1}$ ) – внутри последнего треугольника  $ME_1C$ . На кривой охлаждения этот сплав имеет три критические точки (см. рис. 95), а в структуре – три структурные составляющие: первичные кристаллы соединения  $M$ , эвтектику  $M + C$  и эвтектику  $M + A + C$ .

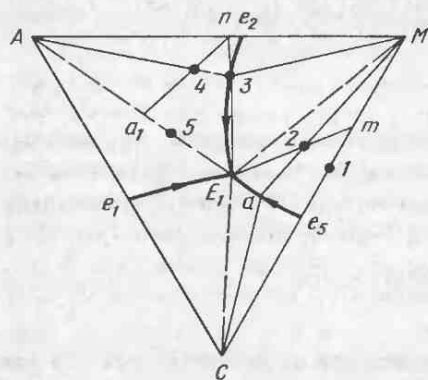


Рис. 94

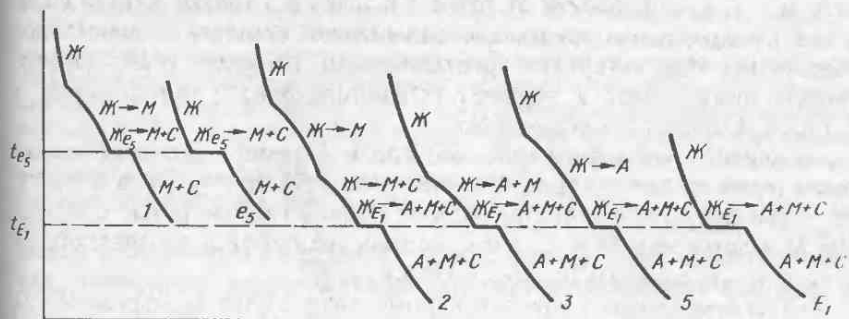


Рис. 95

Долю первичных кристаллов соединения  $M$  можно определить в момент окончания первичной кристаллизации (когда жидкость принимает состав точки  $a$  на кривой  $e_2E_1$ ) отношением отрезков  $2a/Ma$ . Отношение отрезков  $2M/Ma$  будет характеризовать долю жидкости  $Ж_a$ , из которой при более низких температурах выделяются эвтектические составляющие  $M + C$  и  $A + M + C$ . Доля жидкости  $Ж_{E_1}$ , из которой при температуре  $t_{E_1}$  кристаллизуется эвтектика  $A + M + C$ , измеряется отношением отрезков  $2m/E_1m$ . По разности отношений отрезков  $(2M/Ma - 2m/E_1m)$  можно оценить долю эвтектики  $M + C$ .

Долю эвтектики  $M + C$  можно также найти по разности отношений отрезков  $(2E_1/E_1m - 2a/Ma)$ , где первое отношение характеризует долю всей твердой части сплава при температуре  $t_{E_1}$  (она состоит из первичных кристаллов соединения  $M$  и эвтектики  $M + C$ ), а второе — долю первичных кристаллов соединения  $M$  (см. выше). Наконец, долю эвтектики  $M + C$  можно найти, если из единицы вычесть доли первичных кристаллов соединения  $M$  и эвтектики  $A + M + C$ , т.е. по разности  $[1 - (2a/Aa + 2m/E_1m)]$ .

Если фигуративная точка сплава располагается на одной из эвтектических кривых, то в сплаве не будет первичных кристаллов. Кристаллизация такого сплава начнется с выделения соответствующей двойной эвтектики, а затем при температуре  $t_{E_1}$  выделится тройная эвтектика. Например, кристаллизацию сплава  $Z_3$ , расположенного на кривой  $e_2E_1$ , можно записать как  $Ж_{Z_3 - E_1} \xrightarrow{t_3 - t_{E_1}} A + M$  и  $Ж_{E_1} \xrightarrow{t_{E_1}} A + M + C$ . На кривой охлаждения этот сплав имеет две критические точки (см. рис. 106), а в структуре — две структурные составляющие: колонии двойной  $A + M$ - и тройной  $A + M + C$ -эвтектик. Доли этих эвтектик можно определить при температуре  $t_{E_1}$ , когда закончилась кристаллизация эвтектики  $A + M$ , а кристаллизация эвтектики  $A + M + C$  еще не началась. Доля жидкости  $Ж_{E_1}$  (или эвтектики  $A + M + C$ ) измеряется отношением отрезков  $Z_3n/E_1n$ , а отношение  $E_1Z_3/E_1n$  характеризует долю эвтектики  $A + M$ .

Точка  $n$  на стороне концентрационного треугольника изображает состав эвтектики  $A + M$  в сплаве  $Z$  в момент окончания ее кристаллизации (при температуре

$t_{E_1}$ ). Видно, что он отличается от состава эвтектики  $A + M$  в сплавах системы  $A - M$  (точка  $e_2$ ). Следовательно, при кристаллизации двойной эвтектики в тройных сплавах ее состав изменяется и не обязательно совпадает с составом этой же эвтектики в двойных сплавах. Точка  $n$  изображает также состав эвтектики  $A + M$  и в других сплавах, расположенных на отрезках  $A - Z$  и  $Z - M$ , поскольку и в них эта эвтектика начинает кристаллизоваться при температуре  $t_3$  из жидкости  $Ж_3$ . Таким образом, треугольник  $AE_1n$  оказывается построенным на всех (трех) структурных составляющих сплавов области  $Ae_2E_1$ . Отсюда долю эвтектики  $A + M$  в сплаве 4, аналогичном сплаву 2 (см. выше), можно также найти с помощью отношения отрезков  $4a_1/a_{1n}$ .

Фигуративная точка сплава 5 располагается на отрезке  $AE_1$ , поэтому фазовые превращения при его кристаллизации записывают как

$Ж_5 - E_1 \xrightarrow{t_5 - t_{E_1}} A$  (первичная кристаллизация) и  $Ж_{E_1} \xrightarrow{t_{E_1}} A + M + C$  (эвтектическая кристаллизация). Иными словами, в этом сплаве не кристаллизуется двойная эвтектика. На кривой охлаждения сплав 5 имеет две критические точки (см. рис. 95), а в структуре — две структурные составляющие: первичные кристаллы компонента и эвтектику  $A + M + C$ . Доли этих структурных составляющих можно измерить отношениями отрезков  $5E_1/E_1A$  и  $5A/E_1A$ .

Наконец, сплав, отвечающий по составу точке  $E_1$ , кристаллизуется при постоянной температуре  $t_{E_1}$  (см. рис. 95) и содержит только одну структурную составляющую — эвтектику  $A + M + C$ .

Рассмотренные особенности кристаллизации характерны и для сплавов системы  $M - B - C$ .

### 3. Изотермические разрезы

Изотермические разрезы системы  $A - B - C$  оказываются комбинированными, т.е. состоят из разрезов простых эвтектических систем  $A - M - C$  и  $M - B - C$ . Приведенные на рис. 96, а — в разрезы построены в предположении, что температуры плавления компонентов  $A, B, C$  и соединения  $M$  равны 900, 1000, 800 и 1100 °С, эвтектик  $e_1, e_2, e_3, e_4$  и  $e_5$  — 750, 800, 850, 700 и 650 °С и эвтектик  $E_1$  и  $E_2$  — 550 и 500 °С.

Не останавливаясь на их построении, отметим, что характер изотерм поверхностей ликвидуса соединения  $M$  (кривые  $e_2a$  и  $a_1a_2$  на рис. 96, а и б) и компонента  $C$  (кривая  $a_3e_4$  на рис. 96, б) определяется природой соединения  $M$ . Если оно диссоциирует при плавлении, то эти изотермы — плавные кривые (без точки перелома на линии разреза  $M - C$ ). Если же соединение  $M$  не диссоциирует в твердом состоянии и при плавлении, то на изотермах ликвидуса наблюдаются точки перелома. В этом случае каждая изотерма будет состоять из двух кривых (одна в треугольнике  $A - M - C$ , другая в треугольнике  $M - B - C$ ). Вершины углов, под которыми эти кривые встречаются на разрезе  $M - C$ , будут направлены к эвтектической точке  $e_5$ .

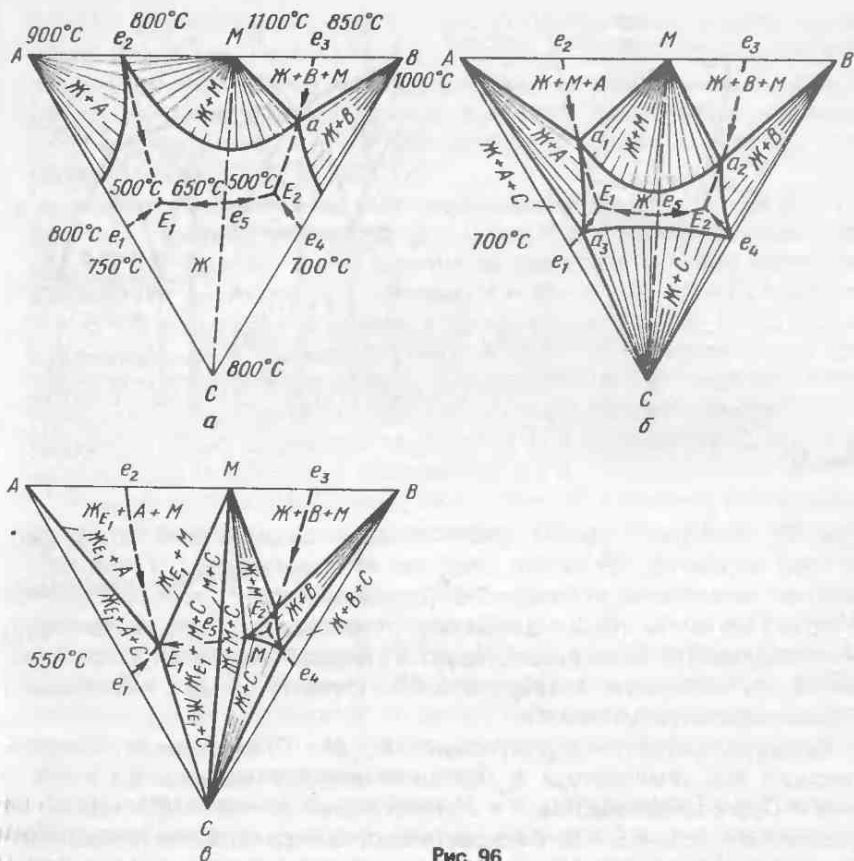


Рис. 96

Если промежуточная фаза  $M$  имеет переменный состав, то аналогичные точки перелома могут наблюдаться на изотермах поверхностей солидуса и сольвуса.

#### 4. Политермические разрезы

Поскольку рассматриваемая система  $A - B - C$  состоит из двух простых эвтектических систем  $A - M - C$  и  $M - B - C$ , то ее политермические разрезы также будут комбинированными. В качестве примера построим политермический разрез  $mn$ , проходящий примерно параллельно двойной системе  $A - B$  (рис. 97, а).

Этот разрез пересекает три области  $Ae_1E_1e_2$ ,  $Be_3E_2e_4$  и  $e_2E_1e_5E_2e_3$  первичной кристаллизации компонентов  $A$ ,  $B$  и соединения  $M$ , поэтому его кривая ликвидуса состоит из трех участков  $m'2'$ ,  $2'6'$  и  $6'n'$

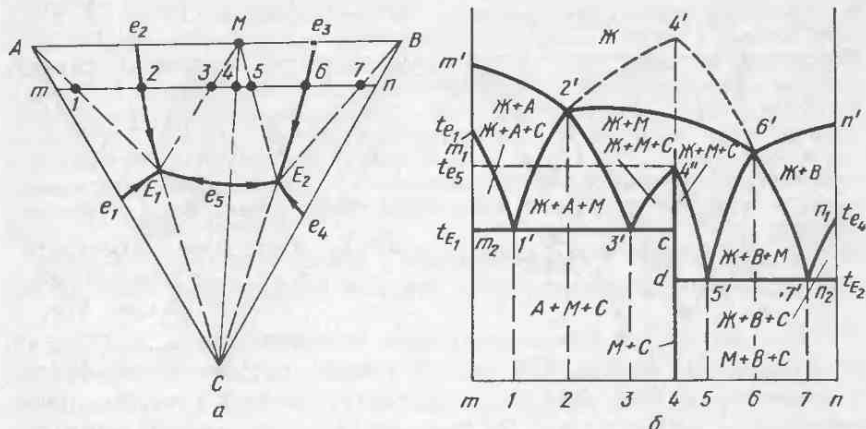


Рис. 97

(рис. 97, б). Кривую начала кристаллизации соединения  $M$  можно дать в двух вариантах. Если это соединение диссоциирует в твердом и жидком состояниях, то кривая  $2'6'$  (сплошная) носит плавный характер и может не иметь точки максимума, отвечающей сплаву 4. Наоборот, если соединение  $M$  не диссоциирует в твердом состоянии и при плавлении, то на кривой ликвидуса  $2'4'6'$  (пунктир) будет наблюдаться резкий максимум в точке  $4'$ .

Сплавы участка  $m - 4$  (треугольник  $A - M - C$ ) заканчивают кристаллизацию при температуре  $t_{E_1}$  по эвтектической реакции  $Ж_{E_1} \rightarrow A + M + C$ , а сплавы участка  $4 - n$  (треугольник  $M - B - C$ ) — при  $t_{E_2}$  по реакции  $Ж_{E_2} \rightarrow M + B + C$ . Следовательно, солидус разреза изображается двумя горизонталями  $m_2c$  и  $dn_2$ , ниже которых сплавы состоят из трех фаз  $A + M + C$  и  $M + B + C$ . Что касается сплава 4 (разрез  $M - C$ ), то он заканчивает кристаллизацию при температуре  $t_{e_5}$  (точка  $4'$ ) по эвтектической реакции  $Ж_{e_5} \rightarrow M + C$  и в твердом состоянии содержит две фазы  $M + C$ .

Остальные промежуточные кривые между ликвидусом и солидусом представляют собой следы от сечения линейчатых поверхностей начала кристаллизации различных двойных эвтектик. В сплавах участка  $m - 1$ , расположенных в треугольнике  $AE_1C$  (см. рис. 97, а), вслед за первичными кристаллами компонента  $A$  выделяется эвтектика  $A + C$ . В двойном сплаве  $m$  эта эвтектика кристаллизуется при температуре  $t_{e_1}$  (точка  $m_1$  на ординате сплава  $m$ ). При переходе от этого сплава к сплаву 1 температура начала кристаллизации эвтектики  $A + C$  постепенно понижается от  $t_{e_1}$  до  $t_{E_1}$ , что на разрезе изображает кривая  $m_11'$  (см. рис. 97, б). Аналогично эвтектика  $A + M$  кристаллизу-



ется во всех сплавах участка 1 – 3, расположенных в треугольнике  $AE_1M$ . При переходе от сплава 1 к сплаву 2 температура начала кристаллизации этой эвтектики повышается от  $t_{E_1}$  до  $t'_2$  (точка 2' располагается на эвтектической кривой  $e_2E_1$  при температуре несколько ниже  $t_{e_2}$ , см. рис. 97, а), а при переходе от сплава 2 к сплаву 3 она понижается от  $t'_2$  до  $t_{E_1}$  и т.д.

Особого внимания в рассматриваемой системе  $A - B - C$  заслуживает политермический разрез  $M - C$  (см. рис. 93). С помощью этого разреза система  $A - B - C$  делится на две более простые и независимые одна от другой части – системы  $A - M - C$  и  $M - B - C$ . В системе  $A - B - C$  разрез  $M - C$  является как бы водоразделом: благодаря его существованию в сплавах системы  $A - M - C$  не встречаются кристаллы компонента  $B$ , а в сплавах системы  $M - B - C$  – соответственно кристаллы компонента  $A$ . Наконец, сплавы самого разреза  $M - C$  содержат только кристаллы соединения  $M$  и компонента  $C$ , т.е. в них не встречаются кристаллы компонентов  $A$  и  $B$ .

Важная особенность разреза  $M - C$  состоит в том, что его в отличие от других политермических разрезов можно рассматривать как двойную систему эвтектического типа (см. выше). При любой температуре в любом сплаве этого разреза можно указать составы равновесных фаз и оценить их доли, чего нельзя делать на других политермических разрезах. Политермический разрез  $M - C$  является единственным в системе  $A - B - C$ , который изображает фазовые равновесия в тройных сплавах. Другими словами, по своим свойствам этот разрез не отличается от диаграммы состояния двойной системы с нонвариантным эвтектическим равновесием (см. гл. 3).

Политермические разрезы типа  $M - C$ , обладающие свойствами диаграмм состояния двойных систем, называют квазибинарными (или квазидвойными). Приставка "квази-" в переводе с латинского означает "как бы", "как будто". Следовательно, квазибинарный разрез – это как бы диаграмма состояния двойной системы со всеми присущими ей свойствами. Квазибинарные разрезы часто неудачно называют псевдобинарными. Приставка "псевдо-" (греч.) означает "лже-", "ложно-", что не подчеркивает, а, наоборот, ставит под сомнение сходство этих разрезов с диаграммами состояния двойных систем.

Эвтектическая точка  $e_s$  на разрезе  $M - C$  также имеет особенности. Температура этой точки ( $t_{e_s}$ ) ниже температур плавления компонента  $C$  и соединения  $M$ , но выше температур эвтектических точек  $E_1$  ( $t_{E_1}$ ) и  $E_2$  ( $t_{E_2}$ ). Такие эвтектические точки на квазибинарных разрезах называют седловинными (или перевальными).

Примерами квазибинарных разрезов в тройных системах могут служить разрезы  $Mg - Zn_2Zr$ ,  $Al - Mg_2Si$ ,  $Cu - NiBe$  и др. Квазибинарные разрезы могут быть образованы одним из компонентов и тройным

соединением (например,  $Mg - Al_2Zn_3Mg_3$ ,  $Al - Al_2CuMg$  и др.), а также различными соединениями (см. § 48).

Деление тройных систем с конгруэнтно плавящимися соединениями на более простые, независимые одна от других системы, проводимое с помощью квазибинарных разрезов, называют *сингулярной триангуляцией* (по Н.С.Курнакову). Квазибинарные разрезы играют большую роль в исследованиях фазовых равновесий в системах с промежуточными фазами и разработке новых сплавов с требуемыми свойствами.

#### § 44. Диаграммы состояния систем с несколькими конгруэнтно плавящимися соединениями

Триангуляция системы  $A - B - C$  с двойным конгруэнтно плавящимся соединением  $M$  с помощью единственного квазибинарного разреза  $M - C$  (см. рис. 92) не вызывает трудностей. Также несложно выглядит триангуляция системы  $A - B - C$  с двумя конгруэнтно плавящимися соединениями  $M_1$  и  $M_2$ , если они образуются в системе  $A - B$  (рис. 98). Эта система триангулируется с помощью двух квазибинарных разрезов  $C - M_1$  и  $C - M_2$ .

Некоторые трудности возникают, если соединения  $M_1$  и  $M_2$  образуются в разных двойных системах, например,  $A - B$  и  $A - C$  (рис. 99). В этом случае возможны два варианта триангуляции: с помощью квазибинарного разреза  $M_2 - B$  (рис. 99, а) и с помощью разреза  $M_1 - C$  (рис. 99, б). В обоих вариантах квазибинарным является также разрез  $M_1 - M_2$ .

Если квазибинарным является разрез  $M_2 - B$  (см. рис. 99, а), то сплавление соединения  $M_2$  с компонентом  $B$  не вызовет каких-либо реакций. Наоборот, при сплавлении соединения  $M_1$  с компонентом  $C$  пойдет реакция образования соединения  $M_2$  и компонента  $B$ , т.е.  $M_1 + C \rightarrow M_2 + B$ . В другом же случае (см. рис. 99, б) при сплавлении соединения  $M_2$  с компонентом  $B$  обязательно пойдет реакция образования соединения  $M_1$  и компонента  $C$ , т.е.  $M_2 + B \rightarrow M_1 + C$ . Сплавление же соединения  $M_1$  с компонентом  $C$  никаких реакций не вызовет.

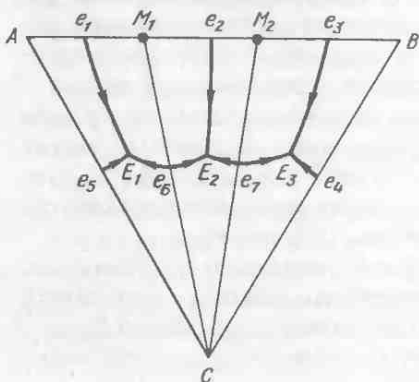


Рис. 98

Очевидно, триангуляцию системы  $A - B - C$  можно провести, если принять квазибинарным только один из перекрещивающихся разрезов  $M_2 - B$  или  $M_1 - C$ . Какой-то из этих разрезов не должен быть квазибинарным, поскольку в тройном сплаве  $x$ , отвечающем точке их пересечения, ни при какой температуре в равновесии не может быть более трех твердых фаз (а у нас их четыре — компоненты  $B$ ,  $C$  и соединения  $M_1$  и  $M_2$ ).

Вопрос о квазибинарности разреза  $M_2 - B$  или  $M_1 - C$  рекомендуется решать экспериментальным исследованием фазового состава сплава  $x$ , расположенного в точке пересечения разрезов. Если после приведения в равновесное состояние в этом сплаве обнаружатся кристаллы соединения  $M_2$  и компонента  $B$ , то квазибинар-

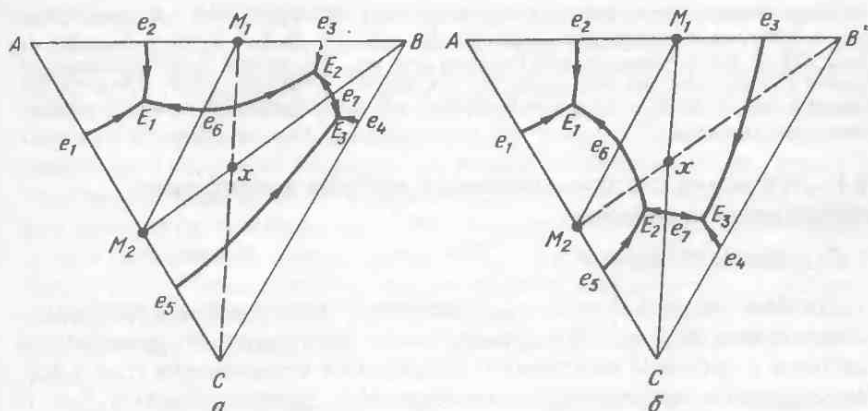


Рис. 99

ным будет разрез  $M_2 - B$ , а пересекающий его разрез  $M_1 - C$  — обычным политермическим разрезом. В этом случае реализуется первый вариант триангуляции (см. рис. 99, а). Если же в сплаве  $x$  будут обнаружены кристаллы соединения  $M_1$  и компонента  $C$ , то квазибинарным будет разрез  $M_1 - C$  и принимают второй вариант триангуляции (см. рис. 99, б).

Рассмотренный подход к выбору одного из вариантов триангуляции системы  $A - B - C$  с двумя двойными конгруэнтно плавящимися соединениями  $M_1$  и  $M_2$  из разных двойных систем известен как "метод исключения сечения" (предложен В.Гюртлворм).

Сплав  $x$  в твердом состоянии может оказаться однофазным, когда в точке пересечения разрезов  $M_2 - B$  и  $M_1 - C$  образуется тройное соединение  $S$  (рис. 100). Тогда квазибинарными оказываются разрезы  $M_1 - S$ ,  $S - B$ ,  $S - C$  и  $M_2 - S$  и один из пересекающихся разрезов —  $M_1 - M_2$  или  $A - S$ . Нетрудно видеть, что при образовании тройного соединения  $S$  также возможны два варианта триангуляции: а) с

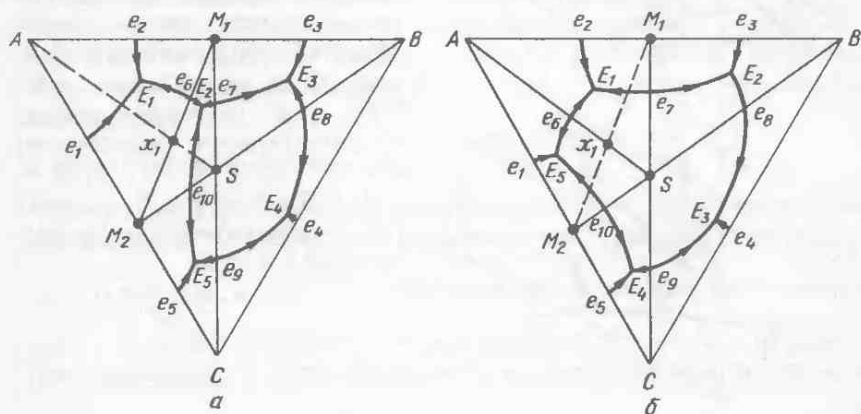


Рис. 100

помощью квазибинарных разрезов  $M_1 - S, S - B, S - C, M_2 - S$  и  $M_1 - M_2$  (рис. 100, а) и б) с помощью квазибинарных разрезов  $M_1 - S, S - B, S - C, M_2 - S$  и  $A - S$  (рис. 100, б). Как и в предыдущей системе (см. рис. 99), вопрос о квазибинарности одного из пересекающихся разрезов  $M_1 - M_2$  или  $A - S$  можно решить путем экспериментального изучения фазового состава сплава  $x_1$ , отвечающего точке пересечения этих разрезов.

## § 45. Диаграмма состояния системы с двойным инконгруэнтно плавящимся соединением

### 1. Диаграмма состояния

Тройная система  $A - B - C$  с двойным инконгруэнтно плавящимся соединением  $M$  (рис. 101) существенно отличается от предыдущей системы с двойным конгруэнтно плавящимся соединением (см. § 43). Инконгруэнтно плавящееся соединение  $M$  в двойной системе  $A - B$  образуется по перитектической реакции  $Ж_p + A \rightarrow M$ , остальные системы  $A - C$  и  $B - C$  — эвтектического типа.

Четыре (по числу компонентов  $A, B, C$  и соединения  $M$ ) поверхности ликвидуса  $A'e_1P'p'$ ,  $B'e_2E'e_3$ ,  $C'e_1P'E'e_3$  и  $p'P'E'e_2$  пересекаются между собой по четырем эвтектическим ( $e_1'P', P'E', e_2'E'$  и  $e_3'E'$ ) и одной перитектической ( $p'P'$ ) кривым (на плоскости концентрационного треугольника области кристаллизации компонентов  $A, B, C$  и соединения  $M$  и пограничные кривые  $e_1P, PE, e_2E, e_3E$  и  $pP$ ). Фигуративная точка инконгруэнтно плавящегося соединения  $M$  лежит вне области  $pPEe_2$ , в то время как фигуративные точки конгруэнтно плавящихся соединений всегда располагаются внутри своих областей кристаллизации (см. рис. 92 и др.). Кривые  $e_1'P', P'E', e_2'E'$  и  $e_3'E'$  отвечают эвтектическим равновесиям  $Ж = A + C, Ж = M + C, Ж = M + B$  и  $Ж = B + C$ , а кривая  $p'P'$  — перитектическому равновесию  $Ж + A = M$ .

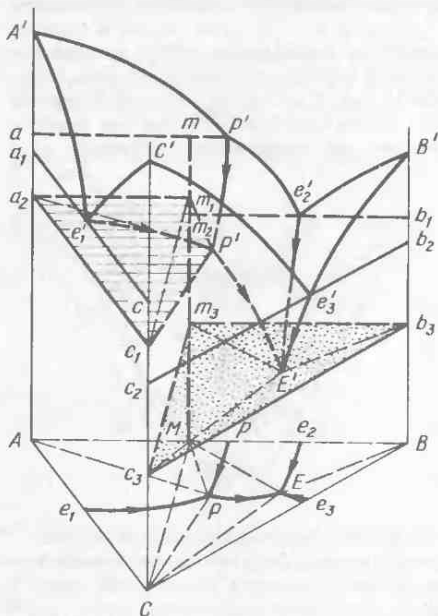


Рис. 101

Поверхность солидуса изображается двумя плоскостями треугольников  $a_2m_1c_1$  и  $c_3m_3b_3$  при температурах  $t_P$  (или  $t_P$ ) и  $t_E$  (или  $t_E$ ). Треугольник  $a_2m_2c_1$  является частью четырехугольника  $a_2m_1Pc_1$  (или  $AMPC$ ), во всех сплавах которого при температуре  $t_P$  наблюдается перитектическое равновесие  $J_P + A \rightleftharpoons M + C$  (см. также § 41). Как и в системе с аналогичным равновесием  $J_P + \alpha_a \rightleftharpoons \beta_b + \gamma_c$ , в котором участвуют граничные растворы на основе компонентов (см. рис. 87), перитектическая точка  $P$ , изображающая состав жидкости  $J_P$ , лежит вне конодного треугольника  $AMC$ , образованного твердыми фазами  $A$ ,  $M$  и  $C$ . В сплавах треугольника  $AMC$  перитектическая реакция  $J_P + A \rightarrow M + C$  заканчивается исчезновением жидкости  $J_P$ . Кристаллизация остальных сплавов, расположенных в треугольнике  $MBC$ , заканчивается при температуре  $t_E$  по эвтектической реакции  $J_E \rightarrow M + B + C$ .

Между поверхностями ликвидуса и солидуса можно назвать несколько промежуточных (линейчатых) поверхностей. Температурам начала кристаллизации эвтектик  $A + C$ ,  $M + C$ ,  $M + B$  и  $B + C$  отвечают поверхности  $e'_1a_1a_2Pc_2c_1$  (или две ее части  $e'_1P'a_2a_1$  и  $e'_1P'c_2c_1$ ),  $P'c_1c_3E'm_3m_2$  ( $P'E'c_3c_1$  и  $P'E'm_3m_2$ ),  $e'_2m_2m_3E'b_3b_1$  ( $e'_2E'm_3m_1$  и  $e'_2E'b_3b_1$ ) и  $e'_3b_2b_3E'c_2c_3$  ( $e'_3E'b_3b_2$  и  $e'_2E'c_3c_2$ ). На плоскость концентрационного треугольника эти поверхности проектируются соответственно в области  $APC$ ,  $MPCEM$ ,  $MEB$  и  $BEC$ . Обратим внимание на линейчатую поверхность начала кристаллизации эвтектики  $M + C$ . Эта эвтектика кристаллизуется во всех сплавах треугольника  $MEC$ , но разные температуры начала кристаллизации (изображаемые поверхностью  $P'c_1c_3E'm_3m_2$ ) она имеет только в сплавах области  $MPCEM$ . В сплавах треугольника  $MPC$  эта эвтектика начинает кристаллизоваться при температуре  $t_P$  (по окончании перитектической реакции  $J_P + A \rightarrow M + C$  с исчезновением кристаллов компонента  $A$ ).

Наконец, еще две линейчатые поверхности  $ap'P'a_2$  и  $mp'P'm_1$  (на плоскости концентрационного треугольника — области  $ApP$  и  $MpP$ ) отвечают температурам начала и конца кристаллизации соединения  $M$  по перитектической реакции  $J + A \rightarrow M$  (с исчезновением кристаллов компонента  $A$ ).

## 2. Кристаллизация сплавов

Кристаллизация сплава 1, расположенного в точке пересечения диагоналей  $AP$  и  $MC$  четырехугольника  $AMPC$  (рис. 102), протекает в две стадии:  $J_1 - P \xrightarrow{t_1 - t_P} A$  (первичная кристаллизация компонента  $A$ )

и  $J_P + A \xrightarrow{t_P} M + C$  (перитектическая реакция). До начала этой реакции при температуре  $t_P$  доли жидкости  $J_P$  и кристаллов компонента  $A$  из-

меряются отношениями отрезков  $1A/AP$  и  $1P/AP$ . Только при таком соотношении количеств исходных фаз перитектическая реакция  $Ж_P + A \rightarrow M + C$  протекает с одновременным исчезновением жидкости  $Ж_P$  и кристаллов компонента  $A$  (см. также § 41). По окончании этой реакции сплав 1 оказывается состоящим из кристаллов соединения  $M$  и компонента  $C$ , доли которых измеряются соответственно отношениями отрезков  $1C/MC$  и  $1M/MC$ . Кривая охлаждения сплава с двумя критическими точками показана на рис. 103, а схема его структуры – на рис. 104, а.

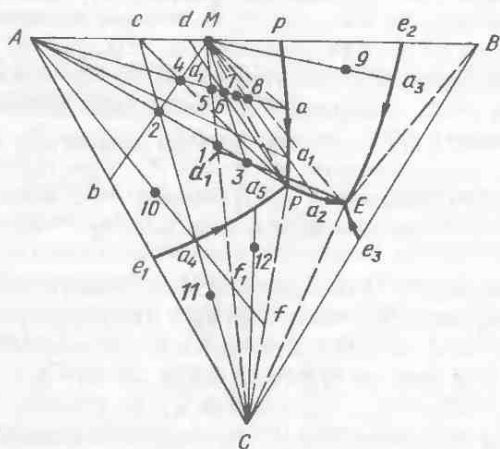


Рис. 102

Аналогичные превращения ( $Ж_{2-P} \xrightarrow{t_2 - t_P} A$  и  $Ж_P + A \xrightarrow{t_P} M + C$ ) протекают в сплаве 2, расположенном в треугольнике  $AMC$  на линии  $AP$ , но перитектическая реакция в этом сплаве заканчивается исчезновением жидкости  $Ж_P$  (т.е. с остатком кристаллов компонента  $A$ ). При температуре  $t_P$  в этом сплаве жидкости  $Ж_P$  меньше ( $2A/AP < 1A/AP$ ), а кристаллов компонента  $A$ , наоборот, больше ( $2P/AP > 1P/AP$ ), чем требуется для их полного расходования на образование кристаллов соединения  $M$  и компонента  $C$  (как в сплаве 1). Недостающую долю жидкости  $Ж_P$  можно оценить по разности отношений отрезков  $(2A/AP - 1A/AP) = -12/AP$ . Знак "минус" означает, что жидкости  $Ж_P$  не хватает. Это же отношение отрезков, но с обратным знаком, характеризует избыточную долю (или остаток) кристаллов компонента  $A$ :  $(2P/AP - 1P/AP) = 12/AP$ .

Кривая охлаждения сплава 2 аналогична кривой охлаждения сплава 1 (рис. 103); его структура с двумя структурными составляющими – первичными кристаллами компонента  $A$  и смесью  $M + C$  перитектического происхождения – показана на рис. 104, б. По правилу центра тяжести треугольника  $AMC$ , долю смеси  $M + C$  можно определить отношением отрезков  $2A/A1$ . Отношение отрезков  $12/1A$  будет характеризовать долю оставшихся кристаллов компонента  $A$ . Отдельно доли кристаллов соединения  $M$  и компонента  $C$  можно определить отноше-

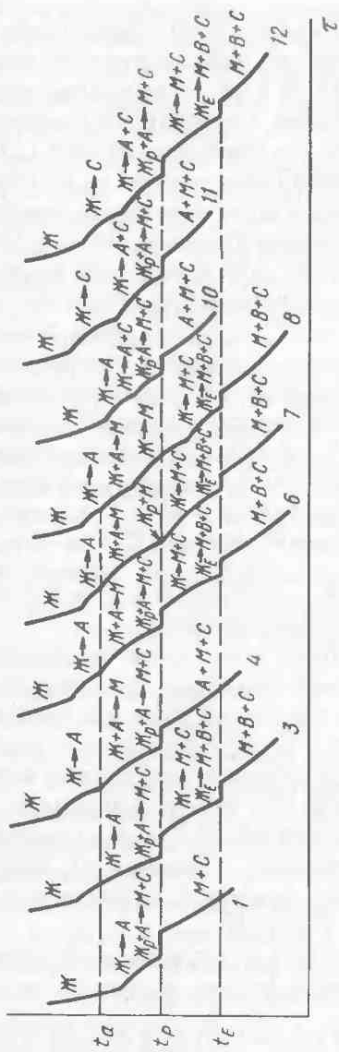


Рис. 103

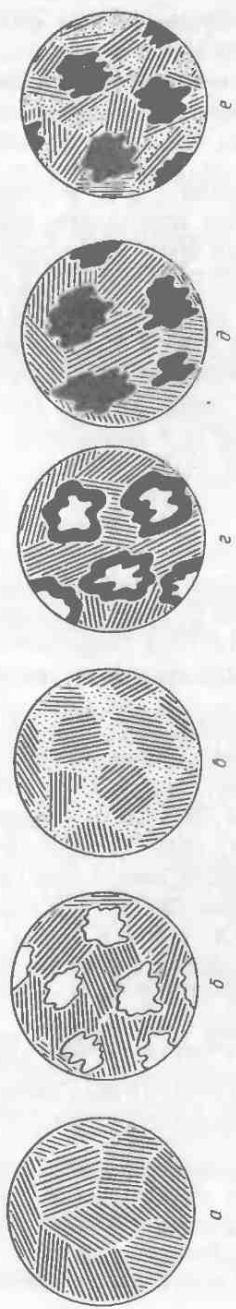


Рис. 104

ниями отрезков  $2b/Mb$  и  $2c/Cc$  (или, как в сплаве 1, — отношениями  $1C/MC$  и  $1M/MC$ ).

Фигуративная точка сплава 3 расположена в треугольнике  $MPC$  (на той же линии  $AP$ ). Начальные стадии кристаллизации этого сплава ( $J_{3-p} \xrightarrow{t_3 - t_p} A$  и  $J_p + A \xrightarrow{t_p} M + C$ ) аналогичны стадиям кристаллизации сплавов 1 и 2, но перитектическая реакция заканчивается исчезновением кристаллов компонента  $A$  (т.е. с остатком жидкости  $J_p$ ), так как при температуре  $t_p$  в сплаве 3 кристаллов компонента  $A$  меньше ( $3P/AP < 1P/AP$ ), а жидкости  $J_p$ , наоборот, больше ( $3A/AP > 1A/AP$ ), чем требуется для их полного расходования на образование смеси кристаллов  $M + C$ . Недостающую долю кристаллов компонента  $A$  можно определить по разности отношений отрезков  $(3P/AP - 1P/AP) = -13/AP$  (знак "минус" опять означает, что кристаллов компонента  $A$  не хватает), а избыточную долю (или остаток) жидкости  $J_p$  — соответственно по разности  $(3A/AP - 1A/AP) = 13/AP$ . Недостаток кристаллов компонента  $A$  равен по величине, но обратен по знаку избытку жидкости  $J_p$  (см. аналогичные отношения отрезков для сплава 2). Таким образом, по окончании перитектической реакции в сплаве 3 в равновесии остаются жидкость  $J_p$  и кристаллы соединения  $M$  и компонента  $C$ . Доля оставшейся жидкости  $J_p$  измеряется отношением отрезков  $13/1P$ , а образовавшихся кристаллов —  $M + C$  — отношением  $3P/1P$ . Остальные фазовые превращения в сплаве 3 при понижении

температуры можно записать как  $J_p - E \xrightarrow{t_p - t_E} M + C$  и  $J_E \xrightarrow{t_E} M + B + C$  (кристаллизация двойной и тройной эвтектик).

На кривой охлаждения сплава 3 (рис. 103) видны три критические точки (две нижние — горизонтальные площадки при температурах  $t_p$  и  $t_E$ ), а в структуре (рис. 104, в) — главным образом три структурные составляющие: смеси кристаллов  $M + C$  перитектического и эвтектического происхождения (различить эти составляющие трудно) и тройная эвтектика  $M + B + C$ . Долю эвтектики  $M + B + C$  (или жидкости  $J_E$ ) можно определить отношением отрезков  $3b_1/b_1E$ , а суммарную долю кристаллов  $M + C$  разного происхождения — отношением  $3E/b_1E$ . Долю эвтектики  $M + C$  в сплаве 3 нетрудно оценить по разности отношений отрезков  $(13/1P - 3b_1/b_1E)$  или  $(3E/b_1E - 3P/1P)$ .

Фигуративная точка сплава 4 располагается в области  $ApP$  (попадая также в четырехугольник  $AMPC$ ). Следовательно, по окончании первичной кристаллизации компонента  $A$  ( $J_4 - a \xrightarrow{t_4 - t_a} A$ ) в сплаве протекает первая ( $J_a - p + A \xrightarrow{t_a - t_p} M$ ), а затем — вторая перитектическая реакция  $J_p + A \rightarrow M + C$ . Первая перитектическая реакция начнется в тот



момент, когда жидкость примет состав точки  $a$  на кривой  $pP$  (фигуративная точка сплава 4 окажется на большой стороне  $Aa$  первого кодового треугольника  $AaM$ ), а закончится при температуре  $t_p$ . При этой температуре в сплаве останутся и жидкость  $J_p$ , и кристаллы компонента  $A$  (их доли по правилу центра тяжести треугольника  $AMP$  измеряются отношениями отрезков  $4c/cP$  и  $47/A7$ ), необходимые для протекания второй перитектической реакции  $J_p + A \rightarrow M + C$ . Поскольку фигуративная точка сплава 4 располагается в треугольнике  $AMC$ , то перитектическая реакция  $J_p + A \rightarrow M + C$ , как в сплаве 2, закончится исчезновением жидкости  $J_p$  (с остатком кристаллов компонента  $A$ ). Доля оставшихся кристаллов этого компонента определится отношением отрезков  $45/A5$ , а отношение  $4A/A5$  будет характеризовать суммарную долю кристаллов соединения  $M$  и компонента  $C$ .

На кривой охлаждения сплава 4 видны три критические точки (см. рис. 103), а в структуре (рис. 104,  $z$ ) — три структурные составляющие: первичные кристаллы компонента  $A$  с характерными разъеденными краями (из-за взаимодействия с жидкостью), кристаллы соединения  $M$  в виде ободков вокруг этих кристаллов и смесь кристаллов  $M + C$  перитектического происхождения.

Фазовые превращения в сплаве 5, расположенном в точке пересечения линии  $Aa$  и разреза  $M - C$ , аналогичны превращениям в сплаве 4:  $J_{5-a} \xrightarrow{t_s - t_a} A$ ,  $J_{a-p} + A \xrightarrow{t_a - t_p} M$  и  $J_p + A \xrightarrow{t_p} M + C$ , но перитектическая реакция при температуре  $t_p$  заканчивается одновременным исчезновением жидкости  $J_p$  и кристаллов компонента  $A$  (как в сплаве 1 — см. выше). На кривой охлаждения сплав 5 также имеет три критические точки, а в структуре — две структурные составляющие: кристаллы соединения  $M$  и смесь кристаллов  $M + C$  перитектического происхождения (рис. 104,  $d$ ). Доли этих составляющих можно определить отношениями отрезков  $51/1M$  и  $5M/1M$ . Последнее отношение по существу характеризует суммарную долю жидкости  $J_p$  и кристаллов компонента  $A$  при температуре  $t_p$  до начала перитектической реакции  $J_p + A \rightarrow M + C$ , что следует из правила центра тяжести треугольника  $AMP$ .

Фигуративная точка сплава 6 находится в треугольнике  $MPC$ , одновременно попадая в треугольник  $MBC$ . От предыдущих сплавов 4 и 5 этот сплав отличается тем, что перитектическая реакция  $J_p + A \rightarrow M + C$  в нем заканчивается исчезновением кристаллов компонента  $A$ , т.е. с остатком жидкости  $J_p$  (как в сплаве 3). Долю оставшейся жидкости можно оценить отношением отрезков  $6d_1/Pd_1$ . До начала перитектической реакции жидкости  $J_p$  было больше ( $6d/Pd$ ). Следовательно, разность отношений отрезков  $(6d/Pd - 6d_1/Pd_1)$  будет характеризовать долю жидкости  $J_p$ , которая расходуется вместе с кристаллами ком-

понента А на образование смеси кристаллов  $M + C$ . При дальнейшем понижении температуры из оставшейся жидкости  $Ж_P$  по кривой  $PE$  сначала выделяется эвтектика  $M + C$ , а затем при температуре  $t_E$  из жидкости  $Ж_E$  — эвтектика  $M + B + C$ . В итоге, на кривой охлаждения сплава 6 (см. рис. 103) можно отметить четыре критические точки, а в структуре — главным образом четыре структурные составляющие: кристаллы соединения  $M$ , образовавшиеся по перитектической реакции  $Ж + A \rightarrow M$ , смесь кристаллов  $M + C$  перитектического и эвтектического происхождения и эвтектику  $M + B + C$ .

Долю кристаллов соединения  $M$ , образовавшихся по перитектической реакции, можно оценить отношением отрезков  $63/3M$ , а смеси  $M + C$  перитектического происхождения — по разности отношений отрезков  $(6P/Pd_1 - 63/3M)$ , где отношение отрезков  $6P/Pd$  характеризует суммарную долю соединения  $M$  и компонента  $C$  в момент окончания перитектической реакции  $Ж_P + A \rightarrow M + C$ . Что касается доли эвтектики  $M + B + C$  (или жидкости  $Ж_E$  из которой она выделяется), то ее нетрудно найти, сделав те же построения, что для сплава 3. Зная суммарную долю эвтектик  $M + C$  и  $M + B + C$  (или жидкости  $Ж_P$ , оставшейся после перитектической реакции  $Ж_P + A \rightarrow M + C$ ), которая измеряется отношением отрезков  $6d_1/Pd_1$ , можно найти и долю эвтектики  $M + C$ .

Фигуративная точка сплава 7 располагается на стороне  $MP$  четырехугольника  $AMPC$ . Как и в сплавах 4 — 6, после первичной кристаллизации компонента А ( $Ж_7 - A \xrightarrow{t_7 - t_a} A$ ) в этом сплаве протекает перитектическая реакция  $Ж_{a-p} + A \xrightarrow{t_a - t_p} M$ . В момент ее начала фигуративная точка сплава 7 располагается на большой стороне  $Aa$  конодного треугольника  $AaM$ , а в момент окончания — на малой стороне  $MP$  треугольника  $MAP$ . Это значит, что перитектическая реакция в сплаве 7 заканчивается при температуре  $t_p$  исчезновением кристаллов компонента А, и в равновесии остаются жидкость  $Ж_P$  и образовавшиеся кристаллы соединения  $M$ . Можно сказать, что сплав 7 является последним из ряда сплавов 4, 5, 6 и др., в котором перитектическая реакция  $Ж_{a-p} + A \rightarrow M$  успевает закончиться при температуре  $t_p$ , но с исчезновением кристаллов компонента А, тогда как в предыдущем сплаве 6 (см. выше) в момент окончания этой реакции доля оставшихся кристаллов компонента А измерялась отношением отрезков  $67/7A$ , в сплаве 5 — отношением  $57/7A$ , и т.д.

В момент окончания перитектической реакции  $Ж_{a-p} + A \rightarrow M$  доли оставшейся жидкости  $Ж_P$  и образовавшихся кристаллов соединения  $M$  измеряются отношениями отрезков  $7M/MP$  и  $7P/MP$ . Поскольку для второй перитектической реакции  $Ж_P + A \rightarrow M + C$  есть только жидкость  $Ж_P$ , то эта реакция в сплаве 7 не протекает, а при понижении темпера-

туры сначала кристаллизуется эвтектика  $J_{P-E} \xrightarrow{t_P - t_E} M + C$ , а затем — эвтектика  $J_E \xrightarrow{t_E} M + B + C$ .

На кривой охлаждения сплава 7 видны четыре критические точки (см. рис. 103). По структуре этот сплав мало чем отличается от предыдущего сплава 6 (см. рис. 104, е). В нем можно увидеть три структурные составляющие: кристаллы соединения  $M$ , двойную эвтектику  $M + C$  и тройную эвтектику  $M + B + C$ , доли которых нетрудно найти по правилам рычага и центра тяжести треугольника.

Самый сложный путь кристаллизации имеет сплав 8, расположенный в области  $MrP$ . По окончании первичной кристаллизации ( $J_{B-a} \xrightarrow{t_B - t_a} A$ ) в этом сплаве, как и в сплавах 4 — 7, протекает пери-

тектическая реакция  $J_{a-a_1} + A \xrightarrow{t_a - t_{a_1}} M$ , но она заканчивается при температуре  $t_a > t_P$ . В этот момент малая сторона  $Ma_1$  конодного треугольника  $Aa_1M$  оказывается проходящей через фигуративную точку сплава 8. При температуре  $t_P$  эта реакция закончиться не может (как в сплаве 7), так как фигуративная точка сплава окажется вне треугольника  $Aa_1M$ . В момент окончания этой реакции в равновесии оказываются жидкость  $J_{a_1}$  и образовавшиеся кристаллы соединения  $M$ , доли которых измеряются отношениями отрезков  $8M/Ma_1$  и  $8a_1/Ma_1$ . При дальнейшем понижении температуры (ниже  $t_{a_1}$ ) в сплаве 8 продолжится кристаллизация соединения  $M$  теперь уже без участия кристаллов компонента  $A$ , т.е. непосредственно из жидкости ( $J_{a_1 - a_2} \xrightarrow{t_{a_1} - t_{a_2}} M$ ), затем по эвтектической кривой  $PE$  выделится эвтектика  $J_{a_2 - E} \xrightarrow{t_{a_2} - t_E} M + C$  и, наконец, при температуре  $t_E$  из жидкости  $J_E$  — эвтектика  $M + B + C$ .

На кривой охлаждения сплав 8 имеет максимальное число критических точек, равное пяти (см. рис. 103). Верхняя критическая точка отвечает температуре начала кристаллизации компонента  $A$ , вторая и третья точки — температурам начала и конца перитектической реакции  $J + A \rightarrow M$  (с исчезновением кристаллов этого компонента) и начала кристаллизации соединения  $M$  непосредственно из жидкости, четвертая — температуре начала кристаллизации эвтектики  $M + C$  и, наконец, пятая критическая точка — температуре кристаллизации эвтектики  $M + B + C$ . По структуре сплав 8 принципиально не отличается от предыдущих сплавов 6 и 7 (см. рис. 104, е).

Если фигуративная точка сплава располагается на кривой  $rP$ , как, например, сплава  $a$  (или  $a_1$ ), то в таком сплаве перитектическая реакция  $J + A \rightarrow M$  не протекает (из-за отсутствия кристаллов компонента  $A$ ). Кристаллизация такого сплава начнется с выделения кристаллов

соединения  $M$ . Например, фазовые превращения в сплаве  $a_1$  можно записать в следующие три стадии:  $J_{a_1 - a_2} \xrightarrow{t_{a_1} - t_{a_2}} M$  (первичная кристаллизация соединения  $M$ ),  $J_{a_2 - E} \xrightarrow{t_{a_2} - t_E} M + C$  и  $J_E \xrightarrow{t_E} M + B + C$  (кристаллизация двойной и тройной эвтектик).

Аналогично кристаллизуется сплав 9, расположенный в области  $pPEe_2$  первичной кристаллизации соединения  $M$  ( $J_{9 - a_3} \xrightarrow{t_9 - t_{a_3}} M$ ,  $J_{a_3 - E} \xrightarrow{t_{a_3} - t_E} M + B$  и  $J_E \xrightarrow{t_E} M + B + C$ ), но вместо эвтектики  $M + C$  в нем выделяется эвтектика  $M + B$ . На кривой охлаждения сплав 9 имеет три критические точки, а по структуре — аналогичен сплавам 6–8.

При кристаллизации сплава 10, расположенного в треугольнике  $AMC$ , протекают следующие превращения:  $J_{10 - a_4} \xrightarrow{t_{10} - t_{a_4}} A$  (первичная кристаллизация компонента  $A$ ),  $J_{a_4 - P} \xrightarrow{t_{a_4} - t_P} A + C$  (кристаллизация эвтектики  $A + C$ ) и  $J_P + A \xrightarrow{t_P} M + C$  (перитектическая реакция, заканчивающаяся исчезновением жидкости  $J_P$ ). На примере этого сплава видно, что в перитектической реакции  $J_P + A \rightarrow M + C$  принимают участие не только первичные кристаллы компонента  $A$  (их доля определяется отношением отрезков  $10a_4/Aa_4$ ), но и кристаллы, входящие в эвтектику  $A + C$ , т.е. все кристаллы компонента  $A$ , имеющиеся в сплаве при температуре  $t_P$ . Доля этих кристаллов перед началом перитектической реакции измеряется отношением отрезков  $10f/Af$ , а по ее окончании — отношением  $10f_1/Af_1$ .

Сходные превращения претерпевает сплав 11, расположенный в области  $Se_1PEe_3$  первичной кристаллизации компонента  $C$ :  $J_{11 - a_4} \xrightarrow{t_{11} - t_{a_4}} C$ ,  $J_{a_4 - P} \xrightarrow{t_{a_4} - t_P} A + C$  и  $J_P + A \xrightarrow{t_P} M + C$ . В перитектической реакции, которая также заканчивается исчезновением жидкости  $J_P$ , принимают участие кристаллы компонента  $A$  из эвтектики  $A + C$ . Кривые охлаждения сплавов 10 и 11 (каждая с тремя критическими точками) показаны на рис. 103.

В отличие от этих сплавов, заканчивающих кристаллизацию при температуре  $t_P$ , сплав 12, расположенный в треугольнике  $MBC$ , заканчивает кристаллизацию при температуре  $t_E$ , претерпевая следующие фазовые превращения:  $J_{12 - a_5} \xrightarrow{t_{12} - t_{a_5}} C$ ,  $J_{a_5 - P} \xrightarrow{t_{a_5} - t_P} A + C$ ,  $J_P + A \xrightarrow{t_P} M + C$ ,  $J_{P - E} \xrightarrow{t_P - t_E} M + C$  и  $J_E \xrightarrow{t_E} M + B + C$ . На кривой охлаждения этот сплав имеет четыре критические точки (см. рис. 103) и т.д.

### 3. Изотермические разрезы

Инконгруэнтный характер плавления соединения  $M$  усложняет строение изотермических разрезов (рис. 105) по сравнению с аналогичными разрезами системы с двойным конгруэнтно плавящимся соединением (см. рис. 96). Предлагаемые разрезы построены в предположении, что температуры плавления компонентов  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и соединения  $M$  равны  $1000$ ,  $900$ ,  $750$  и  $800$  °С, эвтектик  $e_1$ ,  $e_2$  и  $e_3$  –  $700$ ,  $650$  и  $500$  °С, а невариантных точек  $P$  и  $E$  –  $600$  и  $350$  °С.

При  $650$  °С (рис. 105, а) следы от сечения поверхностей ликвидуса изображаются изотермами  $ab$ ,  $e_2a_1$ ,  $bb_1$  и  $e_2a$ , а линейчатой поверхностью начала кристаллизации эвтектики  $A + C$  – конодами  $Ab$  и  $bC$ . Каждая из изотерм ликвидуса изображает составы жидкости, которая находится в равновесии с кристаллами компонентов  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и соединения  $M$  в сплавах двухфазных областей  $Ж + A$ ,  $Ж + B$ ,  $Ж + C$  и  $Ж + M$ . Конодный треугольник  $AbC$  является геометрическим образом эвтектического равновесия  $Ж_b = A + C$ . Эвтектика  $M + B$  при  $650$  °С может кристаллизоваться только в сплавах системы  $A - B$  (на участке  $M - B$ ), поэтому изотермы ликвидуса  $e_2a$  и  $e_2a_1$  сходятся в эвтектической точке  $e_2$  и здесь соответствующего конодного треугольника пока нет. Наконец, еще один конодный треугольник  $AaM$  изображает перитектическое равновесие  $Ж_a + A = M$ . Большая сторона  $Aa$  этого треугольника представляет собой след от сечения линейчатой поверхности начала, а малая сторона  $Ma$  – след от сечения поверхности конца перитектической реакции  $Ж + A \rightarrow M$ .

Изотермический разрез при  $600$  °С ( $t_p$ ) можно представить в двух

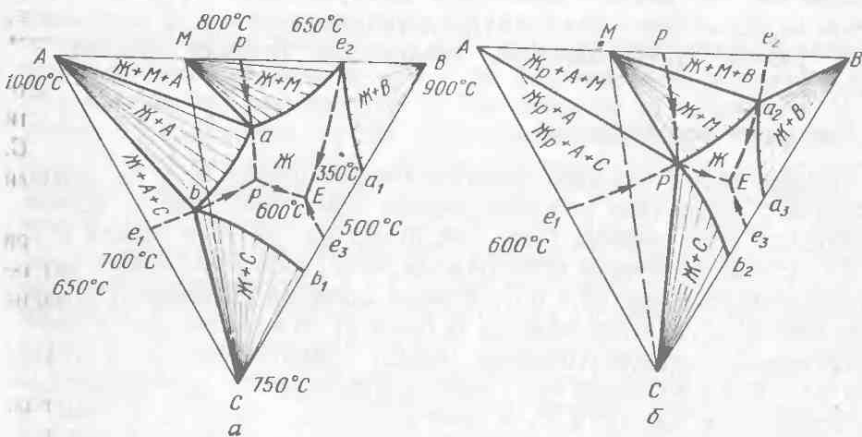


Рис. 105

вариантах. Первый из них (рис. 105, б) фиксирует фазовые равновесия, предшествующие перитектической реакции  $J_p + A \rightarrow M + C$ . Если сравнить этот разрез с предыдущим разрезом при  $650^\circ\text{C}$ , то увидим, что двухфазная область  $J + A$  стягивается в диагональ  $AP$  четырехугольника  $AMPC$ . В сплавах этой диагонали в равновесии оказываются жидкость  $J_p$  и кристаллы компонента  $A$ , т.е. фазы, вступающие в перитектическую реакцию  $J_p + A \rightarrow M + C$ . Трехфазные области  $J + A + M$  и  $J + A + C$  принимают максимальные размеры; конодные треугольники  $APM$  и  $APC$  изображают соответственно перитектическое  $J_p + A = M$  и эвтектическое  $J_p = A + C$  равновесия при температуре  $t_p$  перед началом перитектической реакции  $J_p + A \rightarrow M + C$ . Аналогично увеличиваются в размерах двухфазные области  $J + B$  и  $J + C$  и появляется новый конодный треугольник  $M_{a_2}B$ , изображающий эвтектическое равновесие  $J_{a_2} = M + B$ .

Второй вариант изотермического разреза при  $600^\circ\text{C}$  будет характеризовать фазовые равновесия в сплавах в момент окончания перитектической реакции  $J_p + A \rightarrow M + C$ . Четырехугольник  $AMPC$  окажется разделенным второй диагональю  $MC$  на два конодных треугольника  $AMC$  и  $MPC$ . В сплавах первого треугольника перитектическая реакция закончилась исчезновением жидкости  $J_p$  (с остатком кристаллов компонента  $A$ ) и они станут трехфазными  $A + M + C$ , в сплавах второго треугольника — наоборот, исчезновением кристаллов компонента  $A$  (с остатком жидкости  $J_p$ ) и они окажутся трехфазными  $J_p + M + C$ . Конодный треугольник  $MPC$  будет первым из ряда конодных треугольников, изображающих эвтектическое равновесие  $J_p = M + C$  в момент окончания перитектической реакции  $J_p + A \rightarrow M + C$ . В сплавах диагонали  $MC$  эта реакция закончится одновременным исчезновением обеих исходных фаз и они окажутся двухфазными  $M + C$ . В остальном этот разрез будет повторять предыдущий (первый вариант — рис. 105, б).

#### 4. Политермические разрезы

Прежде всего построим политермический разрез  $M - C$ , совпадающий с диагональю четырехугольника  $AMPC$  (рис. 106, а). Кривая ликвидуса этого разреза (рис. 106, б) состоит из двух ветвей  $M'2'$  и  $2'C'$  (следы от сечения поверхностей  $ArPe_1$  и  $Se_1PEe_3$  начала кристаллизации компонентов  $A$  и  $C$ ), а линия солидуса изображается горизонталью  $M_2C_2$  при температуре  $t_p$  (след от сечения плоскости перитектического четырехугольника  $APMC$ ). Перитектическая реакция  $J_p + A \rightarrow M + C$  в сплавах этого разреза заканчивается одновременным исчезновением жидкости  $J_p$  и кристаллов компонента  $A$ , поэтому в твердом состоянии они содержат фазы  $M$  и  $C$ . Кривая  $M_11'$  (след от

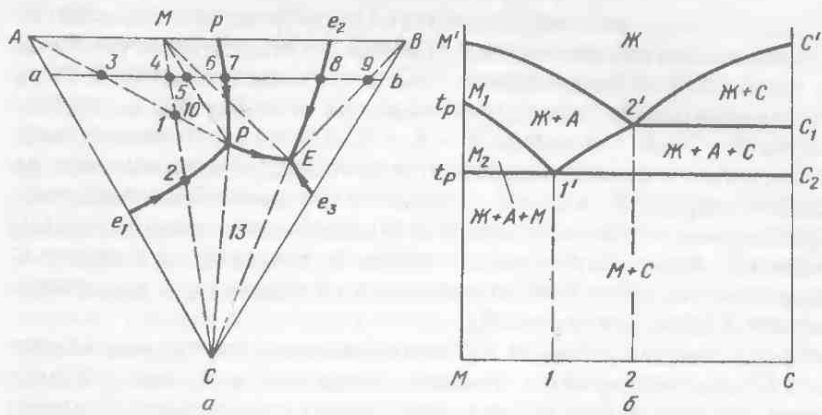


Рис. 106

сечения линейчатой поверхности  $ApP$ ), отвечает температурам начала перитектической реакции  $J + A \rightarrow M$ . Соединение  $M$  образуется по этой реакции при температуре  $t_p$ . При переходе от соединения  $M$  к сплаву 1 температура начала перитектической реакции понижается от  $t_p$  до  $t_p$  (в соответствии с перитектической кривой  $pP$ , на которую попадает фигуративная точка жидкой фазы в момент окончания первичной кристаллизации компонента  $A$  — см. выше). Наконец, кривая  $1'2'$  и горизонтальный отрезок  $2'C_1$  изображают температуры начала кристаллизации эвтектики  $A + C$  (следы от сечения линейчатых поверхностей  $Ae_1P$  и  $Ce_1P$ ). При переходе от сплава 1 к сплаву 2 температура начала кристаллизации эвтектики  $A + C$  повышается от  $t_p$  до  $t'_2$  (точка  $2'$  на кривой  $e_1P$  находится при более высокой температуре, чем  $t_p$ ). В сплавах же участка  $2 - C$  эвтектика  $A + C$  начинает кристаллизоваться при одной и той же температуре  $t'_2$  (точки  $2'$ ), поскольку выделяется из одной и той же жидкости  $J_2$  на эвтектической кривой  $e_1P$ .

Построенный разрез нельзя назвать квазибинарным, так как он изображает фазовые равновесия в тройных сплавах не во всем интервале температур и концентраций. Действительно, в плоскости этого разреза не находятся точки, изображающие составы фаз в сплавах областей  $J + A$ ,  $J + A + M$  и  $J + A + C$ . Только в сплавах области  $J + C$  состав жидкости изображается точками, расположенными на кривой ликвидуса  $C'2'$ , а состав кристаллов — ординатой компонента  $C$ . Иными словами, в любом сплаве этой области можно указать составы равновесных фаз и найти их доли. Аналогично, разрез  $M - C$  изображает фазовые равновесия во всех сплавах ниже солидуса, т.е. в двухфазной области  $M + C$  (см. также рис. 93).

Политермический разрез  $M - C$  можно назвать *частично квазибинарным*, т.е. характеризующим фазовые равновесия в тройных сплавах только в ограниченном интервале температур и концентраций. Частично квазибинарные разрезы играют такую же роль в триангуляции тройных систем с инконгруэнтно плавящимися соединениями, что и квазибинарные разрезы в системах с конгруэнтно плавящимися соединениями (см. § 47). В частности, рассматриваемую систему  $A - B - C$  с помощью частично квазибинарного разреза  $M - C$  можно разделить на две независимые одна от другой части — системы  $A - M - C$  и  $M - B - C$  — при температурах ниже  $t_p$ , когда разрез  $M - C$  приобретает свойства квазибинарного разреза. Такую триангуляцию можно назвать *неполной* (или *частичной*), поскольку она возможна лишь в ограниченном интервале температур.

Политермический разрез  $ab$  (рис. 106, в) проходит параллельно двойной системе  $A - B$  в областях  $ApPe_1$ ,  $Be_2Ee_3$  и  $pPe_2$  первичной кристаллизации компонентов  $A$ ,  $B$  и соединения  $M$ , поэтому его кривая ликвидуса состоит из трех ветвей  $a'7'$ ,  $7'8'$  и  $8'b$ . Сплавы участка  $a - 4$  (треугольник  $AMC$ ) заканчивают кристаллизацию при температуре  $t_p$  (перитектическая реакция  $J_p + A \rightarrow M + C$  оканчивается исчезновением жидкости  $J_p$ ) и в твердом состоянии трехфазны  $A + M + C$ , остальные сплавы участка  $4 - b$  — при температуре  $t_E$  (по эвтектической реакции  $J_E \rightarrow M + B + C$ ) и в твердом состоянии также трехфазны  $M + B + C$ . Сплав 4 (расположенный на частично квазибинарном разрезе  $M - C$ ) также заканчивает кристаллизацию при температуре  $t_p$ . По окончании перитектической реакции  $J_p + A \rightarrow M + C$  (с одновременным исчезновением жидкости  $J_p$  и кристаллов компонента  $A$ ) в нем остаются две твердые фазы  $M + C$ .

Температурам начала кристаллизации эвтектик  $A + C$ ,  $M + C$ ,  $M + B$  и  $B + C$  отвечают соответственно кривые  $a_13'$ ,  $5'6'$ ,  $6'8'9'$  и  $9'b_1$ . Особого внимания заслуживает эвтектика  $M + C$ , которая кристаллизуется во всех сплавах участка  $4 - 6$  (треугольник  $MEC$ ). В сплавах участка  $4 - 5$  (треугольник  $MPC$ ) эта эвтектика начинает кристалли-



зоваться при температуре  $t_p$  после окончания перитектической реакции (с остатком жидкости Ж<sub>p</sub>). Для остальных сплавов участка 5 – 6 температуры начала кристаллизации эвтектики  $M + C$  изображаются кривой 5'6' (след от сечения линейчатой поверхности  $MPCEM$ ).

Наибольшие трудности вызывает построение кривых начала и конца перитектической реакции  $J + A \rightarrow M$  (кривые 3'7' и 5'7'). Эта реакция протекает во всех сплавах области  $ApP$  (рис. 106, а), а разрез  $ab$  пересекает эту область на участке 3 – 7. Если на этом участке выбрать несколько сплавов (например, 4, 5 и 6) и через их фигуративные точки и вершину треугольника, в которой находится компонент А, провести прямые до пересечения с перитектической кривой  $pP$ , то точки пересечения для каждого сплава укажут температуры начала перитектической реакции (и одновременно состав жидкости, вступающей во взаимодействие с кристаллами компонента А). Нетрудно видеть, что при переходе от сплава 3 к сплаву 7 температура начала этой реакции повышается от  $t_p$  до температуры точки 7'.

Линейчатая поверхность конца перитектической реакции  $J + A \rightarrow M$  (с исчезновением кристаллов компонента А) проектируется в область  $MrP$ , которую разрез  $ab$  пересекает на участке 5 – 7. Для определения температур конца этой реакции нужно опять на этом участке выбрать несколько сплавов и через их фигуративные точки и фигуративную точку соединения  $M$  провести прямые до пересечения с перитектической кривой  $pP$ . Точки пересечения для выбранных сплавов укажут температуры конца перитектической реакции (и одновременно составы жидкости, из которой начинает кристаллизоваться соединение  $M$ ). Видно, что при переходе от сплава 5 к сплаву 7 температура конца перитектической реакции  $J + A \rightarrow M$  также повышается от  $t_p$  до температуры точки 7'.

#### § 46. Диаграмма состояния системы с тройным инконгруэнтно плавящимся соединением

Тройные системы, в которых образуются только тройные соединения, по-видимому, не существуют. Тем не менее, рассмотрим одну из простейших систем с единственным тройным инконгруэнтно плавящимся соединением, чтобы помочь читателю при анализе сложных тройных систем с различными (т.е. двойными и тройными) соединениями.

##### 1. Диаграмма состояния

Поверхность ликвидуса системы  $A - B - C$  с тройным инконгруэнтно плавящимся соединением  $T$  (рис. 107) образована четырьмя отдельными поверхностями. Температурам начала кристаллизации компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$  отвечают поверхности  $A'e_1P'_1p'P'_2e'_2$ ,  $B'e_2P'_2e'_3$  и

$C'e_1P_1E'e_3$  (на плоскости концентрационного треугольника – области первичной кристаллизации  $Ae_1P_1pP_2e_2$ ,  $Be_2P_2Ee_3$  и  $Ce_1P_1Ee_3$ ), а соединения  $T$  – поверхность  $p'P_1E'P_2$  (область  $pP_1EP_2$ ). Как и в предыдущей системе (см. рис. 101), фигуративная точка инконгруэнтно плавящегося соединения  $T$  не лежит в области его кристаллизации.

Поверхности ликвидуса пересекаются по семи кривым, две из которых перитектические, а остальные пять – эвтектические. Перитектические кривые  $p'P_1$  и  $p'P_2$  (или  $pP_1$  и  $p'P_2$ ) изображают составы жидкости, участвующей в равновесиях  $J_{p-p_1} + A \rightleftharpoons T$  и  $J_{p-p_2} + A \rightleftharpoons T$ , а эвтектические кривые  $e_1'P_1'$ ,  $e_2'P_2'$ ,  $P_1'E'$ ,  $P_2'E'$  и  $e_3'E'$  (или  $e_1P_1$ ,  $e_2P_2$ ,  $P_1E$ ,  $P_2E$  и  $e_3E$ ) – соответственно составы жидкости, участвующей в равновесиях  $J \rightleftharpoons A + C$ ,  $J \rightleftharpoons A + B$ ,  $J \rightleftharpoons C + T$ ,  $J \rightleftharpoons B + T$  и  $J \rightleftharpoons B + C$ .

Перитектические кривые  $pP_1$  и  $pP_2$  представляют собой две ветви одной пограничной кривой  $P_1pP_2$ . Характер этой кривой определяется природой соединения  $T$ . Если оно не диссоциирует в твердом состоянии вплоть до плавления (сравнительно редкий случай), то на кривой  $P_1pP_2$  в точке  $p$  должен быть резкий перелом. Наоборот, в случае диссоциации соединения  $T$  в твердом состоянии ветви  $P_1p$  и  $pP_2$  плавно переходят одна в другую (как на рис. 107).

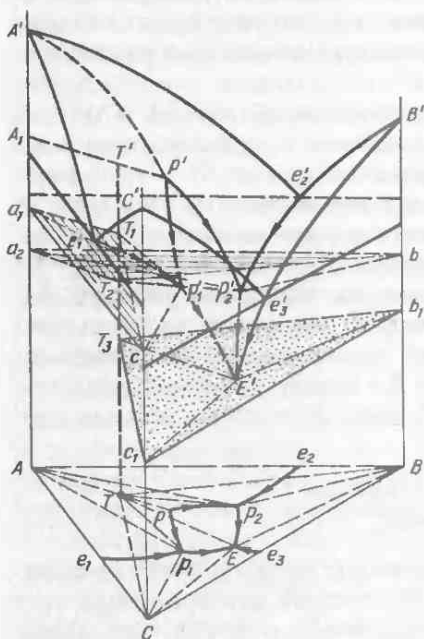


Рис. 107

Названные выше перитектические и эвтектические кривые пересекаются в четырех инвариантных точках, из которых три –  $p'$ ,  $P_1'$  и  $P_2'$  – перитектические и одна – точка  $E'$  – эвтектическая.

Соединение  $T$  при температуре  $t_p$  горизонтали  $A_1p'$  участвует в инвариантном перитектическом равновесии  $J_p + A \rightleftharpoons T$ . Нетрудно показать, что если фигуративные точки двух (из трех) равновесных фаз лежат на прямой, проходящей через вершину концентрационного треугольника, то трехфазное равновесие будет не моно-, а инвариант-

ным, поскольку его вариантность уменьшается на единицу из-за того, что две фазы ( $J_p$  и  $T$ ) характеризуются одинаковым отношением концентраций компонентов  $B/C$  (см. § 2).

Если фигуративную точку соединения  $T$  соединить отрезками прямых  $TA$ ,  $TB$  и  $TC$  с вершинами концентрационного треугольника, то всю систему  $A - B - C$  можно разделить на три части - треугольники  $ATC$ ,  $ATB$  и  $BTC$  (см. ниже). При температурах точек  $P'_1(t_{p_1})$  и  $P'_2(t_{p_2})$  в сплавах четырехугольников  $ATP_1C$  и  $ATP_2B$  наблюдаются перитектические равновесия  $J_{p_1} + A \rightleftharpoons T + C$  и  $J_{p_2} + A \rightleftharpoons T + B$ . В сплавах треугольников  $ATC$  и  $ATB$  реакции  $J_{p_1} + A \rightarrow T + C$  и  $J_{p_2} + A \rightarrow T + B$  заканчиваются исчезновением жидких фаз  $J_{p_1}$  и  $J_{p_2}$ , поэтому в твердом состоянии эти сплавы состоят из трех фаз  $A + T + C$  и  $A + T + B$ . Наоборот, в сплавах треугольников  $TP_1C$  и  $TP_2B$  эти реакции протекают с остатком жидких фаз, поэтому они (как и остальные сплавы треугольника  $BTC$ ) заканчивают кристаллизацию при температуре  $t_E$  по эвтектической реакции  $J_E \rightarrow B + T + C$ . Таким образом, поверхность солидуса изображается тремя плоскостями треугольников  $a_1T_1c$ ,  $a_2T_2b$  (заштрихованы сплошными линиями) и  $T_3b_1c_1$  (затемнен точками) соответственно при температурах  $t_{p_1}$ ,  $t_{p_2}$  и  $t_E$ .

Между поверхностями ликвидуса и солидуса имеется целый ряд промежуточных линейчатых поверхностей. Так, поверхности начала и конца перитектических реакций  $J_{p_1} + A \rightarrow T$  и  $J_{p_2} + A \rightarrow T$  проектируются в области  $ATpP_1$  и  $ATpP_2$ ,  $TrP_1$  и  $TrP_2$ . Поверхности начала кристаллизации эвтектик  $A + C$ ,  $A + B$  и  $B + C$  - в треугольники  $AP_1C$ ,  $AP_2B$  и  $BEC$ , а эвтектик  $T + C$  и  $T + B$  - соответственно в области  $CP_1TEC$  и  $BP_2TEB$ .

## 2. Кристаллизация сплавов

Фазовые превращения при кристаллизации соединения  $T$  (рис. 108)

можно записать в две стадии:  $J_{T-p} \xrightarrow[t_p]{t_T - t_p} A$  (первичная кристаллизация компонента  $A$ ) и  $J_p + A \rightarrow T$  (перитектическая реакция образования соединения  $T$ ). Перед началом этой реакции доли жидкости  $J_p$  и кристаллов компонента  $A$  измеряются отношениями отрезков  $AT/Ar$  и  $Tr/Ar$ . Только при таком соотношении исходных фаз ( $AT/Tr$ ) перитектическая реакция протекает с их одновременным исчезновением. В итоге сплав  $T$  имеет однофазную структуру, а на кривой охлаждения - две критические точки (рис. 109).

В сплаве  $1$ , расположенном на отрезке  $AT$ , по окончании первичной кристаллизации компонента  $A$  ( $J_{1-T-p} \xrightarrow[t_p]{t_1 - t_p} A$ ) при температуре  $t_p$  жидкости  $J_p$  оказывается меньше ( $1A/Ar < AT/Ar$ ), а кристаллов компонента  $A$  - наоборот, больше ( $1p/Ar > Tr/Ar$ ), чем требуется для

их полного расходования на образование соединения  $T$  по перитектической реакции  $Ж_p + A \rightarrow T$ . Следовательно, эта реакция закончится исчезновением жидкости  $Ж_p$  (останутся кристаллы компонента  $A$ ). На кривой охлаждения сплава 1 также наблюдаются две критические точки (см. рис. 109).

В сплаве 2, расположенном на отрезке  $Тр$ , по окончании первичной кристаллизации компонента  $A$  ( $Ж_2 - p \xrightarrow{t_2 - t_p} A$ ) при температуре  $t_p$  жидкости  $Ж_p$  будет больше ( $2A/Ar > AT/Ar$ ), а кристаллов компонента  $A$  — наоборот, меньше ( $2p/Ar < Tr/Ar$ ), поэтому перитектическая реакция  $Ж_p + A \rightarrow T$  закончится с остатком жидкости  $Ж_p$ . При дальнейшем понижении температуры протекают следующие превращения:

$Ж_p - a \xrightarrow{t_p - t_a} T$  (кристаллизация соединения  $T$ ),  $Ж_a - E \xrightarrow{t_a - t_E} T + B$  и

$Ж_E \xrightarrow{t_E} B + T + C$  (кристаллизация двойной и тройной эвтектики). Кривая охлаждения сплава 2 с четырьмя критическими точками показана на рис. 109.

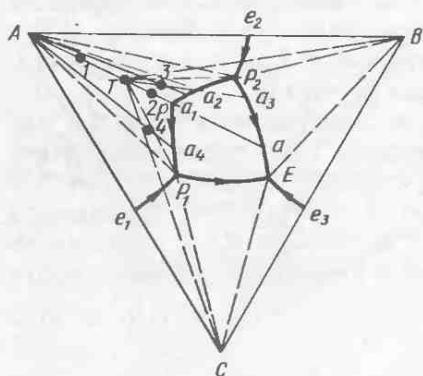


Рис. 108

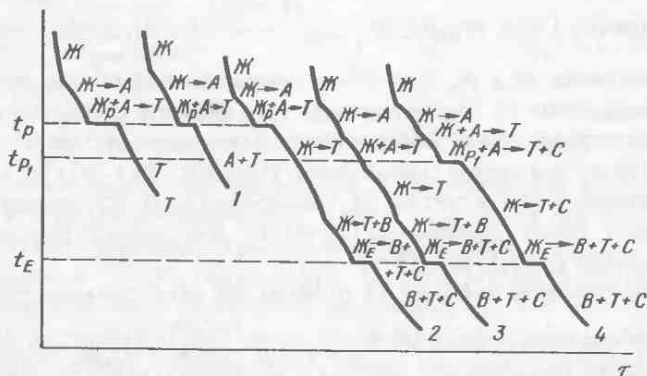


Рис. 109

Наиболее сложные пути кристаллизации имеют сплавы области  $TP_1P_2$ . Как показывает анализ, эти сплавы имеют по пять критических точек (кроме сплавов, расположенных на линиях  $Tp$  и  $TE$ ). Действительно, в сплаве 3 по окончании первичной кристаллизации компонента

$A$  ( $J_{3-a_1} \xrightarrow{t_3 - t_{a_1}} A$ ) протекает перитектическая реакция  $J_{a_1 - a_2} + A \xrightarrow{t_{a_1} - t_{a_2}} T$ , которая заканчивается при температуре  $t_{a_2} > t_{P_2}$  исчезновением кристаллов компонента  $A$ . По этой причине в сплаве 3 не протекает перитектическая реакция  $J_{P_2} + A \rightarrow T + B$ . Последующие фазовые превращения аналогичны превращениям в сплаве 2 (начиная с

температуры  $t_{a_2}$ ):  $J_{a_2 - a_3} \xrightarrow{t_{a_2} - t_{a_3}} T$  (кристаллизация соединения  $T$ ),

$J_{a_3 - E} \xrightarrow{t_{a_3} - t_E} T + B$  и  $J_E \xrightarrow{t_E} B + T + C$  (кристаллизация эвтектик). В итоге – пять критических точек на кривой охлаждения (см. рис. 109).

Сплавы, расположенные в треугольниках  $ATP_1$  и  $ATP_2$ , имеют на одну критическую точку меньше, что подтверждает кривая охлаждения сплава 4 (см. рис. 109), в котором протекают следующие превращения:

$J_{4-a_4} \xrightarrow{t_4 - t_{a_4}} A, J_{a_4 - P_1} + A \xrightarrow{t_{a_4} - t_{P_1}} T, J_{P_1} + A \rightarrow T + C, J_{P_1 - E} \xrightarrow{t_{P_1} - t_E} T + C$  и  $J_E \xrightarrow{t_E} B + T + C$ .

### 3. Изотермические и политермические разрезы

Изотермические и политермические разрезы этой системы во многом напоминают разрезы предыдущей системы с двойным инконгруэнтно плавящимся соединением (см. § 45).

Политермические разрезы  $A - T$ ,  $B - T$  и  $C - T$ , как и разрез  $M - C$  в предыдущей системе (см. рис. 106, б), являются частично квазибинарными. Триангуляция системы с их помощью возможна в ограниченном интервале температур и проводится в два этапа: сначала (например, при температурах ниже  $t_{P_1}$ ), можно выделить вторичную систему  $A - T - C$ , а затем (при температурах ниже  $t_{P_2}$ ) – остальные системы  $A - T - B$  и  $B - T - C$ .

### § 47. Триангуляция системы с промежуточными фазами постоянного состава

Образование двойных и тройных соединений ведет к усложнению тройных систем, поэтому вопросы их триангуляции приобретают большое практическое значение. В работах Н.С.Курнакова показано, что число квазибинарных разрезов и вторичных систем, образующихся

в результате триангуляции, не является произвольным, а определяется числом соединений и их химическим составом.

Сформулируем ряд правил, которым подчиняется триангуляция тройных систем с различными соединениями независимо от характера их плавления (или образования в твердом состоянии).

1. Триангуляции тройной системы с химическими соединениями предшествует деление двойных систем, в которых образуются соединения, на независимые одна от других части.

2. Триангуляцию тройных систем с разными (по характеру образования) соединениями проводят поэтапно: сначала с помощью квазибинарных, а затем (по мере понижения температуры) — с помощью частично квазибинарных разрезов.

3. Квази- и частично квазибинарные разрезы должны исходить из фигуративных точек всех двойных и тройных соединений, а также расположенных против них компонентов.

4. Точки пересечения квази- (или) частично квазибинарных разрезов отвечают составам тройных соединений. Если в точке пересечения тройное соединение не образуется, то один из перекрещивающихся разрезов не является квази- или частично квазибинарным.

5. На всяком квази- или частично квазибинарном разрезе имеется седловинная (или перевальная) точка двойной эвтектики, а в каждой полностью независимой вторичной системе — точка тройной эвтектики. Эвтектические точки отсутствуют на квази- и частично квазибинарных разрезах с непрерывными рядами твердых растворов между изоструктурными соединениями (см. § 48), на частично квазибинарных разрезах диагонального типа (т.е. совпадающих с диагоналями перитектических и других четырехугольников), а также на разрезах между соединениями, образующимися в твердом состоянии. Эвтектические точки отсутствуют во вторичных системах, представляющих собой одну из частей перитектических и других четырехугольников.

6. Если соединения образуются в одной из двойных систем, то из фигуративной точки каждого соединения исходит по одному квази- или частично квазибинарному разрезу. При образовании соединений в разных двойных системах число разрезов, исходящих из фигуративной точки одного соединения, может быть больше единицы.

7. Число квази- или частично квазибинарных разрезов, исходящих из фигуративной точки тройного соединения, равно трем, если в триангулируемой системе не образуются двойные соединения (практически не встречающийся случай), и более трех, если образуются двойные и другие тройные соединения или тройное соединение находится в точке пересечения квази- или частично квазибинарных разрезов.

8. Общее число квази- и частично квазибинарных разрезов в тройных системах с двойными соединениями равно числу этих соединений,

а в системах с двойными и тройными соединениями – соответственно сумме числа двойных и утроенного числа тройных соединений.

9. Общее число вторичных систем, образующихся в результате триангуляции тройных систем с двойными соединениями, на единицу больше числа этих соединений, а систем с двойными и тройными соединениями – соответственно на единицу больше суммы числа двойных и удвоенного числа тройных соединений.

10. Образующиеся в результате триангуляции тройных систем с соединениями вторичные системы имеют вид треугольников. В системах с конгруэнтно плавящимися соединениями вторичные системы полностью независимы одна от других. Эта независимость проявляется в том, что в каждой из них наблюдаются свои фазовые равновесия, в которых участвуют компоненты и соединения, принадлежащие только этой вторичной системе. В системах с инконгруэнтно плавящимися соединениями вторичные системы независимы в ограниченном интервале температур, в котором возможна триангуляция.

Правила триангуляции тройных систем с промежуточными фазами постоянного состава в сжатой форме отражают аналитические соотношения между параметрами триангуляции:

$$R = M + 3S \quad (9)$$

$$T = 1 + M + 2S, \quad (10)$$

где  $R$  – число квази- и частично квазибинарных разрезов;  $T$  – число вторичных систем;  $M$  и  $S$  – числа двойных и тройных соединений. Если в триангулируемой системе имеются только двойные соединения ( $S = 0$ ), то соотношения (9) и (10) упрощаются до  $R = M$  и  $T = 1 + M$ .

Правила триангуляции и соотношения между ее параметрами не дают однозначного ответа на вопрос о том, как (т.е. с помощью каких разрезов) следует проводить триангуляцию сложных тройных систем с большим числом различных соединений. Обычно вопрос о характере триангуляции таких систем решают путем экспериментального изучения фазовых равновесий, а также с учетом термодинамической стабильности соединений и образуемых ими разрезов.

#### § 48. Диаграммы состояния систем с непрерывными рядами твердых растворов между двойными соединениями

Во многих тройных системах между двойными соединениями образуются непрерывные ряды твердых растворов. В качестве примера сошлемся на систему  $A - B - C$ , в которой непрерывные ряды твердых  $\gamma$ - и  $\delta$ -растворов образуют соединения  $M_1$  и  $M_2$ ,  $M_3$  и  $M_4$  (рис. 110). Обычно такие соединения имеют одинаковые стехиометрический состав и тип связи, изоструктурны и содержат компоненты-аналоги  $A$  и  $B$  по Периодической системе элементов Д.И.Менделеева с близ-

кими физико-химическими свойствами, которые также образуют непрерывные ряды жидких и твердых  $\alpha$ -растворов.

Непрерывные ряды твердых растворов образуют многие соединения: фазы Лавеса, фазы внедрения (карбиды, нитриды и др.), никельарсенидные фазы, полупроводниковые соединения (арсениды, фосфиды, селениды и др.) и др. Такие соединения могут быть дальтонидами (например, NiAl и CoAl) и бертоллидами (например, электронные соединения с одинаковой электронной концентрацией и др.). Известны также непрерывные ряды твердых растворов между дальтонидом и бертоллидом (например, между FeSb и NiSb), получившие название фаз Курнакова (см. также § 14). Соединения, образующие непрерывные твердые растворы, обычно характеризуются одинаковым типом плавления (см. рис. 110), но возможны отклонения от этой закономерности. Политермические разрезы с непрерывными рядами твердых растворов между конгруэнтно плавящимися соединениями являются квазибинарными, а между инконгруэнтно плавящимися или с разным типом плавления (или образования в твердом состоянии) — частично квазибинарными.

Обсуждаемые системы принципиально не отличаются от простых систем с моновариантными эвтектическим и перитектическим равновесиями (см. §§ 38 и 39), поэтому описание их диаграмм состояния и фазовых превращений в различных сплавах мы опускаем. Остановимся только на особенностях триангуляции этих систем, которые сформулируем в виде нескольких правил.

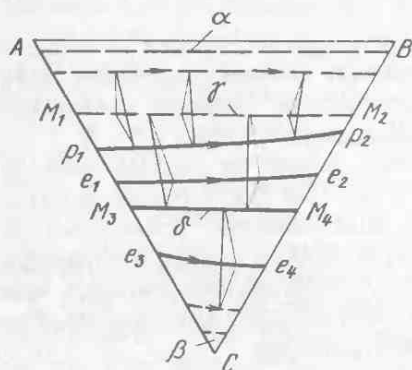


Рис. 110

1. Триангуляцию тройных систем с непрерывными рядами твердых растворов между изоструктурными двойными соединениями с разным характером плавления, как и систем с аналогичными промежуточными фазами постоянного состава (см. выше § 47), проводят поэтапно: сначала с помощью квазибинарных, а затем — частично квазибинарных разрезов.

2. Вторичные системы, образующиеся в результате триангуляции тройных систем с непрерывными рядами твердых растворов между соединениями, имеют вид треугольников и трапеций. Число треуголь-



ных вторичных систем равно единице, а вторичных систем в виде трапеций – числу квази- или частично квазибинарных разрезов (или уменьшенному в два раза числу изоструктурных соединений).

3. Квази- и частично квазибинарные разрезы в тройных системах с непрерывными рядами твердых растворов между изоструктурными соединениями исходят из фигуративных точек только этих соединений (по одному из каждой точки), не пересекаются одни с другими и обычно параллельны стороне концентрационного треугольника, образованной компонентами-аналогами, если концентрации компонентов выражены в атомных долях или процентах.

4. На квази- и частично квазибинарных разрезах между изоструктурными соединениями, образующими непрерывные твердые растворы, нет седловинных (перевальных) эвтектических точек, а во вторичных системах, образующихся в результате триангуляции, – соответственно точек тройных эвтектик.

5. В каждой из вторичных систем, образующихся в результате триангуляции, обычно имеется своя моновариантная эвтектическая кривая. Такие кривые отсутствуют во вторичных системах, образованных инконгруэнтно плавящимися изоструктурными соединениями, или соединениями, которые образуются в твердом состоянии.

Для рассматриваемых систем соотношения между параметрами триангуляции отличаются от соотношений (9) и (10) (см. § 47). Поскольку непрерывный ряд твердых растворов между изоструктурными соединениями можно рассматривать как одну двойную промежуточную фазу переменного состава, то при  $S = 0$  число двойных соединений в соотношениях (9) и (10) нужно уменьшить в два раза:

$$R = M_{из} / 2 \quad (11)$$

$$T = 1 + M_{из} / 2, \quad (12)$$

где  $R$  – число квази- или частично квазибинарных разрезов с непрерывными рядами твердых растворов между изоструктурными двойными соединениями;  $T$  – общее число вторичных систем (в виде треугольников и трапеций);  $M_{из}$  – число изоструктурных соединений, пары которых образуют непрерывные твердые растворы.

Сформулированные выше правила и соотношения (11) и (12) позволяют однозначно проводить триангуляцию тройных систем с изоструктурными двойными соединениями, образующими непрерывные ряды твердых растворов, при условии, что в этих системах не образуются другие соединения, усложняющие их строение и триангуляцию.

О тройных системах с непрерывными рядами твердых растворов между изоструктурными двойными и тройными соединениями см. в § 49.

## § 49. Диаграммы состояния систем с граничными растворами на основе соединений

Непрерывные ряды твердых растворов между изоструктурными соединениями (см. рис. 110) – это примеры промежуточных фаз переменного состава. Гораздо чаще в реальных тройных системах на основе соединений (и компонентов) образуются граничные растворы, которые могут иметь линейные или плоские области гомогенности (см. § 42).

Если области гомогенности граничных растворов на основе компонентов и соединений имеют заметную протяженность, то коноды в двухфазных областях между такими растворами будут существенно отклоняться от соединительных линий, т.е. линий возможных квази- и частично квазибинарных разрезов. Чем шире области гомогенности промежуточных фаз и граничных растворов на основе компонентов, тем больше эти отклонения. Отсюда следует, что в тройных системах с граничными растворами на основе компонентов и различных соединений, а именно к таким системам относится большинство реальных тройных систем с промежуточными фазами, квази- и частично квазибинарные разрезы должны отсутствовать. По существу, наши представления о квази- и частично квазибинарных разрезах связаны с идеализацией (упрощением) тройных систем с промежуточными фазами, т.е. с известными допущениями о практически отсутствующей взаимной растворимости компонент в твердом состоянии и существовании промежуточных фаз постоянного состава (см. также § 42).

Если и можно говорить о триангуляции тройных систем с граничными растворами на основе компонентов и соединений, то она по своей сути сводится к разбиению их изотермических разрезов на фазовые области с различными числами твердых фаз. В качестве примера на рис. 111 показан изотермический разрез системы  $A-B-C$  с тремя двойными ( $\gamma_1, \gamma_2$  и  $\gamma_3$ ) и двумя тройными ( $\delta_1$  и  $\delta_2$ ) промежуточными фазами переменного состава, имеющими линейные области гомогенности, а на рис. 112 – с аналогичными промежуточными фазами, имеющими плоские области гомогенности. В обоих случаях термин "триангуляция" не совсем точно отражает существо дела, поскольку фазовые области на изотермических разрезах

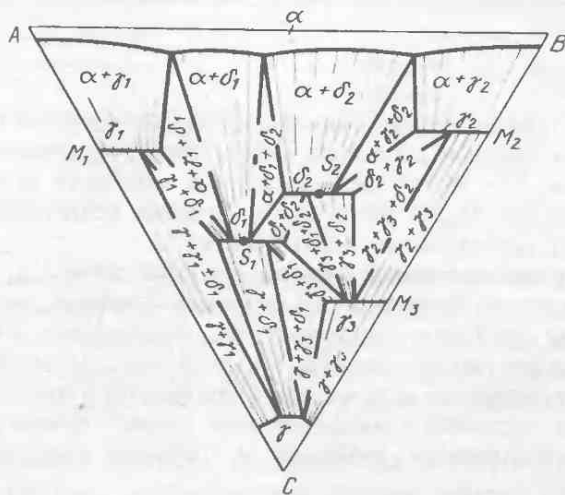


Рис. 111

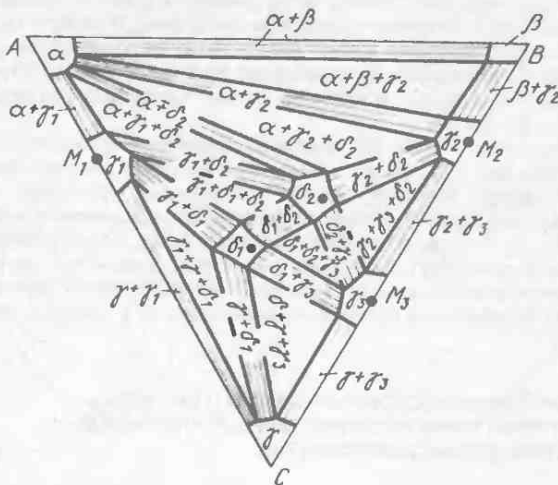


Рис. 112

могут быть ограничены не только сторонами конодных треугольников (трехфазные области), но и изотермами различных поверхностей (одно- и двухфазные области).

Параметры  $R$  и  $T$  в соотношениях (9) и (10) приобретают смысл чисел двух- и трехфазных областей на изотермических разрезах, изображающих фазовые равновесия в твердом состоянии.

Между числами различных фазовых областей на изотермических разрезах тройных систем с промежуточными фазами переменного состава, имеющими линейные области гомогенности (рис. 111), и числами этих фаз существуют следующие соотношения:

$$\Phi_1 = 2 + M_{\text{пер.с}}^{\text{лин}} + S_{\text{пер.с}}^{\text{лин}}; \quad (13)$$

$$\Phi_2 = 1 + 2M_{\text{пер.с}}^{\text{лин}} + 3S_{\text{пер.с}}^{\text{лин}}; \quad (14)$$

$$\Phi_3 = M_{\text{пер.с}}^{\text{лин}} + 2S_{\text{пер.с}}^{\text{лин}}; \quad (15)$$

где  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  и  $\Phi_3$  — числа одно-, двух- и трехфазных областей, а  $M_{\text{пер.с}}^{\text{лин}}$  и  $S_{\text{пер.с}}^{\text{лин}}$  — соответственно числа двойных и тройных промежуточных фаз переменного состава с линейными областями гомогенности. Свободные члены в соотношениях (13) и (14) можно трактовать как числа исходных (т.е. уже имеющих) одно- и двухфазных областей на изотермических разрезах рассматриваемых систем, но без промежуточных фаз (см. §§ 38 и 39).

Для тройных систем с промежуточными фазами переменного состава, имеющими плоские области гомогенности (см. рис. 112), соотношения (13) — (15) имеют другие свободные члены:

$$\Phi_1 = 3 + M_{\text{пер.с}}^{\text{пл}} + S_{\text{пер.с}}^{\text{пл}}; \quad (16)$$

$$\Phi_2 = 3 + 2M_{\text{пер.с}}^{\text{пл}} + 3S_{\text{пер.с}}^{\text{пл}}; \quad (17)$$

$$\Phi_3 = 1 + M_{\text{пер.с}}^{\text{пл}} + 2S_{\text{пер.с}}^{\text{пл}}; \quad (18)$$

где  $M_{\text{пер.с}}^{\text{пл}}$  и  $S_{\text{пер.с}}^{\text{пл}}$  — соответственно числа двойных и тройных промежуточных фаз переменного состава с плоскими областями гомогенности. Как и прежде, свободные члены в этих соотношениях имеют смысл чисел исходных одно-, двух- и трех-фазных областей на изотермических разрезах тройных систем, в которых не образуются промежуточные фазы, а имеются только граничные растворы на основе компонентов (см. §§ 40 и 41).

Граничные растворы на основе деоидных соединений с линейными областями гомогенности (см. рис. 111) можно также трактовать как непрерывные ряды теер-фазных растворов между изоструктурными двойными и тройными соединениями. Составы тройных соединений обычно определяются концевыми точками областей гомогенности  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  фаз. Политермические разрезы, совпадающие с областями гомогенности этих промежуточных фаз, могут быть квази- или частично квазибинарными, но триангуляция таких систем, как и рассмотренных систем с промежуточными фазами переменного состава, возможна только в теердом состоянии.

### Глава 13. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ С БИ-, МОНО- И НОНВАРИАНТНЫМИ РАВНОВЕСИЯМИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОРФНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Твердые растворы на основе разных модификаций полиморфных компонентов, как и растворы на основе неполиморфных компонентов, могут участвовать в различных би-, моно- и невариантных равновесиях (см. также § 33).

#### § 50. Диаграммы состояния систем с бивариантными равновесиями

Диаграмма состояния системы  $A - B - C$  с полиморфным компонентом  $B$ , имеющим  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации, показана на рис. 113. Нонвариантное равновесие этих модификаций  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  в компоненте  $B$  наблюдается при температуре точки  $B_1 (t_B)$ . При добавлении компонентов  $A$  и  $C$  это равновесие становится бивариантным ( $\beta = k - \phi + 1 = 3 - 2 + 1 = 2$ ) и изображается поверхностями  $aB_1b$  и  $cB_1d$ , которые можно назвать поверхностями начала и конца полиморфного превращения  $\beta \rightarrow \alpha$  или поверхностями трансуса (см. также § 20).

В сплавах области  $Bcd$  при понижении температуры полиморфное превращение  $\beta \rightarrow \alpha$  доходит до конца, т.е. вся высокотемпературная  $\beta$ -фаза превращается в низкотемпературную  $\alpha$ -фазу. В ходе этого превращения составы  $\beta$ - и  $\alpha$ -фаз изменяются по кривым, расположенным на поверхностях  $aB_1b$  и  $cB_1d$ . Эти кривые напоминают аналогичные кривые на поверхностях ликвидуса и солидуса при кристаллизации тройных сплавов-растворов (см. § 34) или поверхностях начала и конца упорядочения твердого раствора (см. § 37).

В сплавах области  $abdc$  полиморфное превращение  $\beta \rightarrow \alpha$  до конца не доходит, поскольку их фигуративные точки на плоскости концентрационного треугольника располагаются между изотермами  $ab$  и  $cd$ . Наконец, сплавы области  $AabC$  совсем не претерпевают превращения

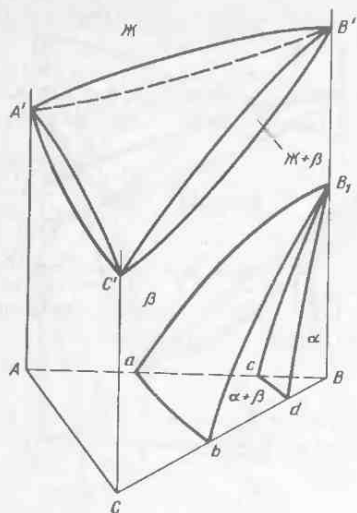


Рис. 113

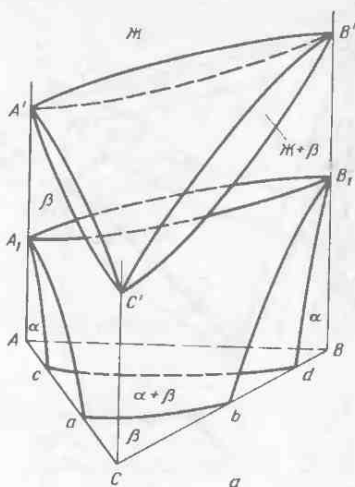


Рис. 114

$\beta \rightarrow \alpha$ . Построение изотермических и политермических разрезов этой системы не должно вызывать каких-либо трудностей.

Диаграмма состояния системы  $A - B - C$ , в которой двумя изоструктурными полиморфными  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациями обладают компоненты  $A$  и  $B$ , показана на рис. 114. Третий компонент  $C$  снижает температуры равновесия  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  в компонентах  $A$  и  $B$  и образует с их высокотемпературными модификациями непрерывные твердые  $\beta$ -растворы. Нетрудно представить диаграмму состояния и такой тройной системы, в которой все три компонента  $A$ ,  $B$  и  $C$  имеют по две изоструктурные  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации и между ними образуются непрерывные ряды твердых  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов. В этом случае поверхности бивариантного равновесия  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  будут располагаться над всей плоскостью концентрационного треугольника.

Если один из компонентов имеет не две, а три полиморфные модификации, то диаграммы состояния тройных систем с бивариантными равновесиями твердых растворов на основе разных модификаций этого компонента становятся более разнообразными.

На рис. 115, а показана диаграмма состояния системы  $A - B - C$ , в которой формально тремя ( $\alpha$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ ), а в действительности двумя  $\alpha(\delta)$ - и  $\gamma$ -модификациями обладает компонент  $A$ . Такая ситуация возможна, если низко- и высокотемпературные  $\alpha$ - и  $\delta$ -модификации имеют одинаковую кристаллическую структуру (как, например,  $\gamma$  железа - см. § 20). Компоненты  $B$  и  $C$  сужают объем  $\gamma$ -растворов,

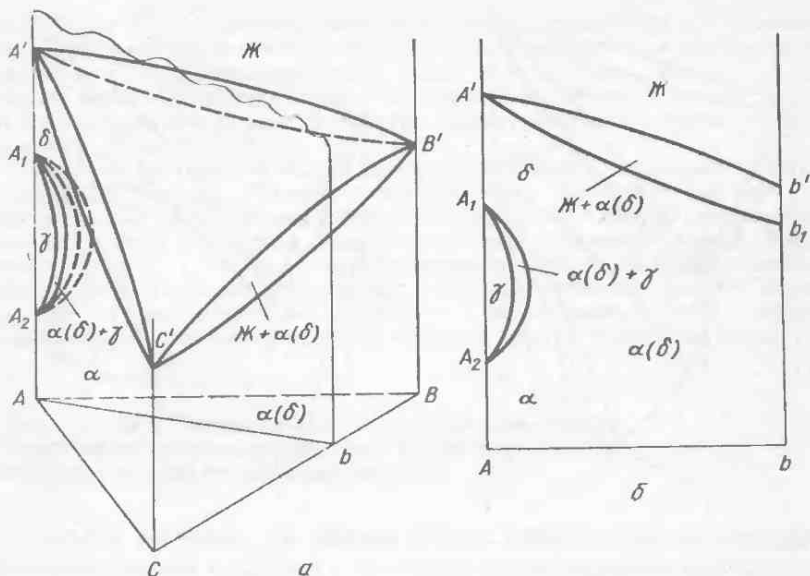


Рис. 115

снижая температуру равновесия  $\delta \rightleftharpoons \gamma$  и, наоборот, повышая температуру равновесия  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ , что приводит к образованию между изоструктурными  $\alpha$ - и  $\delta$ -модификациями компонента А и компонентами В и С непрерывных  $\alpha(\delta)$ -твердых растворов. Таким образом, твердые  $\gamma$ -растворы на основе промежуточной модификации компонента А изображаются небольшим замкнутым объемом, примыкающим к ординате компонента А на участке  $A_1 - A_2$ .

Политермический разрез  $Ab$  этой системы (рис. 115, б) внешне напоминает диаграммы состояния двойных систем А - В или В - С, но отличается от них тем, что не изображает фазовых равновесий (т.е. составов равновесных фаз) в тройных сплавах.

На рис. 116, а изображена диаграмма состояния системы А - В - С, в которой компоненты В и С повышают температуру равновесия  $\delta \rightleftharpoons \gamma$  и, наоборот, снижают температуру равновесия  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ , образуя непрерывные ряды твердых растворов с промежуточной  $\gamma$ -модификацией. В отличие от предыдущей системы (см. рис. 115, а) объем твердого  $\gamma$ -раствора остается незамкнутым и простирается вплоть до противоположной двойной системы В - С. Бивариантное равновесие  $\delta \rightleftharpoons \gamma$  изображается поверхностями трансуса  $a_1A_1a_2$  и  $b_1A_1b_2$ , а равновесие  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$  - соответственно поверхностями  $c_1A_2c_2$  и  $d_1A_2d_2$ . Твердые растворы на основе высокотемпературной  $\delta$ -модификации

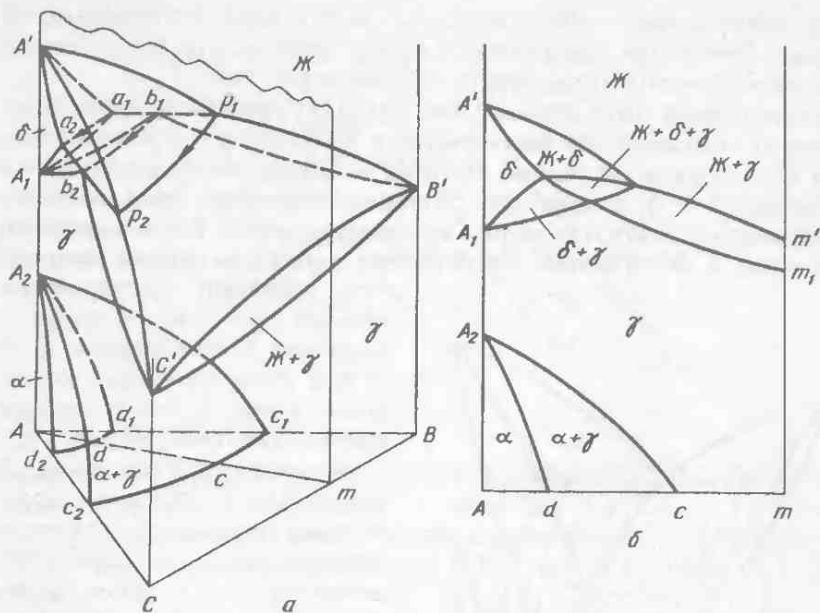


Рис. 116

компонента А участвуют также в бивариантном равновесии  $Ж \rightleftharpoons \delta$  и моновариантном перитектическом равновесии  $Ж + \delta \rightleftharpoons \gamma$ . Таким образом, в высокотемпературной части эта диаграмма состояния напоминает диаграмму состояния системы с моновариантным перитектическим равновесием (см. § 39).

Политермический разрез  $Am$  этой системы (рис. 116, б) от диаграмм состояния двойных систем А – В и А – С отличается тем, что перитектическое равновесие  $Ж + \delta \rightleftharpoons \gamma$  в его сплавах наблюдается в интервале температур, отвечающем трехфазной области  $Ж + \gamma + \delta$ .

### § 51. Диаграммы состояния систем с моновариантными равновесиями

Диаграмма состояния тройной системы А – В – С с моновариантным эвтектидным равновесием  $\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$  представлена на рис. 117. На основе полиморфных  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций компонента В образуются граничные  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворы, на основе компонентов А и С – соответственно граничный  $\gamma$ -раствор. Эвтектидное превращение  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$  при понижении температуры протекает только в сплавах области  $a_1 b_1 d_1 c_1$ . Температурам начала этого превращения отвечают линейчатые поверхности  $a'_1 s'_1 s'_2 c'_1$  и  $b'_1 s'_1 s'_2 d_1$  (на плоскости концентрацион-

ного треугольника — области  $a_1s_1s_2c_1$  и  $b_1s_1s_2d_1$ , а температурам конца — линейчатая поверхность  $a'_1b'_1d'_1c'_1$  (область  $a_1b_1d_1c_1$ ). Кривые охлаждения некоторых сплавов построены на рис. 118.

Фигуративная точка сплава 1 (см. рис. 117) располагается на полимере ас максимальной растворимости компонента В в компонентах А и С в твердом состоянии. Поэтому в сплаве не кристаллизуется эвтектика  $\beta + \gamma$ , а сразу по окончании первичной кристаллизации  $\gamma$ -раствора начинается вторичная кристаллизация  $\gamma \rightarrow \beta$  (т.е. выделение вторичных  $\beta$ - из первичных  $\gamma$ -кристаллов), затем в интервале температур протекает эвтектоидная реакция  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$  и снова — вторичная кристаллизация  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ . В итоге, на кривой охлаждения сплав 1 имеет четыре критические точки (см. рис. 118).

Фигуративная точка сплава 2 находится в области  $abdc$ , поэтому в нем после первичных  $\beta$ -кристаллов выделяется эвтектика  $\beta + \gamma$ , затем протекает вторичная кристаллизация  $\beta \rightleftharpoons \gamma$ , эвтектоидная реакция  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$  и вновь — вторичная кристаллизация  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ . На кривой охлаждения этот сплав имеет пять критических точек (см. рис. 118).

По пять критических точек имеют сплавы 3 и 4, но в них не кристаллизуется эвтектика  $\beta + \gamma$  (сплавы не лежат в области  $abdc$ ). В сплаве 3 протекают следующие превращения:  $\mathcal{J} \rightarrow \beta$  (первичная кристаллизация),  $\beta \rightarrow \gamma$  (вторичная кристаллизация),  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$  (эвтектоидная реакция) и  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  (вновь вторичная кристаллизация), а в сплаве 4 — соответственно  $\mathcal{J} \rightarrow \beta$ ,  $\beta \rightarrow \alpha$  (полиморфное превращение),  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$  и  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ .

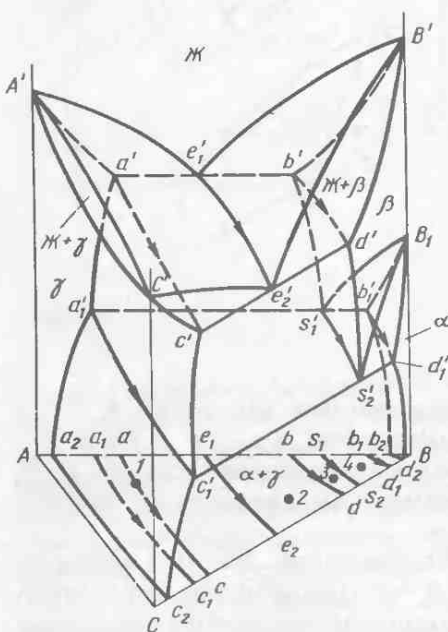


Рис. 117

На рис. 119 показана диаграмма состояния системы А — В — С с моновариантным монотектоидным равновесием  $\beta_1 \rightleftharpoons \alpha + \beta_2$ . Компоненты А и С изоструктурны с высокотемпературной  $\beta$ -модификацией компонента В и образуют с ней непрерывные твердые  $\beta$ -растворы. Температуре начала расслоения  $\beta$ -раствора отвечает бинадальная



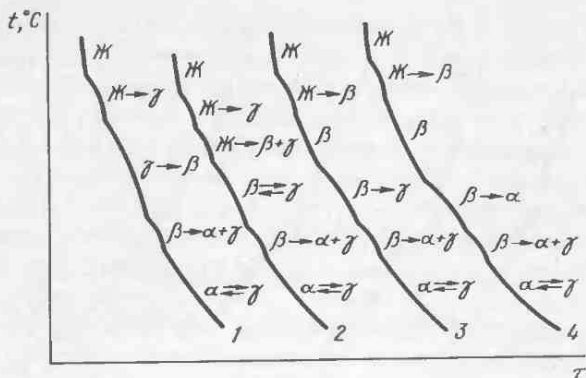


Рис. 118

поверхность  $c'_1 k'_1 b'_1 b'_2 k'_2 c'_2$  с критической кривой  $k'_1 k'_2$  (на плоскости концентрационного треугольника – область  $c_1 k_1 b_1 b_2 k_2 c_2$  и кривая  $k_1 k_2$ ), а температурам начала и конца полиморфного превращения  $\beta \rightarrow \alpha$  – соответственно поверхности  $B_1 b'_1 b'_2$  и  $B_1 a'_1 a'_2$  (области  $Bb_1 b_2$  и  $Ba_1 a_2$ ).

Моноотектоидное превращение  $\beta_1 \rightarrow \alpha + \beta_2$  наблюдается во всех сплавах, расположенных в области  $a_1 c_1 c_2 a_2$ . В эту область проектируются линейчатые поверхности начала ( $c'_1 b'_1 b'_2 c'_2$  и  $a'_1 b'_1 b'_2 c'_2$ ) и конца ( $a'_1 c'_1 c'_2 a'_2$ ) превращения  $\beta_1 \rightarrow \alpha + \beta_2$ . Напомним, что здесь  $\beta_1$  – это твердый раствор на основе компонентов А и С,  $\beta_2$  – твердый раствор на основе высокотемпературной  $\beta$ -модификации компонента В и  $\alpha$  – твердый раствор на основе низкотемпературной  $\alpha$ -модификации того же компонента. Оба  $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -раствора имеют одну и ту же кристаллическую решетку и отличаются только химическим составом.

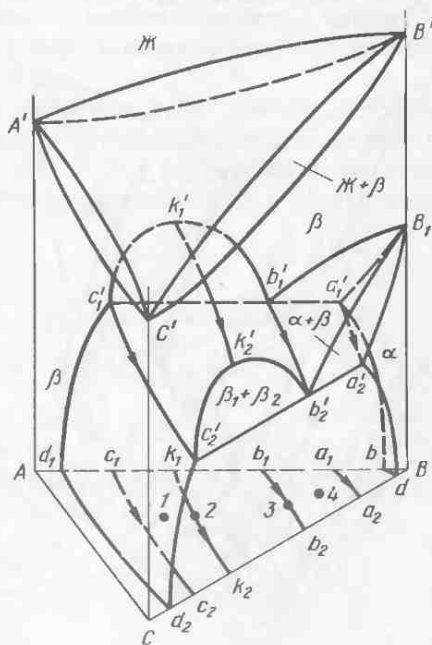


Рис. 119

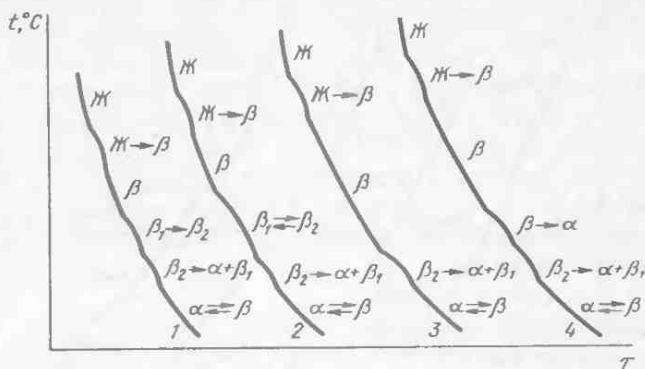


Рис. 120

О фазовых превращениях в различных сплавах этой системы можно судить по их кривым охлаждения (рис. 120).

В сплаве 1 после первичной кристаллизации  $\beta$ -раствора происходит расслоение  $\beta_1 \rightarrow \beta_2$  (фигуративная точка сплава располагается в области  $c_1 b_1 b_2 c_2$  левее критической кривой  $k_1 k_2$ ), затем — монотектоидная реакция  $\beta_1 \rightarrow \alpha + \beta_2$  и вторичная кристаллизация  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ . Аналогичные превращения протекают в сплаве 2, расположенном на критической кривой  $k_1 k_2$ , но расслоение в нем записывают как  $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$ . На кривых охлаждения эти сплавы имеют соответственно четыре и пять критических точек (см. рис. 120).

Сплав 3 (располагается на монотектоидной кривой  $b_1 b_2$ ) имеет четыре критические точки, отвечающие соответственно температурам начала и конца кристаллизации  $\beta$ -раствора и начала и конца монотектоидной реакции  $\beta_1 \rightarrow \alpha + \beta_2$ ; сплав 4 имеет пять критических точек (монотектоидной реакции  $\beta_1 \rightarrow \alpha + \beta_2$  в этом сплаве предшествует полиморфное превращение  $\beta \rightarrow \alpha$ ) и т.д.

Сплав 3 (располагается на монотектоидной кривой  $b_1 b_2$ ) имеет четыре критические точки, отвечающие соответственно температурам начала и конца кристаллизации  $\beta$ -раствора и начала и конца монотектоидной реакции  $\beta_1 \rightarrow \alpha + \beta_2$ ; сплав 4 имеет пять критических точек (монотектоидной реакции  $\beta_1 \rightarrow \alpha + \beta_2$  в этом сплаве предшествует полиморфное превращение  $\beta \rightarrow \alpha$ ) и т.д.

Рис. 121

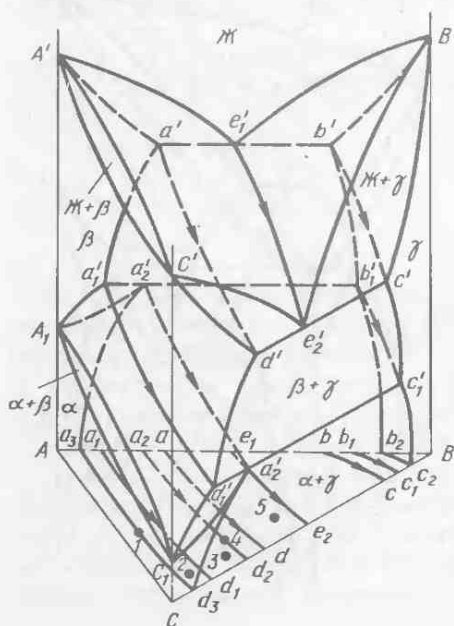


Диаграмма состояния тройной системы  $A - B - C$  с моновариантным перитектоидным равновесием  $\beta + \gamma \rightleftharpoons \alpha$  представлена на рис. 121. Эта система образована двумя полиморфными компонентами  $A$  и  $C$ , между изоструктурными модификациями которых существуют непрерывные ряды твердых  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов, и компонентом  $B$ , на основе которого образуются граничные  $\gamma$ -растворы. Температурам начала перитектоидной реакции  $\beta + \gamma \rightarrow \alpha$  при понижении температуры отвечает линейчатая поверхность  $a'_1 b'_1 c'_1 d'_1$  (проектирующаяся в область  $a_1 b_1 c_1 d_1$ ), температурам конца этой реакции с исчезновением  $\gamma$ -кристаллов — поверхность  $a'_1 a'_2 d'_2 d'_1$  (область  $a_1 a_2 d_2 d_1$ ) и, наконец, с исчезновением  $\beta$ -кристаллов — еще одна линейчатая поверхность  $a'_2 b'_1 c'_1 d'_2$  (область  $a_2 b_1 c_1 d_2$ ). С одновременным исчезновением исходных  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллов перитектоидная реакция  $\beta + \gamma \rightarrow \alpha$  протекает только в сплавах, расположенных на кривой  $a_2 d_2$ .

Кривые охлаждения некоторых сплавов построены на рис. 122. В сплаве 1 (расположенном на изотерме растворимости  $a_3 d_3$  компонента  $B$  в компонентах  $A$  и  $C$ ) перитектоидная реакция  $\beta + \gamma \rightarrow \alpha$  не протекает. На его кривой охлаждения видны четыре критические точки, отвечающие температурам начала и конца первичной кристаллизации  $\beta$ -раствора и полиморфного превращения  $\beta \rightarrow \alpha$ . Аналогичные превращения протекают в сплаве 2, расположенном в области  $d_1 a_1 a_3 d_3$ , плюс вторичная кристаллизация  $\alpha \rightarrow \gamma$ , температуре начала которой на кривой охлаждения отвечает самая нижняя (пятая по счету) критическая точка.

В сплаве 3, расположенном в области  $d_1 a_1 a_2 d_2$ , после выделения первичных  $\beta$ -кристаллов протекает вторичная кристаллизация  $\beta \rightarrow \gamma$ , затем — перитектоидная реакция  $\beta + \gamma \rightarrow \alpha$  (оканчивающаяся исчезновением  $\gamma$ -кристаллов), полиморфное превращение  $\beta \rightarrow \alpha$  (оставшихся

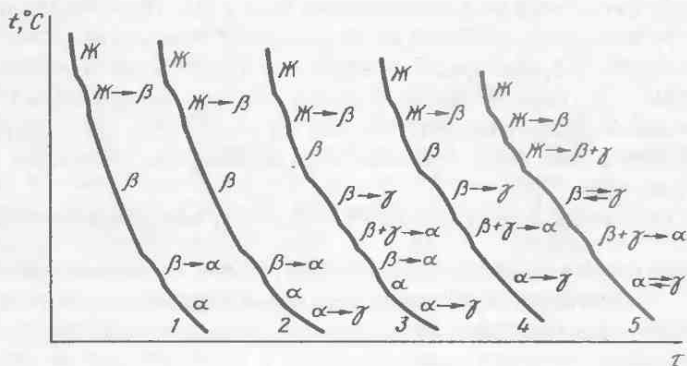


Рис. 122

$\beta$ - в  $\alpha$ -кристаллы) и вторичная кристаллизация  $\alpha \rightarrow \gamma$ . В итоге, на кривой охлаждения этого сплава можно отметить семь критических точек (см. рис. 122).

Сходные превращения наблюдаются в сплаве 4, расположенном на политерме растворимости  $a_2d_2$ . Перитектоидная реакция  $\beta + \gamma \rightarrow \alpha$  в этом сплаве заканчивается одновременным исчезновением исходных  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллов и сразу же начинается вторичная кристаллизация  $\alpha \rightarrow \gamma$ . На кривой охлаждения этот сплав имеет пять критических точек. Наконец, в сплаве 5 помимо первичных  $\beta$ -кристаллов выделяется эвтектика  $\beta + \gamma$ . Остальные фазовые превращения напоминают превращения в предыдущем сплаве 4, что отражает кривая охлаждения с пятью критическими точками (см. рис. 122).

## § 52. Диаграммы состояния систем с невариантными равновесиями

Если каждый из компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$  имеет по две полиморфные модификации, то простейшую диаграмму состояния тройной системы  $A - B - C$  с невариантным эвтектоидным равновесием  $\beta_S \rightleftharpoons \alpha_a + \delta_b + \gamma_c$  можно представить, как показано на рис. 123. Между высокотемпературными  $\beta$ -модификациями всех компонентов образуются непрерывные, а на основе низкотемпературных модификаций — соответственно граничные  $\alpha$ -,  $\delta$ - и  $\gamma$ -растворы. Диаграммы состояния двойных систем  $A - B$ ,  $B - C$  и  $A - C$  имеют аналогичное строение. В каждой из этих систем при температурах  $t_{s_1}$ ,  $t_{s_2}$  и  $t_{s_3}$  наблюдаются эвтектоидные равновесия  $\beta_{s_1} \rightleftharpoons \alpha_{a_1} + \gamma_{c_1}$ ,  $\beta_{s_2} \rightleftharpoons \alpha_{a_2} + \delta_{b_2}$  и  $\beta_{s_3} \rightleftharpoons \delta_{b_3} + \gamma_{c_3}$ .

Эвтектоидное равновесие  $\beta_S \rightleftharpoons \alpha_a + \delta_b + \gamma_c$  в системе  $A - B - C$  реализуется при температуре  $t_S$  во всех сплавах треугольника  $abc$ . При анализе фазовых превращений в различных сплавах (который мы опускаем) полезно вернуться к диаграмме состояния системы с невариантным эвтектическим равновесием (см. § 40), поскольку эвтектическое и эвтектоидное равновесия различаются только тем, что в первом случае три твердые фазы находятся в равновесии с жидкостью, а во втором — с твердой фазой. В обоих случаях фигуративная точка распадающейся фазы (жидкости  $J_E$  или  $\beta_S$ -кристаллов) располагается внутри треугольника  $abc$ , образованного остальными твердыми фазами (см. также рис. 79).

Диаграмма состояния системы  $A - B - C$  с невариантным моноэвтектоидным равновесием  $\beta_M \xrightleftharpoons{t_M} \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$  (рис. 124) мало чем отличается от предыдущей диаграммы состояния системы с аналогичным эвтектоидным равновесием (см. рис. 123). Двумя изоструктурными модификациями обладают компоненты  $A$  и  $C$ . Компонент  $B$  образует непрерывные твердые растворы с высокотемпературными  $\beta$ -модифи-

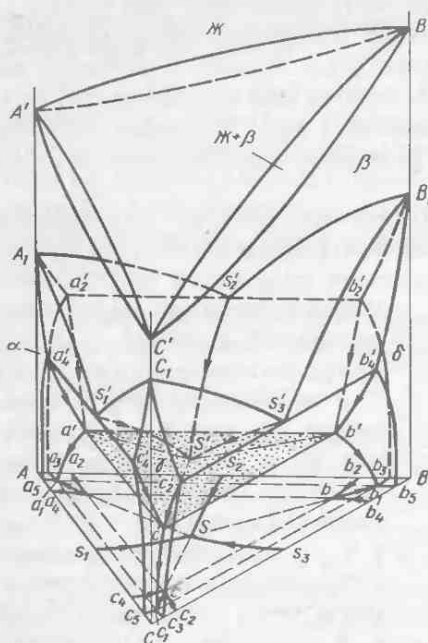


Рис. 123

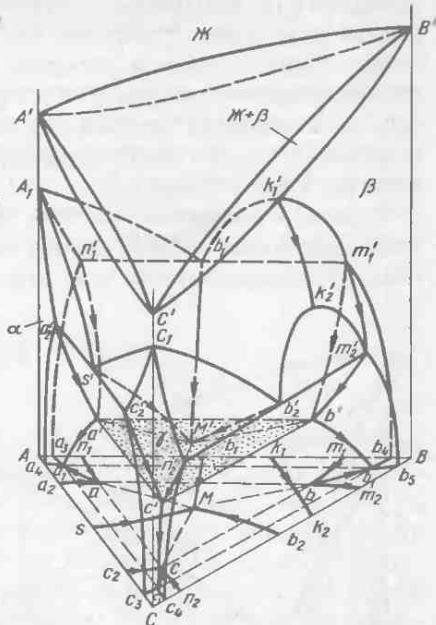


Рис. 124

кациями компонентов А и С. Диаграммы состояния двойных систем А – В и В – С аналогичны. В каждой из этих систем при температурах  $t_{b_1}$  и  $t_{b_2}$  наблюдаются монотектоидные равновесия  $\beta_{b_1} = \beta_{m_1} + \alpha_{n_1}$  и  $\beta_{b_2} = \beta_{m_2} + \gamma_{n_2}$ . В системе А – С при температуре  $t_s$  наблюдается эвтектоидное равновесие  $\beta_s = \alpha_{a_2} + \gamma_{c_2}$ .

Нонвариантное монотектоидное равновесие  $\beta_M = \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$  при температуре  $t_M$  характерно для всех сплавов, расположенных в треугольнике  $abc$ . Бинодальная поверхность  $m'_1 k'_1 b'_1 M' b'_2 k'_2 m'_2$  с критической кривой  $k_1 k_2$  на плоскость концентрационного треугольника проектируется соответственно в область  $m_1 k_1 b_1 M b_2 k_2 m_2$  и кривую  $k_1 k_2$ . Как и в предыдущей системе (см. рис. 123), монотектоидная точка М, изображающая состав распадающейся (при охлаждении)  $\beta_M$ -фазы, находится внутри конодного треугольника  $abc$ , в вершинах которого лежат образующиеся  $\alpha_a$ ,  $\beta_b$  и  $\gamma_c$ -фазы. Распадающийся  $\beta_M$ - и образующийся  $\beta_b$ -растворы имеют одну и ту же кристаллическую структуру и различаются только химическим составом.

В последней из рассматриваемых систем (рис. 125) наблюдается неинвариантное перитектоидное равновесие  $\beta_D + \alpha_a \xrightarrow{t_D} \delta_b + \gamma_c$ . В

принципе эта диаграмма состояния не отличается от уже рассмотренной диаграммы состояния системы с инвариантным перитектическим равновесием, в котором участвуют граничные растворы на основе компонентов (см. § 41). При анализе фазовых превращений в различных сплавах необходимо помнить о том, что любая перитектическая (а также перитектоидная) реакция по-разному заканчивается в тех или иных сплавах.

В рассматриваемой системе по две полиморфные модификации имеют компоненты В и С. Между изоструктурными высокотемпературными  $\beta$ -модификациями этих компонентов образуются непрерывные

твердые растворы. На основе низкотемпературных  $\delta$ - и  $\gamma$ -модификаций компонентов В и С, а также компонента А образуются соответственно соответствующие граничные  $\delta$ ,  $\gamma$  и  $\alpha$ -растворы. Перечисленные твердые растворы в двойных системах А - В, В - С и А - С участвуют в различных инвариантных равновесиях. В аналогичных системах А - В и А - С при температурах  $t_{d1}$  и  $t_{d2}$  наблюдаются перитектоидные равновесия  $\beta_{d1} + \alpha_{a2} \rightleftharpoons \gamma_{c2}$  и  $\beta_{d2} + \alpha_{a3} \rightleftharpoons \delta_{b2}$ ; Для системы В - С характерно эвтектоидное равновесие  $\beta_s \rightleftharpoons \delta_{b3} + \gamma_{c3}$  при температуре  $t_s$ .

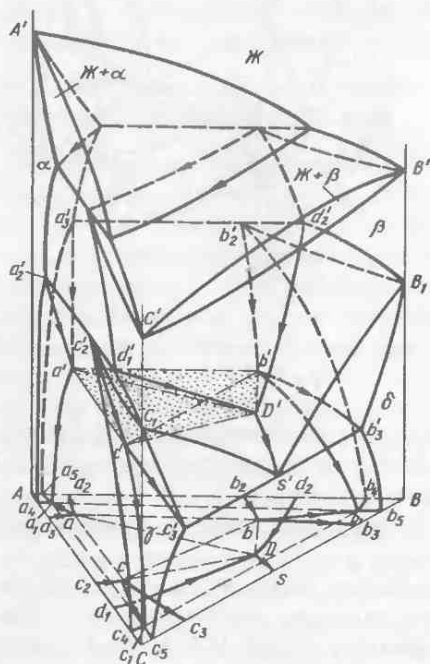


Рис. 125

При понижении температуры перитектоидная реакция  $\beta_D + \alpha_a \rightarrow \delta_b + \gamma_c$  протекает во всех сплавах четырехугольника  $abDc$ . В сплавах диагонали  $bc$  эта реакция заканчивается одновременным исчезновением исходных  $\beta_D$  и  $\alpha_a$ -растворов, в сплавах треугольника  $abc$  она завершается исчезновением  $\beta_D$ , а в сплавах треугольника  $bcD$  - исчезновением  $\alpha_a$ -раствора, и т.д.

Как и граничные растворы, жидкие растворы на основе компонентов могут участвовать в различных (по вариантности) фазовых равновесиях. Ограниченная растворимость компонентов в жидком состоянии в тройных системах обычно связана с расслоением в двойных системах. При расслоении в жидком состоянии твердые растворы на основе компонентов имеют небольшую протяженность и ими можно пренебречь.

### § 53. Диаграмма состояния системы с моновариантным монотектическим равновесием

#### 1. Диаграмма состояния

Диаграмма состояния тройной системы  $A - B - C$  с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии в небольшой области  $mk_1n$ , прилегающей к двойной системе  $A - B$ , показана на рис. 126. Бинодальная поверхность начала расслоения  $K'm'k_1n'$  располагается над поверхностью  $A'e_1E'e_2n'k_1m'$  начала кристаллизации компонента  $A$  и на плоскость концентрационного треугольника проектируется в область  $mk_1n$ . Двухфазный объем  $Ж_1 + Ж_2$  несмешивающихся жидких растворов  $Ж_1$  и  $Ж_2$  представлен сводообразным пространством  $K'm'k_1n'$ , верхняя точка  $K'$  которого находится в двойной системе  $A - B$ , а нижняя точка  $k_1$  — на поверхности начала кристаллизации компонента  $A$ . Снизу этот объем ограничен линейчатой поверхностью  $m'k_1n'$ , которая образуется при перемещении отрезка  $m'n'$  (части монотектической горизонтали  $A_1n'$  в системе  $A - B$ ) до положения отрезков  $m_1n_1$ ,  $m_2n_2$ ,  $m_3n_3$  и т.д. в сторону более низких температур до тех пор, пока эти отрезки не стянутся в точку  $k_1$ . По аналогии с верхней критической точкой  $K'$  на бинодале  $m'k'n'$  в системе  $A - B$  и нижней критической точкой  $k_1$  на кривой  $mk_1n'$  в системе  $A - B - C$  кривую  $Kk_1$ , соединяющую эти точки, можно также назвать критической (на плоскости концентрационного треугольника — кривая  $kk_1$ ).

Ликвидус диаграммы состояния образован тремя поверхностями  $A'e_1E'e_2n'k_1m'$ ,  $B'e_2E'e_3$  и  $C'e_1E'e_3$  начала кристаллизации компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$ , проектирующимися в области первичной кристаллизации  $Ae_1Ee_2nk_1m$ ,  $Be_2Ee_3$  и  $Ce_1Ee_3$ . Поверхности ликвидуса пересекаются по эвтектическим кривым  $e_1E'$ ,  $e_2E'$  и  $e_3E'$  (или  $e_1E$ ,  $e_2E$  и  $e_3E$ ), изображающим составы жидкости, которая участвует в эвтектических равновесиях  $Ж = A + C$ ,  $Ж = A + B$  и  $Ж = B + C$ . Эти кривые сходятся в неинвариантной эвтектической точке  $E'$  (или  $E$ ). Таким образом, поверхность солидуса изображается плоскостью треугольника  $abc$ . При тем-

температуре  $t_E$  во всех тройных сплавах наблюдается инвариантное эвтектическое равновесие  $J_E \rightleftharpoons A + B + C$ , а кристаллизация сплавов заканчивается по эвтектической реакции  $J_E \rightarrow A + B + C$ .

Моноэвтектическое равновесие  $J_m \xrightleftharpoons{t_m} J_n + A$ , наблюдаемое в сплавах системы  $A - B$  при постоянной температуре  $t_m$  (на моноэвтектической горизонтали  $A_1 n'$ ), в сплавах области  $A k_1 n$  реализуется в интервале температур  $t_m - t_{k_1}$  ( $\beta = k - \phi + 1 = 3 - 3 + 1 = 1$ ), что можно записать как  $J_1 \rightleftharpoons J_2 + A$ . При понижении температуры это равновесие смещается вправо, поэтому можно говорить о моноэвтектической реакции  $J_1 \rightarrow J_2 + A$ . Состав жидкости  $J_1$ , из которой выделяются кристаллы компонента  $A$  и жидкость  $J_2$ , изменяется по моноэвтектической кривой  $m'k'_1$  (на плоскости концентрационного треугольника – кривая  $mk_1$ ), а жидкости  $J_2$  – соответственно по кривой  $n'k'_1$  (или  $nk_1$ ). При температуре  $t_{k_1}$ , нижней критической точки  $k_1$  жидкие фазы  $J_1$  и  $J_2$  принимают идентичный состав ( $J_{k_1}$ ).

Температурам начала моноэвтектической реакции  $J_1 \rightarrow J_2 + A$  в сплавах области  $A k_1 n$  отвечают две линейчатые поверхности  $A_1 m' m_1 m_2 m_3 k'_1 A_2$  и  $m' m_1 m_2 m_3 k'_1 n_3 n_2 n_1 n'$  (вторая из них ограничивает снизу двухфазный объем  $J_1 + J_2$  – см. выше). Поверхность

$A_1 m' m_1 m_2 m_3 k'_1 A_2$  можно получить, если отрезок  $A_1 m$  (часть моноэвтектической горизонтали  $A_1 n'$ ) перемещать в сторону более низких температур до положения отрезка  $A_2 k'_1$  так, чтобы один его конец скользил по моноэвтектической кривой  $m'k'_1$ , а второй – по ординате компонента  $A$ . Вторая линейчатая поверхность  $m' m_1 m_2 m_3 k'_1 n_3 n_2 n_1 n'$  образуется при перемещении отрезка  $m'n'$  до положения отрезков  $m_1 n_1$ ,  $m_2 n_2$ ,  $m_3 n_3$  и т.д., пока эти отрезки не стянутся в нижнюю критическую точку  $k'_1$ .

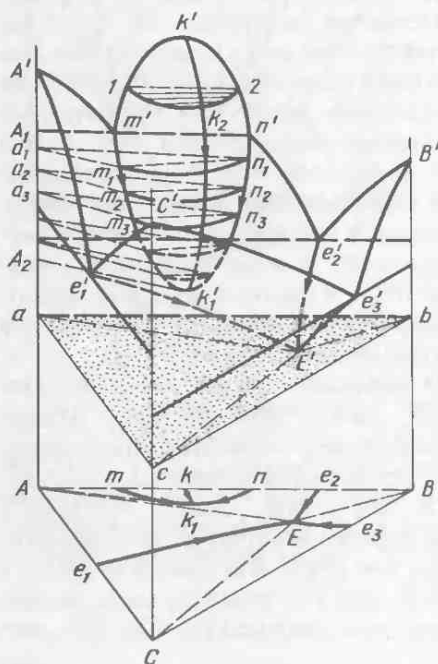


Рис. 126



Между названными поверхностями и плоскостью эвтектического треугольника  $abc$  имеется еще одна линейчатая поверхность  $A_1m'n_1n_2n_3k_1A_2$ , отвечающая температурам конца монотектической реакции  $J_1 \rightarrow J_2 + A$ . Эта поверхность образуется при перемещении отрезка  $A_1n'$  из положения монотектической горизонтали в системе  $A - B$  до положения отрезка  $A_2k_1$  при температуре нижней критической точки  $k_1 (t_{k_1})$ . На плоскость концентрационного треугольника линейчатые поверхности начала и конца монотектической реакции  $J_1 \rightarrow J_2 + A$  проектируются соответственно в области  $Amk_1$ ,  $mk_1n$  и  $Amknk_1$ .

Если трехфазный объем  $J_1 + J_2 + A$ , находящийся между линейчатыми поверхностями начала и конца монотектической реакции, расщепить рядом горизонтальных плоскостей, то в сечении получится несколько конодных треугольников (треугольники  $a_1m_1n_1$ ,  $a_2m_2n_2$  и  $a_3m_3n_3$  на рис. 126), изображающих равновесие жидких растворов  $J_1$  и  $J_2$  разного состава с кристаллами компонента  $A$ . Нетрудно видеть, что малые стороны этих треугольников ( $a_1m_1$  и  $m_1n_1$ ,  $a_2m_2$  и  $m_2n_2$ ,  $a_3m_3$  и  $m_3n_3$ ) являются следами от сечения линейчатых поверхностей начала, а большие стороны ( $a_1n_1$ ,  $a_2n_2$  и  $a_3n_3$ ) — следами от сечения поверхности конца монотектической реакции  $J_1 \rightarrow J_2 + A$ .

## 2. Кристаллизация сплавов

Если не учитывать расслоения жидкого раствора (сплавы области  $mk_1n$ ) и монотектической реакции  $J_1 \rightarrow J_2 + A$  (сплавы области  $Amk_1n$ ), то рассматриваемая система не отличается от вторичных систем  $A - M - C$  и  $B - M - C$  эвтектического типа, получаемых в результате триангуляции системы  $A - B - C$  с двойным конгруэнтно плавящимся соединением  $M$  (см. § 43). Поэтому мы рассмотрим кристаллизацию только тех сплавов, фигуративные точки которых располагаются в области  $Amk_1n$  (рис. 127). Для упрощения примем, что прямая  $Amk_1$  касается кривой  $mk_1n$ , ограничивающей область расслоения, в нижней критической точке  $k_1$ , хотя это и не обязательно.

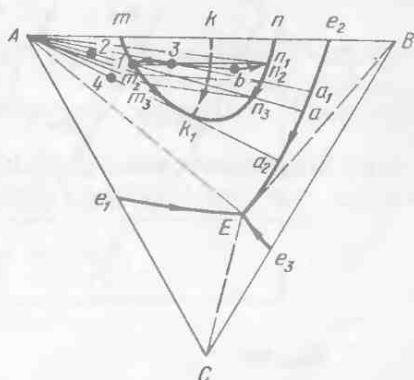


Рис. 127

Фигуративная точка сплава 1 находится в области  $Ak_1n$  на кривой  $mk_1$ , поэтому его кристаллизация начнется с монотектической реакции

жидкости  $J_1 - m_3 \xrightarrow{t_1 - t_{m_3}} J_{n_1 - n_3} + A$ . В ходе этой реакции жидкая фаза  $J_1$ , изменяя состав от точки 1 до точки  $m_3$  по кривой  $mk_1$ , выделяет кристаллы компонента А и вторую жидкую фазу  $J_2$ , состав которой изменяется по кривой  $nk_1$  в направлении от точки  $n_1$  к точке  $n_3$ . Начальную стадию этой реакции изображает первый конодный треугольник  $A1n_1$ , конечную – последний треугольник  $Am_3n_3$ , когда его большая сторона  $An_3$  оказывается проходящей через фигуративную точку сплава. В этот момент, согласно правилу центра тяжести треугольника, в сплаве 1 исчезает исходная жидкая фаза  $J_1$ , принявшая состав точки  $m_3$ , и в равновесии оказывается вторая жидкая фаза  $J_2$  состава точки  $n_3$  и кристаллы компонента А, доли которых измеряются отношениями отрезков  $A1/An_3$  и  $1n_3/An_3$ . Фазовые превращения при дальнейшем

понижении температуры можно записать как  $J_{n_3 - a} \xrightarrow{t_{n_3} - t_a} A$  (кристаллизация компонента А),  $J_{a - E} \xrightarrow{t_a - t_E} A + B$  и  $J_E \xrightarrow{t_E} A + B + C$  (кристаллизация двойной и тройной эвтектик). На кривой охлаждения сплав 1 имеет четыре критические точки (рис. 128).

Сплав 2, расположенный в области  $Ak_1m$ , от сплава 1 отличается только тем, что монотектической реакции  $J_1 - m_3 \xrightarrow{t_1 - t_{m_3}} J_{n_1 - n_3} + A$  и последующим фазовым превращениям предшествует первичная кристаллизация компонента А ( $J_2 - 1 \xrightarrow{t_2 - t_1} A$ ). На его кривой охлаждения видны пять критических точек (рис. 128).

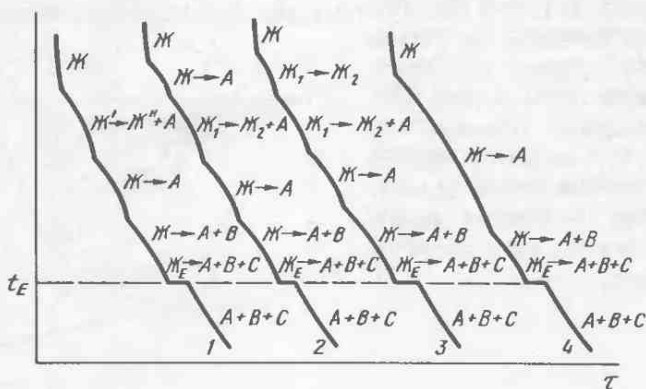


Рис. 128

Фигуративная точка сплава 3 расположена в области расслоения  $mk_1n$  левее критической кривой  $kk_1$ . Следовательно, монотектической реакции в этом сплаве должно предшествовать расслоение  $Ж_1 \rightarrow Ж_2$ , которое начнется, когда фигуративная точка сплава окажется на бинодальной поверхности начала расслоения. Процесс расслоения в сплаве 3 можно записать как  $Ж_{3-1} \xrightarrow{t_3 - t_1} Ж_{b-n}$ . Кривые 31 и  $bn_1$ , по которым изменяются составы жидких фаз  $Ж_1$  и  $Ж_2$ , располагаются по обе стороны от критической кривой  $kk_1$  в областях  $mkk_1$  и  $nkk_1$ , в которые проектируются соответственно две части бинодальной поверхности (см. также § 36).

Как только жидкие фазы  $Ж_1$  и  $Ж_2$  примут составы точек 1 и  $n_1$ , расположенных на кривых  $mk_1$  и  $nk_1$ , начнется монотектическая реакция. Эту реакцию и дальнейшие превращения в сплаве 3 можно записать как  $Ж_{1-m_2} \xrightarrow{t_1 - t_{m_2}} Ж_{n_1-n_2} + A, Ж_{n_2-a_1} \xrightarrow{t_{n_2} - t_{a_1}} A, Ж_{a_1-E} \xrightarrow{t_{a_1} - t_E} A + B$  и  $Ж_E \rightarrow A + B + C$ . В итоге, на кривой охлаждения сплава 3 видны пять критических точек (см. рис. 128).

Аналогичные превращения протекают при кристаллизации сплавов, расположенных в области  $mk_1n$  правее критической кривой  $kk_1$  или на этой кривой. Расслоение в этих сплавах можно записать как  $Ж_2 \rightarrow Ж_1$  или  $Ж_1 = Ж_2$ , что идентично записи  $Ж_1 \rightarrow Ж_2$  (для сплава 3).

Фазовые превращения в сплаве 4, расположенном на отрезке  $Ak_1$ , можно записать в три стадии:  $Ж_{4-k_1-a_2} \xrightarrow{t_4 - t_{a_2}} A$  (первичная кристаллизация компонента A),  $Ж_{a_2-E} \xrightarrow{t_{a_2} - t_E} A + B$  и  $Ж_E \rightarrow A + B + C$  (кристаллизация двойной и тройной эвтектик). В этом сплаве не наблюдается расслоения в жидкой фазе (фигуративная точка сплава лежит на границе области  $Ak_1n$ ), поэтому на кривой охлаждения он имеет всего три критические точки (см. рис. 128).

В сплавах, расположенных на кривой  $nk_1$ , также не будет расслоения и монотектической реакции  $Ж_1 \rightarrow Ж_2 + A$ . Например, кристаллизация сплава  $n_2$  начнется с выделения первичных кристаллов компонента A ( $Ж_{n_2-a_1} \xrightarrow{t_{n_2} - t_{a_1}} A$ ) и т.д. Аналогичные фазовые превращения характерны для большинства других сплавов, расположенных вне области  $mk_1n$  (см. также § 43).

### 3. Изотермические и политермические разрезы

Изотермические разрезы рассматриваемой системы (рис. 129) построены в предположении, что температуры плавления компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$  составляют  $900$ ,  $700$  и  $750$  °С, эвтектик  $e_1$ ,  $e_2$  и  $e_3$  –  $600$ ,  $650$  и  $550$  °С и эвтектики  $E$  –  $400$  °С. Температуры монотектической точки  $m$ , а также верхней и нижней критических точек  $k$  и  $k_1$  приняты равными  $800$ ,  $1100$  и  $550$  °С.

Изотермический разрез при  $800$  °С (рис. 129, а) фиксирует только двухфазные равновесия  $Ж = A$  в сплавах области  $Am$  и  $Ж_1 = Ж_2$  в сплавах области  $mk_2n$ . При понижении температуры до  $700$  °С (рис. 129, б) строение изотермического разреза усложняется. Наряду с двухфазными равновесиями  $Ж = A$ ,  $Ж = B$  и  $Ж = C$  в сплавах области  $Am_1n_1$ ,  $An_1b_1$ ,  $Bb_1b_2$  и  $Cc_1$  и  $Ж_1 = Ж_2$  в сплавах областей  $m_1k_3n_1$  выявляется также конодный треугольник  $Am_1n_1$ , изображающий монотектическое равновесие  $Ж_{m_1} = Ж_{n_1} + A$  в части сплавов области  $Ak, n$ . Любой тройной сплав, расположенный в треугольнике  $Am_1n_1$ , состоит из кристаллов компонента  $A$  и двух жидких фаз  $Ж_1$  и  $Ж_2$  составов точек  $m_1$  и  $n_1$ , доли которых можно найти по правилу центра тяжести треугольника.

Изотермические разрезы при  $550$  °С (температура нижней критической точки  $k_1$ ) и более низких температурах не будут отличаться от изотермических разрезов вторичной системы  $A - M - C$ , в которой роль одного из компонентов играет двойное конгруэнтно плавящееся соединение  $M$  (см. § 43).

Представление о строении рассматриваемой системы в области расслоения дают также политермические разрезы. Один из таких

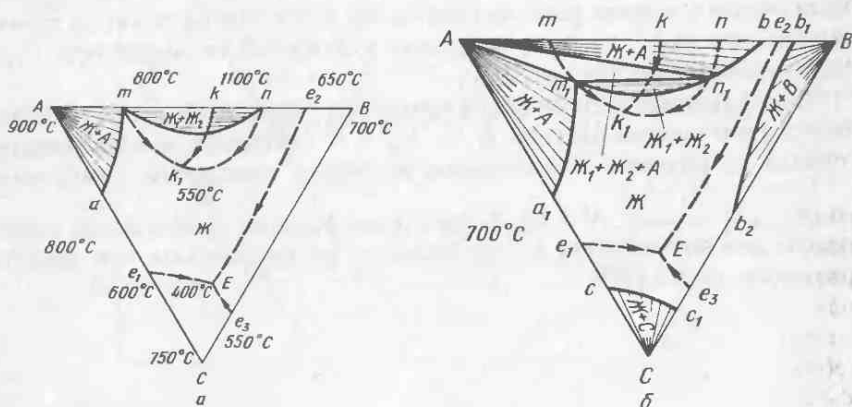


Рис. 129

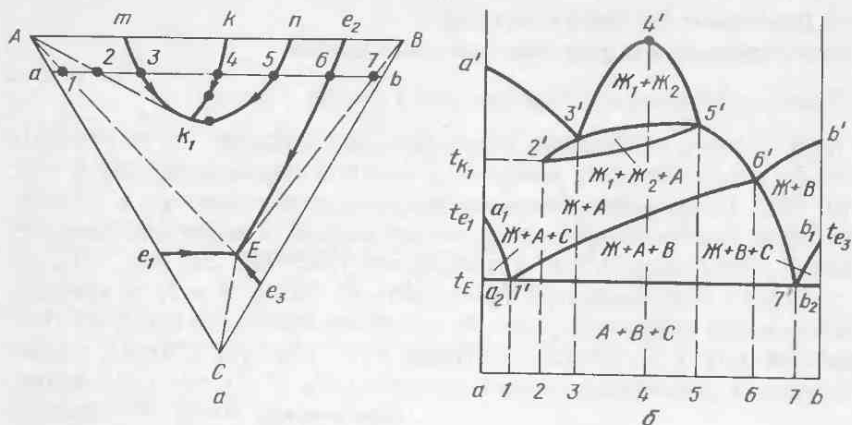


Рис. 130

разрезов  $ab$ , пересекающих область  $Ak_1n$ , построен на рис. 130. Кривая ликвидуса этого разреза (рис. 130, б) состоит из четырех участков  $a'3'$ ,  $3'5'$ ,  $5'6'$  и  $6'b'$ . Первые три кривые отвечают температурам начала кристаллизации компонента А, а последняя кривая — компонента В. В сплавах участка 3 — 5 компонент А начинает кристаллизоваться по монотектической реакции  $Ж_1 \rightarrow Ж_2 + A$  (ниже кривой  $3'5'$ ). Сolidус разреза изображается эвтектической горизонталью  $a_2b_2$  при температуре  $t_E$ .

На участке 3 — 5 разрез  $ab$  проходит в области расслоения  $mk_1n$  (рис. 130, а), поэтому след от сечения бинадальной поверхности начала расслоения изобразится кривой  $3'4'5'$ . Следует оговорить положение точки  $4'$  на критической кривой  $kk_1$ . Поскольку в системе А — В критическая точка  $k$  находится при более высокой температуре, чем точки  $m$  и  $n$  на монотектической горизонтали  $Аn$ , то температура точки  $4'$  принята более высокой, чем температуры точек  $3'$  и  $5'$ . Кроме того, точка  $4'$  на кривой начала расслоения  $3'4'5'$  является точкой максимума, хотя это и не обязательно.

Температурам начала монотектической реакции  $Ж_1 \rightarrow Ж_2 + A$ , помимо кривой  $3'5'$ , отвечает также кривая  $3'2'$  (точка  $3'$  находится при более высокой температуре, чем точка  $2'$ ), а температурам конца этой реакции — соответственно кривая  $2'5'$  (аналогично, точка  $5'$  находится при более высокой температуре, чем точка  $2'$ ). Таким образом, монотектическая реакция  $Ж_1 \rightarrow Ж_2 + A$  протекает в сплавах участка 2 — 5 (область  $Ak_1n$  на рис. 144, а) в интервале температур между кривыми  $2'3'5'$  и  $2'5'$ . Остальные кривые  $a_11'$ ,  $1'6'7'$  и  $7'b_1$  представляют собой следы от сечения линейчатых поверхностей начала кристаллизации эвтектик  $A + C$ ,  $A + B$  и  $B + C$ .

## § 54. Диаграмма состояния системы с инвариантным монотектическим равновесием

### 1. Проекция системы и кристаллизация сплавов

Если область расслоения имеет большие размеры, то ее граница  $mMk_1Nn$  может пересечь кривую  $e_1E$  кристаллизации эвтектики  $A + C$  (рис. 131). Тогда ограниченная растворимость компонентов в жидком состоянии будет наблюдаться не только в области первичной кристаллизации компонента  $A$  (как в предыдущей системе, см. рис. 127), но и в области кристаллизации компонента  $C$ . Точки  $M$  и  $N$ , в которых пересекаются кривые  $mk_1n$  и  $e_1E$ , находятся при одной и той же температуре  $t_M$  (или  $t_N$ ), поскольку отрезок  $MN$  — это одна из конод, характеризующих равновесие жидких растворов  $J_M \rightleftharpoons J_N$  при расслоении.

Критическая точка  $k_1$  является точкой максимума на кривой  $Mk_1N$  ( $t_{k_1} > t_M$ ), так как по мере удаления от эвтектической кривой  $e_1E$  (а точнее — от ее частей  $e_1M$  и  $NE$ ) в сторону компонента  $C$  температура начала его кристаллизации повышается.

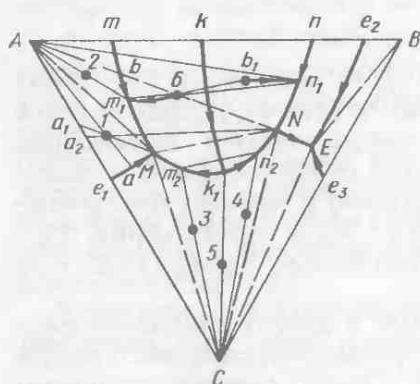


Рис. 131

Главная особенность рассматриваемой системы — инвариантное монотектическое равновесие  $J_M \rightleftharpoons J_N + A + C$  при температуре  $t_M$  (или  $t_N$ ) в сплавах треугольника  $ANC$ . По характеру это равновесие напоминает эвтектическое равновесие  $J_E \rightleftharpoons A + B + C$  при температуре  $t_E$ , но отличается от него тем, что в равновесии с исходной жидкой фазой  $J_M$ , помимо двух образующихся твердых фаз  $A$  и  $C$ , находится еще одна жидкая фаза  $J_N$ .

Наибольший интерес для анализа представляют сплавы, расположенные в треугольнике  $ANC$ .

В сплаве 1 из области  $Ae_1M$  протекают следующие превращения:

$$J_1 - a \xrightarrow{t_1 - t_a} A \text{ (первичная кристаллизация компонента } A), J_a - M \xrightarrow{t_a - t_M}$$

$$\xrightarrow{t_a - t_M} A + C \text{ (кристаллизация эвтектики } A + C), J_M \xrightarrow{t_M} J_N + A + C$$

(монотектическая реакция, оканчивающаяся исчезновением жидкости

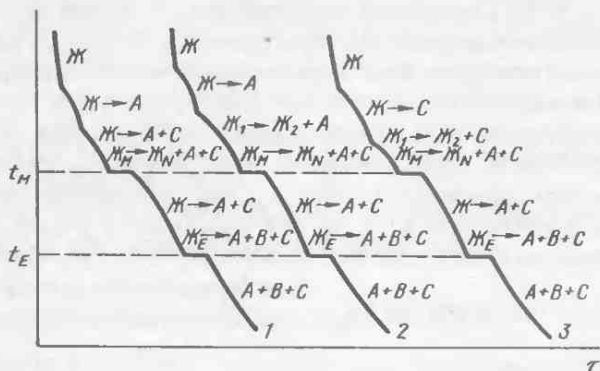
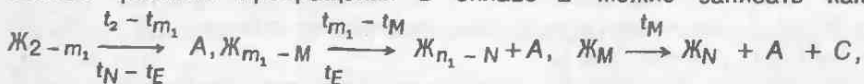


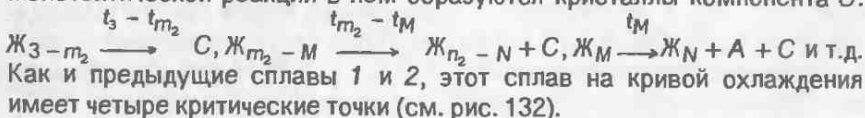
Рис. 132

$J_M$ ),  $J_N - E \xrightarrow[t_E]{t_N - t_E} A + C$  (вновь кристаллизация эвтектики  $A + C$ ) и  $J_E \rightarrow A + B + C$  (кристаллизация эвтектики  $A + B + C$ ). Кривая охлаждения этого сплава с четырьмя критическими точками показана на рис. 132. Аналогично сплаву 1 кристаллизуются сплавы области  $Se_1M$  с той лишь разницей, что в них выпадают первичные кристаллы компонента  $S$ .

Сплав 2 из области  $AbM$  от сплава 1 отличается тем, что в нем монотектической реакции  $J_M \rightarrow J_N + A + C$  предшествует не кристаллизация эвтектики  $A + C$ , а монотектическая реакция  $J_1 \rightarrow J_2 + A$ . Полностью фазовые превращения в сплаве 2 можно записать как



$J_N - E \rightarrow A + C$  и  $J_E \rightarrow A + B + C$ . В итоге, на кривой охлаждения этого сплава наблюдаются те же четыре критические точки, что и у сплава 1 (см. рис. 132). Аналогичные превращения протекают в сплаве 3 из области  $Sk_1M$ , но при первичной кристаллизации и в ходе первой монотектической реакции в нем образуются кристаллы компонента  $S$ :

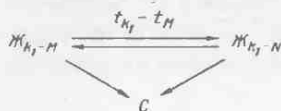


Если фигуративная точка сплава находится в области  $Sk_1N$ , то фазовые превращения в таком сплаве от превращений в сплаве 3 будут отличаться только характером первой монотектической реакции. В частности, в сплаве 4 после первичной кристаллизации компонента

$C (Ж_{4-N_2} \xrightarrow{t_4 - t_{N_2}} C)$  в интервале температур  $t_{N_2} - t_N$  (или  $t_{N_2} - t_M$ ) протекает монотектическая реакция  $Ж_{N_2} - N \rightarrow Ж_{m_2} - M + C$ , затем при температуре  $t_M$  (или  $t_N$ ) — еще одна монотектическая реакция  $Ж_M \rightarrow Ж_N + A + C$  и т.д.

Если фигуративная точка сплава находится на отрезке  $Сk_1$ , то по окончании первичной кристаллизации компонента  $C$  жидкая фаза принимает состав критической точки  $k_1$ . При дальнейшем понижении температуры в интервале  $t_{k_1} - t_M$  она разделяется на два слоя  $Ж_1$  и  $Ж_2$ , продолжая выделять кристаллы компонента  $C$ . Так, превращения

в сплаве 5 можно записать как  $Ж_{5-k_1} \xrightarrow{t_5 - t_{k_1}} C$ ,

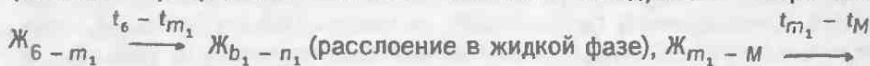


и далее  $Ж_M \xrightarrow{t_M} Ж_N + A + C$  и т.д.

Фазовые превращения в сплавах области  $Mk_1N$  начинаются с расслоения  $Ж_1 \rightarrow Ж_2$  или  $Ж_2 \rightarrow Ж_1$  в зависимости от того, где (левее или правее критической кривой  $kk_1$ ) находится фигуративная точка сплава. Остальные превращения аналогичны превращениям в сплавах 3 — 5 из области  $СMk_1N$ .

Наконец, в сплавах области  $mMn$  наряду с расслоением  $Ж_1 \rightarrow Ж_2$  или  $Ж_2 \rightarrow Ж_1$  протекает монотектическая реакция  $Ж_1 \rightarrow Ж_2 + A$ . В сплавах, расположенных на отрезке  $AN$ , эта реакция заканчивается при температуре  $t_M$  (или  $t_N$ ), а в сплавах области  $mbNn$  — при более высоких температурах. Кроме того, в сплавах области  $bMN$  (части треугольника  $ANC$ ) помимо расслоения и монотектической реакции  $Ж_1 \rightarrow Ж_2 + A$  протекает вторая монотектическая реакция  $Ж_M \rightarrow Ж_N + A + C$  при температуре  $t_M$ .

Все сплавы областей  $Abm$  и  $mbNn$  имеют по пять критических точек на кривых охлаждения (кроме сплавов, расположенных на отрезках  $AN$  и  $AE$ ). Верхняя критическая точка этих сплавов отвечает температуре начала кристаллизации компонента  $A$  или расслоения, вторая и третья точки — температурам начала и конца монотектической реакции  $Ж_1 \rightarrow Ж_2 + A$ , четвертая — температуре начала кристаллизации эвтектики  $A + B$  (или  $A + C$ ) и, наконец, пятая критическая точка — температуре кристаллизации эвтектики  $A + B + C$ . В сплаве 6, расположенном в области  $mMn$  на отрезке  $AN$ , т.е. на стороне треугольника  $ANC$ , фазовые превращения можно записать следующим образом:





$\xrightarrow{t_{m_1} - t_M} \text{Ж}_{n_1} - N + A$  (монотектическая реакция, оканчивающаяся при температуре  $t_M$  исчезновением жидкости  $\text{Ж}_1$  состава точки  $M$ ; по этой причине в сплаве не протекает вторая монотектическая реакция  $\text{Ж}_M \rightarrow \text{Ж}_N + A + C$ ),  $\text{Ж}_{N-E} \xrightarrow{t_N - t_E} A + C$  и  $\text{Ж}_E \xrightarrow{t_E} A + B + C$  (кристаллизация двойной и тройной эвтектик).

Изотермические и политермические разрезы этой системы нетрудно построить с помощью методик, описанных в § 38.

### § 55. Диаграмма состояния системы с моновариантным синтетическим равновесием

Расслоение в жидкой фазе может предшествовать не только монотектическому, но и синтетическому равновесию  $\text{Ж}_1 + \text{Ж}_2 \rightleftharpoons M$  (рис. 133). Это равновесие характерно для всех сплавов области  $ak_1b$ , в которую проектируются две части  $akk_1$  и  $bkk_1$  бинадальной поверхности начала расслоения  $akk_1b$ . В эту же область проектируются линейчатые поверхности начала ( $ak_1b$ ) и конца ( $aMk_1$  и  $bMk_1$ ) синтетической реакции  $\text{Ж}_1 + \text{Ж}_2 \rightarrow M$ , по которой образуется соединение  $M$  из системы  $A - B$ . В остальном рассматриваемая система не отличается от системы  $A - B - C$  с двойным конгруэнтно плавящимся соединением (см. § 43).

Наибольший интерес для анализа представляют сплавы области  $ak_1b$ , в которых наблюдается расслоение в жидкой фазе и синтетическая реакция. В частности, в сплаве 1, расположенном в этой области правее линии  $Mk_1$  (область  $Mk_1b$ ), фазовые превращения при кристаллизации можно записать как  $\text{Ж}_1 - b_1 \xrightarrow{t_1 - t_{b_1}} \text{Ж}_n - a_1$  (расслоение),  $\text{Ж}_{a_1 - a_2} + \text{Ж}_{b_1 - b_2} \xrightarrow{t_{a_1} - t_{a_2}} M$  (синтетическая реакция, оканчивающаяся

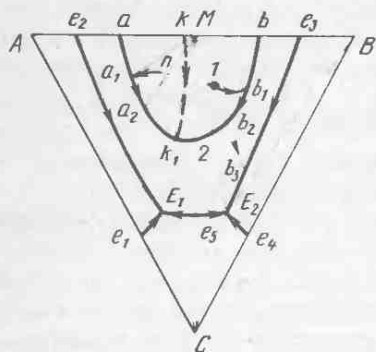


Рис. 133

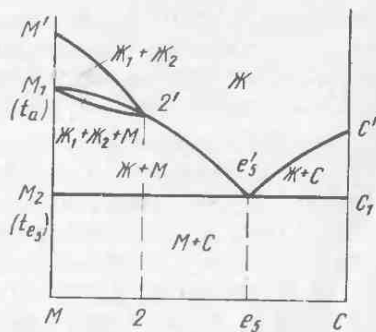


Рис. 134

исчезновением жидкости  $Ж_1$  состава точки  $a_2$ ).  $Ж_{b_2 - b_3} \xrightarrow{t_{b_2} - t_{b_3}} M$   
 (кристаллизация соединения  $M$ ),  $Ж_{b_3 - E_2} \xrightarrow{t_{b_3} - t_{E_2}} M + B$  и  $Ж_{E_2} \xrightarrow{t_{E_2}} M +$   
 $+ B + C$  (кристаллизация двойной и тройной эвтектик).

Аналогичные превращения претерпевают сплавы области  $ak_1b$ , расположенные левее линии  $Mk_1$  (область  $ak_1M$ ), с той только разницей, что в них синтетическая реакция заканчивается исчезновением жидкости  $Ж_2$ , а из оставшейся жидкости  $Ж_1$  после кристаллизации соединения  $M$  выпадают эвтектики  $A + M$  и  $A + M + C$ .

Изотермические разрезы этой системы во многом напоминают изотермические разрезы системы с двойным конгруэнтно плавящимся соединением (см. § 43), поэтому их мы не рассматриваем.

Политермический разрез  $M - C$  (рис. 134) относится к числу частично квазибинарных. Триангуляция с помощью этого разреза возможна только при температурах ниже точки  $2'$  (см. также § 47). Построение других политермических разрезов не представляет особых трудностей.

## § 56. Диаграмма состояния системы с неинвариантным синтетическим равновесием

### 1. Проекция системы

Тройная система  $A - B - C$  с неинвариантным синтетическим равновесием  $Ж_S + Ж_Q \rightleftharpoons M + C$ , где  $M$  — двойное соединение (рис. 135), объединяет элементы строения по меньшей мере таких систем, как с двойным конгруэнтно плавящимся соединением (см. § 43) и с моновариантным синтетическим и неинвариантным монотектическим равновесиями (см. §§ 56 и 55).

Ограниченная растворимость компонентов в жидком состоянии наблюдается не только в области  $e_1E_1SQE_2e_2$  первичной кристаллизации соединения  $M$ , но и в области  $e_4E_1SQE_2e_3$  кристаллизации компонента  $C$ . В результате границы области  $aSk_1Qb$ , в которую проектируется бинодальная поверхность начала расслоения, изображаются тремя политермическими кривыми  $aS$ ,  $bQ$  и  $Sk_1Q$ . Кривые  $aS$  и  $bQ$  изображают переменные составы жидких растворов  $Ж_1$  и  $Ж_2$ , участвующих в моновариантном синтетическом равновесии  $Ж_1 + Ж_2 \rightleftharpoons M$ . При кристаллизации сплавов синтетическая реакция  $Ж_1 + Ж_2 \rightleftharpoons M$  начинается на линейчатой поверхности, которая проектируется в область  $aSQb$ .

На бинодальной поверхности начала расслоения (область  $aSk_1Qb$ ) имеется кривая  $kk_1$ , соединяющая верхнюю ( $k$ ) и нижнюю ( $k_1$ ) критические точки. Как и в предыдущей системе (см. рис. 133), точка  $k$  не обязательно совпадает с составом соединения  $M$  (см. § 28). Аналогично, точка  $k_1$  не обязательно располагается на частично квазибинарном разрезе  $M - C$  (см. ниже).

Политермические кривые  $k_1S$  и  $k_1Q$  изображают переменные составы жидких растворов  $Ж_1$  и  $Ж_2$ , из которых один распадается с образованием другого (и наоборот) и кристаллов компонента  $C$  по монотектической реакции  $Ж_1 \rightarrow Ж_2 + C$  (сплавы области  $Ck_1S$ ) или  $Ж_2 \rightarrow Ж_1 + C$  (сплавы области  $Ck_1Q$ ). Температурам начала этих реакций отвечают две линейчатые поверхности, которые проектируются в области  $Ck_1S$  и  $Ck_1Q$ .

Нонвариантное синтетическое равновесие  $Ж_S + Ж_Q \rightleftharpoons M + C$  наблюдается при температуре  $t_S$  (или  $t_Q$ ) в сплавах четырехугольника  $MSCQ$ . По характеру это равновесие напоминает перитектическое (см. § 41 или 45) или перитектоидное (см. § 53). При кристаллизации сплавов во взаимодействие вступают две исходные жидкие фазы  $Ж_S$  и  $Ж_Q$ , составы которых изображают концевые точки одной диагонали  $SQ$  четырехугольника  $MSCQ$ , а составы образующихся твердых фаз  $M$  и  $C$  — концевые точки другой диагонали  $MC$ . Таким образом, синтетическая реакция  $Ж_S + Ж_Q \rightarrow M + C$  протекает "крест накрест" и другие ее варианты невозможны из-за нарушения материального баланса по компонентам.

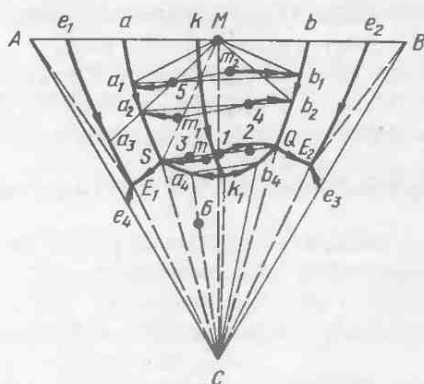


Рис. 135

В принципе, эта реакция может протекать и по схеме  $Ж_Q + Ж_S + X \rightarrow Y$ , где  $X$  и  $Y$  — твердые фазы; тогда фигуративная точка образующейся фазы  $Y$  будет располагаться внутри конодного треугольника, образованного тремя исходными фазами (как в случае дважды перитектического равновесия, см. гл. 11, § 41). Нонвариантное равновесие типа  $Ж_Q + Ж_S + X \rightleftharpoons Y$  сочетает в себе признаки синтетического и перитектического равновесий, поэтому его можно назвать *синтетико-перитектическим*.

В зависимости от состава сплавов синтетическая реакция  $Ж_S + Ж_Q \rightarrow M + C$  заканчивается по-разному. В сплавах диагонали  $MC$  четырехугольника  $MSCQ$  эта реакция протекает с одновременным исчезновением обеих исходных фаз  $Ж_S$  и  $Ж_Q$ , поэтому в твердом состоянии эти сплавы оказываются двухфазными  $M + C$ . В сплавах треугольника  $MSC$  реакция заканчивается исчезновением только одной жидкости  $Ж_Q$  (с остатком второй жидкости  $Ж_S$ ), в результате эти сплавы, как и остальные сплавы треугольника  $AMC$ , заканчивают кристал-

лизацию при температуре  $t_{E_1}$  по эвтектической реакции  $J_{E_1} \rightarrow A + M + C$  и в твердом состоянии имеют трехфазную структуру  $A + M + C$ . Наконец, в сплавах треугольника  $MQC$  синтетическая реакция протекает с исчезновением жидкости  $J_S$  (остается вторая жидкость  $J_Q$ ). В итоге, эти сплавы, как и остальные сплавы треугольника  $BMC$ , заканчивают кристаллизацию при температуре  $t_{E_2}$  по эвтектической реакции  $J_{E_2} \rightarrow B + M + C$  и также имеют трехфазную структуру  $B + M + C$ .

Синтетическая реакция  $J_1 + J_2 \rightarrow M$ , протекающая в интервале температур  $t_a - t_b$  в сплавах области  $aSQb$ , в зависимости от их состава также заканчивается по-разному. В сплавах треугольника  $MSQ$  (части четырехугольника  $MQCS$ ), эта реакция заканчивается при температуре  $t_b$  с остатком обеих жидких фаз, после чего они вступают во взаимодействие по второй синтетической реакции  $J_S + J_Q \rightarrow M + C$ . Наоборот, в сплавах, расположенных в областях  $aSM$  и  $bQM$  (т.е. вне четырехугольника  $MSCQ$ ), синтетическая реакция  $J_1 + J_2 \rightarrow M$  заканчивается при температурах более высоких, чем  $t_b$  (или  $t_c$ ) с исчезновением одной из жидких фаз:  $J_2$  в области  $aSM$  или  $J_1$  в области  $bQM$ . Иными словами, температурам конца этой реакции отвечают две линейчатые поверхности, которые проектируются в области  $aSM$  и  $bQM$ .

## 2. Кристаллизация сплавов

Наиболее сложные для анализа сплавы располагаются в области расслоения  $aSk_1Qb$ , а также в области  $cSk_1Q$  (см. рис. 135).

В сплаве 1, отвечающем точке пересечения диагоналей  $MC$  и  $SQ$  четырехугольника  $MSCQ$ , при кристаллизации протекают следующие превращения  $J_1 - Q \xrightarrow{t_1 - t_s} J_{m-s}$  (расслоение) и  $J_S + J_Q \xrightarrow{t_s} M + C$  (синтетическая реакция, оканчивающаяся одновременным исчезновением обеих жидких фаз  $J_S$  и  $J_Q$ ). До начала этой реакции доли жидких фаз  $J_S$  и  $J_Q$  можно определить отношениями отрезков  $1Q/SQ$  и  $1S/SQ$ , а по окончании реакции доли кристаллов соединения  $M$  и компонента  $C$  — соответственно отношениями  $1C/MC$  и  $1M/MC$ . На кривой охлаждения этого сплава видны всего две критические точки (рис. 136).

В сплаве 2, расположенном на отрезке  $SQ$ , после расслоения  $J_2 \rightarrow J_1$  также протекает синтетическая реакция  $J_S + J_Q \xrightarrow{t_s} M + C$ , но при температуре  $t_b$  (или  $t_c$ ) жидкости  $J_S$  оказывается меньше ( $2Q/SQ < 1Q/SQ$ ), а жидкости  $J_Q$  — наоборот, больше ( $2S/QS > 1S/SQ$ ), чем требуется для их полного исчезновения (как в сплаве 1). Поэтому синтетическая реакция закончится с остатком жидкости  $J_Q$ . Этот остаток можно найти по разности отношений отрезков ( $2S/SQ -$

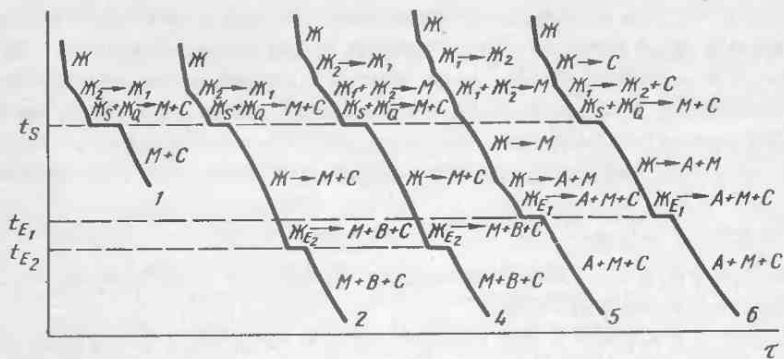


Рис. 136

$-1S/SQ) = 12/SQ$ . При дальнейшем понижении температуры из оставшейся жидкости  $Ж_Q$  сначала выделится эвтектика  $Ж_Q - E_2 \xrightarrow{t_Q - t_{E_2}} M + C$ , а затем – эвтектика  $Ж_{E_2} \xrightarrow{t_{E_2}} M + B + C$ . В итоге, на кривой охлаждения этого сплава видны три критические точки (см. рис. 136).

Аналогично кристаллизуется сплав 3, но в нем при температуре  $t_S$  (или  $t_Q$ ) больше жидкости  $Ж_S$  ( $3Q/SQ > 1Q/SQ$ ), а жидкости  $Ж_Q$  – наоборот, меньше ( $3S/SQ < 1S/SQ$ ), чем в сплаве 1. Следовательно, синтетическая реакция в этом сплаве  $Ж_S + Ж_Q \xrightarrow{t_S} M + C$  закончится исчезновением жидкости  $Ж_Q$  (с остатком жидкости  $Ж_S$ ). Из этой оставшейся жидкости затем выделяется эвтектика  $Ж_S - E_1 \xrightarrow{t_S - t_{E_1}} M + C$ , а при температуре  $t_{E_1}$  – эвтектика  $Ж_{E_1} \rightarrow M + A + C$ .

В сплаве 4, расположенном в треугольнике  $MQC$ , после расслоения  $Ж_4 - b_2 \xrightarrow{t_4 - t_{b_2}} Ж_{m_1} - a_2$  и первой синтетической реакции  $Ж_{a_2} - S + Ж_{b_2} - Q \xrightarrow{t_{a_2} - t_S} M$  протекает вторая синтетическая реакция  $Ж_S + Ж_Q \rightarrow M + C$ , которая, как и в сплаве 2, заканчивается исчезновением жидкости  $Ж_S$ . Остальные фазовые превращения в этом сплаве повторяют превращения в сплаве 2 (см. рис. 136).

Фигуративная точка сплава 5 находится в области расслоения  $aSk_1Qb$ , но не попадает в треугольник  $MSC$ . После расслоения  $Ж_5 - a_1 \xrightarrow{t_5 - t_{a_1}} Ж_{m_2} - b_1$  в этом сплаве протекает синтетическая реакция  $Ж_{a_1} - a_2 + Ж_{b_1} - b_2 \xrightarrow{t_{a_1} - t_{a_2}} M$ , которая заканчивается исчезновением

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 выделятся 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:  $Ж_{b_6} - a_4 \xrightarrow{t_6 - t_{a_4}} C$  (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 ( $\beta = 0$  при  $\phi = 4$ ).

Геометрическим образом бивариантного двухфазного равновесия ( $\beta = k - \phi + 1 = 3 - 2 + 1 = 2$ ) 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 ( $\beta = k - \phi + 1 = 3 - 3 + 1 = 1$ ) 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, невариантное четырехфазное равновесие ( $\beta = k - \phi + 1 = 3 - 4 + 1 = 0$ ) 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-

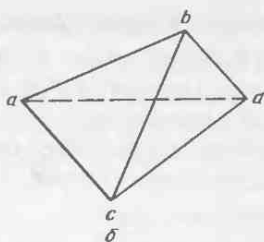
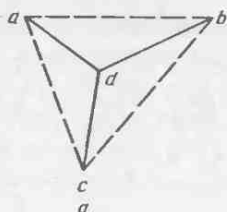


Рис. 137

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;  $\Phi^+$  и  $\Phi^-$  — 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;  $n = R_d - R_{гр}$ ;  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  — 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-

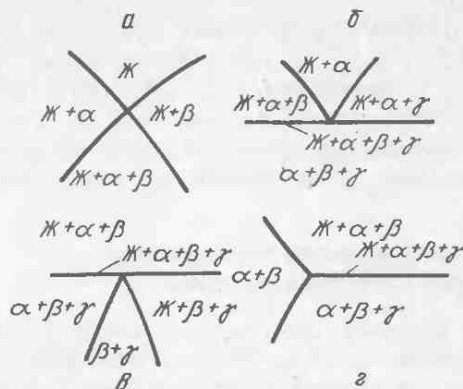


Рис. 138

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  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  — 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 невариантные 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  $J + \alpha + \beta + \gamma$ , т.е. представить, что эта область ограничена "сверху" и "снизу" двумя линиями, отделяющими ее от соседних трехфазных областей  $J + \alpha + \beta$  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 невариантную 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. Проекция 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 *концевой* (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 концевых точках* всегда сходятся только такие пограничные кривые, по которым реализуются *однотипные 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 сходить как *однотипные, 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*.

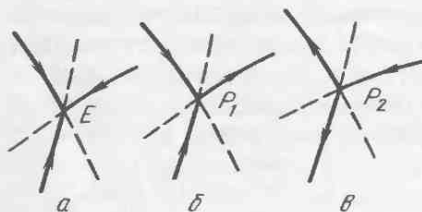


Рис. 139

## 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 точке (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  $180^\circ$ , если смотреть со стороны этой области. Невозможным с точки

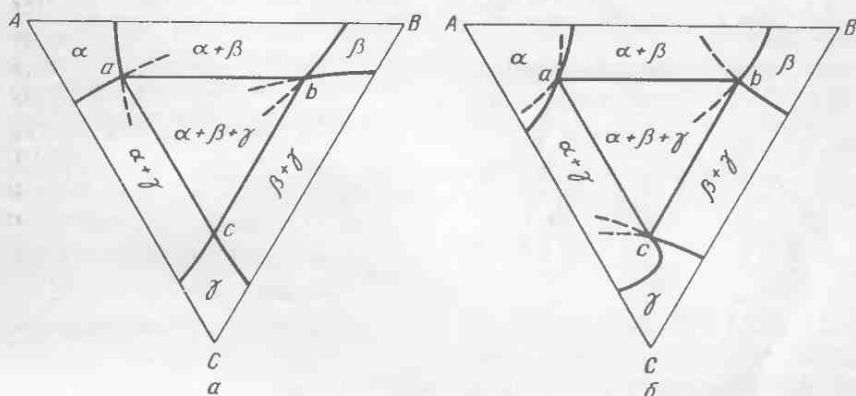


Рис. 140

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  $180^\circ$ , а метастабильные продолжения этих кривых за точку встречи – располагаться в соседних двухфазных областях или одной трехфазной (рис. 141).

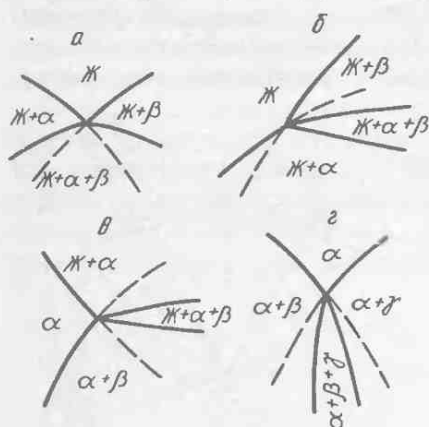


Рис. 141

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

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

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

а 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 (молярным) 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 (молярные) 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.





А. М. Захаров

ДИАГРАММЫ  
СОСТОЯНИЯ  
ДВОЙНЫХ  
И ТРОЙНЫХ  
СИСТЕМ