

Phase Diagrams in Metallurgy

THEIR DEVELOPMENT AND APPLICATION

FREDERICK N. RHINES, Ph.D.

*Aluminum Company of America
Professor of Light Metals and Member of the
Staff of the Metals Research Laboratory
Carnegie Institute of Technology*

McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC.

New York Toronto London

1956

Ф. РАЙНЗ

Диаграммы фазового равновесия В МЕТАЛЛУРГИИ

Перевод с английского

А. Г. СПЕКТОРА

под редакцией

Б. Г. ЛИВШИЦА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
Москва 1960

АННОТАЦИЯ

В книге излагаются основы учения о диаграммах равновесия сплавов из одного, двух, трех и четырех компонентов. Описание диаграмм состояния иллюстрируется многочисленными примерами из практической металлографии и термической обработки черных и цветных металлов и сплавов. Каждая глава книги содержит практические упражнения, помогающие читателю приобрести навыки самостоятельного пользования диаграммами равновесия.

Книга может быть использована в качестве пособия студентами металлургических и машиностроительных вузов при изучении курсов металлографии и металловедения, а также инженерами-металлургами и металловедами, работниками заводских лабораторий и научно-исследовательских учреждений, занимающимися разработкой, изучением и термической обработкой металлических сплавов.

Редактор издательства *Л. Н. Берлин* Технический редактор *А. И. Карасев*

Сдано в производство 16/III 1960 г. Подписано в печать 15/IX 1960 г.
Бумага 60 × 92¹/₁₆—11,75 бум. л. = 23,5 печ. л. Уч.-изд. л. 21,75
Т-09048 Тираж 4650 Заказ 242 Цена 17 р. 20 к. С 1/I 1961 г.—1 р. 72 к.

Металлургиздат

Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Типография Metallurgizdata, Москва, Цветной б., 30

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава I Введение	7
Глава II Однокомпонентные системы	16
Глава III. Двухкомпонентные изоморфные системы	26
Глава IV. Двухкомпонентные эвтектические системы	43
Глава V. Двухкомпонентные эвтектоидные системы	70
Глава VI. Двухкомпонентные монотектические системы	87
Глава VII. Конгруэнтное превращение в сплавах	94
Глава VIII. Двухкомпонентные перитектические системы	99
Глава IX Двухкомпонентные перитектоидные системы	110
Глава X. Двойные синтетические системы	114
Глава XI. Сложные двухкомпонентные диаграммы	117
Глава XII. Трехкомпонентные изоморфные системы	130
Глава XIII. Тройное трехфазное равновесие	146
Глава XIV. Тройное четырехфазное равновесие — класс I ..	183
Глава XV Тройное четырехфазное равновесие — класс II ..	202
Глава XVI Тройное четырехфазное равновесие — класс III ..	213
Глава XVII. Конгруэнтное превращение в тройных системах ..	220
Глава XVIII. Сложные тройные системы	233
Глава XIX. Многокомпонентные системы	251
Глава XX. Диаграммы давление—температура	307
Глава XXI. Экспериментальное построение диаграмм равновесия	326
Приложение I Перевод атомных, весовых и объемных процен- тов в двойных и тройных системах	351
Приложение II. Некоторые термодинамические соображения	358
Предметный указатель	369

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРА

В основу настоящей книги положены лекции, которые автор читал в течение более чем 20 лет студентам металлургического отделения Технологического института Карнеги. Автор ставил своей целью изложить материалы в форме, доступной для студентов технических училищ, интересующихся в первую очередь применением диаграмм равновесия к решению металлургических задач. В связи с этим рассмотрение термодинамических основ было сведено к минимуму. Равновесия, встречающиеся обычно в химии и редко в металлургии, изложены кратко; основное внимание уделено равновесиям, важным для металлургов.

Особое внимание обращено на то, чтобы дать ответ на те вопросы, которые, как правило, возникают у студентов, впервые сталкивающихся с графическим изображением и анализом фазовых равновесий. Этой цели служат отдельные экскурсы в смежные области физической металлургии. Значительное внимание уделено также темпу изложения, которое в начале книги весьма подробно, а по мере предполагаемого освоения основных принципов становится все более сжатым.

Оригинальные лекции охватывают главы от 2 до 18. Для тех, кто впервые сталкивается с настоящим предметом, дается вводная глава. Дополнительные главы об изображении многокомпонентных систем введены в связи с растущей потребностью в методах анализа сложных металлургических систем и особенно — содержащих газы. Наконец, в качестве уступки прежней методике преподавания, подхитившей к предмету с позиции скорее построения, нежели применения диаграмм равновесия, в книгу введена краткая глава об экспериментальных методах.

Опыт показывает, что практическое знание диаграмм фазового равновесия не может быть получено на основании устных или печатных лекций. Так же, как для овладения любой математической дисциплиной, нужна практика, для освоения диаграмм равновесия необходимо, чтобы учащийся, если он желает приобрести нечто большее, чем поверхностные знания, выполнял практические упражнения.

В конце нескольких глав приведен ряд упражнений для самостоятельного изучения диаграмм состояния. Оперирование с диаграммами равновесия требует некоторых специфических способностей; из них главной является пространственное воображение, необходимое для чтения трехмерных диаграмм. Тем, кто прежде не имел достаточных поводов развить в себе эту способность, следует пользоваться различными наглядными пособиями и, в частности, трехмерными моделями диаграмм. Некоторые предложения о способах построения таких моделей даются в главе XVIII.

ВВЕДЕНИЕ

Когда металл плавится, говорят, что он претерпевает фазовое превращение: твердая фаза превращается в жидкую фазу. Другие фазовые превращения происходят: в точке кипения, когда жидкая фаза переходит в газовую фазу, при температуре сублимации, при которой твердая фаза превращается в газовую фазу, и при температуре аллотропического превращения, когда одна твердая фаза превращается в другую. Твердые фазы всегда являются кристаллическими, и различные твердые фазы отличаются друг от друга составом и кристаллическим строением.

В обычных условиях при постоянном давлении фазовые превращения в чистых металлах протекают изотермически, т. е. плавление протекает при одной определенной температуре плавления; кипение — при определенной температуре кипения и т. д. Изотермические фазовые превращения иногда наблюдаются и в сплавах, однако чаще превращения в сплавах происходят в некотором температурном интервале. Так, например, плавление может начаться при некоторой температуре и закончиться при другой, более высокой температуре, причем между этими температурами сплав находится в кашеобразном состоянии и представляет собой смесь жидкой и твердой фаз. Обычно встречаются и более сложные фазовые превращения — как изотермические, так и не изотермические. Часто бывает, что в одном и том же превращении участвуют более чем две фазы. Например, жидкий сплав может застывать так, что затвердевшая часть представляет собой смесь различных твердых фаз.

В течение многих лет получено огромное количество экспериментальных данных о фазовых превращениях в сплавах. В этом направлении были исследованы не только многие тысячи технических сплавов, но и чрезвычайно большое число сплавов, не имеющих широкого применения. Необходим метод систематизации этих данных, позволяющий пользоваться ими в виде, удобном для практической обработки металлов. Наиболее эффективным методом, отвечающим этой цели, является

построение диаграмм равновесия (или, что то же самое, — диаграмм состояния, диаграмм фазового равновесия).

Диаграмма фазового равновесия

Типичная диаграмма равновесия, представленная на рис. 1, показывает, какие фазы присутствуют в сплавах никеля (Ni) и меди (Cu) любого состава при температурах 500—1500°. Со-

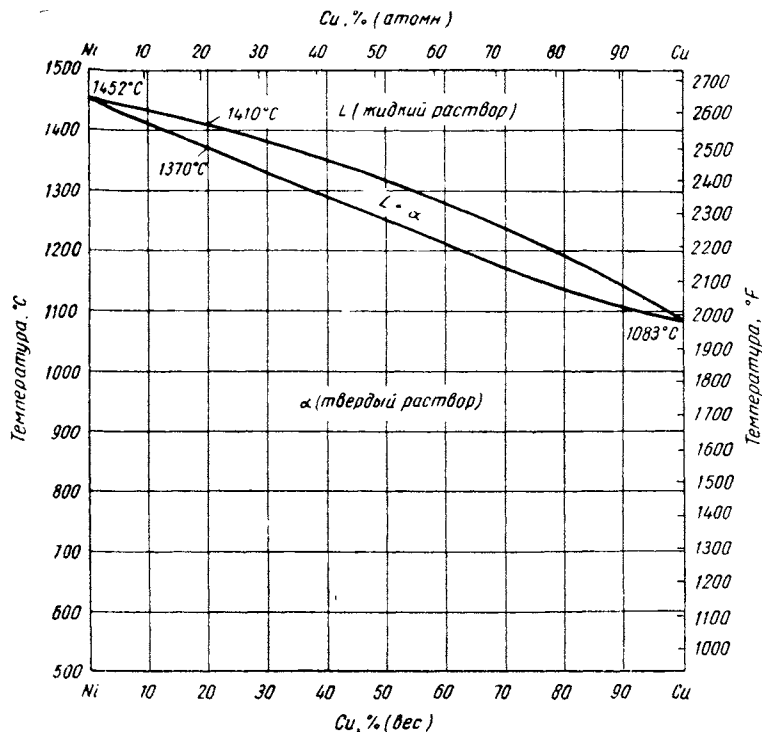


Рис. 1. Диаграмма равновесия сплавов Ni-Cu

став сплава изображается горизонтальной шкалой, представляющей собой основание диаграммы, причем на шкале указано содержание меди в весовых процентах (остальное — никель). Температура отсчитывается по вертикальной шкале. Две кривые проходят через диаграмму от точки плавления никеля при 1452° до точки плавления меди при 1083°. Верхняя из этих кривых, называемая ликвидус, обозначает температуру,

при которой начинается затвердевание любого охлаждаемого сплава или завершается его плавление при нагреве. Нижняя кривая, называемая солидус, указывает температуры, при которых при нагреве начинается плавление, а при охлаждении — заканчивается затвердевание. Выше линии ликвидус все сплавы находятся в жидком состоянии; соответствующая область диаграммы обозначена буквой L и отвечает жидкой фазе (жидкому раствору). Ниже линии солидус все сплавы — твердые, и эта область обозначена буквой α (твердые фазы — растворы принято обозначать греческими буквами). При температурах, лежащих между двумя этими кривыми, твердая и жидкая фазы существуют вместе, на что указывает обозначение $L + \alpha$.

Таким образом, температурный интервал плавления любого сплава (например, 20% Cu и 80% Ni) можно найти, если через точку, отвечающую 20% Cu на горизонтальной оси, провести вертикаль до пересечения с кривыми солидус и ликвидус. При этом получим, что указанный сплав начинает плавиться при 1370° и полностью расплавляется при 1410°.

Шкалы температуры и состава

Для диаграмм равновесия обычно пользуются стоградусной температурной шкалой. Состав сплава в большинстве случаев выражается в весовых процентах, однако для научных целей часто пользуются диаграммами равновесия, на которых состав выражен в атомных процентах (см., например, верхний край рис. 1). Способ выражения состава не влияет существенно на форму диаграммы равновесия. Если это необходимо, то состав может быть выражен также в объемных процентах, однако для металлических систем таким методом пользуются редко. Весовые проценты (вес. %) переводят в атомные (атомн. %) и обратно по следующим формулам:

$$\text{атомн \% } X = \frac{(\text{вес. \% } X)/(\text{атомный вес } X)}{(\text{вес. \% } X)/(\text{атомный вес } X) + (\text{вес. \% } Y)/(\text{атомный вес } Y)} \times 100;$$

$$\text{вес \% } X = \frac{(\text{атомн. \% } X)(\text{атомный вес } X)}{(\text{атомн. \% } X)(\text{атомный вес } X) + (\text{атомный \% } Y)(\text{атомный вес } Y)} \times 100,$$

где буквы X и Y обозначают металлы, составляющие сплав

Равновесие

Правильно построенная диаграмма равновесия указывает на фазовые соотношения только для условий равновесия. Соблюдение таких условий необходимо потому, что фазовое превращение в сплаве определенного состава, наблюдаемое на практике, протекает обычно при различных температурах, зависящих от скорости, с которой сплав нагревается или охлаждается. При быстром нагреве всякое фазовое превращение (например, плавление) протекает при несколько более высокой температуре, чем при медленном. Наоборот, при быстром охлаждении фазовое превращение происходит при более низкой температуре, чем в случае медленного охлаждения. Таким образом, превращения при нагреве происходят при более высокой температуре, чем обратные при охлаждении, за исключением такого гипотетического случая, когда скорости нагрева и охлаждения бесконечно малы, в результате чего обе температуры совпадают с температурой равновесия.

Равновесные состояния, представляемые диаграммами фазового равновесия, называются гетерогенными равновесиями, потому что они характеризуют совместное существование различных фаз. Однако, чтобы две фазы или большее их число достигли равновесия, необходимо, чтобы внутри каждой фазы состояние было гомогенным. В общем это означает, что каждая фаза должна обладать наименьшим из всех значений энергии, возможных при ограничениях, налагаемых окружением этой фазы. Так, химический состав должен быть одинаковым во всем объеме фазы; атомы и молекулы, из которых состоит фаза, должны присутствовать в равновесных соотношениях, а кристаллические фазы должны быть свободны от внутренних напряжений. Исключением из правила, требующего, чтобы диаграмма равновесия была составлена только для истинно равновесных состояний, являются диаграммы так называемого метастабильного равновесия. Например, в обычной углеродистой стали существует твердая фаза — карбид железа (Fe_3C), которая в условиях, способствующих достижению истинного равновесия, распадается на графит и железо. Однако скорость распада железа в стали даже при самых благоприятных условиях очень мала, и эта реакция обычно почти не ощутима. По этой причине карбид железа называют метастабильной фазой и изображают его на обычной (метастабильной) диаграмме равновесия железо—карбид. Очевидно, метастабильность — понятие, не поддающееся строгому определению, поскольку нет основания утверждать, что ве-

щества, переходящие в стабильную форму со скоростью, меньшей некоторой определенной величины, — метастабильны, тогда как вещества, распадающиеся более быстро, — не стабильны. «Метастабильная диаграмма равновесия» имеет чисто практическое значение, хотя это понятие находится в противоречии с предпосылками правила фаз¹.

Правило фаз

Построение диаграмм фазового равновесия значительно облегчается благодаря некоторым правилам термодинамики. Из этих правил наиболее важно правило фаз Гибса²:

$$P + F = C - 2,$$

где P — максимальное число фаз, которые могут сосуществовать в химической системе или сплаве;

F — число степеней свободы;

C — число компонентов системы.

Фазы числом P — гомогенные (однородные) части системы, которые, имея определенные поверхности раздела, в принципе могут быть отделены друг от друга чисто механическими средствами, как разделяются, например, газ, жидкость и твердая фаза³.

Степени свободы числом F — это регулируемые извне условия (температура, давление и состав), которые являются

¹ Автор допускает неточность, так как не делает различия между лабильными и метастабильными состояниями. В действительности метастабильные диаграммы равновесия соответствуют относительному минимуму свободной энергии, термодинамически дискретны и правило фаз к ним применимо. *Прим. ред.*

² Формальные выводы правила фаз можно найти в следующих трудах: J. S. Marsh, *Principles of phase Diagrams*, New York, 1935; A. C. D. Rivott, *The phase Rule*, chap. I, New York, 1923; A. Findlau, *The phase Rule*, London, 1931, New York, 1951; L. Page, *Introduction to theoretical Physics*, New York, 1928; John E. Ricci, *The phase Rule and heterogeneous Equilibrium*, New York, 1951.

³ В последующих главах термин фаза будет часто применяться в более широком смысле — для обозначения различных состояний вещества в металлических системах, независимо от того, являются они однородными или нет. Следует учитывать, что термин фаза в его точном смысле применим только к равновесным состояниям вещества и поэтому обязательно однородным.

независимыми и должны быть указаны для того, чтобы полностью определить равновесное состояние системы¹.

Число компонентов C — это наименьшее число веществ, состав которых не может изменяться и которые образуют данную систему. В сплаве обычно бывает достаточно считать число присутствующих элементов; в случае такой смеси устойчивых

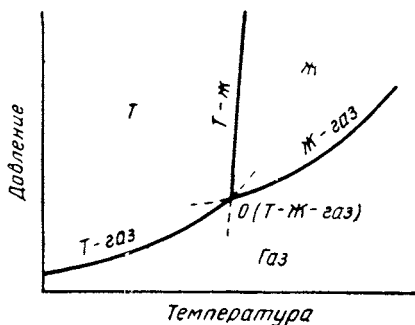


Рис. 2

химических соединений, как соль и вода, число компонентов равно двум ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$). Последнее условие нарушается, если при рассматриваемых температуре и давлении одно или оба соединения распадаются; в последнем случае необходимо рассматривать четыре компонента (Na , Cl , H и O).

Многочисленные примеры, приводимые в следующих главах книги, позволяют лучше уяснить эти несколько

нечеткие определения. Здесь же будет достаточно иллюстрировать применение правила фаз на простом примере. Допустим, необходимо установить, при каких условиях чистый металл может состоять одновременно из газовой, жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии. Имеются, таким образом, три фазы. Поскольку речь идет только об одном металле, то число компонентов равно одному. Для определения числа степеней свободы воспользуемся правилом фаз:

$$P + F = C + 2;$$

$$3 + 0 = 1 + 2.$$

Здесь степени свободы отсутствуют, что означает возможность сосуществования этих трех фаз только при определенных температуре и давлении (состав, естественно, задан, так

¹ Здесь делается допущение, что только температура, давление и концентрация являются контролируемыми извне переменными, могущими влиять на фазовые превращения. Предполагается, что такие переменные, как электростатическое, магнитное и гравитационное поля, а также силы поверхностного натяжения, не имеют существенного значения. Если бы в каком-либо специфическом случае одна из этих переменных стала играть существенную роль, то потребовалось бы включить в ее число переменных, контролируемых извне, и увеличить постоянную в правиле фаз с 2 до 3, т. е. $P + F = C + 3$.

как имеется только один металл). Если одно такое сочетание условий (температура и давление) найдено экспериментально, можно не искать другого сочетания, так как правило фаз указывает на существование только одного сочетания. Кроме того, если желательно построить диаграмму фазового равновесия, на которой будет отражено сосуществование этих трех фаз, можно заранее утверждать, что координатами этой диаграммы будут температура и давление, а сосуществование трех фаз будет показано единственной точкой на этой диаграмме (см. точку *O* на рис. 2).

Другие правила

Хотя правило фаз указывает, какие линии и области должны быть представлены на диаграмме фазового равновесия, это правило обычно не определяет ни их формы, ни направления. Руководством в этом вопросе могут служить несколько дополнительных правил, выводимых из термодинамических соображений.

Теорема Лешателье, например, гласит, что если система, находящаяся в равновесии, подвергается воздействию, изменяющему равновесие, то происходит реакция, противодействующая этому воздействию, т. е. частично устраняющая результат этого воздействия (Оствальд). Так, если повышение температуры сплава вызывает фазовое превращение, то превращение будет таким, которое протекает с поглощением тепла. Если приложенное в системе давление вызывает фазовое превращение, то это превращение будет сопровождаться уменьшением объема.

Пользу этого правила можно показать на том же рис. 2. Рассмотрим линию *твердая фаза — жидкость*, представляющую собой для чистого металла температуры, при которых происходит плавление под различными давлениями. Линия наклонена в сторону от оси давления. Типичные металлы сжимаются при затвердевании. Поэтому, прилагая возрастающее давление к жидкости, можно вызвать переход металла в твердое состояние, сопровождающийся скачкообразным уменьшением объема. Если взять в качестве примера висмут, расширяющийся при затвердевании, то по теореме Лешателье требуется, чтобы линия *твердая фаза — жидкость* была проведена так, чтобы переход из жидкого в твердое состояние с изменением давления происходил с уменьшением давления. Иначе линия должна быть наклонена в сторону оси давления.

Количественное выражение теоремы Лешателье можно найти в уравнении Клаузиуса — Клапейрона. Возвращаясь снова

к рис. 2, мы на основании этого уравнения придем к заключению, что кривая, изображающая двухфазное равновесие, должна лежать под таким углом, чтобы продолжение ее за точкой трехфазного равновесия проходило в области третьей фазы. Так, линия твердая фаза — газ должна попадать в область жидкости, кривая жидкость — газ — в область твердого состояния, а кривая жидкость — твердая фаза — в область газовой фазы.

Другие вспомогательные правила такого типа будут упоминаться в последующих главах в связи с тем или иным примером их применения. Наиболее важным из них является второй закон термодинамики, который приводит к правилам, позволяющим строить более сложные диаграммы фазового равновесия двойных и тройных систем.

Соотношения между строением сплава и физическими свойствами

Современное физическое металловедение еще не располагает общими законами, связывающими фазовое равновесие с физическими и механическими свойствами сплавов. Тем не менее опыт показывает, что у металлических систем со сходными диаграммами равновесия имеется поразительное сходство в структуре и свойствах.

Одним из наиболее отчетливых соотношений является связь свойств с изменением структуры, которые сплав претерпевает при изменениях температуры, например в процессе обработки. Конечно, в процессе обычных технологических операций истинное равновесие достигается редко. Скорости нагрева и охлаждения обычно слишком велики, длительности горячих обработок слишком малы, а фазовые превращения имеют слишком малые скорости, чтобы могло быть достигнуто окончательное равновесие. Однако при каждом изменении проявляется тенденция к установлению равновесия. Поэтому направление изменения может быть определено из диаграммы фазового равновесия; оценка же вероятной степени приближения к равновесию делается на основе опыта.

Значение диаграмм фазового равновесия

Из того, что было сказано в этой вводной главе, можно видеть, что применение диаграмм равновесия для описания фазовых превращений в сплавах имеет три следующих значительных преимущества:

1. Условия, при которых происходят фазовые превращения, могут быть описаны просто, понятно и компактно для большого числа сплавов различного состава.

2. Существование определенных закономерностей построения диаграмм значительно снижает число экспериментов, необходимых для определения фазового состояния целой серии сплавов.

3. Нахождение приближенных соотношений между фазовым состоянием сплавов, их структурой и свойствами делает диаграмму равновесия неоценимым пособием для управления металлургическими процессами.

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Хотя диаграммы равновесия для однокомпонентных¹ систем мало применяются в металлургической практике, они имеют большое значение как основа, на которой должны строиться диаграммы всех многокомпонентных систем. Поэтому для изучения более сложных систем необходимо понимание однокомпонентных диаграмм. На рис. 2 приведена типичная диаграмма этого вида.

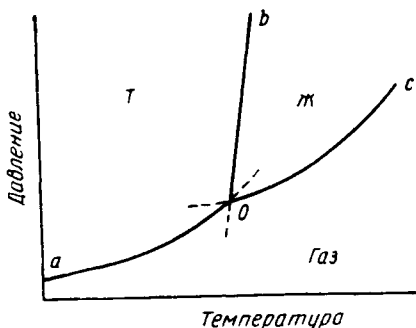


Рис. 3

Из трех факторов, которые можно изменять извне — температура, давление и состав, — только первые два могут изменяться в однокомпонентной системе, так как состав будет всегда одинаковым (чистый металл на 100% состоит из данного компонента). Две остальные переменные — температура и давление — могут быть представлены на двухмерной диаграмме, где температуру принято откладывать

по горизонтальной, а давление — по вертикальной оси (рис. 3). Эта диаграмма называется иногда *PT*-диаграммой или диаграммой давление — температура. Три состояния (или фазы) — твердое, жидкое и газообразное —

¹ В Западной научной литературе применяется система обозначения числа компонентов, основанная на латинских числительных: унарная — однокомпонентная; бинарная — двухкомпонентная; тернарная — трехкомпонентная; кватернарная — четырехкомпонентная; квинарная — пятикомпонентная; сексинарная — шестикомпонентная; септенарная — семикомпонентная; октанарная — восьмикомпонентная; нонарная — девятикомпонентная; децинарная — десятикомпонентная.

В настоящем переводе применяются наряду с терминами двухкомпонентная, трехкомпонентная и т. д. термины двойная, тройная и т. д. Для квазидвойных систем сохранен термин квазидвойная.

представлены соответствующими областями диаграммы. Равновесию между каждым двумя фазами соответствуют границы между этими областями, а равновесию между всеми тремя фазами — точка пересечения трех границ.

Безвариантное равновесие

Согласно правилу фаз только единственная точка диаграммы (точка *O* на рис. 3) характеризует сосуществование трех фаз, находящихся в равновесии. Эта точка называется *тройной точкой*. Это безвариантная¹ точка, поскольку в ней каждое из всех внешних условий характеризуется некоторой определенной величиной. Если же температура или давление отклонятся от этих величин, то одна или две фазы исчезнут.

Это можно уяснить из следующего примера. Пусть образец чистого металла, например цинка, заключен в сосуд, сделанный из такого вещества, по отношению к которому изучаемый металл инертен. Сосуд закрыт плотно прилегающим поршнем, позволяющим регулировать его объем. Теперь поднимем поршень так, что вокруг металлического образца образуется свободное пространство. Будем нагревать сосуд до тех пор, пока часть металла расплавится, и будем поддерживать сосуд при этой температуре. Тогда все три фазы чистого металла — твердая, жидкая и газообразная придут в равновесие друг с другом. Небольшое повышение температуры приведет к тому, что вся твердая часть сплава перейдет в жидкое состояние; понижение температуры вызовет, наоборот, переход жидкости в твердое состояние. Если попытаться увеличить давление путем опускания поршня, то можно будет убедиться в том, что давление поднять не удастся до тех пор, пока пар полностью не сконденсируется. Таким образом, любое (достаточной длительности) изменение температуры или давления уменьшает число присутствующих фаз.

В этом примере особое внимание должно быть обращено на то, что давление не удастся изменить пока не исчезнет газовая фаза. Частичное опускание поршня приведет к конденсации части пара, однако это не вызовет ни изменения числа фаз, ни изменения давления (и температуры) в системе. Аналогичным образом, если при постоянном объеме ввести достаточное количество тепла, чтобы расплавить часть (но не

¹ Вместо применяемых иногда терминов инвариантный, моновариантный и т. д. мы пользуемся терминами безвариантный, одновариантный и т. д.

всю) твердой фазы, то температура, давление и число фаз также останутся постоянными. Эти явления служат иллюстрацией того важного факта, что правило фаз не касается ни общего количества фаз, ни относительного количества каждой фазы, ни их относительных объемов и теплосодержания. Оно имеет дело только с числом присутствующих фаз, а также с температурой, давлением и составом.

Одновариантное равновесие

Равновесие между двумя фазами в однокомпонентной системе имеет место при одной степени свободы и называется одновариантным равновесием:

$$P + F = C + 2;$$

$$2 + 1 = 1 + 2.$$

Это означает, что свободно выбранным может быть или только давление, или только температура, но не оба условия вместе. Как только выбрано давление, при котором две фазы могут находиться в равновесии, этому давлению может соответствовать только одна температура, отвечающая требованиям равновесия (или наоборот). Давление (или температура) может быть выбрано произвольно, при этом другая переменная — температура (или давление) зависима от первой. Очевидно, что равновесие между двумя фазами на однокомпонентной диаграмме должно изображаться линией.

Три кривые одновариантного равновесия выходят из тройной точки (рис. 3) и называются тройными кривыми. Они представляют равновесия между твердой фазой и газом (линия *ao*); жидкой фазой и газом (линия *os*) и твердой и жидкой фазами (линия *ob*). Имеются всегда три и только три тройные кривые, исходящие из каждой тройной точки, так как три фазы, представленные тройной точкой, могут сочетаться попарно только тремя способами.

Кривая испарения (жидкая фаза — газ) простирается от тройной точки до критической точки *c*. Здесь она заканчивается; при более высокой температуре различие между жидкой и газовой фазой исчезает. Если жидкость, частично наполняющая закрытый сосуд, нагревается, то в соответствии с линией *os* давление будет подниматься, а по мере повышения давления будет постепенно возрастать плотность пара над жидкостью. Когда будут достигнуты температура и давление, отвечающие критической точке, плотности жидкости

и газа станут одинаковыми, мениск (граница между жидкостью и газом) исчезнет и газ и жидкость станут тождественными состояниями. Тот факт, что двухфазное равновесие жидкость — газ может существовать только в ограниченном интервале температур и давлений, чи в какой мере не противоречит понятию о степенях свободы. «Свободный» выбор давления или температуры должен, очевидно, оставаться в той области, где обе рассматриваемые фазы стабильны и различны.

Вдоль тройной кривой ao существуют твердая фаза и газ. Это — кривая сублимации. Она начинается в тройной точке и идет в сторону понижения температуры и давления; можно предполагать, что она приходит к абсолютному нулю температуры при нулевом давлении. Для кривой плавления ob , вдоль которой в равновесии находятся жидкая и твердая фазы, нельзя указать определенного окончания, за исключением тех случаев, когда при высоком давлении появляются кристаллы нового вида, и кривая заканчивается в другой тройной точке, отвечающей сосуществованию одной жидкой и двух твердых фаз (рис. 4). Если металл при плавлении расширяется, эта кривая наклонена вправо в соответствии с теоремой Лешателье; если металл при плавлении сжимается (например, висмут и галлий), то кривая плавления наклонена влево.

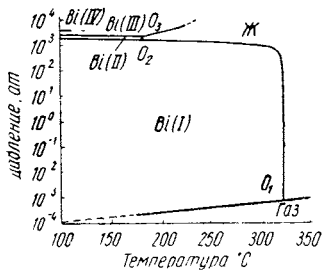


Рис. 4. Диаграмма давление — температура для висмута

Показаны три тройные точки Bi_I — Ж — газ, Bi_I — Bi_{II} — Ж и Bi_{II} — Bi_{III} — Ж. Полная область существования четвертой твердой фазы Bi_{IV} не определена (по Бриджмену)

Метастабильное одновариантное равновесие

Каждая тройная кривая на рис. 3 пунктиром продолжена за тройную точку. Это построение, которое обычно опускается, показывает, что диаграмма построена в согласии с требованиями уравнения Клаузиуса — Клапейрона. Полезно напомнить, что продолжение каждой тройной кривой должно лежать в области фазы, не представленной этой тройной кривой, или, что то же самое, угол между двумя соседними тройными кривыми в точке их пересечения никогда не должен превышать 180° .

Продолжение тройных кривых в ряде случаев действительно имеет физический смысл. Допустим, например, что сосуд, содержащий жидкость, находящуюся в равновесии со своим паром, охлаждается ниже тройной точки, причем имеет место переохлаждение, т. е. выделения твердой фазы не происходит. В этом случае давление пара, находящегося в равновесии с переохлажденной жидкостью, соответствует пунктирному продолжению кривой *ос* (жидкая фаза — газ)¹. Говорят, что система находится в метастабильном равновесии. Подобная метастабильность может существовать и тогда, когда плавление твердой фазы задерживается при нагреве выше тройной точки. В этом случае равновесие будет представлено продолжением кривой твердая фаза — газ. Во всех случаях метастабильная часть кривой лежит при большем давлении, чем кривая устойчивого равновесия при той же температуре. Имеется следующее общее правило: давление пара метастабильной фазы при данной температуре всегда больше, чем стабильной.

Двухвариантное равновесие

Если температура и давление устанавливаются произвольно и независимо, то это условие соответствует наличию двух степеней свободы, т. е. двухвариантному равновесию; в этом случае в устойчивом состоянии может находиться только одна фаза

$$P + F = C + 2.$$

$$1 + 2 = 1 + 2.$$

Точки на диаграмме равновесия, получаемые при независимом выборе давления и температуры, будут занимать некоторую площадь, откуда следует, что области между тройными кривыми на рис. 2 должны соответствовать однофазному равновесию.

Анализ однокомпонентной диаграммы фазового равновесия

Перечень экспериментальных данных о тройных точках некоторых наиболее распространенных металлов дается в табл. 1. Для большинства металлов расположение тройных

¹ Пунктирное продолжение тройной кривой указывает на термодинамическую дискретность метастабильного равновесия (см. примечание на стр. 11) *Прим. ред.*

Таблица 1

Тройные точки металлов (вычислены)

Металл	Температура, °С	Давление, ат
Мышьяк	814	36
Барий	704	0,001
Кальций	850	0,0001
Медь	1083	0,00000078
Железо (δ)	1535	0,00005
Свинец	327	0,0000001
Марганец	1240	0,001
Ртуть	—38,87	0,0000000013
Никель	1455	0,0001
Платина	1773	0,000001
Серебро	960	0,0001
Стронций	770	0,0001
Цинк	419	0,05

кривых таково, что тройная точка лежит значительно ниже, а критическая точка — значительно выше атмосферного давления, как например на рис. 5, на котором давление P_2 в данном случае принято равным 1 ат.

Поведение таких металлов во время нагрева при постоянном давлении 1 ат (изобарный нагрев) может быть предсказано, если следовать слева направо вдоль линии P_2 . При минимальной температуре (левый край, точка 1), твердая фаза окружена газовой, давление которой состоит из давления пара металла a и значительно большего парциального давления воздуха (отрезок $1a$); суммарное давление составляет 1 ат. Если система герметично закрыта, это равновесие будет сохраняться; если же открыть свободный доступ воздуху, пары металла будут вытесняться, и парциальное

давление этих паров будет поддерживаться на уровне, определяющемся скоростью испарения с поверхности металла¹.

Когда температура повышается, твердая фаза сохраняется, причем парциальное давление пара металла возрастает вдоль кривой ao до давления, отвечающего тройной точке. Приблизительно при этой же температуре металл изотермически плавится (точка 2). Физические свойства, например плотность и электропроводность, изменяются, как и механические,

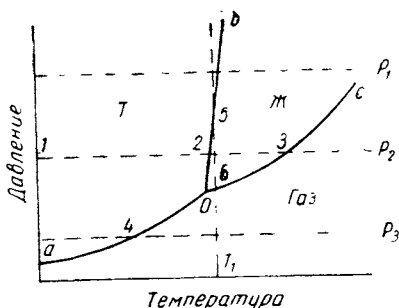


Рис. 5

скачкообразно. При температурах, превышающих точку плавления, парциальное давление пара металла продолжает возрастать, но сначала более медленно, пока кривая испарения oc не пересечет линию атмосферного давления (точка 3). Это — точка кипения; при более высокой температуре может существовать только пар металла. При охлаждении те же превращения протекают в обратном порядке; конденсация газа в жидкость (точка 3); замерзание жидкости (точка 2) и понижение парциального давления газовой фазы вдоль соответствующих тройных кривых.

Мышьяк имеет тройную точку при давлении 36 ат. В этом случае давление 1 ат лежит значительно ниже тройной точки (в данном случае при P_3 на рис. 5). При нагреве парциальное давление паров мышьяка достигает 1 ат при 350° (точка 4). Здесь при достаточном времени твердая фаза может быть превращена непосредственно в газ, т. е. будет сублимирована. Однако скорость сублимации мала, и можно

¹ У большинства металлов давление пара при нормальной температуре так мало, что им можно практически пренебрегать; например, давление пара вольфрама соответствует концентрации в 1 атом на объем солнечной системы. Однако в некоторых случаях это давление значительно

нагреть мышьяк до температуры тройной точки и выше ее до того, как он испарится. В этом случае вблизи тройной точки произойдет расплавление.

Можно представить себе и такой случай, когда атмосферное давление в данном случае (P_1) лежит выше критической точки c . Здесь условия подобны тем, которые описаны для атмосферного давления, лежащего на уровне P_2 , с той разницей, что точка кипения будет отсутствовать. Среди металлов реальных примеров такого сочетания до настоящего времени не найдено.

Процессы, сопровождающие изотермические изменения давления (при постоянной температуре), происходят аналогичным образом. Рассмотрим случай, представленный на рис. 5, когда температура равна T_1 , а давление постепенно уменьшается от некоторого максимального значения. В точке 5 начнется плавление. В действительности это событие весьма мало вероятно, потому что наклон кривой плавления обычно так мал, что превращения жидкая фаза — твердая фаза не удастся наблюдать при обычных давлениях. Дальнейшее уменьшение давления за точку 6 приведет к полному испарению металла. Последнее иногда наблюдается в вакуумных системах.

Аллотропия

Некоторые металлы могут существовать в нескольких кристаллических формах. Эти металлы называются аллотропными, а отдельные кристаллические разновидности — аллотропическими модификациями. Превращение одной модификации в другую называется аллотропным или аллотропическим превращением¹. Оно может происходить как при изменении давления, так и при изменении температуры. Обнаружено, что висмут, который при нормальном давлении существует только в одной твердой форме, имеет при высоких давлениях еще по крайней мере две кристаллические формы (рис. 4). С другой стороны, железо проходит через два аллотропических превращения при нагреве от комнатной температуры до температуры плавления (рис. 6).

Диаграмма PT для аллотропного металла имеет несколько тройных точек потому, что в однокомпонентной системе

¹ В русском языке принят еще термин «полиморфное превращение»
Прим. ред.

в равновесии не могут находиться более чем три фазы. Только одна из тройных точек содержит жидкость и газ; все прочие характеризуют равновесие между двумя кристаллическими фазами и газом, двумя кристаллическими фазами и жидкостью или тремя кристаллическими фазами. Примечательно, что последовательно расположенные тройные точки с газовой фазой (рис. 6) должны размещаться с возрастанием как

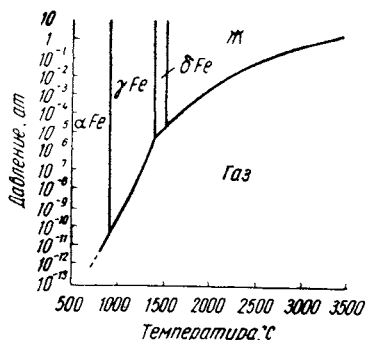


Рис. 6. Диаграмма давление — температура для железа, построенная по экспериментальным данным

температуры, так и давления. В отношении тройных точек с жидкой фазой такого общего правила нет.

О газовой фазе в многокомпонентных системах

При анализе двойных, тройных и многокомпонентных систем (см. последующие главы) равновесия, включающие газовую фазу, как правило, не будут рассматриваться, так как это внесло бы осложнения, затрудняющие понимание основных принципов. Однако нужно учитывать, что газовая фаза присутствует всегда, за исключением случаев, когда жидкость или твердая фаза полностью заполняют замкнутый сосуд. Поскольку металлы обычно обрабатывают в присутствии газовой фазы, описание фазовых равновесий без учета газовой фазы дает неполное представление о равновесии. Однако для большинства случаев такое упрощение несущественно. Там, где это имеет значение, необходимо применение диаграмм с переменным давлением (см. гл. XX).

Практические задачи

1. Нанести на одной и той же диаграмме графики PT для мышьяка, цинка, марганца, серебра, свинца, меди и ртути.
2. Кобальт затвердевает при 1478° в кристаллы с решеткой

гранецентрированного куба, которые в свою очередь превращаются при 420° в кристаллы с плотноупакованной гексагональной решеткой. Давление его пара близко к таковому для родственных металлов — никеля и железа. Начертить приближительную диаграмму PT для кобальта.

3. Металл заключен в полностью инертный герметичный сосуд. Вначале металл заполняет сосуд наполовину; остальной объем заполнен инертным газом при давлении 1 *атм*. Диаграмма равновесия подобна изображенной на рис. 5. Какие изменения будут протекать при нагреве системы?

4. Кусок чистого железа находится в непрерывно откачиваемом сосуде под давлением в 0,000001 *атм*, и нагревается в течение 10 мин. до 1550° . Какие изменения будут происходить в железе? Как изменится его поведение, если скорость нагрева будет уменьшена в тысячу раз?

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ИЗОМОРФНЫЕ СИСТЕМЫ

Двухкомпонентной изоморфной системой называется такая система, в которой оба металла взаимно растворимы во всех пропорциях и при всех состояниях (твердом, жидком и газообразном). Понятие о жидком растворе достаточно очевидно; легко также представить себе газовый раствор, поскольку газы смешиваются в любых пропорциях. В твердых растворах¹ растворенный металл становится частью кристаллического растворителя, не изменяя основной структуры² последнего. Имеются два вида твердых растворов: 1) твердые растворы замещения, в которых растворенные атомы занимают места, принадлежащие атомам металла растворителя и 2) твердые растворы внедрения, в которых растворенные атомы занимают свободные места между атомами, образующими решетку кристаллов растворителя; при этом атомы растворителя не вытесняются со своих мест. Изоморфные твердые растворы — всегда растворы замещения. Оба металла, образующих систему, должны при этом иметь кристаллическую решетку одинакового типа, так как должна существовать возможность постепенно заменить все атомы растворителя атомами растворенного вещества, не вызывая изменения кристаллической структуры, т. е. без фазового превращения.

Чтобы получить полную диаграмму фазового равновесия двухкомпонентной металлической системы, в которой были бы представлены все три фактора, могущие быть измененными извне (давление, температура и состав), необходимо обратиться к трехмерной пространственной модели на рис. 7. Это диаграмма *P**T**X* (давление — температура — состав). Давление откладывается по вертикали, а температура и состав —

¹ Раньше в литературе вместо термина «твердый раствор» можно было встретить термин «смешанные кристаллы», дословный перевод немецкого «Mischkristalle».

² Под структурой здесь понимается пространственная решетка, т. е. атомное строение. *Прим ред.*

по горизонтальным осям. Состав выражается обычно в весовых процентах, как это указывалось в гл. I. Правая сторона диаграммы представляет металл *B* и является *PT*-диаграммой для этого металла. Аналогично левая сторона — *PT*-диаграмма для чистого металла *A* (см. рис. 3).

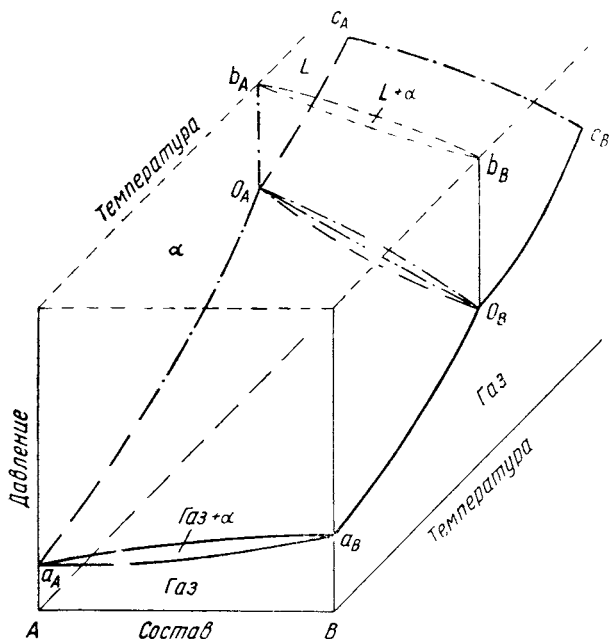


Рис. 7

В пространственной модели имеются три пары кривых поверхностей, которые соединяют соответственные тройные кривые обоих чистых металлов. Одна из этих пар поверхностей, которая соединяет кривые сублимации металлов *A* и *B*, пересекает переднюю «стенку» модели по двум кривым $a_A a_B$, показывающим, что обе поверхности ограничивают пространство чечевицеобразного сечения, в котором сосуществуют твердая фаза (раствор) и газовая фаза (раствор). Другая такая пара $b_A b_B$, соединяющая кривые плавления, ограничивает пространство аналогичной формы, в котором сосуществуют жидкий и твердый раствор. Третья пара соединяет кривые испарения и ограничивает пространство сосуществования жидкости и газовой фазы. Между двухфазными областями заключены три

большие области, представляющие собой условия стабильности каждой из трех фаз системы. Это область газового (вдоль нижней плоскости диаграммы), твердого (спереди вверху) и жидкого растворов (сзади вверху). Следует обратить внимание на то, что однофазные области разделены двухфазными

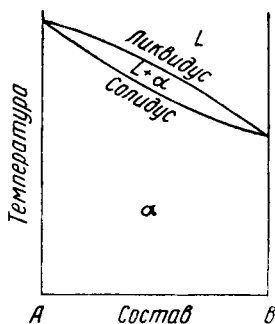


Рис. 8

областями со всех сторон, кроме координатных плоскостей, ограничивающих диаграмму, где однофазные области разделены тройными кривыми для чистых металлов.

Хотя пространственная диаграмма должна простирается вверх безгранично, диаграмма на рис. 7, произвольно ограничена горизонтальной (изобарной) плоскостью. Если эта плоскость отвечает давлению в 1 ат, то соответствующее сечение представляет фазовое равновесие металлов А и В при нормальном давлении. Это будет

обычная диаграмма ТХ (температура — состав) системы АВ (сравни рис. 8 с рис. 1). Обсуждение пространственной диаграммы будет продолжено в следующей главе. Здесь будет достаточно сказать, что диаграммы ТХ, обсуждаемые в настоящей главе, — сечения (горизонтальные), проведенные через диаграмму РТХ при постоянном давлении в 1 ат.

Приложения правила фаз

В связи с применением правила фаз к двухкомпонентной диаграмме ТХ важно вспомнить, что она является изобарным сечением, в котором давление выбрано свободно и произвольно и что этот выбор давления означает использование одной степени свободы. Однофазная область, например α или L, имеет три степени свободы:

$$P + F = C + 2;$$

$$1 + 3 = 2 + 2.$$

Каждая точка однофазной области определяется выбором: во-первых, давления в 1 ат, которое помещает точку на соответствующую изобарную плоскость, во-вторых, температуры, что определяет положение точки по вертикали и, наконец, состава, что определяет ее положение по горизонтали. При независимом выборе давления, температуры и состава использованы три степени свободы.

Когда в равновесии находятся две фазы, как например, в области $L + \alpha$ они, очевидно, должны находиться при одинаковых давлениях и температуре, так как они соприкасаются. Однако не обязательно, чтобы они имели одинаковый состав. Правило фаз требует, чтобы двухфазная смесь в системе из двух компонентов имела две степени свободы:

$$P + F = C + 2;$$

$$2 - 2 = 2 - 2.$$

Давление было выбрано при проведении изобарного сечения, поэтому остается только одна степень свободы. Если использовать эту степень свободы для выбора температуры, то составы обеих фаз будут определены.

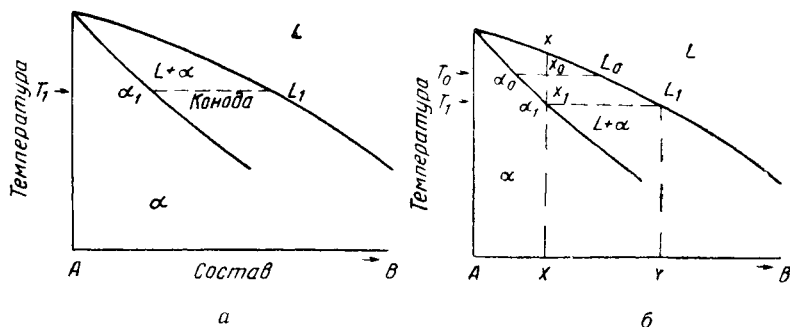


Рис. 9

Это иллюстрируется рис. 9, а, где через область $L + \alpha$ при произвольно выбранной температуре T_1 проведена пунктирная горизонтальная прямая. Каждая точка на этой прямой, кроме ее концов, лежит в области $L + \alpha$ и должна представлять равновесие жидкого и твердого раствора. Левый конец α_1 лежит на линии солидус, где весь сплав должен быть в твердом состоянии, а правый конец L_1 — на линии ликвидус, отвечающей полному расплавлению. Если, как было сказано выше, состав твердой фазы должен быть одинаковым у всех смесей с жидкостью при данной температуре, то, очевидно, что этот состав будет α_1 , поскольку это единственный состав, который может иметь твердая фаза, до тех пор, пока количество жидкости не приблизится к нулю. Аналогично состав жидкой фазы должен отвечать точке L_1 , в которой количество твердой фазы приближается к нулю. Любая смесь L и α при этой температуре должна быть, следовательно, составлена из различных количеств α_1 и L_1 . Горизонтальная прямая, соединяющая соста-

вы α_1 и L_1 сопряженных фаз, т. е. находящихся в равновесии при данной температуре, называется конодой.

К такому же заключению можно прийти, если в качестве единственной оставшейся степени свободы выбрать не температуру, а состав. Пусть, например, требуется, чтобы в фазе α содержалось $X\%$ компонента B . Это должно вызвать одновременное определение температуры и состава жидкой фазы B соответствии с требованием, чтобы твердая фаза имела состав X , точка, представляющая твердую фазу, должна лежать где-то на линии Xx на рис. 9, б. Выберем произвольно какую-либо температуру T_0 . При этой температуре единственно возможным составом твердой фазы является α_0 , а не x_0 . Такой же результат будет получен при любой температуре, кроме T_1 . В этом последнем случае точки α_1 и X_1 совпадают, что удовлетворяет условию. Таким образом, если X — это принятый состав твердой фазы, то температура равновесия с жидкостью должна быть T_1 , а состав жидкой фазы — Y . Как следует из правила фаз, здесь использованы две степени свободы: давление и состав.

Отсюда кривые ликвидус и солидус преобретают новое значение. Кривая солидус показывает для каждой температуры состав твердой фазы, которая может находиться в равновесии с жидкой, а кривая ликвидус — состав жидкой фазы, которая при той же температуре может находиться в равновесии с твердой. Область $L + \alpha$ можно рассматривать как совокупность бесконечного числа конод, соединяющих сопряженные составы твердой и жидкой фазы (рис. 10) при всех температурах, лежащих в границах этой области. В двухкомпонентных диаграммах коноды обычно не показывают, так как их положение очевидно.

Правило рычага

Коноды могут служить для вычисления относительных количеств фаз, находящихся в равновесии в сплаве данного среднего состава при данной температуре.

Из сказанного следует, что при температуре T_1 (рис. 11) сплав состава Y состоит целиком из твердой фазы (α_1), в то время как сплав состава Z состоит из жидкости (L_1); все промежуточные составы при этой температуре должны состоять из смесей α_1 и L_1 в различной пропорции. Поскольку составы этих двух фаз постоянны во всех смесях, должна существовать линейная зависимость между составом сплава и соотношении-

ем количеств фаз, существующих при данной температуре, т. е. весовое количество жидкости должно возрастать линейно от 0 при составе Y до 100% при составе Z . Поэтому коноду можно рассматривать как рычаг, точка опоры которого отвечает сред-

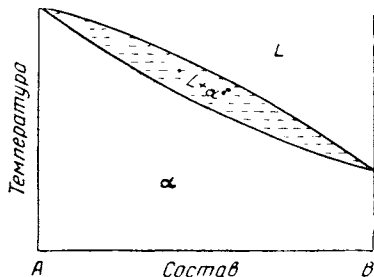


Рис. 10

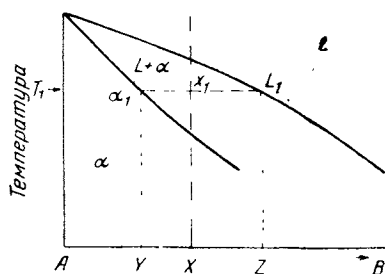


Рис. 11

нему составу рассматриваемого сплава; к каждому концу этого рычага приложен полный вес той фазы, составу которой отвечает этот конец.

На рис. 11 конода $\alpha_1 L_1$ — рычаг, уравновешенный в точке опоры x_1 , отвечающей среднему составу сплава. Длина отрезка $x_1 L_1$ пропорциональна полному или относительному весу твердой фазы состава α_1 , тогда как длина отрезка $\alpha_1 x_1$ — полному или относительному весу жидкой фазы L_1 . Если полная длина коноды $\alpha_1 L_1$ берется за 100% (т. е. сумме весов двух фаз в сплаве X при температуре T_1), то длина $x_1 L_1$ будет процентной долей твердой, а $\alpha_1 x_1$ — жидкой фазы. Это и есть правило рычага, которое обычно выражается в математической форме:

$$\% \alpha_1 = \frac{x_1 L_1}{\alpha_1 L_1} \times 100;$$

$$\% L_1 = \frac{\alpha_1 x_1}{\alpha_1 L_1} \times 100.$$

Равновесное затвердевание с образованием твердого раствора

Фазовые превращения, сопровождающие затвердевание данного сплава в условиях равновесия, можно проследить по диаграмме состояния, наблюдая за появлением фаз и их составом при последовательном понижении температуры. Пусть X на рис. 12 — средний состав сплава, затвердевание которого мы хотим рассмотреть. Начнем наблюдение при температуре T_0 , при которой сплав полностью находится в жидком состоя-

нии (точка x_0). Никаких фазовых превращений при охлаждении не произойдет до тех пор, пока не будет достигнута температура T_1 , при которой начнется затвердевание с выделением кристаллов состава α_1 . Это единственный состав твердой фазы, при котором она может находиться в равновесии с жидкостью,

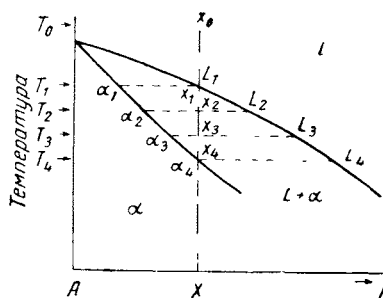


Рис. 12

при котором она может быть в равновесии с жидкостью (состава L_2), будет α_2 . Поэтому состав твердой фазы также будет приближаться к более высокому содержанию B . Это может иметь место лишь при поглощении компонента B из жидкости и диффузии B в твердую фазу, образовавшуюся ранее, при более высокой температуре. После того, как установится равновесие при T_2 , относительные количества твердой и жидкой фаз можно будет вычислить, используя правило рычага:

$$\% \alpha_2 = \frac{x_2 L_2}{\alpha_2 L_2} \times 100 \approx 50 \% *;$$

$$\% L_2 = \frac{x_2 x_2}{\alpha_2 l_2} \times 100 \approx 50 \% *.$$

Рост твердой фазы за счет жидкой продолжается по мере понижения температуры, причем составы обеих фаз смещаются в сторону компонента B . При T_3 твердая фаза будет составлять уже около трех четвертей от всего веса сплава, а ее состав будет соответствовать α_3 . Наконец, при T_4 жидкость исчезает:

$$\% \alpha_4 = \frac{x_4 L_4}{\alpha_4 L_4} \times 100 = 100 \%.$$

Теперь сплав полностью затвердел, и состав, твердой фазы достиг среднего состава сплава X .

* Здесь и далее чтобы помочь читателю оценивать относительные количества фаз по конодам, введены приближительные цифровые значения

Происхождение ликвации

Условия «равновесного» затвердевания на практике не осуществляются, потому что для восстановления равновесных составов фаз при каждом понижении температуры требуется весьма большое время. Это восстановление равновесия может быть достигнуто только при диффузии атомов A и B в обеих фазах и через поверхность, разделяющую твердую и жидкую фазы. Поскольку диффузия, особенно в твердом состоянии, протекает медленно, истинное равновесие может устанавливаться при охлаждении лишь при условии, что скорость охлаждения бесконечно мала.

Поэтому, если охлаждение протекает с обычными скоростями, следует ожидать известных отклонений от равновесного затвердевания. В нижеследующем примере принимается, что однородность, соответствующая равновесию, поддерживается только в жидкой фазе¹, но не твердой, где скорость диффузии много меньше. Снова рассмотрим сплав состава X (рис. 13), затвердевающий с выделением кристаллов α_1 , когда достигнута температура T_1 .

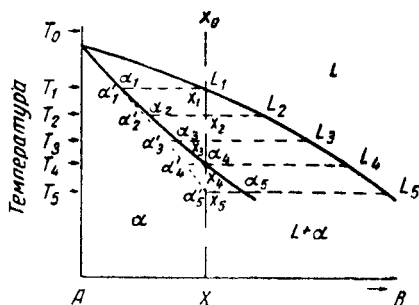


Рис 13

При T_2 состав жидкости изменится до L_2 , а твердая фаза, образовавшаяся при температуре от T_1 до T_2 , должна при T_2 иметь состав α_2 . Но отдельные порции твердой фазы, которые образовывались при температурах, превышающих T_2 , фактически не изменили своего начального состава, и средний состав всей твердой фазы соответствует точке α'_2 . При падении температуры до T_3 средний состав твердой фазы все более и более отклоняется от равновесного и при T_3 состав твердой фазы будет α'_3 , а не α_3 . В идеальных условиях затвердевание должно было бы закончиться при T_4 . Однако здесь средний состав твердой фазы еще не достиг среднего состава сплава, и некоторая часть жидкости должна остаться. Относительные количества могут быть получены из коноды при T_4 :

¹ Достижение полного равновесия в жидкой фазе при затвердевании также невозможно, однако принятое допущение упрощает изложение и приводит к правильным выводам.

$$\% \text{ твердой фазы} = \frac{x_4 L_4}{\alpha'_4 L_4} \times 100 \approx 85\%,$$

$$\% \text{ жидкой фазы} = \frac{\tau'_4 x_4}{\alpha'_4 L_4} \times 100 \approx 15\%.$$

Поэтому затвердевание продолжается до более низких температур, выделяющаяся при этом твердая фаза богаче компонентом B , чем первоначальный сплав состава X . Наконец, при T_5 средний состав твердой фазы α'_5 в точке x_5 совпадает со средним составом, и затвердевание сплава завершается¹.

Для неравновесного затвердевания характерно увеличение температурного интервала, в котором присутствуют одновременно твердая и жидкая фазы, а также сохранение в затвердевшем сплаве концентрационной неоднородности. Если уменьшить скорость охлаждения, то отклонения составов твердой фазы от среднего будут меньше; увеличение скорости диффузии в твердом состоянии также приведет к уменьшению отклонений от равновесия. Началу затвердевания сплавов обычно предшествует переохлаждение: жидкость охлаждается без затвердевания до температуры, лежащей ниже L_1 . Когда это происходит, первые порции твердой фазы могут иметь состав, близкий к среднему составу сплава, т. е. α_1 . Однако выделение скрытой теплоты кристаллизации обычно снова повышает температуру (так называемая рекалесценция), так что сравнительно небольшая степень начального переохлаждения имеет, по-видимому, слабое влияние на общий ход затвердевания.

Затвердевание сплава начинается с появления малых твердых частиц зародышей, которые содержат больше тугоплавкого компонента, чем все последующие порции твердой фазы. Вокруг этих кристаллитов-зародышей последовательно отлагаются слои твердой фазы, причем каждый следующий слой несколько богаче более легкоплавким компонентом, чем предыдущий. После полного затвердевания сплав имеет так называемую ликвационную структуру, состоящую из участков, центральная часть которых, имеющая высокую температуру

¹ О теории реального затвердевания см. G. H. Gulliver, J. Inst. Metals, 9, 1913, 120—153; 11, 1914, 252—272; 13, 1915, 263—291; J. F. Russel, J. Iron Steel Inst., 139, 1936, 147—176, E. Scheuer, Z. Metallkunde, 23, 1931, 237—241.

плавления, окружена низкоплавким материалом (рис. 14). Большинство металлов затвердевает с образованием дендритных кристаллов, называемых дендритами, ветви которых по мере развития затвердевания утолщаются, и число этих ветвей увеличивается до тех пор, пока весь объем сплава не запол-

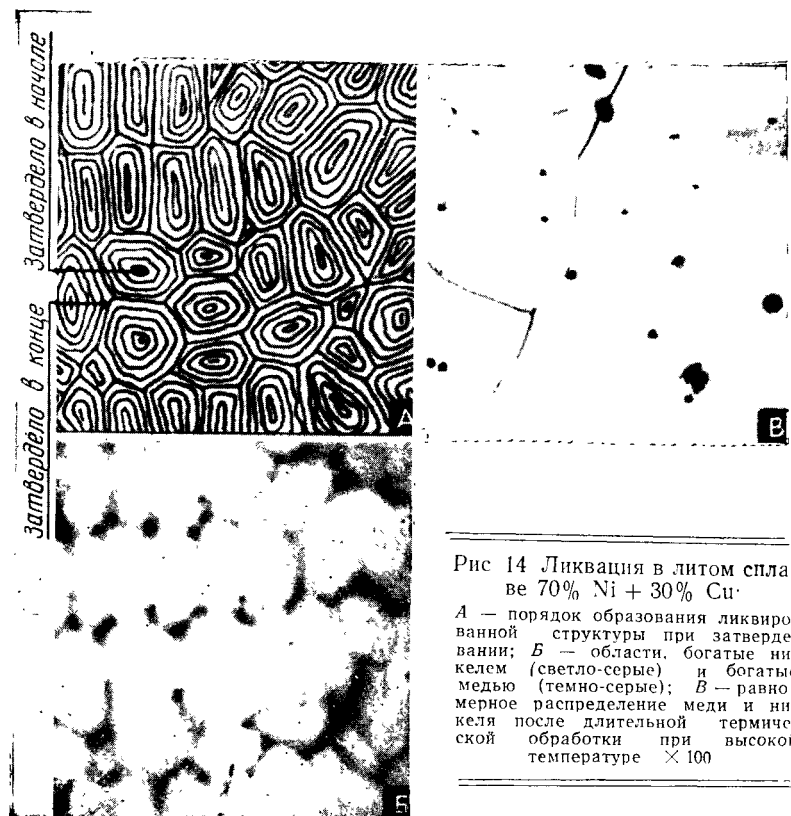


Рис 14 Ликвация в литом сплаве 70% Ni + 30% Cu.

А — порядок образования ликвированной структуры при затвердевании; Б — области, богатые никелем (светло-серые) и богатые медью (темно-серые); Б' — равномерное распределение меди и никеля после длительной термической обработки при высокой температуре $\times 100$

няется твердой фазой. Ликвационная структура в большинстве сплавов повторяет строение дендритов. Таковую ликвацию иногда называют дендритной ликвацией.

При исследовании под микроскопом структуры на плоскости шлифа сечения ветвей дендритов имеют вид более или менее правильных округленных фигур, как это показано на рис. 14. Микроструктура медного сплава Cu-Ni (см. диаграмму на

рис. 1) показана на рис. 14, Б. Микрошлиф был получен путем окисления полированной поверхности на воздухе. Низкоплавкие области, богатые медью, окисляются легче и при таком методе выявления структуры темнеют, тогда как стойкие против окисления центральные участки, обогащенные никелем, остаются светлыми.

Гомогенизация

В некоторых случаях ликвационная структура недопустима и должна быть исправлена соответствующей термической обработкой. Выравнивание состава, или гомогенизация, литого сплава (устранение ликвации) при известных условиях происходит самопроизвольно вследствие диффузии. Диффузия в твердом состоянии быстрее всего протекает при температуре, близкой к точке плавления, и у большинства сплавов ее скорость уменьшается приблизительно вдвое при понижении температуры на каждые 50°C . За исключением сплавов с очень низкой точкой плавления, диффузия при комнатной температуре весьма незначительна.

Верхний предел температуры для гомогенизации ограничивается началом плавления (переходом через кривую солидус); нижний — замедлением процесса с понижением температуры. Следует также учесть, что некоторые участки твердой фазы, обогащенные легкоплавким компонентом, по сравнению со средним составом сплава (α_5 на рис. 13), могут начать плавиться при температуре более низкой, чем равновесная температура, согласно линиям солидус. К равновесной температуре солидус можно подойти, не вызывая оплавления, тем ближе, чем меньше скорость нагрева, поскольку при медленном нагреве имеется достаточно времени для выравнивания состава участков, имеющих наинизшую температуру плавления.

После гомогенизации в микроструктуре сплава уже нельзя различить дендритную ликвацию (рис. 14, В). Следует отметить, что гомогенизация — приближение к состоянию гомогенного равновесия, не сопровождающемуся гетерогенным фазовым превращением. Поэтому диаграмма фазового равновесия в данном случае не указывает на ход процесса и может служить только для выбора надлежащей температуры гомогенизирующей обработки.

Оплавление

Когда сплав нагревается лишь немного выше температуры солидус и плавление только начинается, говорят, что сплав оплавлен или пережжен. Плавление обычно начинается на границах зерен и в междендритных зонах, образующих такие прослойки жидкости, которые отделяют каждый кристалл твердой фазы от его соседей (рис. 16). Прочность сплава резко падает почти в самом начале оплавления. Крупные или сложные отливки оседают и деформируются; приложенные нагрузки к оплавленному материалу может привести к растрескиванию или даже разрушению. Сплавы с большим интервалом между температурами ликвидус и солидус часто характеризуются как «хрупкие в горячем состоянии» потому,

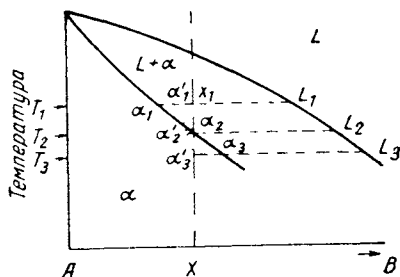


Рис 15

что их прочность и пластичность могут быть нарушены оплавлением при температурах, значительно более низких, чем температура заметного начала плавления. Как было показано выше, оплавление ниже температуры солидус может встречаться у сплавов, имеющих сильную ликвацию.

Оплавление может оказывать влияние на физические свойства и микроструктуру сплава после его охлаждения до комнатной температуры в связи с тем, что по границам зерен и в других оплавляющихся участках появляется ликвация особого вида. Схему этого явления можно видеть на рис. 15. Допустим, что сплав X гомогенизирован; тогда плавление начнется при температуре T_2 , причем состав жидкости будет L_2 . При температуре T_1 жидкость будет иметь состав L_1 ; однако состав твердой фазы из-за недостатка времени не успеет дойти до равновесной величины α_1 , вместо этого средний состав твердой фазы будет лежать в некоторой промежуточной точке α'_1 . Поэтому количество образовавшейся жидкости будет меньше, чем ожидаемое при равновесии, а именно:

$$\%L_1 = \frac{\alpha'_1 x_1}{\alpha_1 L_1} \times 100 \approx 5\%.$$

Если теперь материал быстро охладить, затвердевание произойдет нормальным путем, причем на имеющихся твердых

поверхностях первым отложится слой α_1 , а затем слои с повышающимся содержанием B , вплоть до α_3 при T_3 , при которой весь запас жидкости будет исчерпан. Таким образом, в оплавленной зоне возникает ликвация по границам зерен (рис. 16). Микроструктура сплава Cu-Ni с ликвацией такого вида показана на рис. 16, Б. Сравнивая эту структуру со струк-

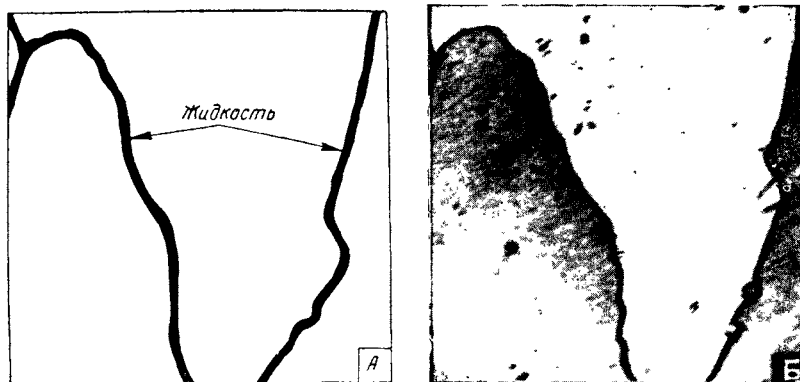


Рис. 16 А — количество расплавленного металла. При последующем затвердевании центр расплавленной зоны обогатился медью, в результате чего границы зерен на рис Б имеют вид толстых темных линий. $\times 100$.

Сравни с границами зерен на рис 14, В

турой гомогенизированного образца (рис. 14), можно видеть, что ширина границ зерен у ликвированного образца значительно больше. Последствия оплавления могут быть устранены такой же обработкой, как и применяющаяся для гомогенизации литых сплавов.

Отжиг

Сплавы, являющиеся твердыми растворами, обычно подвергают термической обработке, называемой отжигом, чтобы устранить или ослабить влияние предшествующей холодной пластической деформации, а также для регулирования размера зерна. Изменения, происходящие при этом в металле, не сопровождаются фазовыми превращениями, поэтому диаграмма равновесия обычно не позволяет предсказать характер структурных изменений при отжиге. Однако иногда она может быть полезна при выборе надлежащей температуры от-

жига. В очень грубом приближении можно считать, что температура, приблизительно равная половине температуры плавления, обеспечивает полное смягчение, а температура около 0,25 от температуры плавления позволяет устранить внутренние напряжения. Из этого правила встречаются существенные исключения, особенно у металлов с низкой температурой плавления.

Изотермическая диффузия

Если куски двух металлов, представляющих собой компоненты изоморфной системы, привести в тесное соприкосновение и затем выдержать некоторое время при температуре, когда возможна заметная диффузия, эти куски соединятся (как бы сплавятся) в твердом состоянии. На ранних стадиях состав будет изменяться от чистого металла *A* на одной стороне соединенного образца до чистого металла *B* — на другой. Значительно позже состав станет однородным по всему образцу, причем таким, как если бы два металла были соединены друг с другом путем плавления.

В этом примере фазовые превращения также не участвуют. Однако если температура диффузии лежит вблизи точки плавления одного из компонентов, фазовое превращение все же происходит. Допустим, что для этого опыта выбрана температура T_1 (см. рис. 11) и относительные количества металлов *A* и *B* таковы, что вместе они образуют сплав состава *X*. Металл *B* плавится и кусок металла *A* погружается в жидкость. Вскоре состав твердой фазы будет изменяться от чистого *A* в центре до *Y* на поверхности, тогда как состав жидкости будет изменяться от *Z* вблизи поверхности контакта с твердым куском до чистого *B* вдали от этой поверхности. Через некоторое время твердая фаза достигнет по всему объему состава *Y*, а жидкая *Z*. Обе фазы будут теперь находиться в устойчивом равновесии. Если бы количество *A* было относительно большим, так что средний состав лежал бы левее *Y*, то жидкая фаза полностью исчезла бы при установлении равновесия, причем весь компонент *B* был бы израсходован на образование твердого раствора. Если же средний состав будет лежать правее *Z*, то твердая фаза полностью растворится в жидкой.

Свойства изоморфных сплавов

Физические свойства сплавов могут быть разделены на две группы: на свойства, структурно чувствительные и структур-

но нечувствительные. Структурно нечувствительные свойства (например, плотность) изменяются только в зависимости от условий, регулируемых извне: температуры давления и состава. В идеальном случае изменение этих свойств линейно (см., например, зависимость плотности от состава на рис. 17); однако в неидеальных изоморфных сплавах встречаются и положительные, и отрицательные отклонения. Структурно чувствительные свойства (твердость, предел прочности,

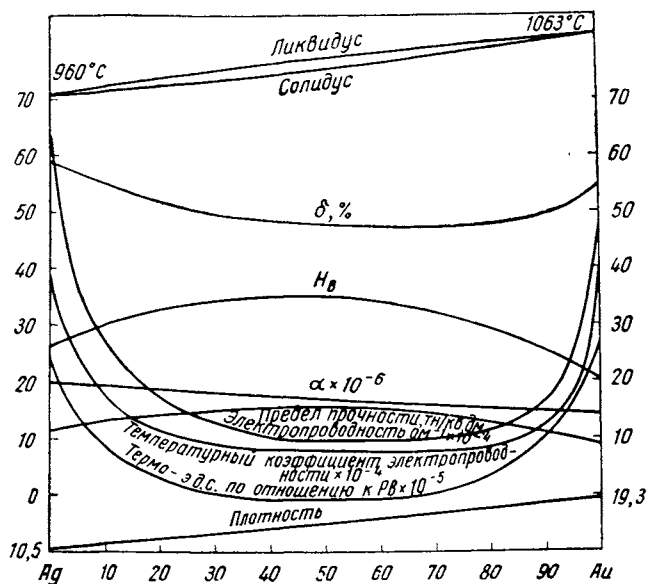


Рис 17. Свойства отожженных сплавов Ag-Au при комнатной температуре (по Броневскому и Веселовскому)

или электропроводность) изменяются с изменением величины зерна, степени ликвации и других структурных характеристик. Если эти характеристики сохранить постоянными и изменять состав (рис. 17), то можно видеть, что изменение свойств не линейно,¹ оно переходит через максимум или минимум. Свойства изменяются наиболее быстро с первыми добавками легирующего элемента к одному из компонентов; это

¹ Структурно нечувствительные свойства могут также нелинейно зависеть от состава и проходить через максимум или минимум. Существенным является то, что их абсолютное значение зависит только от фазового состояния и не зависит от структуры. *Прим. ред.*

изменение уменьшается с увеличением легированности и меняет направление, проходя через максимум или минимум. Хотя абсолютные величины различных свойств у разных систем сильно отличаются, форма кривых остается в общем одинаковой у всех бинарных изоморфных систем.

Минимумы и максимумы

Имеются некоторые бинарные изоморфные системы, в которых линии ликвидус и солидус не простираются монотонно от температуры плавления одного металла до температуры плавления другого, но имеют минимум, лежащий ниже точек плавления обоих компонентов (рис. 18). В таких случаях кривые ликвидус и солидус соприкасаются в точке минимума¹. Что эти кривые должны слиться,

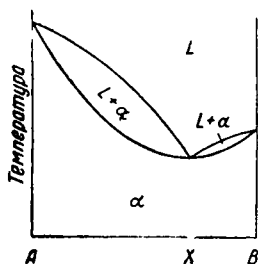


Рис 18

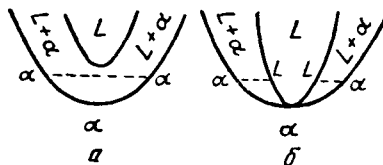


Рис 19

станет очевидным, если провести коноды в области $L + \alpha$ вблизи минимума. Если бы кривые не соприкасались, т. е. имели бы расположение, как на рис. 19, некоторые коноды в области $\alpha + L$ указывали бы равновесие между твердой и твердой фазами ($\alpha - \alpha$) вместо равновесия между твердой и жидкой фазами. Если же кривые ликвидус и солидус касаются в точке минимума (рис. 19), что и имеет место в действительности, все коноды соединяют сопряженные составы твердой и жидкой фазы².

Поведение сплава, состав которого соответствует минимуму температуры плавления, в значительной степени подобно чистым металлам. Такой сплав плавится и затвердевает изо-

¹ С. Wagner, Acta Metallurgica 2 (2) 242—249, 1954.

² Это показано теоретически Д. П. Коноваловым на основе законов Гиббса. Прим. ред.

термически, и его литая структура не имеет ликвации. Подобные сплавы, которые плавятся и затвердевают без изменения состава жидкой и твердой фаз, называются конгруентно плавящимися. Сплавы с конгруэнтным плавлением можно рассматривать как компоненты в металлической системе.

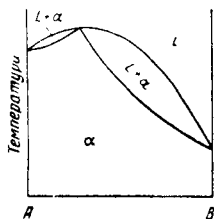


Рис. 20

Так, система AB на рис. 18 может быть составом X разделена на две системы. Одна из них будет простой изоморфной двухкомпонентной системой AX ; другая — простой изоморфной двухкомпонентной системой XB .

В изоморфных системах возможны и максимумы (рис. 20). Как и в случае минимума, кривые ликвидус и солидус касаются одна другой в точке максимума; сплав этого состава плавится и затвердевает конгруэнтно.

Практические задачи

1. Дать качественное сравнение степени концентрационной неоднородности (ликвации), развивающейся при затвердевании сплава с 90% Ni + 10% Cu (рис. 1) и сплава 50% Ni + 50% Cu . Какой общий вывод может быть сделан из этого сравнения?

2. Начертить в одной системе координат изоморфные диаграммы двух систем AB и AC , где A плавится при 1000° , B при 800° , а C при 200° . Сравнить качественно степени ликвации при затвердевании двух сплавов с одной и той же концентрацией компонента A . Какой вывод можно сделать в отношении влияния разности температур плавления компонентов на величину ликвации?

3. Изоморфная система (AB) имеет минимум при 70% B , как на рис. 18. Описать ход затвердевания сплава (a) при 70% B ; ($в$) при 10% B , ($с$) при 95% B и ($д$) при 65% B .

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

В эвтектических системах введение первых количеств одного из компонентов к другому вызывает понижение температуры плавления сплава, так что кривая ликвидус проходит через температурный минимум, называемый эвтектической точкой. Жидкость обладает растворимостью в любых пропорциях, как и в изоморфных системах; растворимость же в твердом состоянии ограничена (рис. 21).

На рис. 21 следует различать две твердые фазы α и β . Эти фазы — твердые растворы, к которым применяется термин «ограниченный твердый раствор», потому что область стабильности каждого из них простирается только на часть диаграммы. Кроме того, эти фазы именуются первичными твердыми растворами, поскольку соответствующие им области начинаются от краев диаграммы (внутри ее), а не ограничены с двух сторон где-то в средней части диаграммы. Фазы могут иметь одинаковое кристаллическое строение, но это не обязательно; каждая фаза имеет строение того компонента, с которым она граничит. На строение этих твердых растворов не накладывается каких-либо ограничений — они могут быть растворами и замещения, и внедрения.

На рис. 21 обозначены три двухфазные области, а именно $L + \alpha$, $L + \beta$ и $\alpha + \beta$. Очевидно, что области $L + \alpha$ и $L + \beta$ во всех отношениях эквивалентны области $L + \alpha$ на изоморфной диаграмме. Эти области можно рассматривать как составленные из конод, соединяющих при каждой данной температуре составы жидкой и твердой фазы, которые

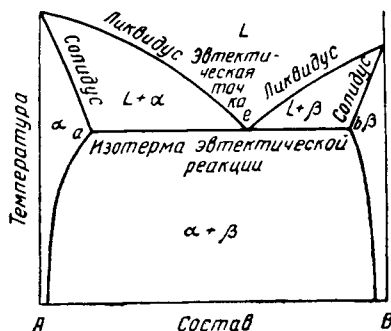


Рис 21

представлены линиями солидус и ликвидус. Подобным же образом область $\alpha + \beta$ рассматривается как составленная из конод, соединяющих при каждой температуре состав фазы α на α -кривой растворимости с соответствующим составом фазы β на β -кривой растворимости.

Три двухфазные области соединяются по особой коноде (a, e, b), общей для всех них, и соединяющей составы трех сопряженных фаз, сосуществующих при эвтектической температуре, т. е. a (точка a), жидкости (точка e), β (точка b). Эта конода называется также эвтектической линией или эвтектической горизонталью, или изотермой эвтектической реакции. Точка e , представляющая единственную жидкость, которая может сосуществовать одновременно с обеими твердыми фазами, называется эвтектической точкой, то есть точкой (составом) сплава с наинизшей температурой плавления.

Применение правила фаз

Диаграмма TX (температура — состав) на рис. 21 является изобарическим сечением пространственной диаграммы PTX , подобной показанной на рис. 22, где пунктирное горизонтальное сечение в верхней части представляет собой изобару, показанную на предыдущей фигуре. Поэтому в однофазных областях (жидкость, α и β), которые являются трехвариантными, для определения равновесного состояния остаются в качестве переменных, которые могут быть выбраны произвольно, только две — температура и состав. Двухфазные области двухвариантны, так что для описания данного состояния равновесия достаточно выбрать или температуру, или состав. Оба эти условия уже рассматривались в связи с изоморфным равновесием.

Трехфазное равновесие показано на диаграмме изотермой эвтектической реакции. Это равновесие одновариантно:

$$P + F = C + 2;$$
$$3 + 1 = 2 + 2.$$

Используя одну степень свободы при проведении изобарного сечения, мы лишаемся дальнейшего выбора условий, при которых возможно сосуществование трех фаз. Другими словами трехфазное равновесие должно быть представлено при постоянных температуре и составах каждой из трех фаз. Эвтектическая линия удовлетворяет этим требованиям; гори-

горизонтальная линия представляет только одну температуру на диаграмме TX ; состав фазы α определяется точкой a , жидкой фазы — точкой e , а фазы β — точкой b . Ни одна однофазная область не пересекает эвтектическую линию более чем в одной точке.

На диаграмме P TX имеются четыре фазы: α , β , жидкость и газ. Правило фаз дает четырехфазное инвариантное равновесие:

$$P + F = C + 2;$$

$$4 + 0 = 2 + 2.$$

Поэтому при каком-нибудь одном фиксированном условии (давлении или температуре) можно иметь четырехфаз-

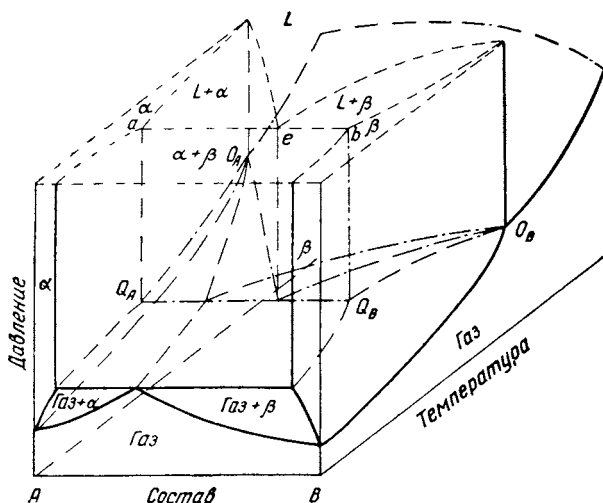


Рис 22

ное равновесие между α , β , жидкостью и газом, причем состав каждой из этих фаз будет определенным. Это имеет место в единственной пространственной коноде $Q_A Q_B$ на рис. 22. В большинстве металлических систем при очень низком давлении это равновесие должно осуществляться; однако вероятность того, что произвольное изобарное сечение совпадает с давлением, отвечающим четырехфазному равновесию, чрезвычайно мала. Поэтому можно считать, что любая двухкомпонентная диаграмма TX отвечает равновесию не более чем между тремя фазами.

Некоторые другие правила построения

Применяя второй закон термодинамики, можно показать, что границы двухфазных областей должны пересекаться под такими углами, чтобы продолжение границ за точки пересечения попадало всегда в двухфазные, а не в однофазные области (рис. 23). Поэтому линия солидус и линия растворимости должны пересекаться на эвтектике

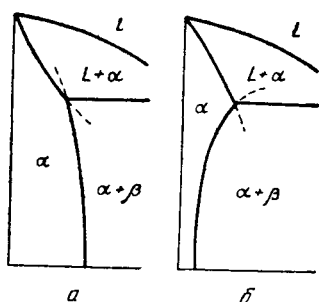
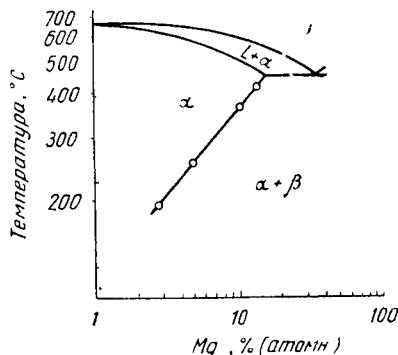


Рис. 23

Рис. 24. Участок диаграммы
Al — Mg

ской горизонтали под такими углами, чтобы линия солидус могла быть продолжена в области $\alpha + \beta$, а линия растворимости — в область существования жидкой и твердой фаз. Это правило однако не ограничивает кривизну линий, т. е. линия солидус может быть и выпуклой (рис. 23, а) и вогнутой (рис. 23, б) по отношению к основанию диаграммы, а линия растворимости — выпуклой (рис. 23, а) или вогнутой (рис. 23, б) по отношению к боковой вертикали. Однако в эвтектических системах линия растворимости (рис. 23, б) обычно выпуклая.

Форма кривой растворимости часто описывается эмпирической формулой

$$\log (\text{атомн. \% } B) = - \frac{1}{T_k} + c,$$

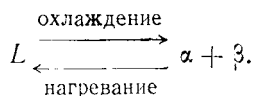
где B — содержание растворяющегося металла, T_k — абсолютная температура, c — постоянная величина¹. Если линия растворимости, построенная в координатах логарифм атомного содержания в процентах (по оси абсцисс) — обратная величина абсолютной температуры (по оси ординат), пря-

мая, то можно считать, что экспериментальные данные действительно отвечают условиям равновесия (рис. 24). Однако нарушение этой закономерности не обязательно указывает на ошибочность данных¹.

Эвтектическая точка обычно лежит ближе к тому компоненту, который имеет меньшую температуру плавления.

Эвтектический сплав

Когда эвтектический сплав (состав *e* на рис. 21) при нагревании переходит через эвтектическую температуру, реакция между фазами α и β (составы *a* и *b*) приводит к образованию жидкости (состав *e*). При охлаждении через эвтектическую температуру жидкость распадается на фазы α и β :



«Равновесное» плавление и затвердевание протекают изотермически, как и в чистых металлах, однако с той разницей, что процесс является инкогруэнтным, т. е. составы жидкой и твердой фаз различаются.

Считается, что во время затвердевания обе твердые фазы выделяются одновременно. Если исключить из рассмотрения переохлаждение, которое у эвтектических сплавов обычно невелико, нельзя ожидать заметной ликвации, так как затвердевание имеет место при постоянной (или почти постоянной) температуре, и составы фаз не изменяются. Относительные количества фаз α и β в полностью затвердевшем сплаве могут быть установлены, если рассматривать эвтектическую изотерму (рис. 21) как коноду:

$$\% \alpha = \frac{eb}{ab} \times 100 \approx 40\%; \quad \% \beta = \frac{ae}{ab} \times 100 \approx 60\%.$$

При дальнейшем охлаждении ниже эвтектической температуры состав твердых фаз и их относительные количества изменяются, что можно определить при помощи конод в области $\alpha + \beta$. Однако эти изменения редко наблюдаются при обычных скоростях охлаждения из-за малой скорости диффузии в твердом состоянии. Установление равновесия при

¹ W. L. Fink, H. R. Freche, Tr. AIMME, 111. 304—318, (1934).

температурах ниже эвтектической требует применения специальных видов термической обработки, которые будут описаны ниже.

Микроструктура эвтектических сплавов в разных системах бывает весьма различной. Она зависит главным обра-

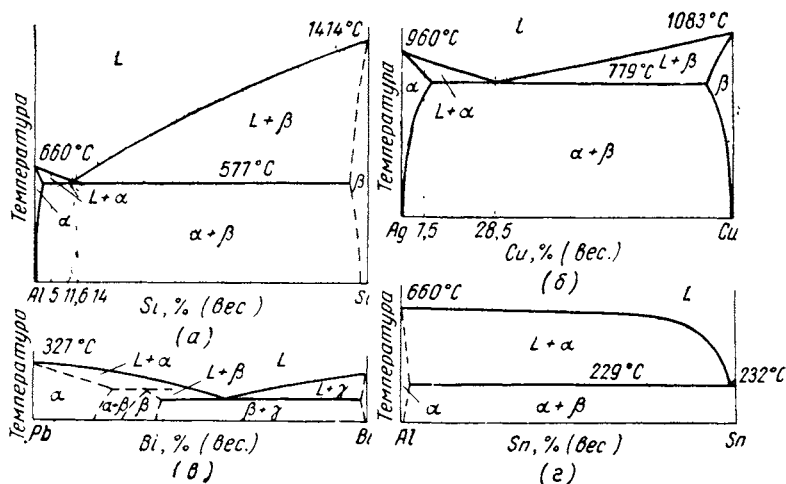


Рис. 25 Диаграммы равновесия некоторых типичных эвтектических систем

зом от относительных количеств обеих твердых фаз, а также от кристаллографических факторов, которые здесь не рассматриваются. У сплавов, имеющих приблизительно равные количества твердых фаз, образующих эвтектику (например, рис. 25, в), часто наблюдается выделение обеих фаз в виде пластинчатых слоев. В поперечном сечении эти пластины выглядят как чередующиеся полосы α- и β-фаз (рис. 26, Б). Эта структура называется перлитной (pearl-жемчуг), так как свет диффрагирует и отражается от нее в виде переливающихся цветных пятен.

Когда в эвтектической смеси преобладает одна из фаз (рис. 25, а, г), эта фаза обычно образует матрицу, в которой расположены частички другой фазы, содержащейся в меньшем количестве. Можно различать несколько типов эвтектических структур — по форме принимаемой этими частицами. Если частицы закруглены, эвтектика называется глобулярной или сфероидальной (рис. 26, Г). Удлиненные частицы в поперечном сечении также могут казаться сфе-

рическими и иногда тоже включаются в этот класс. Плоские пластинки выглядят в сечении удлинёнными или иглообразными, и такие эвтектики называются пластинчатыми или игольчатыми (рис. 26, А). Сложные формы, называемые «Китайским шрифтом» (рис. 26, В), получаются в резуль-

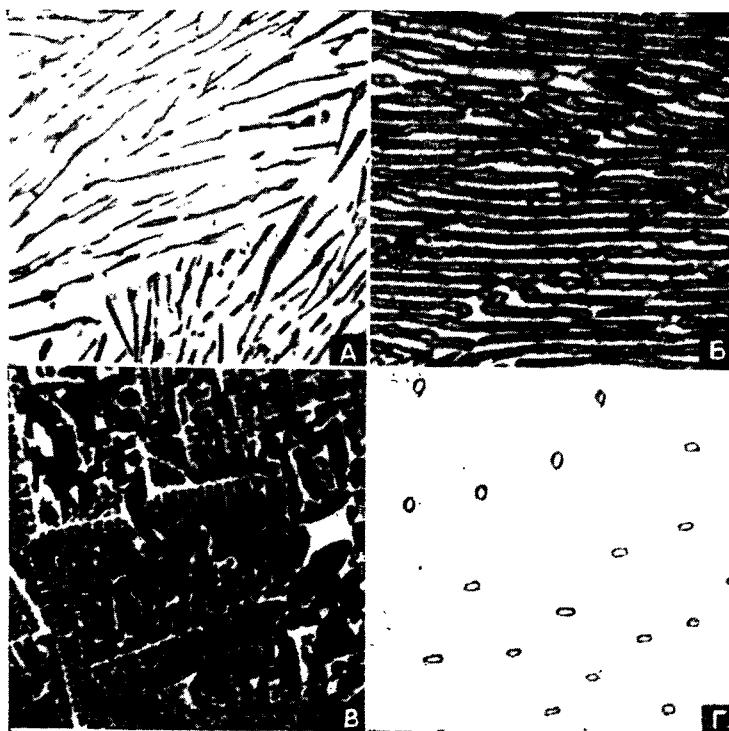


Рис 26. Типичные микроструктуры некоторых литых эвтектических сплавов:

А — Al-Si 11,6%, $\times 500$; Б — Ag-Cu 28,5%, $\times 2000$; В — Pb-Bi 56,5%, $\times 100$; Г — Al-Sn 99,5 $\times 650$. См также рис. 25

тате роста второй фазы в виде дендритных скелетов. Несмотря на различие эвтектик в различных системах по их микроструктуре, все эвтектики имеют общее свойство — их состав и относительные количества фаз постоянны для лю-

бого сплава данной системы, а выделение обеих твердых фаз происходит совместно¹.

Заэвтектические и доэвтектические сплавы

Сплавы, находящиеся по одну сторону от эвтектического состава, называются доэвтектическими, а по другую его сторону — заэвтектическими. Не существует определенного правила относительно того, какую именно сторону диаграммы следует в каждом частном случае называть доэвтектической, а какую — заэвтектической. Обычно предпочитают называть

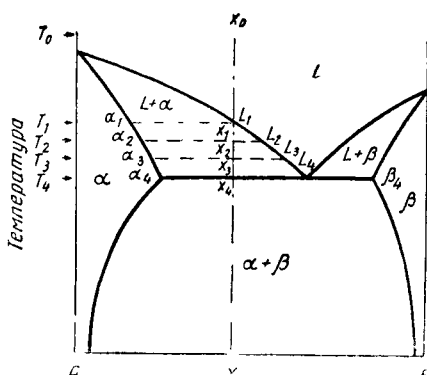


Рис. 27

доэвтектическими сплавы, богатые наиболее распространенным металлом или металлом, практически являющимся основой данной системы. Большинство диаграмм равновесия чертится так, что наиболее распространенный металл располагается слева; поэтому доэвтектическими называют сплавы, лежащие влево от эвтектического состава, а заэвтектическими — вправо от него.

В противоположность собственно эвтектическому сплаву до- и заэвтектические сплавы испытывают двухвариантное и одновариантное превращение при плавлении и затвердевании. Затвердевание проходит через области равновесия $L+\alpha$ или $L+\beta$ в добавление к эвтектическому равновесию $L+\alpha+\beta$. Поэтому желательно снова вернуться к вопросу о «равновесном» и «реальном» плавлении и затвердевании

Ход равновесного затвердевания можно проследить по рис. 27. При температуре T_0 доэвтектический сплав состава X находится в расплавленном состоянии. При охлаждении сплава и достижении температуры T_1 начинается затвердевание: появляются кристаллы, имеющие состав α_1 . По мере затвердевания с понижением температуры состав жидкости перемещается вправо по линии ликвидус (L_1, L_2, L_3, L_4), а

¹ Образование эвтектических структур детально рассмотрено в работах F. L. Brady, J. Inst. Metals, 28 369—419, 1922; A. M. Portevin, J. Inst. Metals, 29 239—278, 1923.

состав твердой фазы — соответственно вправо по линии солидус ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$) — таким же образом, как и при равновесном затвердевании изоморфного сплава. Однако при эвтектической температуре T_4 этот процесс прекращается, причем остается жидкость в количестве

$$\%L_4 = \frac{\alpha_1 x_1}{\alpha_1 l_1} \times 100 \approx 50\%.$$

Микроструктура такого сплава в этот момент схематически изображена на рис. 28, где белые участки представляют

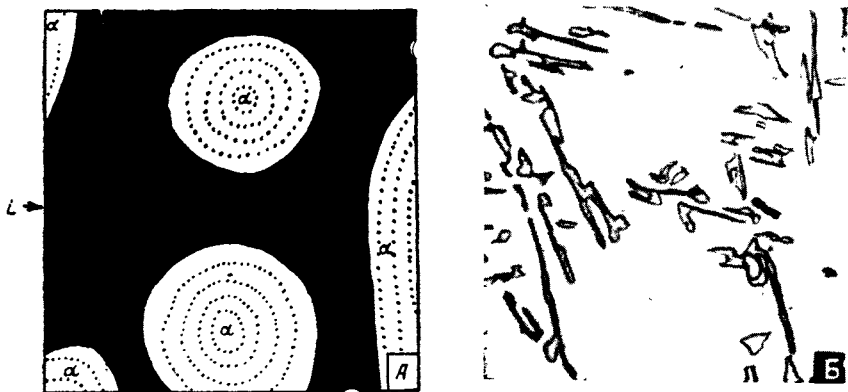


Рис. 28. Доэвтектический Al-Si 5%-ный сплав:

А — расположение первичной α -фазы в эвтектической жидкости, Б — конечная микроструктура после затвердевания $\times 500$

собой твердую фазу α , а черное поле — оставшуюся жидкость. Жидкость, имеющая эвтектический состав L_4 , теперь затвердевает изотермически, превращаясь в эвтектическую смесь $\alpha + \beta$ (рис. 28 для сплава с 5% Si в системе, показанной на рис. 25, а). Доли α и β в этой смеси будут теми же, что и в эвтектическом сплаве (см., например, рис. 26, А — сплав с 11,6% Si для системы, показанной на рис. 25, а), а именно:

$$\% \alpha_4 \text{ (в эвтектике)} = \frac{L_4 \beta_4}{\alpha_4 \beta_4} \times 100 \approx 33\frac{1}{3}\%;$$

$$\% \beta_4 \text{ (в эвтектике)} = \frac{\alpha_4 L_4}{\alpha_4 \beta_4} \times 100 \approx 66\frac{2}{3}\%.$$

Однако некоторое количество α -фазы образовалось в начальной стадии затвердевания при температурах выше эвтек-

тической. Полные количества α - и β -фазы в окончательно затвердевшем сплаве будут равны:

$$\% \alpha_4 \text{ (полное количество)} = \frac{x_4 \cdot \tilde{z}_4}{\alpha_4 \cdot \tilde{z}_4} \times 100 = 66\frac{2}{3}\%;$$

$$\% \beta_4 \text{ (полное количество)} = \frac{\alpha_1 x_1}{\alpha_4 \beta_4} \times 100 = 33\frac{1}{3}\%.$$

α -фаза, которая появляется первой, называется первичной составляющей сплава; эвтектическая смесь $\alpha + \beta$ — вторичной составляющей. В металлографической практике слово составляющая обозначает как бы «элемент микроструктуры». Она может быть составлена из одной или из нескольких фаз, как в случае эвтектической составляющей.

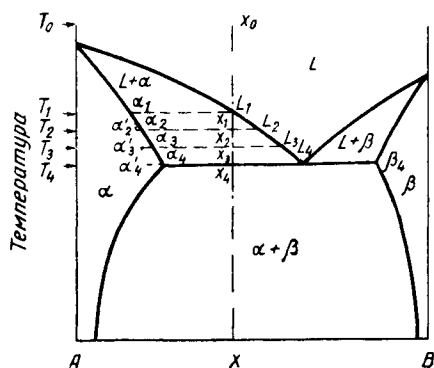


Рис 29

Термины «первичный» и «вторичный» характеризуют порядок, в котором составляющие появляются при затвердевании¹. Невозможность соблюдения условия равновесия при реальном затвердевании до- и заэвтектических сплавов вызывает ликвацию первичной составляющей и некоторый избыток (по сравнению с равновесным) количества вторичной составляющей. Причины этих отклонений сходны с обсужденными в связи с реальным затвердеванием изоморфных сплавов и иллюстрируются рис. 29. Во время первичного выделения α -фазы средний состав твердой фазы изменяется в последовательности $\alpha_1, \alpha_2', \alpha_3', \alpha_4'$, так как диффузия в твердом состоянии идет недостаточно быстро для того, чтобы поддерживать равновесие (за исключением случая почти бесконечно медленного охлаждения). Поэтому первичная α -фаза ликвирует. При эвтектической температуре количество оставшейся жидкости будет

$$\% L_4 \text{ (реальн.)} = \frac{\alpha_4' x_4}{\alpha_4' L_4} \times 100 \approx 66\%$$

¹ В СССР — словом «первичный» обозначают продукты затвердевания, а «вторичный» — продукты превращений в твердом состоянии. Прим. ред.

вместо

$$\%L_4 \text{ (равновесн.)} = \frac{x_1 x_4}{\alpha_4 L_4} \times 100 \approx 50 \%.$$

Поэтому эвтектическая жидкость имеется в большем количестве, чем должно быть при «равновесном» затвердевании, следствием чего является повышенное количество эвтектической составляющей в твердом сплаве. Микроструктура на рис. 28, Б представляет, конечно, структуру, полученную при «реальном» затвердевании: Ликвация в α -фазе, хотя она в действительности имеет место и показана пунктирными линиями

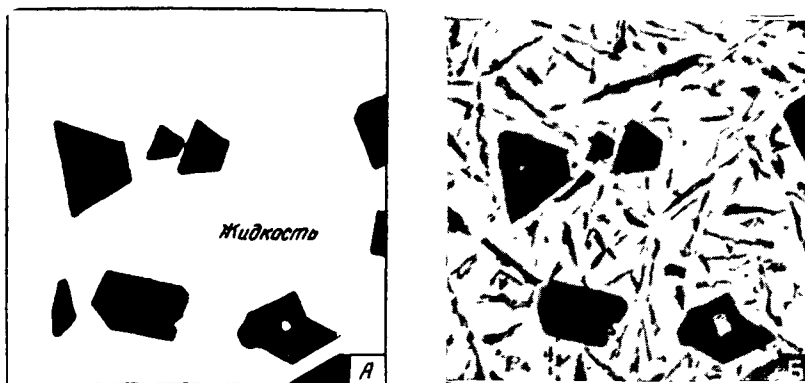


Рис 30. Заэвтектический сплав Al-Si 14%:

А—распределение первичной составляющей и эвтектической жидкости, Б — конечная микроструктура. $\times 100$

на рис. 28, А, на фотографии не видна из-за того, что окраска твердых растворов алюминий — кремний не меняется с изменением состава. Линии раздела между первичной и вторичной составляющими на рис. 28, Б также не видны. Причиной этого является преобладание α -фазы в эвтектике, а также то, что последний α -слой, образующийся на ликвированных первичных дендритах, имеет тот же состав (α_4), что и α -фаза эвтектической составляющей.

Заэвтектическое затвердевание протекает аналогично. Рассмотрим, например, алюминиевокремниевый сплав, содержащий 14% Si (рис. 25, а). Затвердевание начинается с первичного выделения β -фазы, богатой кремнием. По мере ее выделения составы жидкой и твердой фаз движутся влево, пока при эвтектической температуре оставшаяся жидкость не затвердеет изотермически с образованием эвтектической составляющей. Две стадии этого процесса показаны на рис. 30.

Первичные β -кристаллы, которые в данном случае являются идиоморфными (т. е. имеют хорошо развитые кристаллические грани) показаны черным на рис. 30, А и 30, Б. Эвтектическая жидкость (белое поле на рисунке) затвердевает в эвтектическую смесь $\alpha + \beta$. На этот раз линия раздела между первичной β -составляющей и эвтектикой резкая, так как β -фаза изменила свою форму, а α -фаза имеется только в эвтектической составляющей.

Первичные твердые растворы

В условиях равновесного затвердевания сплавы, лежащие за пределами изотермы эвтектической реакции, например сплав X на рис. 31, не должны содержать эвтектической составляющей, потому что процесс затвердевания заканчивается при температуре T_3 , т. е. до того, как состав жидкой фазы достигает состава эвтектики. В действительности такие сплавы после затвердевания из жидкости содержат¹ эвтектическую составляющую, за исключением тех случаев, когда средний состав сплава очень близок к чистому металлу. Объясняется это, по-видимому, ликвацией, которая заставляет средний состав твердой фазы отклоняться так далеко от линии солидус, что затвердевание не заканчивается пока не будет достигнута эвтектическая температура. При этом остается количество жидкости

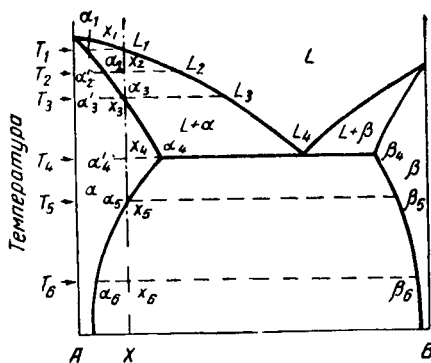


Рис 31

заканчивается дока не будет достигнута эвтектическая температура. При этом остается количество жидкости

$$\% L_4 = \frac{x'_4 x_1}{\alpha'_4 L_4} \times 100 \approx 8\%,$$

которое затвердевает изотермически, образуя вторичную эвтектическую составляющую $\alpha + \beta$.

Типичным сплавов этого вида является «стерлинговое серебро» (7,5% Си, остальное серебро, рис. 25), микроструктура

¹ Могут содержать *Прил ред.*

которого в литом состоянии представлена на рис. 32. Здесь богатая серебром α -фаза имеет светлую окраску, а β -фаза, богатая медью, — темную. Ликвация первичных α -дендритов слабо видна по потемнениям в светлой части фотографии, самые светлые места которой, отвечающие осям дендритов, богатых серебром, окружены несколько более темными участками с повышенным содержанием меди.

В этом примере (рис. 32) вторичная (эвтектическая) составляющая отличается по виду от Cu—Ag эвтектики (28,5% Cu), показанной на рис. 26, Б, тем, что ее структура не является перлитной. Вместо этого неправильные включения β -фазы лежат между ветвями первичных дендритов. Та часть α -фазы, которая принадлежит эвтектике, является непрерывным продолжением первичной α -фазы, поэтому границу между первичной и вторичной составляющими трудно различить. В действительности эвтектическая структура состоит из одного только слоя β -фазы, заключенного между

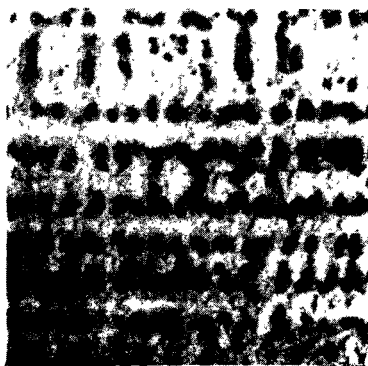


Рис. 32. «Стерлинговое серебро» (7,5% Cu) в литом состоянии.

Светлые поля (оттенки от белого до светло-серого) — ликвированные дендритные участки, центральные части которых богаты серебром. Темные — разделенная эвтектика. $\times 100$

двумя слоями α -фазы, выросшими непосредственно от поверхности первичной α -фазы. Такая эвтектика называется разделенной эвтектикой. Предполагается, что если две твердые фазы нормальной эвтектики зарождаются и растут вместе, образуя типичную геометрическую картину, то при кристаллизации разделенной эвтектики одна из ее фаз (α) зарождается на первичных кристаллах той же фазы прежде, чем успевает образоваться зародыш эвтектики. Эта особенность кристаллизации изменяет геометрическое расположение фаз¹.

¹ Обширное исследование образования зародышей фаз, составляющих эвтектику, и эвтектических колоний см. в работе: А. А. Бочвар «Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа», ОНТИ, 1935. *Прим. ред.*

Гомогенизация

Если первичный твердый раствор состава X (рис. 31) привести в равновесие длительным нагревом при температуре между T_3 и T_5 , то согласно диаграмме состояния он будет состоять из одной только фазы α (см. рис. 33). При этой обра-



Рис. 33. То же, что на рис. 32 после гомогенизирующей обработки несколько ниже эвтектической температуры и последующей закалки с охлаждением до комнатной температуры (структура — твердый раствор на базе серебра). $\times 100$

ботке гомогенность раствора достигается одновременно двумя путями: 1) устраняется ликвация в α -фазе благодаря перераспределению компонентов, как это имеет место в изоморфных сплавах, и 2) β -фаза растворяется в α -фазе¹. Скорость, с которой будут протекать эти процессы, зависит, конечно, от температуры обработки, потому что оба изменения связаны с диффузией, а скорость диффузии в большинстве сплавов удваивается с повышением температуры на каждые 50° . При быстром охлаждении гомогенизованного сплава до комнатной температуры обычно бывает возможно,

по крайней мере на известное время, сохранить гомогенность сплава. Диаграмма состояния показывает, что в этом сплаве β -фаза должна находиться в равновесии с α -фазой при комнатной температуре, однако за исключением металлов с низкой температурой плавления скорость диффузии при комнатной температуре обычно так мала, что вторая твердая фаза в течение очень долгого времени не появляется.

Такая же обработка, примененная к сплаву, находящемуся в области эвтектической изотермы, как например, к сплаву X на рис. 29 не приведет к исчезновению β -фазы, но устранит ликвацию в α -фазе и позволит избытку β -фазы (сверх ее

¹ Если температура превышает T_4 , то β -фазу, очевидно, следует в нашем рассмотрении заменить жидкостью, тогда гомогенизация будет осуществляться путем растворения жидкости в α -фазе

равновесного содержания) раствориться в α -фазе. Кроме того, оставшиеся частицы β -фазы смогут сфероидизоваться, т. е. принять округлую форму с минимальной поверхностью.

Выделение из твердого раствора

Как было отмечено выше, гомогенизованный первичный твердый раствор после охлаждения ниже T_5 (рис. 31) становится неустойчивым и стремится выделить β -фазу. Фактически выделение β -фазы имеет место, если температура достаточно высока и скорость диффузии заметна. Это условие может быть реализовано или при медленном охлаждении от высокой температуры, или же повторным нагревом до температуры лишь несколько ниже T_5 . Выделения β -фазы обычно имеют вид малых идиоморфных частиц, распределенных по границам и внутри зерен α -фазы (рис. 34). В большинстве случаев β -частицы, имеющие более или менее правильную форму и размеры, ориентируются определенным образом. Многие частицы внут-



Рис. 34. То же, что на рис. 33, но после медленного охлаждения от температуры гомогенизации. Вид-маништеттова структура $\times 100$

ри одного α -зерна лежат параллельно одна другой и если выделившиеся частицы разбить на группы по их направлению, то будет найдено, что число таких групп будет ограниченным (1, 3, 4, 6, 12, 24). Такая структура называется видманшеттовой. Вновь образующиеся кристаллы β -фазы заимствуют свою ориентацию от «материнского» α -кристалла, внутри которого они растут. На схеме рис. 35, а изображены частицы, имеющие форму квадратных пластинок, расположенных параллельно плоскостям куба α -кристалла по пространственной схеме, приведенной на рис. 35, б. Поскольку материнские α -кристаллы имеют различную ориентацию, следы β -пластинок в микроструктуре также имеют различную ориентацию в различных зернах; однако число на-

правлений в каждом α -зерне всегда одно и то же (в этом примере — три).

Выделение в твердом состоянии протекает путем образования ориентированных зародышей; скорость их роста зависит от скорости, с которой диффузия доставляет требуемое число атомов. Поэтому скорость выделения обычно очень мала при комнатной температуре и возрастает с повышением

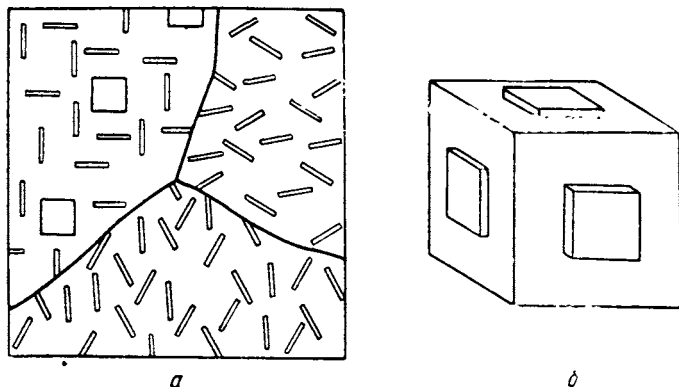


Рис. 35. Схема расположения выделившихся частиц в видманшеттовой структуре:

a — кристалл матрицы с пластинками, параллельными трем плоскостям куба; *b* — вид этих пластинок в структуре с тремя различно ориентированными кристаллами матрицы

температуры. Состав выделяющейся фазы также несколько меняется с температурой. Это видно из рис. 31, где кривые растворимости по мере приближения к эвтектической температуре наклоняются внутрь диаграммы. При каждой заданной температуре, например T_6 , состав и относительные количества α - и β -фаз могут быть вычислены при помощи конод, соединяющих обе кривые растворимости.

Выделение второй фазы из твердого раствора иногда сопровождается заметным изменением механических свойств. Твердость и прочность при выделении обычно понижаются, потому что твердый раствор становится более разбавленным. Но в дисперсионно твердеющих сплавах имеет место значительное увеличение твердости и аналогичных ей свойств. Это увеличение связано с возникновением некоторого переходного состояния. Вслед за этим начинается период выделения стабильной фазы, и свойства изменяются в обратную сторону. Переходное состояние, поскольку оно неустойчиво при всех температурах и всех составах, нельзя просле-

дить по диаграмме состояния. В настоящее время неизвестны какие-либо термодинамические критерии, которые позволили бы предсказать это состояние теоретически. С точки зрения строения сплава можно лишь утверждать, что дисперсионное твердение возможно, когда растворимость в твердом состоянии уменьшается с понижением температуры, однако среди множества сплавов, обладающих этим свойством, только ограниченное их число способно к заметному дисперсионному твердению.

Оплавление

Частичное оплавление, которое может случайно возникнуть при недоброкачественной термической обработке, обычно сопровождается образованием сплошной пленки¹ жидкости по границам зерен α -фазы, а иногда в местах соприкосновения ветвей дендритов.

Если первичный твердый раствор на рис. 36 был предварительно гомогенизован, первые порции жидкости, образующиеся при оплавлении, будут иметь состав L_2 . По мере повышения температуры над линией солидус, жидкость обогащается компонентом А. Твердая фаза также обогащается компонентом А, однако ее средний состав отстает от состава, указываемого линией солидус. Поэтому содержание жидкой фазы при данной температуре, например T_1 , будет меньше равновесного:

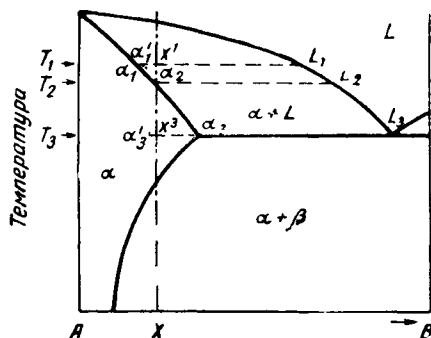


Рис. 36

отстает от состава, указываемого линией солидус. Поэтому содержание жидкой фазы при данной температуре, например T_1 , будет меньше равновесного:

$$\% L_1 = \frac{\alpha'_1 x_1}{\alpha'_1 L_1} \times 100 \approx 10\%.$$

Если сплав теперь охладить, состав жидкости будет изменяться в обратном порядке вдоль линии ликвидус. Будет выделяться ликвированная α -фаза до тех пор, пока не будет

¹ Образование непрерывной пленки имеет место, если жидкая фаза смачивает твердую, что типично для металлических систем.

достигнута эвтектическая температура, при которой весь остаток жидкости превратится в эвтектическую составляющую $\alpha + \beta$. Таким образом, оплавление может вызвать появление эвтектической составляющей и труд, затраченный на термическую обработку, цель которой — растворение β -фазы, будет напрасным.

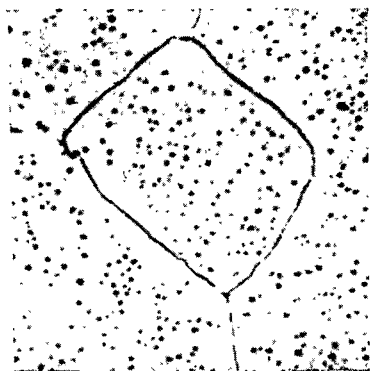


Рис. 37. То же, что на рис. 33 после напрева несколько выше температуры солидуса и быстрого охлаждения.

Оплавление по границам зерен и изолированные точки внутри зерен возникли из-за образования непрерывной пленки эвтектического твердого раствора на базе меди по границам зерен и эвтектических розеток внутри зерен
 $\times 100$

В связи с тем, что при оплавлении жидкость имеет форму непрерывной пленки по границам зерен, а пленка эта сравнительно тонка, получающаяся в результате оплавления эвтектическая составляющая является обычно сильно разделенной. Следовательно, оплавление может вызвать образование почти непрерывной сетки β -фазы по границам зерен (рис. 37). Жидкость, появляющаяся в междендритных зонах, подтверждает с образованием эвтектических «розеток».

Если перепрев произошел еще до того, как в результате гомогенизации исчезла β -фаза (или у сплавов, состав которых лежит в области эвтектической изотермы), плавление начинается

при эвтектической температуре, и первые порции жидкости имеют эвтектический состав. По этой причине температура гомогенизационной обработки обычно устанавливается ниже эвтектической. После того, как β -фаза растворилась, температура может быть постепенно повышена почти до линии ликвидус без опасения получить оплавление. При повторной гомогенизации ликвация, вызванная оплавлением, как правило, может быть устранена. Однако для этого требуется обычно гораздо больше времени, чем требуется для гомогенизации первичной литой структуры. Причина заключается в том, что диффузия, требуемая для перераспределения компонента B , должна действовать на сравнительно большие расстояния от границ зерна к его середине; в структуре же, образо-

ванной непосредственно после литья, большая часть β -фазы располагается в междендритных зонах, и путь диффузии получается соответственно более коротким.

Модификация эвтектики

Существуют эвтектические сплавы, которые склонны заметно понижать кажущуюся эвтектическую температуру, если они очень быстро охлаждены из расплавленного состояния или же охлаждены с нормальной скоростью после добавки некоторых специальных реагентов. При этом не только сни-

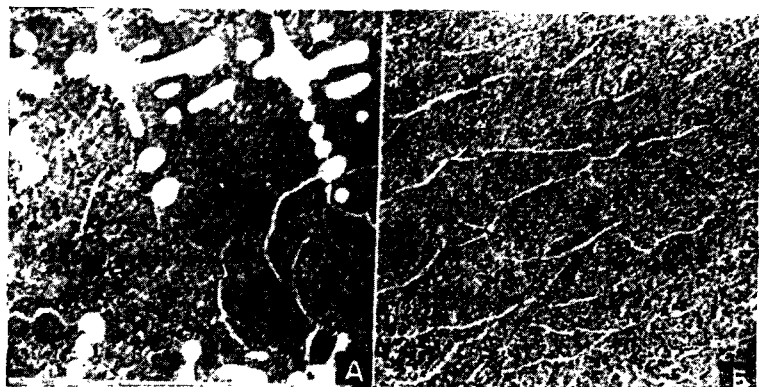


Рис 38 Эвтектический сплав Al-Si, модифицированный натрием
×100:

А — доэвтектический сплав (11,6% Si, см рис 26, А), светлые участки — первичный твердый раствор Cu_2Al , темные участки — модифицированная эвтектика; Б — заэвтектический сплав (14% Si, см рис. 30, Б), структура — модифицированная эвтектика

жается эвтектическая температура, но и смещается состав эвтектической точки, а также уменьшаются размеры частей, составляющих эвтектику. Этот эффект известен как модификация эвтектики.

Сплавы алюминия с кремнием склонны к модифицированию. Если в алюминиевокремнистый эвтектический сплав (например, с 11,5% Si, рис. 25, а) добавляется малое количество натрия или эвтектический сплав быстро охлаждается из жидкого состояния, литая микроструктура будет подобна показанной на рис. 38, А, которую следует сравнить с нормальной литейной структурой этого сплава (рис. 26, А). Микро-

структура показывает, что сплав стал заэвтектическим; видны крупные первичные дендриты α -фазы, которые отсутствовали в немодифицированном материале. Сплав, содержащий 14% Si, после обычного литья имел заэвтектическую структуру (рис. 30, Б), после же модификации его структура отвечает эвтектическому составу (рис. 38, Б). В результате модификации эвтектическая точка сместилась с 11,6% Si до 14% Si (рис. 39). В то же время эвтектическая температура понизилась. Степень этого понижения зависит от условий модификации; обычно наиболее низкая эвтектическая температура составляет 555°.

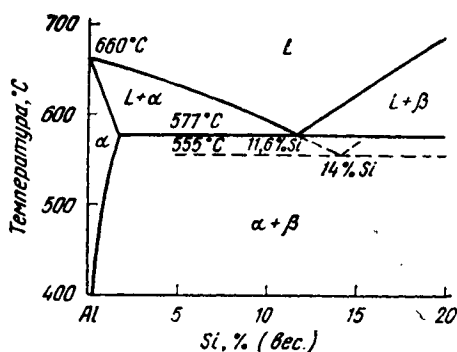


Рис. 39

Если продолжить линию ликвидус, относящуюся к алюминиевой стороне диаграммы, можно убедиться, что при 14% Si она проходит близко к 555°. Из этого делается вывод, что причиной модификации является переохлаждение β -фазы¹, так что двухвариантная кристаллизация α -фазы может продолжаться и ниже равновесной эвтектической температуры — до того момента, пока при некоторой более низкой температуре не появится β -фаза. Скорость образования зародышей при понижении температуры возрастает, в результате получается более тонкая эвтектическая структура².

Структуры, получающиеся при изотермической диффузии

Переход от неравновесного к равновесному состоянию хорошо иллюстрируется диффузией в образцах, сваренных из двух кусков разных металлов. Рассмотрим, например, кусок чистой меди, выдерживаемый при повышенной температуре до тех пор, пока в нем не установится стабильное состояние. Если теперь на медь наложить кусок серебра так, чтобы меж-

¹ Лучше было сказать, что переохлаждается жидкая фаза без выделения β -фазы. *Прим. ред.*

² R. S. Archer, L. W. Kempf. Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs, 73, 1926, 587; B. Otani. J. Inst. Metals, 36, 1926, 243, A. G. G. Gwyer, W. H. L. Philips, J. Inst. Metals, 36, 1926, 283 L. Cuillet, Rev. mét 19, 1922, 303.

ду ними образовался хороший контакт, равновесие нарушится, потому что чистая медь и чистое серебро не могут сосуществовать в равновесии. Серебро начнет растворяться в меди, а медь — в серебре. Растворение будет продолжаться до тех пор, пока один из металлов полностью не растворится в другом, или оба металла не насытятся в соответствии с данной температурой. Подобные явления наблюдаются при сварке и пайке, при нагреве конструкций, составленных из двух или нескольких металлов, а также при нагреве смесей металлических порошков для их спекания.

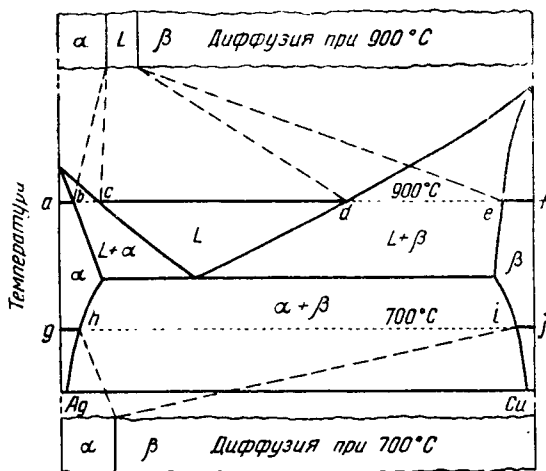


Рис 40. Структуры, полученные изотермической диффузией между серебром и медью при двух температурах (схема).

Верхняя полоса — слои, полученные при 900° (пунктирные линии соединяют эти слои с соответствующими составами на диаграмме равновесия); нижняя — 700°

Применение диаграммы состояния для предсказания поведения сплавов в таких случаях демонстрируется на рис. 40. Показаны два случая. При 700° (ниже эвтектической) медь и серебро приводятся в соприкосновение. Оба металла взаимно насыщаются на поверхности контакта и, если время диффузии мало, состав каждого металла будет изменяться от насыщения на поверхности контакта до чистого металла в местах, удаленных от этой поверхности. Эти интервалы составов показаны жирными линиями gh и ij .

Двухфазной структуры отвечающей области $\alpha + \beta$ не получается; вся двухфазная область как бы представлена по-

верхностью, разделяющей α - и β -фазы в образце. Это может получиться по той причине, что единственными составами α и β , которые могут сосуществовать при этой температуре, являются составы h и i , а эти составы существуют в образце только на поверхности раздела. Из этого наблюдения следует общий вывод: изотермическая диффузия между двумя металлами вызывает образование однофазных слоев, отвечающих всем однофазным областям диаграммы, пересекаемым изотермической прямой, отвечающей температуре, при которой происходит диффузия; при этом слои встречаются в образце в той же последовательности, что и однофазные области на диаграмме состояния.

При 900° (выше эвтектики) изотерма пересекает три однофазные области — α , жидкость и β . Соответствующая структура будет состоять из слоя твердого раствора на основе серебра, отделенного от фазы β слоем жидкости. В каждом слое состав изменяется в пределах, указываемых диаграммой состояния для соответствующего однофазного поля, а именно: α -фаза — от a до b ; жидкость — от c до d и β -фаза — от e до f . Поэтому, если кусок меди, покрытый серебром, нагревается до температуры выше эвтектической, то на стыке двух металлов имеет место оплавление; оно происходит много ниже температуры плавления каждого из этих металлов.

Если дать возможность диффузии протекать в течение большего времени при рассмотренных выше температурах, то медь будет диффундировать дальше в глубь серебра, а серебро в глубь меди. Область составов в образце будет теперь простирается от некоторого состава внутри α -области до некоторого состава в пределах β -области. Если количество серебра мало по сравнению с количеством меди, то при низкой температуре серебро будет полностью израсходовано на насыщение меди и сохранится только β -фаза. При высокой температуре, если средний состав составного образца лежит между e и f , образец со временем также полностью превратится в β -фазу: если же средний состав лежит между c и d , то весь образец расплавится. Если, наконец, средний состав лежит между d и e , то равновесие будет достигнуто, когда медь, насыщенная до состава e , окажется в контакте с жидкостью состава d .

В практике иногда встречаются случаи, когда структуры диффузии образуются при изменяющейся температуре. Структуру, получающуюся при этих условиях, можно рассматривать как результат сочетания принципов изотермического фа-

зового превращения с принципом фазовых изменений при переменной температуре. Например, если материал, представленный на рис. 40 при 900° , охлаждается до комнатной температуры, то жидкий слой должен при затвердевании превратиться в серию сплавов с составами от c до d , образуя при этом двухфазный слой $\alpha + \beta$ между однофазными зонами α и β . Это, конечно, не является исключением из того правила, что в двухкомпонентных системах двухфазные слои никогда не образуются при изотермической диффузии.

Свойства эвтектических сплавов

Свойства сплавов, принадлежащих к эвтектическим системам, зависят от индивидуальных характеристик фаз и от характера распределения их в микроструктуре. Это конечно верно и для любого многофазного сплава. Каждая из фаз ведет себя как твердый раствор, свойства которого изменяются с составом в соответствующих концентрационных пределах, как и свойства изоморфных твердых растворов. В соответствии с этим свойства фазы изменяются быстрее всего при первых добавках растворенного вещества к растворителю; а каждая последующая добавка ведет ко все меньшему изменению свойств. С увеличением добавки твердость и предел прочности возрастают, а электропроводность понижается.

При двух сосуществующих фазах состав, а следовательно, и физические свойства отдельных фаз в принципе должны оставаться постоянными во всей области двухфазного равновесия; свойства же сплава должны получаться аддитивно, как свойства смеси из двух фаз с постоянными характеристиками. Отклонения от равновесия во многих случаях мешают реализации этого условия, однако существует также множество случаев, когда это правило осуществляется полностью или в достаточной степени. Очевидно, могут существовать и в действительности существуют большие различия между свойствами двух твердых фаз. Если фаза — промежуточный твердый раствор (о них будет сказано ниже), она часто бывает твердой или хрупкой, или и той и другой одновременно. Первичные твердые растворы большинства распространенных металлов бывают обычно сравнительно мягкими и пластичными.

Если в структуре сочетаются две фазы, результирующие свойства смеси будут ближе всего к свойствам фазы, которая образует матрицу, в которую включены частицы второй фазы. По мере увеличения количества второй фазы с изменением состава сплава она приближается к состоянию пространствен-

ной непрерывности, а свойства сплава — к свойствам этой фазы. Таким образом, свойства изменяются более или менее равномерно с составом двухфазного сплава от свойств первой насыщенной фазы к свойствам второй. В некоторых сплавах (рис. 41) эта зависимость является почти линейной, тогда как в других она значительно отклоняется от линейной.

Эти отклонения могут быть вызваны одной или несколькими из следующих причин: 1) негомогенностью отдельных

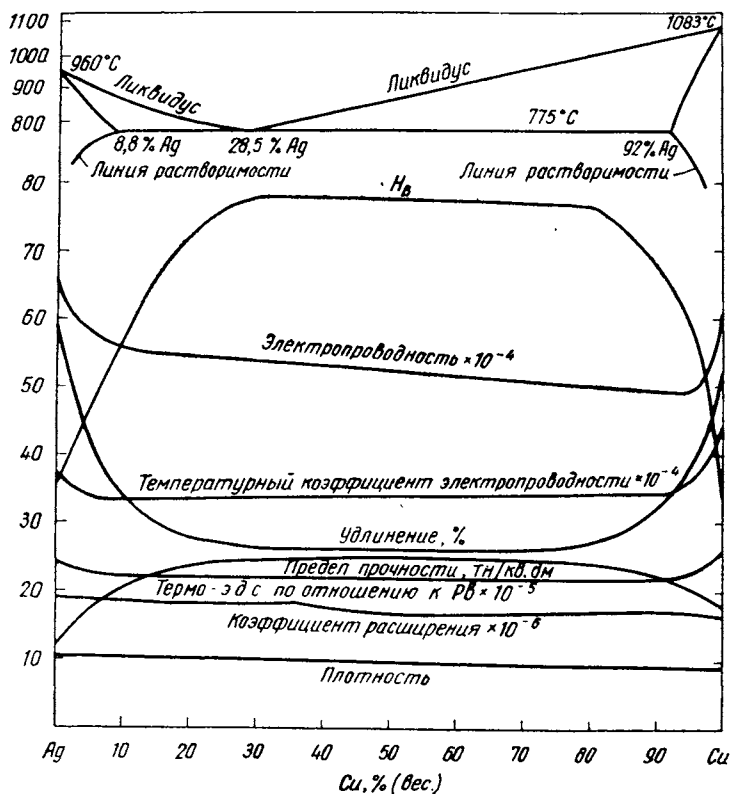


Рис 41. Свойства отожженных сплавов Ag-Cu при комнатной температуре (Броневский и Веселовский)

фаз, приводящей к тому, что индивидуальные свойства фаз в двухфазной области изменяются с составом сплава; 2) особенностями формы кристаллитов, благодаря которым одна из фаз остается непрерывной в очень большом диапазоне со-

ставов и 3) вариациями размеров зерен в пределах двухфазной зоны. Последний фактор имеет две разновидности — размер отдельных кристаллитов (фаз) и размер зерен эвтектики.

В литых сплавах зерна большей частью — единичные кристаллы, но механическая и термическая обработка может вызвать их перекристаллизацию и образование поликристаллических зерен. Малые размеры зерен соответствуют высокой твердости и пониженной пластичности; на немеханические свойства размер зерен влияет слабо¹. Часто при эвтектическом составе наблюдают наличие максимума или минимума свойств. Предполагается, что это связано с минимальным размером зерен или входящих в них кристаллитов, что отмечается у сплавов эвтектического или близкого к нему состава.

Влияние термической обработки на свойства должно быть связано с соответствующими изменениями микроструктуры. При гомогенизации первичного твердого раствора растворимость возрастает и раствор становится более твердым. Обратный эффект имеет место при выделении из раствора, если при этом не происходит дисперсионного твердения. Сфероидизация увеличивает геометрическую непрерывность матричной фазы и усиливает ее влияние на механические свойства. Изменения в размерах зерна или кристаллита могут приводить к повышению или понижению твердости (соответственно при измельчении или укрупнении). Если в результате оплавления при термической обработке фаза, содержащаяся в меньшем количестве, распределяется в виде пленки по границам зерен основной фазы, то свойства сплава становятся сходными со свойствами пограничной фазы, хотя количество ее невелико. Если, например, пограничная фаза является хрупкой, то сплав также становится хрупким.

Эти принципы зависимости свойств от структуры применимы и к многофазным сплавам. Различия, наблюдаемые у разных сплавов, рассматриваемых в настоящей и последующих главах, можно объяснить неодинаковой ролью различных структурных факторов в металлических системах разного типа. Свойства эвтектических сплавов только иногда бывают чувствительными к размерам частиц, тогда как эвтектоидные сплавы, рассматриваемые в следующей главе, чрезвычайно чувствительны к этому фактору. В дальнейшем изложении вопрос о связи между свойствами, с одной стороны, и строе-

¹ Это не точно. При малых частицах магнитные и электрические свойства очень сильно зависят от размера зерен. *Прим. ред.*

нием и микроструктурой, с другой, уже не будет рассматриваться так подробно¹.

Предельные случаи эвтектики

Имеется много металлических систем, в которых эвтектический состав располагается очень близко к одному из компонентов (рис. 42; см. также рис. 25, з). Эвтектическая составляющая в этих случаях состоит преимущественно из одной фазы, в которой заключены разбросанные частицы второй фазы. Такие эвтектические сплавы по своим свойствам сильно напоминают чистые металлы.

Область первичного твердого раствора бывает иногда очень узкой — практически настолько, что ее нельзя показать

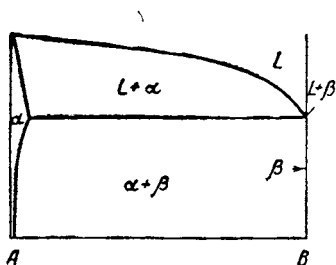


Рис. 42

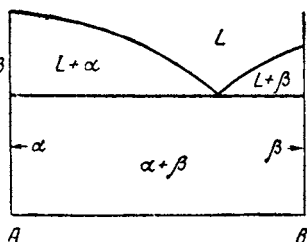


Рис. 43

на диаграмме равновесия, так как ее ширина меньше, чем толщина ограничивающей ее линии. В некоторых случаях эвтектическая изотерма доходит до состава чистого компонента (рис. 43). Однако не следует считать, что это означает отсутствие растворимости в твердом состоянии, поскольку невероятно, чтобы любые два элемента были полностью нерастворимы один в другом при температурах выше абсолютного нуля. Там, где область растворимости в твердом состоянии очень мала, ликвация в первичной составляющей становится малой; однако вероятность появления эвтектической составляющей в микроструктуре повышается.

¹ Вопрос о связи свойств со структурой выходит за пределы тематики данной книги. Нельзя признать удачным обсуждение структур сплавов на базе диаграмм равновесия. Вопрос о структуре можно решить только с учетом кинетики кристаллизации *Прим. ред.*

Практические задачи

1. В эвтектической системе AB составы трех сопряженных фаз в эвтектике следующие: $\alpha = 15\% B$; $L = 75\% B$; $\beta = 95\% B$. Предполагая равновесное охлаждение¹ сплава, состоящего из равных количеств A и B до температуры, лежащей ниже эвтектической на бесконечно малую величину, подсчитать: (а) процентное содержание первичной фазы α и эвтектики $\alpha + \beta$; (б) процентное содержание α и β . Как изменятся оба эти ответа в случае, если при затвердевании равновесие не будет достигнуто?

2. Начертить эвтектическую диаграмму для следующего случая: A плавится при 1000° ; B — при 700° ; затвердевание сплава, содержащего $25\% B$, заканчивается при 500° , и в условиях равновесия его микроструктура состоит из $73\frac{1}{3}\%$ первичной фазы α и $26\frac{2}{3}\%$ эвтектики $\alpha + \beta$, тогда, как сплав, содержащий $50\% B$ при той же температуре состоит из 40% первичной α и 60% эвтектики $\alpha + \beta$. Полное количество фазы α в этом сплаве равно 50% .

3. Эвтектическая система имеет абсолютно симметричную диаграмму состояния (т. е. A и B имеют одинаковую температуру плавления, эвтектическая точка отвечает $50\% B$, пределы растворимости первичных твердых растворов одинаковы). Длительной выдержкой сплав может быть приведен в равновесие при ряде температур ниже эвтектической. После того, как это сделано с эвтектическим сплавом ($50\% B$), относительное количество α и β остается неизменным при переходе от одной температуры к другой. Сплав же с $25\% B$ показывает непрерывное изменение относительного количества обеих фаз. Чем это можно объяснить? происходит ли изменение, и если да, то какое именно, в эвтектическом сплаве?

¹ Лучше было бы говорить о практически медленном их охлаждении
Прим. ред.

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ЭВТЕКТОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Заменяя жидкость и две твердые фазы в эвтектической реакции другими фазами, можно получить аналогичные системы, различающиеся только природой участвующих в них фаз.

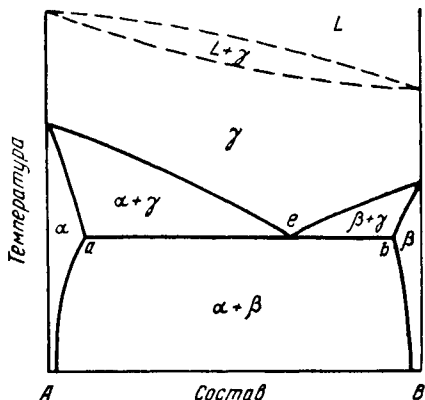
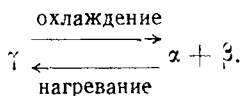


Рис 44

Одной из наиболее важных среди этих реакций является эвтектоидная, в которой участвуют три твердые фазы (рис. 44). При охлаждении одна твердая фаза (γ) распадается на две другие твердые фазы (α и β), а при нагреве протекает обратная реакция:



Рассуждая так же, как и при описании эвтектических систем, можно сказать, что система этого типа удовлетворяет требованиям правила фаз. Фазовые границы на концах изотермы эвтектиодной реакции и сама эта изотерма регулируются теми же правилами, что и для эвтектической реакции. Следует заметить, что в примере на рис. 44 оба металлических компонента испытывают аллотропическое превращение; компонент A превращается из α (при низкой температуре) в γ (при высокой температуре), а компонент B — из β в γ . Аллотропические разновидности γ изоморфны. Ниже будут приведены примеры, в которых эвтектиодная реакция протекает без аллотропических превращений. Те линии диаграммы на рис. 44, которые даны пунктиром, при обсуждении эвтектоида не рассматриваются. Линии ликвидус и солидус показаны только для полноты диаграммы, и для наших целей можно было бы воспользоваться многими другими построениями.

Границы областей $\alpha + \gamma$ и $\beta + \gamma$ не имеют общепринятых

специальных названий. В системе Fe — C (рис. 45), имеющей своей частью эвтектоидную реакцию, верхняя граница $\alpha + \gamma$ -области называется обычно линией A_3 , а верхняя граница области $Fe_3C + \gamma$ (здесь Fe_3C играет роль фазы β) называется линией A_{cm} . Нижние границы этих областей не имеют никаких названий. При последующих рассуждениях границы будут называться как γ -(верхняя и α -(нижняя) границы области $\alpha + \gamma$ и γ -(верхняя) и β -(нижняя) границы области $\beta + \gamma$. Границы области $\alpha + \beta$ называются кривыми растворимости, как и в эвтектических системах. Изотерму эвтектоидной реакции называют также эвтектоидной линией или горизонталью эвтектоидной реакции; в сплавах Fe-C ее обозначают A_1 .

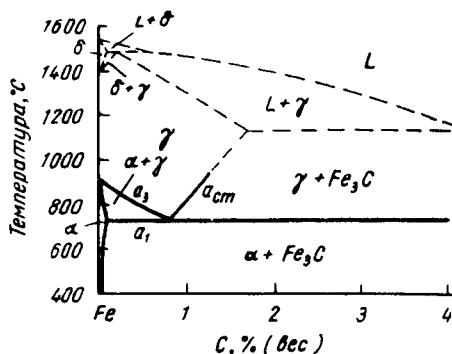


Рис. 45. Диаграмма равновесия метастабильной системы Fe—C

Структура эвтектоидного сплава

Превращения, сопровождающиеся диссоциацией и ассоциацией твердых фаз, происходят значительно медленнее, чем аналогичные превращения с одной или несколькими жидкими фазами, потому что скорости диффузии в твердом состоянии малы. Неравновесные превращения имеют значительно большее практическое значение и поэтому должны быть рассмотрены более подробно, чем эвтектические сплавы. Рассмотрим сначала равновесное превращение, соответствующее бесконечно медленному охлаждению.

Эвтектоидный сплав состава e на рис. 44 в «идеальном» случае будет испытывать изотермическое неконгруентное превращение. Во всех изученных эвтектоидных системах было обнаружено, что высокотемпературная фаза γ распадается при охлаждении с образованием пластинчатой или «перлитной» эвтектоидной составляющей, образованной из α - и β -фаз (рис. 46, в). Внешне равновесная эвтектическая структура мало отличается от эвтектоидной. Обе образуют так называемые колонии¹, в пределах которых пластины прибли-

¹ См. прим. на стр. 55.

зительно параллельны, а кристаллическая ориентация каждой фазы, по-видимому, сохраняется постоянной. В литых сплавах эвтектические колонии часто бывают вытянутыми в направлении затвердевания, тогда как в эвтектоидных струк-



Рис 46 Структура стали с различным содержанием углерода

А — доэвтектоидная сталь с 0,3% С $\times 500$, светлые участки — доэвтектоидный феррит (α), темные участки — перлит ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$), *Б* — эвтектоидная сталь с 0,8% С, перлит ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$), *В* — заэвтектоидная сталь с 1,2% С. Тонкие прожилки заэвтектоидного цементита (Fe_3C) светлосерого цвета расположены по границам зерен перлита ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$).

турах колонии большей частью равноосны, т. е. одинаковы по длине и ширине. Однако эта правильность формы колоний не достаточна для того, чтобы можно было принять эту разницу за критерий отличия эвтектоида от эвтектики.

Доэвтектоидные и заэвтектоидные сплавы

Терминология, применяемая к сплавам, лежащим справа и слева от эвтектоидного состава, аналогична той, которая применялась для сплавов в эвтектических системах. Сплавы, ле-

жащие слева от эвтектоидной точки или со стороны более важного металла, называются доэвтектоидными; с противоположной стороны — заэвтектоидными. Превращение в этих сплавах протекает в две ступени (рис. 47). Сначала в определенном температурном интервале происходит преевтектоидное выделение одной из низкотемпературных фаз, после чего

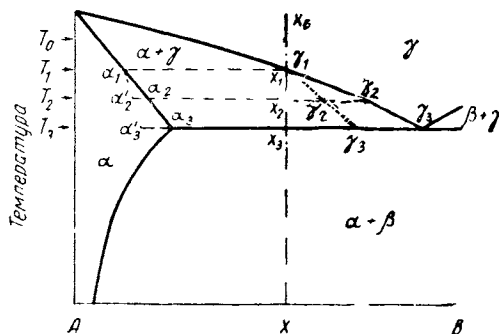


Рис. 47

вся оставшаяся часть высокотемпературной фазы «изтермичеки» распадается с образованием эвтектоидной составляющей (рис. 46, А и В). Термин преевтектоидный применяется для превращений между твердыми фазами в том же смысле, как и «первичный» для сплавов затвердевающих из жидкого состояния.

Если доэвтектоидный сплав X, рис. 47, нагревается до T_0 и выдерживается при этой температуре пока не будет достигнуто равновесие, он будет состоять только из кристаллов γ -фазы. Снижение температуры до T_1 приведет к выделению первых кристаллов состава α_1 . Поскольку зарождение выделяющихся фаз обычно стимулируется готовыми поверхностями и, в частности, границами зерен, следует ожидать, что первые кристаллы α будут появляться чаще всего на границах зерен исходной γ -фазы, что и наблюдается в действительности. Диаграмма состояния требует, чтобы по мере продолжения охлаждения кристаллы росли, а состав их изменялся вдоль α -границы $\alpha + \gamma$ -области до тех пор, пока не будет достигнут состав α_3 при эвтектоидной температуре T_3 . Одновременно γ -фаза, если она полностью отвечает требованиям равновесия, должна изменять свой состав вдоль γ -гра-

ницы $\alpha + \gamma$ -области, пока не будет достигнут эвтектоидный состав γ_3 . Все оставшееся количество γ -фазы

$$\% \gamma \text{ (равновесный)} = \frac{\alpha_3 x_3}{\alpha_3 \gamma_3} \times 100 \approx 45\%$$

должно теперь превратиться в эвтектоидную составляющую.

Конечная микроструктура, например сплава железа с 0,30% С (эквивалентно 4,5% Fe_3C), показана на рис. 46, А. Можно видеть, что эвтектоидный перлит расположен изолированными «участками», каждый из которых состоит из одной или нескольких «колоний». Участки перлита окружены белой α -фазой, которая имеет почти непрерывный характер; это вызвано тем, что α -фаза росла из центров, расположенных предпочтительно на границах зерен γ -фазы, которые теперь полностью исчезли.

Аналогичный ход превращения в заэвтектоидной стали, содержащей 1,2% С (эквивалентно 18% Fe_3C), ведет к предэвтектоидному выделению Fe_3C (β -фаза на рис. 44). Вследствие того, что предэвтектоидной составляющей при этом составе сплава много меньше, она имеет вид тонкой белой сетки, ограничивающей исходные γ -кристаллы на рис. 46, В. Вся оставшаяся γ -фаза превратилась в эвтектоидный перлит, как и в случае, рассмотренном выше.

По аналогии с реальным затвердеванием доэвтектических сплавов нужно ожидать, что и при превращении доэвтектоидного сплава α -фаза не будет иметь равновесного состава, и средний ее состав будет изменяться вдоль линии $\alpha_1 \alpha_2' \alpha_3'$ на рис. 47. Однако эти различия состава во всех исследованных системах так малы, что экспериментальные данные о такой гипотетической «эвтектоидной ликвации» отсутствуют. Кристаллическая γ -фаза также может отклоняться от равновесного состава в процессе превращения и изменяться вдоль линии $\gamma_1 \gamma_2' \gamma_3'$.

Превращения при постоянной субкритической температуре

Малая скорость реакций в твердом состоянии обычно делает возможным охлаждение эвтектоидного сплава до температуры значительно более низкой, чем эвтектоидная, без распада высокотемпературной фазы, конечно, при условии, что скорость охлаждения достаточно велика. Если сплав быстро охлажден и выдерживается при температуре несколько ниже

эвтектоидной, превращение будет протекать с определенной скоростью, характерной для этой температуры. Это можно осуществить, если извлечь образец из печи, в которой он был предварительно полностью превращен в γ -фазу, и немедленно погружать его в ванну с постоянной температурой (свинцо-

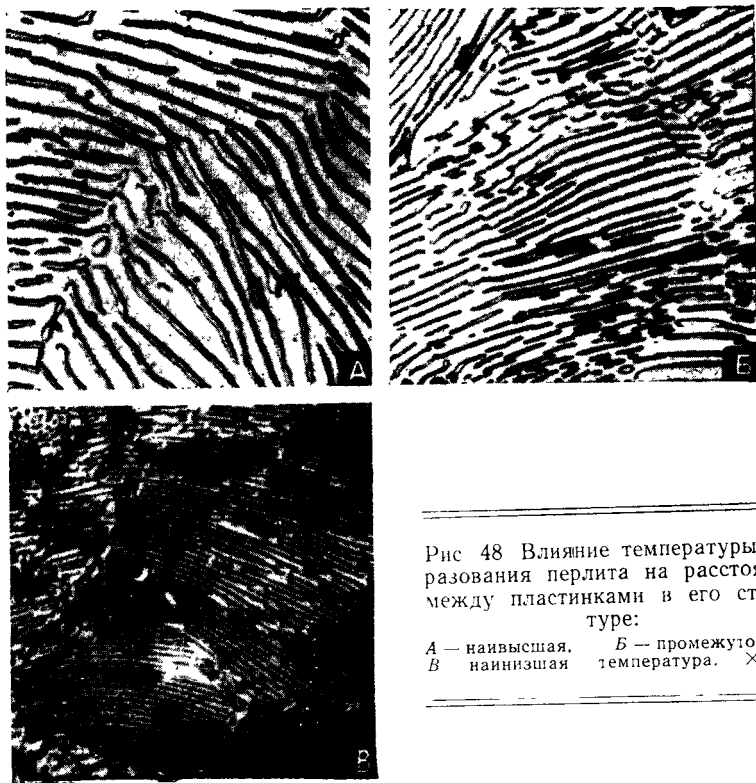


Рис 48 Влияние температуры образования перлита на расстоянии между пластинками в его структуре:

А — наивысшая, Б — промежуточная, Б1 — наинизшая температура. $\times 1500$

вую, соляную, масляную). Если температура такого субкритического (ниже эвтектоидной точки) превращения все более понижается, то пластины образующегося при этом перлита становятся все более тонкими, а превращение — все более быстрым. Это изменение «тонкости» перлита иллюстрируется для эвтектоидной стали серией фотографий на рис. 48, а изменение скорости превращения в этой стали с температурой — рис. 49. На этой последней диаграмме температура откладывается по вертикали, а время превращения — по горизонтали.

Левая кривая представляет начало превращения (т. е. 0,5% перлита), а правая — завершение его (т. е. 99,5% перлита). В простых углеродистых сталях перлитные структуры получают при изотермическом превращении при всех субкригических температурах вплоть до первого поворота кривых око-

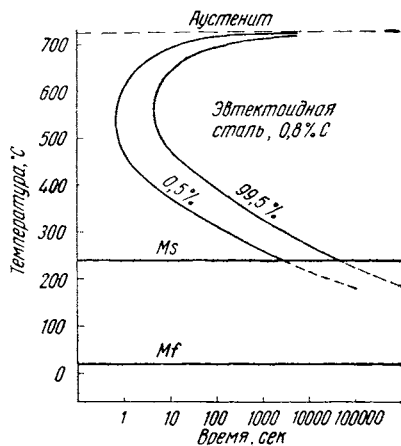


Рис 49 Типичная диаграмма время — температура — превращение

ло 550°. Перлитные зародыши образуются предпочтительно на границах зерен (кристаллов) γ -фазы, и поэтому скорость изотермического превращения получается тем больше, чем мельче размеры аустенитного (γ) зерна.

Ниже поворота кривых, показанных на рис. 49, механизм превращения становится иным. Фаза γ распадается на $\alpha + \beta$, однако результирующая структура не является пластинчатой. Колонии перлита имеют игольчатую форму и состоят из $\alpha + \beta$ в весьма тонком распределении, лежащем ниже разрешающей способности микроскопа. Эта структура в сталях называется бейнитом (рис. 50). На рис. 49 можно видеть, что скорость этого вида превращения уменьшается с понижением температуры.

Наконец, при низкой температуре ход кривых реакции прерывается двумя горизонтальными линиями (M_s и M_f), которые отвечают подавлению реакции $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ и появлению вместо нее превращения γ в нестабильную переходную фазу, называемую мартенситом (рис. 51). Нельзя говорить о «скорости превращения» фазы γ в мартенсит, поскольку в этом превращении диффузия не участвует. Кривые реакции горизонтальны; только с понижением температуры количество мартенсита возрастает от нуля при «линии начала» M_s

до 100% при «линии окончания» M_f . При более низких температурах дальнейших структурных изменений не наблюдается.

Полная диаграмма на рис. 49 известна как *S*-диаграмма или диаграмма *TTT* (time — temperature — transformation)¹.



Рис. 50 Бейнит в углеродистой стали после неполного превращения. $\times 1500$



Рис. 51. Мартенсит в закаленной малоуглеродистой стали. $\times 500$

Все эвтектондные сплавы, изученные до сих пор, имеют одинаковый характер превращения, а следовательно, диаграмма *TTT* пригодна для описания скорости любого эвтектондного превращения². При этом само собой разумеется, что положение кривых превращения у различных сплавов различно. Примеры кривых *TTT* для до- и заэвтектондных сплавов системы Fe—C представлены на рис. 52. На этой диаграмме приведена одна добавочная кривая, показывающая выделение предэвтектической составляющей (феррита). Очевидно, что диаграмму не следует рассматривать как диаграмму фазо-

¹ Мало распространенным в русской терминологии является обозначение ПТВ (превращение — температура — время) *Прим ред.*

² Приведенная автором кривая является наложением двух S-образных кривых перлитного и бейнитного превращений в углеродистой стали. В большинстве легированных сталей эти кривые разделены по температуре. Бейнитная кривая лежит ниже перлитной. *Прим ред.*

вого равновесия; она приведена здесь только для описания природы эвтектоидного превращения. Принципы равновесия не имеют непосредственного отношения к скоростям превращения.

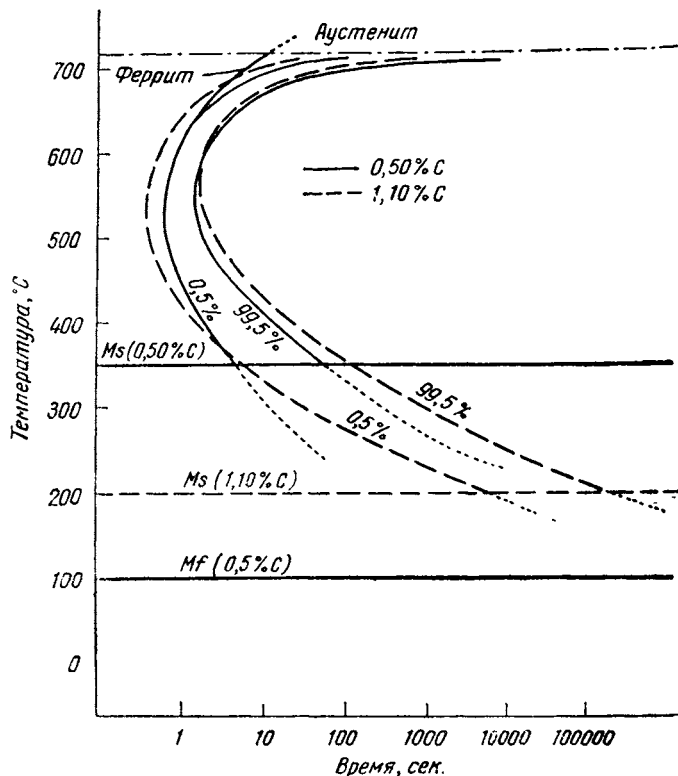


Рис. 52. Диаграмма время — температура — превращение для двух сталей разного состава

Превращение при различных скоростях охлаждения

Режимы термической обработки, основанные на описанной выше изотермической реакции, ниже эвтектоидной точки, разработаны недавно и применяются сравнительно редко¹; для стали она называется изотермической закалкой. Большинство же обычных видов термической обработки (закалка, нормализация, отжиг) проводится при охлаждении с более или менее

¹ В СССР такие обработки широко распространены *Прим. ред.*

определенной скоростью от температуры, лежащей выше эвтектоидной. Так, если эвтектоидный сплав охлаждать по графику, показанному на рис. 53 пунктирной линией *a*, γ -фаза будет превращаться в перлит в некотором интервале температур. Первая порция перлита, образующаяся при высокой тем-

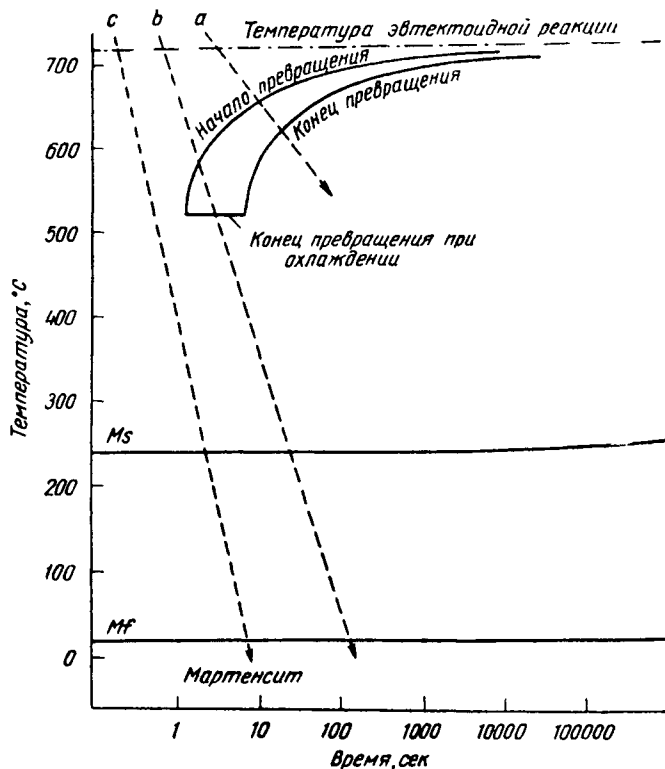


Рис. 53. Диаграмма превращения эвтектоидного сплава (схема): *a*, *b* и *c* — различные скорости охлаждения

пературе, будет иметь более грубую структуру, чем последняя, образующаяся при более низкой температуре. В результате в микроструктуре получится перлит различной степени тонкости (рис. 54). Превращение этого типа типично для отжига, при котором применяется очень малая скорость охлаждения, или для нормализации, при которой металл охлаждается на воздухе с несколько большей скоростью.

Весьма высокая скорость охлаждения, например получаемая при закалке в холодную воду, характеризуется пунктирной линией *c* на рис. 53. Здесь превращение $\alpha + \beta$ подавляется полностью, и сплав целиком превращается в мартенсит. Во многих сплавах линия M_s (окончание превращения в мартенсит) лежит ниже комнатной температуры. В этих случаях превращение в мартенсит при охлаждении до комнатной тем-



Рис. 54 Неоднородность межпластиночных расстояний в структуре перлита, образовавшегося при охлаждении в температурном интервале превращения. $\times 1500$



Рис. 55. Эвтектоидная сталь после частичного превращения в результате непрерывного охлаждения с промежуточной скоростью: светлые участки — мартенсит, темные — перлит и бейнит. $\times 500$

пературы бывает неполным. Отпуск, заключающийся в нагреве выше верхней мартенситной линии M_s , вызывает частичное или полное превращение в $\alpha + \beta$ в зависимости от времени и температуры нагрева.

Кривая *b* представляет охлаждение с промежуточной скоростью. Здесь превращение происходит лишь частично, а затем прерывается, после чего оставшееся количество фазы γ превращается в мартенсит. Конечная микроструктура содержит частично мартенсит (белый), частично тонкий перлит (серый) и немного бейнита (темный) (рис. 55).

Диаграмма на рис. 53 — схематическая и дает принципиальные закономерности. Для точности необходимо отметить, что кривые охлаждения (линии *a*, *b* и *c*) имеют остановки («рекалесценция») и что кривые *TTT* для непрерывного охлаждения не совпадают с таковыми для изотермического превра-

щения. Закалочная диаграмма TTT , определенная по первым следам превращения при охлаждении, лежит несколько правее и ниже изотермической диаграммы TTT для той же стали.

Термическая обработка при нагревании выше эвтектоидной температуры

Обратное превращение $\alpha + \beta \rightarrow \gamma$ при надэвтектоидной температуре есть процесс зарождения и роста, сопровождающийся диффузией. Поэтому можно ожидать, что это превращение идет тем быстрее, чем выше температура и чем тоньше структура $\alpha + \beta$, т. е. чем короче пути диффузии. В случае эвтектоида $Fe + Fe_3C$ необходимо на много градусов перейти за температуру равновесного превращения, чтобы превращение в γ полностью завершилось за приемлемое время (аустенитизация).

До- и заэвтектоидные сплавы должны нагреваться соответственно выше γ -границ областей $\alpha + \gamma$ и $\beta + \gamma$, чтобы обеспечить полное превращение в γ -фазу. Если сплав нагрет до температуры, лежащей в области двухфазного равновесия ($\alpha + \gamma$ или $\beta + \gamma$), превращение в γ произойдет сначала для эвтектоидной составляющей; в дальнейшем произойдет превращение в γ предэвтектоидных составляющих α или β . Степень этого последнего превращения будет определяться равновесием при соответствующей температуре. При последующем охлаждении та часть структуры, которая была превращена в γ -фазу, будет превращаться в соответствии с механизмом, описанным в предыдущем разделе. В структуре будут наблюдаться остатки исходной предэвтектоидной составляющей и продукты распада γ -фазы, характер которых будет зависеть от скорости охлаждения.

Некоторые другие режимы термической обработки

Поскольку эвтектоидные сплавы обычно получают за твердением из жидкости, некоторые неоднородности, например ликвация, характерные для литых структур, накладываются на нормальную эвтектоидную структуру (см. рис. 96). Ликвация иногда может быть ослаблена высокотемпературной термической обработкой, причем температура должна быть значительно выше, чем требуемая для превращения в γ -фазу, и сплав при этой температуре следует выдерживать длительное время, так как требуется диффузия на относительно большие расстояния. Наиболее благоприятная для го-

могенизации температура лежит несколько ниже температуры солидус.



Рис. 56. Эвтектидная сталь, в которой Fe_3C сфероидизован длительным нагревом при температуре немного более низкой, чем температура эвтектичного равновесия (сравни с рис. 48, А). $\times 1500$

Нагрев в течение длительного времени при температуре несколько ниже эвтектидной позволяет получить сфероидизованную эвтектидную составляющую (рис. 56). В этом случае сфероидизация протекает путем диффузии, как это имеет место у эвтектических сплавов. Эта обработка и вышеописанная гомогенизация не связаны с фазовыми превращениями, и диаграмма фазового равновесия служит здесь лишь для ориентации, показывая температурные пределы, в которых обработка может быть проведена.

Замечания о стабильности сплавов Fe-C

Как уже упоминалось, обычная диаграмма равновесия Fe—C (рис. 45) представляет метастабильное равновесие ме-

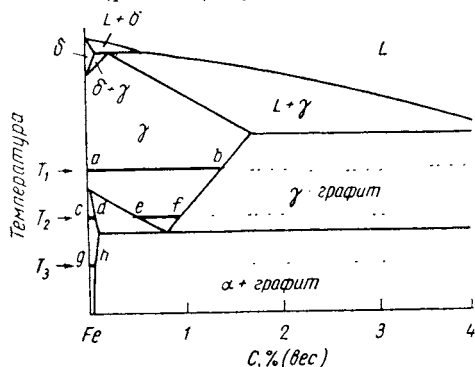


Рис. 57. Диаграмма равновесия стабильной системы Fe—C:

Горизонтальные линии ab , cde и gh не являются частью диаграммы. Они проведены для того, чтобы указать интервалы составов, получающихся при цементации

жду железом и карбидом железа. Стабильная система железо — графит (рис. 57) включает те же реакции в левой части (примыкающей к Fe) системы, однако вместо Fe_3C в реакциях

участвует графит. Переход к стабильному состоянию, известный как графитизация, протекает только при сравнительно высоких температурах и притом очень медленно. Хотя это превращение необратимо, метастабильное состояние может быть снова восстановлено или при переплавке с последующим затвердеванием, или, если сплав попадает в область γ -фазы, при полном превращении в γ -фазу с последующим получением Fe_3C при эвтектоидном превращении. Отсюда очевидно что рассмотрение процесса образования эвтектоида $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ как равновесного превращения является не вполне строгим¹. Истинно равновесное превращение должно привести к образованию эвтектоида $\alpha + \text{графит}$.

Легирование при помощи изотермической диффузии

Существует множество видов поверхностной обработки железа и его сплавов, в которых участвует диффузия легирующего элемента в металл из внешнего источника. Принципы легирования при помощи изотермической диффузии обсуждались в предыдущей главе, однако в эвтектоидной системе $\text{Fe} - \text{C}$ имеются дополнительные и довольно существенные осложнения, связанные с метастабильностью Fe_3C .

Структуры, получаемые при изотермической диффузии, в этом случае определяются стабильной системой железо — графит (рис. 57), тогда как структурные изменения, идущие при охлаждении γ -фазы, образовавшейся при диффузии, определяются метастабильной диаграммой фазового равновесия (рис. 45).

Изотермической диффузией углерода в железо можно получить три принципиально различные структуры в зависимости от температурного интервала, в пределах которого происходит диффузия. Типичные примеры для каждого из этих случаев показаны на рис. 57. При температуре T , лежащей выше температуры превращения чистого железа из α в γ , могут образовываться только слои γ и углерода (графита)². Однако состав в первом слое будет изменяться от чистого железа (точка a) до насыщения углеродом (точка b), если материал будет исследован до установления двухфазного равно-

¹ См. примечание на стр. 11

² Фактически в техническом железе диффузия может определяться также и метастабильной диаграммой равновесия. На поверхности может образоваться не только графит, но и Fe_3C . *Прим. ред.*

весия. Если пользуются более низкой температурой T_2 , то образуются три слоя, а именно α (от c до d), γ (от e до f) и графит. Здесь, как и в предыдущем случае, области $\alpha + \gamma$ и $\gamma + \text{графит}$ диаграммы равновесия будут представлены в диффузионном образце только границами раздела между слоями α и γ



Рис 58. Структура поверхностного слоя цементованного образца железа. Наружная зона, богатая углеродом и нецементованная сердцевина. $\times 50$

или γ и графита. Ниже эвтектидной температуры T_3 снова образуется двухслойная структура: α (от g до h) и графит. Все эти структуры существуют при температуре изотермической диффузии; при охлаждении происходят дальнейшие изменения структуры.

Рассмотрим, например, образец, обработанный при T_1 (рис. 57); при охлаждении до комнатной температуры легированный поверхностный слой будет испытывать метастабильное эвтектидное превращение (рис. 58). На наружной поверхности, где имеется наивысшая концентрация углерода, материал будет заэвтектидным, т. е. будет содержать избыточный Fe_3C и эвтектоид $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$; несколько ниже поверхности будет структура эвтектоида $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$, а еще ниже — доэвтектидная зона. Таким образом, на поверхности окажется не гра-

фит, а избыточный Fe_3C . В то же время будет выделяться избыточная фаза α (феррит), которая соединится с ферритом, образовавшимся из γ -фазы в сердцевине образца (чистое железо). Зона эвтектидной составляющей вместо того, чтобы быть бесконечно узкой, будет иметь некоторую ширину (рис. 58)

из-за переохлаждения по отношению к избыточным составляющим в области концентраций, лежащих по обе стороны от эвтектоидной точки.

После охлаждения до комнатной температуры структура образца из чистого железа, науглероженного при температуре T_2 , не будет иметь четких границ между слоями, которые можно было бы обнаружить, если бы было возможно исследование материала при температуре диффузии. Слой α -фазы после охлаждения останется практически неизменным, тогда как γ -слой, прилегающий к поверхности образца, распадется на заэвтектоидную, эвтектоидную и доэвтектоидную зоны, как и в предыдущем примере. Единственным ощутимым различием в структуре этого последнего и предыдущего образца будет более узкий интервал концентраций, представленный соответствующими структурами после распада γ -слоя.

Образец, науглероженный ниже эвтектоидной температуры (при T_3), не претерпевает заметных структурных изменений при охлаждении. При температуре диффузии металлический слой состоит только из α (феррит). Диаграмма состояния не дает указаний на какие-либо фазовые превращения в этом случае, за исключением, возможно, слабого выделения Fe_3C , вызванного незначительным понижением растворимости углерода в α -железе при понижении температуры.

Противоположные процессы имеют место, если вместо диффузии углерода в железо углерод будет диффундировать из стали (обезуглероживание). Если в сплав Fe-C или из него диффундируют другие элементы, то появляются дополнительные осложнения, так как эти превращения будут происходить уже в тройных сплавах; принципы этих превращений будут рассмотрены в следующих главах.

Предельные случаи эвтектоида

Очевидно, что область первичных твердых растворов α - или β -фазы эвтектоидной системы может быть столь узкой, что ее нельзя показать на диаграмме равновесия. Тогда изотерма эвтектоидной реакции будет практически доходить до чистых компонентов. Может быть также, что эвтектоидная точка находится очень близко к одному из концов изотермы. Тогда область $\alpha + \gamma$ (или $\beta + \gamma$) становится весьма малой и при начертании диаграммы ее можно не учитывать. В таких случаях необходимо мысленно представлять эту отсутствующую область, без чего нельзя правильно истолковать диаграмму.

Механические свойства эвтектоидных сплавов

Большое разнообразие структур, которые могут быть получены в сплавах эвтектоидных систем при помощи термической обработки, дает соответствующее разнообразие механических свойств. Здесь нет необходимости вводить какие-либо новые принципы, кроме упомянутых ранее, но относительное влияние ряда факторов иное, чем в твердых растворах и эвтектических сплавах. Принцип преобладающей роли непрерывно расположенной фазы действителен и здесь. Однако влияние размеров частиц в двухфазных смесях, которое имело небольшое значение в предыдущих случаях, у эвтектоидных сплавов становится основным фактором, определяющим свойства, так как в этих сплавах диапазон размеров очень широк — вплоть до весьма малых частиц. Чем мельче частицы, тем выше твердость и прочность. Поэтому перлит, образующийся при сравнительно низких температурах, тверже, чем полученный при высоких температурах, а игольчатые структуры $\alpha + \beta$ (бейнит) — еще тверже. Переходные фазы, например мартенсит, обычно весьма твердые. Поэтому сплавы, закаленные из γ -области, — это самые твердые. Отпуск, вызывающий распад переходной фазы, снижает твердость и увеличивает пластичность, которая обычно снижается при повышении твердости.

Практические задачи

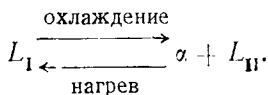
1. Показать, что рис. 44 начерчен в соответствии с требованиями правила фаз.

2. Рассмотрим сплав X на рис. 47, который после нормального охлаждения приобрел доэвтектоидную структуру, состоящую из избыточной фазы α и эвтектоида $\alpha + \beta$. Если этот сплав выдерживать длительное время несколько ниже T_3 , то какие изменения будут происходить по мере приближения к состоянию равновесия? Если этот сплав затем быстро охладить до комнатной температуры и снова нагреть до температуры вдвое более низкой, чем T_3 , то каких структурных изменений следует ожидать?

3. Двухкомпонентный сплав Fe-C (сталь) эвтектоидного состава подвергается в течение нескольких минут обезуглероживающей обработке при температуре, лежащей несколько выше эвтектоидной, но ниже температуры аллотропического α — γ -превращения чистого железа, а затем медленно охлаждается до комнатной температуры. Какие микроструктуры будут в обезуглероженной зоне?

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ МОНОТЕКТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Важной трехфазной реакцией эвтектического класса является монотектика (рис. 59), в которой жидкая фаза при понижении температуры распадается на твердую фазу и новую жидкую фазу:



В некотором интервале концентраций две жидкости, например масло и вода, не смешиваются и являются, таким образом, отдельными фазами.

Соответствие системы этого типа правилу фаз и другим термодинамическим принципам может быть обосновано так же, как это было сделано для эвтектической диаграммы. Терминология, применяемая для монотектических систем, также аналогична применяемой для описания эвтектических. Не требуют объяснения такие термины, как монотектическая точка, изотерма монотектической реакции

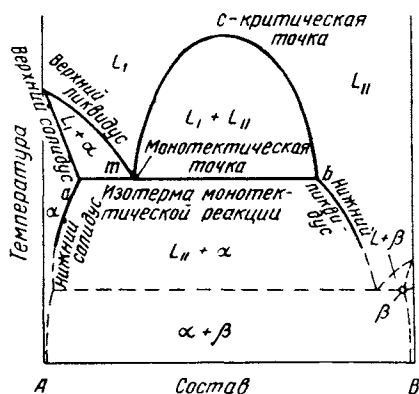


Рис. 59

ции, домонотектические и замонотектические сплавы. Однако нужно отметить, что кривые ликвидус и солидус здесь расположены иначе (рис. 59) и что эти линии разделяются на «верхние» и «нижние». Для границы области $L_I + L_{II}$ нет специального названия; она будет называться просто границей жидкой несмешиваемости. Эвтектическая реакция, изображенная пунктиром, в этом примере введена лишь для того, чтобы довести диаграмму до температур, где

все фазы являются твердыми. Имеется несколько других построений, которые можно было бы с таким же успехом применить для этой цели.

Монотектический распад

Выше температуры монотектики монотектический сплав на рис. 60 состоит исключительно из одной жидкой фазы L_1 . При

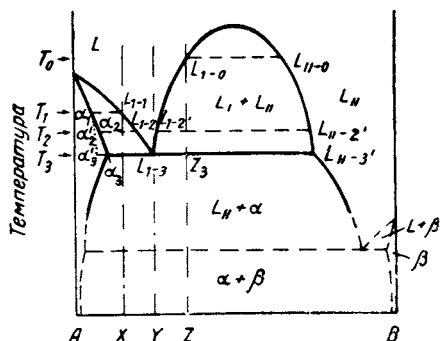


Рис. 60

монотектической температуре (или несколько ниже нее) эта жидкость распадается по способу, аналогичному распаду эвтектической жидкости; единственная разница состоит в том, что одним из продуктов распада является жидкая фаза вместо твердой. Полученная таким образом монотектическая составляющая во всех отношениях напоминает эвтектическую, с той

разницей, что одна из фаз — жидкая. Обычно монотектическая точка в металлических системах по составу расположена ближе к твердой фазе, чем ко второй жидкой фазе, так что в монотектической составляющей твердая фаза преобладает:

$$\% \alpha \text{ (монотектика)} = \frac{L_{1-3} L_{II-3'}}{\alpha_3 L_{II-3'}} \times 100 \approx 75\%,$$

$$\% L_{II} \text{ (монотектика)} = \frac{\alpha_3 L_{1-3}}{\alpha_3 L_{II-3'}} \times 100 \approx 25\%.$$

В соответствии с этим жидкость L_{II} появляется в виде обособленных участков, окруженных твердой α -фазой (рис. 62). Это фотография медноспинцового монотектического сплава (рис. 61), сделанная, конечно, после того, как сплав был охлажден до комнатной температуры. Жидкость L_{II} при этом затвердела с образованием эвтектики, состоящей из 99,5% Pb и 0,5% Sn (серые участки).

В связи с непрерывным расположением богатой медью α -фазы в монотектической структуре этот сплав по свойствам ближе к меди, чем к свинцу. Свинец часто добавляют к сплавам, чтобы вызвать монотектическую реакцию, так как она

облегчает обрабатываемость сплава, снижая пластичность как раз в такой степени, чтобы вызвать скалывание стружки без существенного понижения твердости и прочности сплава.

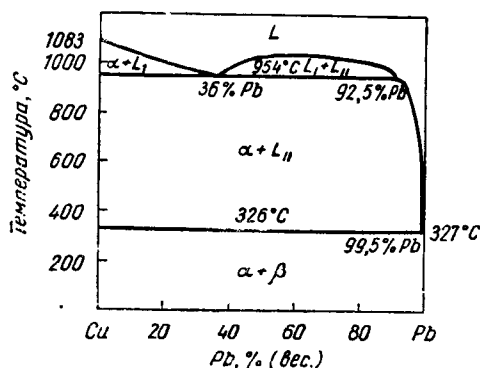


Рис. 61. Диаграмма равновесия системы Cu — Pb

Сплавы со свинцом применяют также для подшипников, где непрерывная фаза металла с высокой температурой плавления

Рис. 62. Микроструктура литого моноэктического сплава. Светлые участки (матрица) — богатая медью моноэктическая составляющая; темные участки — богатая свинцом часть сплава, которая при моноэктической температуре существовала в виде L_{II} $\times 100$



придает сплаву прочность, в то время как свинец, расположенный в виде изолированных участков, служит для понижения трения между подшипником и осью.

Домонотектические сплавы

Сплавы, лежащие на « α -стороне» от монотектической точки, т. е. домонотектические сплавы, например состава X на рис. 60, проходят через состояние двухвариантного равновесия, прежде чем начнется одновариантная монотектическая реакция¹. Затвердевание начинается с первичного выделения α -фазы, в которой может иметь место ликвация из-за неравновесного характера затвердевания: α_1 , α_2' , α_3' . При монотектической температуре T_3 появляется некоторый избыток L_{I-3} над ее равновесным количеством и эта жидкость при реакции сливается с жидкой монотектической составляющей. Таким образом, домонотектический сплав меди со свинцом (рис. 63) состоит из ликвированных первичных дендритов, богатых медью, перемежающихся с разделенной монотектикой, состоящей из α_3 (непрерывно связанной с первичными α -дендритами) и $L_{II-3'}$ в междендритных зонах. В соответствии с диаграммой $Cu - Pb$ (рис. 61) L_{II} , находящаяся в участках между α -дендритами, будет при дальнейшем охлаждении ниже монотектической температуры выделять третичную α -фазу, которая будет непрерывно связана с первичной и вторичной. Наконец, при эвтектической температуре L_{II} распадается на эвтектику, состоящую из α -фазы, богатой медью, и β -фазы, богатой свинцом. Эта эвтектика, имеющая частицы очень малых размеров, не разрешается на микрофотографии и имеет вид темных пятен в местах, которые ранее были заняты L_{II} .

Замонотектические сплавы

Появление двух несмешивающихся жидкостей в замонотектических сплавах при температурах выше монотектики приводит к структурным соотношениям, которые не встречались в примерах, описанных выше. При достаточном времени две жидкости разделяются на два слоя, расположенных в соответствии с их плотностью: легкий слой будет находиться сверху, как слой масла над водой. Однако вполне возможно, что обе жидкости образуют эмульсию, в которой мелкие капельки одной жидкости взвешены в другой. Какой из этих возможных случаев будет наблюдаться при данном режиме нагрева и охлаждения, будет зависеть от физических характеристик данной металлической системы, от условий образования второй жидкости и от возможностей расслоения жидко-

¹ Эти реакции можно рассматривать как одновариантную и безвариантную соответственно при постоянном давлении *Прим. ред.*

стей. Данных об этих характеристиках металлов в настоящее время недостаточно.

Пусть замонотектический сплав, например Z на рис. 60, нагревается до высокой температуры, выше T_0 ; сплав будет состоять из одной жидкой фазы. Когда при охлаждении граница несмешиваемости будет пересечена в L_{I-0} , появится вторая жидкость L_{II-0} — по всей вероятности на поверхности ограничивающего сплав сосуда и, возможно, также в различных точ-

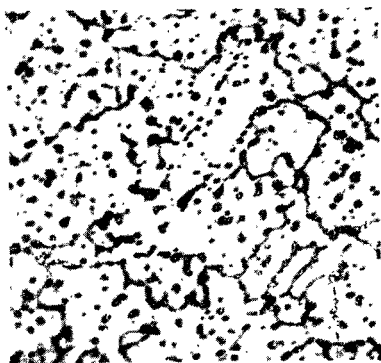


Рис. 63. Домонотектический сплав $\text{Cu}+5\% \text{Pb}$ в литом состоянии

Светлые участки — первичная и монотектическая медь. Темные — свинец, существовавший при монотектической температуре в виде L_{II} .

$\times 100$



Рис. 64. Микроструктура граничной зоны в замонотектическом сплаве $\text{Cu}+50\% \text{Pb}$.

Верхний слой — продукт монотектического распада L_I (36% Pb)

Нижний слой содержит светлые частички Cu , выделившиеся при охлаждении L_{II} между монотектической и эвтектической температурами; матрицей в нижнем слое служит богатая свинцом темная эвтектическая составляющая $\text{Pb}-\text{Cu}$

$\times 100$.

ках объема жидкой ванны. При падении температуры количество L_{II} будет возрастать, и в непосредственной близости от монотектической температуры это количество будет

$$\%L_{II} = \frac{L_{I-3} Z_3}{L_{I-3} L_{II-3}} \times 100 \approx 20\%.$$

При благоприятных условиях эта жидкость образует отдельный слой в тигле или форме. Та часть смеси, которая образуется из L_{I-3} будет теперь образовывать монотектическую составляющую. В случае сплава $\text{Cu}-\text{Pb}$ (50—50), на рис. 64,

это будет верхний из двух слоев, нижний слой из L_{II-3} во время этой реакции остается без изменений. Теперь сплав состоит из верхнего слоя, в котором участки L_{II} окружены α -фазой, и нижнего слоя L_{II} , который еще полностью расплавлен. При непрерывном охлаждении L_{II} в обоих слоях выделяет небольшое количество α -фазы, вплоть до эвтектической температуры, и затем затвердевает в виде эвтектической составляющей. Оба слоя и их структуры показаны на рис. 64.

Область двух несмешивающихся жидкостей

Как и при всяком двухфазном равновесии, область $L_I + L_{II}$ можно рассматривать состоящей из бесконечного числа конод, связывающих для каждой температуры состав L_I и находящийся с ним в равновесии сопряженный состав L_{II} .

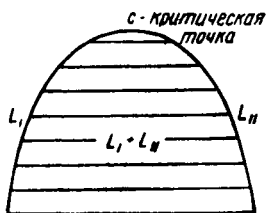


Рис. 65

Эта область ограничивается сверху точкой встречи двух боковых границ, как это показано на рис. 59 и 60, а также в увеличенном виде на рис. 65. С повышением температуры коноды становятся все более короткими, пока длина коноды в вершине области не становится равной нулю. Это критическая точка c , где две жидкие фазы, имеющие одинаковый состав, становятся неразличимыми, т. е. мениск между ними исчезает. При более высоких температурах существует только один жидкий раствор во всем интервале концентраций системы.

Хотя существование равновесия двух жидкостей, ограниченного критической точкой, было доказано, однако нужно отметить, что такое построение было включено и во многие опубликованные диаграммы равновесия, для которых экспериментальные доказательства существования критической точки отсутствуют. Область двух жидкостей может заканчиваться при высоких температурах другой трехфазной изотермой, соответствующей равновесию двух жидких и одной газовой фазы (гл. II).

Предельные случаи монотектики

В большинстве металлических систем монотектического типа найдены весьма узкие пределы растворимости в твердом состоянии. Это становится понятным, если учесть, что всякая

тенденция к сегрегации в отдельных жидких фазах должна быть еще более сильно выражена в твердом состоянии. В результате малой растворимости в твердом состоянии ликвация и сопровождающие ее явления в монотектических системах выражены слабее, чем в эвтектических.

Существуют многие комбинации металлов, считающихся практически нерастворимыми и в твердом и в жидком состояниях. Это условие отвечает предельному случаю монотектики в сочетании с эвтектической (или перитектической) реакцией (рис. 66). Верхняя из двух горизонтальных прямых представляет собой монотектическую реакцию, в которой монотектическая точка L_I почти совпадает с точкой плавления чистого A ; а самая нижняя точка на кривой L_{II} почти совпадает с точкой плавления чистого B . Аналогично этому эвтектическая точка на нижней горизонтали почти совпадает с точкой плавления чистого B . Таким образом, два металла, расплавляемые в одном сосуде, плавятся каждый при своей температуре плавления и остаются в виде раздельных слоев после плавления и после затвердевания.

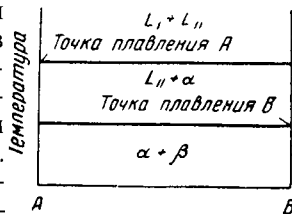


Рис. 66

Практические задачи

1. Начертить диаграмму равновесия системы монотектического типа (подобную диаграмме на рис. 59), где A — металл с более высокой температурой плавления, но монотектическая точка t лежит при 75% B (вместо 25% B). Как это изменение повлияет на относительные количества продуктов монотектического превращения? Как оно повлияет на поведение монотектического сплава при затвердевании?

2. Для сплава, состав которого лежит посередине между чистым A и составом X (на рис. 60) схематически изобразить структуру после затвердевания. Как изменится эта структура после длительного нагревания сплава при температуре T_3 ? Если теперь сплав медленно охладить, то какие изменения произойдут в его структуре?

3. Наметить на рис. 65 три сплава с составами: (а) несколько левее точки c ; (б) совпадающий с точкой c ; (в) несколько правее точки c . Проследить ход превращения каждого сплава при охлаждении и сравнить их между собой.

КОНГРУЕНТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СПЛАВАХ

Когда одна фаза непосредственно превращается в другую фазу без какого-либо изменения состава, такое фазовое превращение называют конгруэнтным. Наоборот, неконгруэнтное фазовое превращение — это такое, при котором имеет место или непрерывное, или скачкообразное изменение состава, как при затвердевании твердых растворов или сплавов эвтектического типа (соответственно). Все чистые компоненты превращаются конгруэнтно. Пример конгруэнтного плавления сплава был приведен в конце гл. 3, где было указано, что минимум (или максимум) температуры плавления изоморфной системы лежит в точке конгруэнтного плавления.

Промежуточные фазы, т. е. такие, которые не являются изоморфными ни с одним из компонентов металлической системы (на диаграмме равновесия), располагаются между растворами на базе компонентов, часто классифицируются на две группы в зависимости от того, плавятся ли они конгруэнтно или неконгруэнтно. Промежуточные фазы, плавящиеся неконгруэнтно, будут рассмотрены в последующих главах в которых обсуждаются перитектическая, перитектоидная (с неконгруэнтным превращением) и синтектическая реакции. Здесь же будут рассмотрены фазы, плавящиеся конгруэнтно. Эти фазы иногда называются интерметаллическими соединениями. Применение этого термина в ряде случаев хорошо обосновано, так как некоторые промежуточные фазы проявляются при составах, отвечающих простым отношениям атомов двух рассматриваемых видов. Однако имеется столько очевидных исключений, что целесообразно рассматривать все эти фазы просто как промежуточные фазы и обозначать их вместо молекулярных символов просто греческими буквами. В последние годы авторы диаграмм фазового равновесия все более склоняются к такой системе обозначений.

Пример промежуточной фазы с конгруэнтным плавлением можно взять из системы $Mg-Si$ (рис. 67). Здесь β -фаза (которая, кстати, отвечает составу Mg_2Si) делит диаграмму состояния на две независимые части. Сплавы магния и в об-

разуют одну эвтектическую систему, а сплавы β и кремния — другую. Отсюда видно, что конгруэнтно плавящаяся промежуточная фаза ведет себя как компонент. Действительно, каждую промежуточную фазу, которая ведет себя конгруэнтно при всех превращениях, которым она подвержена, можно рас-

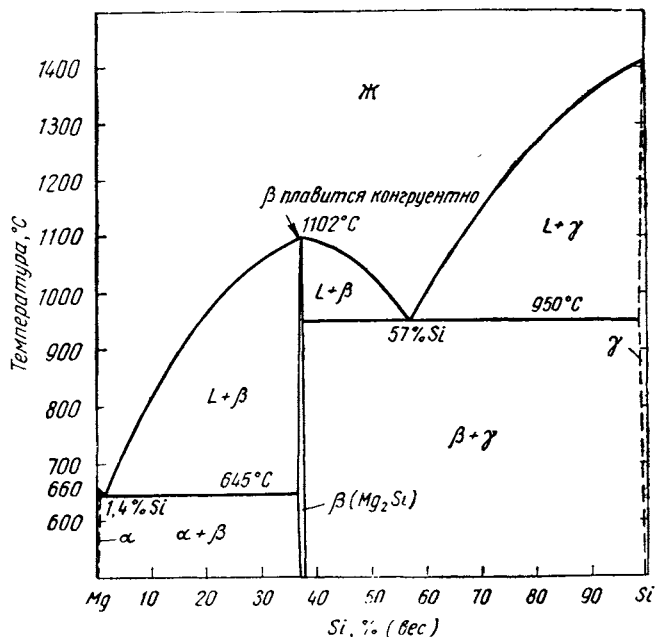


Рис. 67. Диаграмма равновесия системы Mg—Si

смагивать как компонент. По этой причине определение компонента (гл. I) не ограничивается понятием простого вещества. В двухкомпонентных системах такое разделение диаграммы равновесия на две секции, лежащие между первичными и промежуточными «компонентами», не дает особых преимуществ. Однако в тройных металлических системах такой метод дает значительное упрощение, как это будет показано в гл. XVII.

Представленная диаграмма является, очевидно, одной из многих возможных комбинаций. Появление в системе двух эвтектик случайно. Между несколькими компонентами возможно равновесие любого типа. Необходимо также отметить, что область составов промежуточной фазы может быть в некоторых случаях очень узкой, так что она может быть пока-

зана только одной линией. Действительно, ширина β -области на рис. 67 преувеличена, область показана в виде некоторой площади. Найдены также широкие интервалы твердых растворов на базе промежуточных фаз.

Конгруэнтное превращение в твердом состоянии

Конгруэнтное превращение может иметь место при превращениях твердой фазы в твердую же, а также и твердой фазы в жидкую. Интересный пример можно найти в системе Fe — Cr (рис. 68). Здесь имеют место три вида конгруэнтного пре-

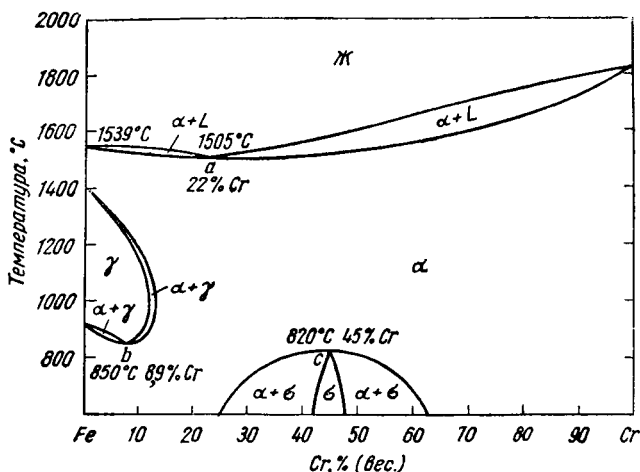


Рис 68. Диаграмма равновесия системы Fe — Cr

вращения: (1) минимум температуры плавления в точке *a*; (2) конгруэнтное превращение первичного твердого раствора γ в твердый раствор α при минимальной температуре превращения (точка *b*) и (3) конгруэнтное превращение промежуточной σ -фазы в α -фазу при максимальной температуре превращения (точка *c*). В этом случае единственным полностью конгруэнтным сплавом будет сплав, отвечающий составу с минимальной температурой плавления; «Сплав β^* » и «сплав γ » плавятся неконгруэнтно. Отсюда деление диаграммы на две независимые части возможно только при составе с минимальной температурой плавления. Следует отметить, что так называе-

* По-видимому, не β , а σ . Прим. ред.

мая « γ -петля» проходит через минимум или максимум не во всех системах, где она обнаруживается. Наоборот, область $\alpha + \gamma$ может иметь вид полумесяца, наивысшая и наинизшая точки которого лежат на оси ординат (по составу — чистый металл).

Упорядоченная кристаллическая структура

Многие промежуточные фазы имеют упорядоченную кристаллическую структуру. Это означает, что атомы двух видов вместо того, чтобы располагаться в узлах кристаллической решетки произвольно, как в обычных первичных твердых растворах замещения, имеют свои особые положения в решетке. Например, в простом случае атомы двух видов могут чередоваться вдоль какого-либо главного направления в кристаллической решетке, так что ближайшими соседями каждого атома A будут только атомы B , а каждый атом B будет иметь ближайшими соседями только атомы A .

Эта особенность кристаллической структуры не требовала бы специального обсуждения, если бы не существовали случаи, когда упорядоченная кристаллическая структура превращается (конгруентно) в неупорядоченную кристаллографически идентичную первой и отличающуюся от нее лишь отсутствием порядка¹. Возникает вопрос, следует ли такое превращение рассматривать как истинное фазовое превращение?

Однако гетерогенное равновесие касается только условий сосуществования отличных одно от другого состояний вещества. Чтобы установить различие между фазами, достаточно показать, что при равновесии два состояния могут сосуществовать в физическом соприкосновении при наличии между ними резкой границы. Критерием для различения двух состояний, расположенных таким образом, может быть любое свойство определяемое извне. Последние исследования² для спорного случая Cu_3Au и некоторых других показали, что упорядоченное и неупорядоченное состояния могут сосуществовать в равновесии. Поэтому будет правильно представлять на фазовой диаграмме реакцию «порядок — беспорядок» как нормальное фазовое превращение³.

¹ Детальный обзор по этому вопросу см. F. C. Nix, W. Shockley, Order—Disorder Transformation in Alloys, Revs. Mod. Phys. 10:1 (1938). Успехи физических наук, XX., 1938 г.

² F. N. Rhines, J. B. Newkirk. Trans. Am. Soc. Metals, 45, 1029—1055 (1952).

³ См. примечание на стр. 113

Свойства промежуточных фаз

Простые кристаллические структуры, встречающиеся у большинства металлов и их первичных твердых растворов, характеризуются высокой пластичностью и мягкостью. Кристаллы со сложными структурами имеют обычно высокую твердость и являются сравнительно (иногда — очень) хрупкими. Поскольку большинство промежуточных фаз имеет сложные кристаллические структуры, следует ожидать, что они будут твердыми и хрупкими. Имеются, конечно, существенные исключения. Эвтектика, эвтектоид и другие двухфазные составляющие, содержащие промежуточную фазу, естественно в какой-то степени заимствуют свойства этой фазы — в соответствии с ее количественной долей и распределением. Поэтому многофазные сплавы, содержащие промежуточные фазы, являются, как правило, более твердыми и хрупкими, чем сплавы, состоящие только из первичных твердых растворов.

Практические задачи

1. Начертить фазовую диаграмму для системы AB , имеющей промежуточную фазу γ при 50% B ; частичная система $A\gamma$ — эвтектического типа; частичная система $B\gamma$ — монотектического типа при высокой температуре с эвтектической реакцией при низкой температуре.

2. Предсказать структурные изменения, которые произойдут при охлаждении железохромового сплава с 8,9% Cr от 1600° до комнатной температуры. Какая будет разница, если изменить состав до 8% Cr ? (при решении задачи воспользоваться рис. 68).

3. Железохромовые сплавы (рис. 68), содержащие 44 и 45% Cr , соответственно превращаются из α и σ путем охлаждения от 1000° до комнатной температуры. Какая разница будет наблюдаться в структурных изменениях этих сплавов?

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ПЕРИТЕКТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

В реакциях перитектического типа при повышении температуры одна фаза распадается на две новые, аналогично эвтектическим безвариантным реакциям, которые характеризуются распадом одной фазы на две новые при понижении температуры. Собственно перитектическая реакция состоит при нагреве в распаде одной твердой фазы на жидкую и новую твердую фазы:

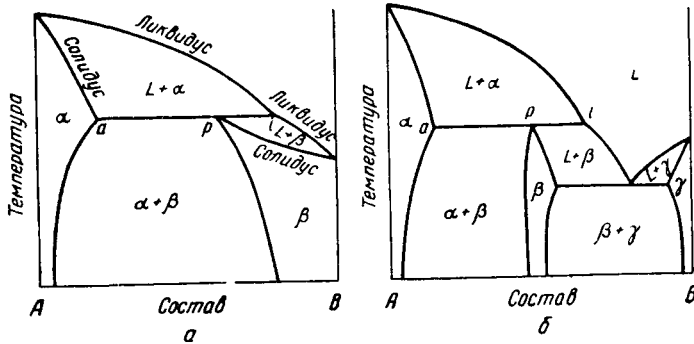
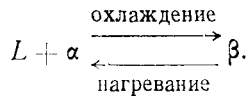


Рис. 69

Другими словами, твердая фаза плавится неконгруэнтно, т. е. с распадом. Реакция этого типа представлена на рис. 69, а, где β-фаза перитектического состава (точка P) плавится, распадаясь на L + α состава l и a при температуре перитектической реакции. Твердая фаза в перитектической точке не обязательно должна быть первичным твердым раствором; на самом деле чаще встречаются промежуточные фазы (рис. 69, б), которые плавятся неконгруэнтно.

Соображения, необходимые для того, чтобы проанализировать перитектическое равновесие с точки зрения правила фаз, были уже изложены в связи с эвтектической системой и не нуждаются в повторении. Перитектическая линия должна быть, конечно, горизонтальной (изотермической), потому что она представляет одновариантное¹ равновесие между тремя фазами. Границы двухфазных областей пересекают изотерму перитектической реакции под такими углами, что их продолжения попадают только в двухфазные, а не в однофазные области диаграммы, каждая однофазная область может соприкасаться с перитектической линией только в одной единственной точке.

Равновесное затвердевание перитектических сплавов

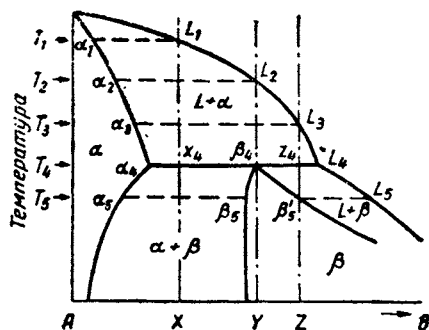


Рис. 70

Рассмотрим ход затвердевания перитектического сплава состава Y на рис. 70. При охлаждении из полностью жидкого состояния ликвидус достигается при температуре T_2 , где начинают образовываться кристаллы α -фазы (α_2). Состав жидкости по мере падения температуры перемещается вправо, а твердой фазы выделяется

все больше и больше. Состав α -фазы, изменяющийся вдоль линии солидус, достигает конца перитектической линии (α_4), когда состав жидкости достигнет противоположного конца (L_4).

$$\begin{aligned} \% \alpha \text{ (сплав } Y \text{ выше перитектической температуры)} &= \\ &= \frac{\beta_4 L_4}{\alpha_4 L_4} \times 100 \approx 35\%; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% L \text{ (сплав } Y \text{ выше перитектической температуры)} &= \\ &= \frac{\alpha_4 \beta_4}{\alpha_4 L_4} \times 100 \approx 65\%. \end{aligned}$$

Теперь происходит перитектическая реакция: жидкость и α соединяются, образуя β . В условиях равновесия затвердевание

¹ Безвариантное при постоянном давлении, как на рис. 69 а и б Прим ред

должно быть завершено изотермически и вся фаза α , образовавшаяся ранее, равно как и жидкость, будут исчерпаны.

Если состав сплава взят левее перитектической точки, например X на рис. 70, α -фаза не будет полностью израсходована на образование фазы β . В этом сплаве затвердевание начинается при T_1 , где впервые появляется α_1 . Непосредственно над перитектической температурой количества α и жидкости будут:

$$\begin{aligned} \% \alpha \text{ (сплав } X \text{ выше перитектической температуры)} &= \\ &= \frac{x_1 L_4}{\alpha_1 L_4} \times 100 \approx 80\%, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% L \text{ (сплав } X \text{ выше перитектической температуры)} &= \\ &= \frac{x_1 x_4}{\alpha_1 L_4} \times 100 \approx 20\%. \end{aligned}$$

Сразу же чуть ниже перитектической температуры жидкость исчезнет и останутся только твердые фазы α и β :

$$\begin{aligned} \% \alpha \text{ (сплав } X \text{ ниже перитектической температуры)} &= \\ &= \frac{x_1 \beta_4}{\alpha_4 \beta_4} \times 100 \approx 70\%, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \beta \text{ (сплав } X \text{ ниже перитектической температуры)} &= \\ &= \frac{\alpha_4 x_4}{\alpha_4 \beta_4} \times 100 \approx 30\%. \end{aligned}$$

Заметим, что количество α -фазы при перитектической реакции уменьшилось от $\sim 80\%$ до $\sim 70\%$.

Если состав сплава лежит правее перитектической точки (например, сплав Z на рис. 70), то после перитектической реакции будет оставаться избыток жидкости. В этом случае затвердевание начинается при T_3 , где впервые выделяется α_3 . Ко времени достижения перитектической температуры будет присутствовать небольшое количество α -фазы:

$$\begin{aligned} \% \alpha \text{ (сплав } Z \text{ выше перитектической температуры)} &= \\ &= \frac{z_1 L_4}{\alpha_4 L_4} \times 100 \approx 10\%, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% L \text{ (сплав } Z \text{ выше перитектической температуры)} &= \\ &= \frac{z_1 z_4}{\alpha_4 L_4} \times 100 \approx 90\%, \end{aligned}$$

и она будет полностью израсходована на образование β -фазы:

$$\begin{aligned} \% \beta \text{ (сплав } Z \text{ ниже перитектической температуры)} &= \\ &= \frac{z_4 L_4}{\beta_4 L_4} \times 100 \approx 30\%, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% L \text{ (сплав } Z \text{ ниже перитектической температуры)} &= \\ &= \frac{\beta_4 z_1}{\beta_4 L_4} \times 100 \approx 70\%. \end{aligned}$$

Отметим, что количество жидкости снизилось до $\sim 70\%$, а количество образовавшейся β -фазы оказалось много большим, чем имевшееся количество α .

Реальное затвердевание перитектических сплавов

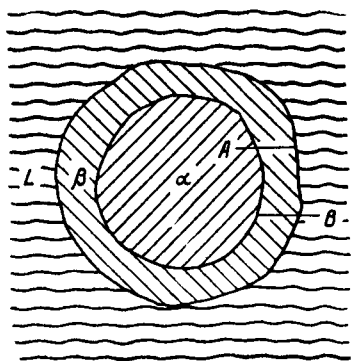


Рис. 71. Схема перитектической реакции между первичной α -фазой и жидкостью L с образованием оболочки β -фазы. Реакция развивается благодаря диффузии атомов A наружу, а атомов B — внутрь, сквозь оболочку

Отклонения от равновесия при реальном затвердевании перитектических сплавов обычно очень велики. Это вызвано тем, что продукт реакции, β -фаза, обязательно образуется на поверхности раздела между α и жидкостью, становясь препятствием для диффузии, которая необходима для продолжения реакции (рис. 71). Чтобы превратить α в β , атомы A должны диффундировать из α -фазы и заменяться атомами B , которые по необходимости должны поступить из жидкости. Все эти атомы должны пройти через β -зону. По мере утолщения слоя β расстояние, на которое должны транспортироваться эти атомы, увеличивается. Таким

образом, первый слой β образуется быстро, но его рост идет с убывающей скоростью, так что часто реакция оказывается незавершенной даже после того, как температура упала ниже перитектической и стала настолько низкой, что дальнейшая диффузия практически исключена.

Рассматривая далее процесс реального затвердевания, можно видеть, что ликвация вызывает дальнейшее отклонение от равновесия. Сплав X на рис. 72 затвердевает вначале пу-

тем выделения ликвированной первичной α -составляющей. При перитектической температуре количество фазы α будет меньше, а количество жидкости больше, чем должно было быть при затвердевании в условиях равновесия:

$$\begin{aligned} \% \alpha'_4 \text{ (сплав } X \text{ выше перитектической температуры)} &= \\ &= \frac{x_1 L_1}{\alpha'_4 L_1} \times 100 \approx 60\%, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% L_1 \text{ (сплав } X \text{ выше перитектической температуры)} &= \\ &= \frac{\alpha'_4 x_1}{\alpha'_4 L_1} \times 100 \approx 40\%. \end{aligned}$$

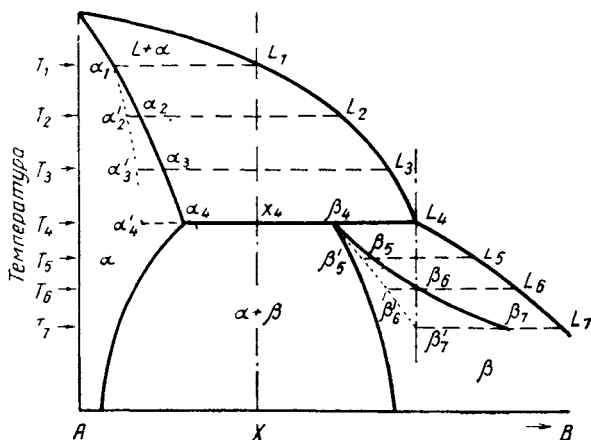


Рис. 72

Следовательно, первичная α -составляющая богаче компонентом А, чем должно было быть. Далее будет происходить частичная реакция жидкости с α -фазой. Слой фазы β перитектического состава образуется путем соединения некоторого количества фазы α и относительно большого количества жидкости. Когда, как это обычно имеет место, температура упадет ниже T₄, до того, как перитектическая реакция закончится, оставшаяся жидкость состава L₄ будет затвердевать непосредственно¹ в ликвированную фазу β ; т. е. L₄ сначала выделит β_4 , а затем — порции β , состав которых изменяется вдоль ниж-

¹ Без взаимодействия с фазой α . Прим. ред.

ней линии солидус; в результате средний состав будет изменяться в последовательности β_5' , β_6' и β_7' . При T_7 жидкость будет полностью израсходована и весь сплав станет твердым. Теперь микроструктура состоит из первичной ликвированной

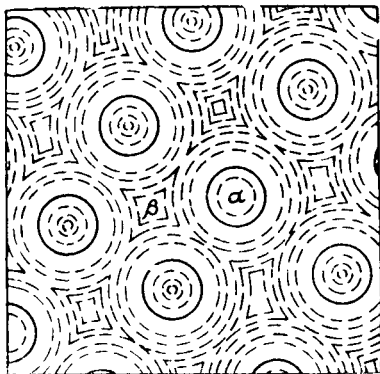


Рис. 73 Схематическое изображение оболочек в литом сплаве перитектического типа.

Остатки ликвированной первичной α -фазы показаны сплошными кружками внутри α -фазы, окружена слоями фазы β перитектического состава. Остальное пространство заполнено ликвированной β , показанной пунктирными контурами.

α -составляющей, окруженной зонами вторичной перитектической фазы β постоянного состава; остальное пространство заполнено третичной ликвированной β -фазой (рис. 73).

Оболочки

Слой перитектической фазы β бывает часто таким тонким, что в микроструктуре он незаметен. Однако, когда он бывает достаточно толстым, чтобы быть различимым, он появляется в форме «оболочек», окружающих каждую частицу первичной составляющей. Эта особенность структуры носит название «оболочки». Примеры оболочки показаны на рис. 74 и 75, на которых изображены структуры перитектической системы Ag—Pt (рис. 76). Ликвация в светлой α -фазе видна по изменению от белого до светло-серого; β -оболочка видна как серый слой окраски средней интенсивности — между светлыми и темными участками. Самые темные участки представляют собой ликвированную β -фазу.

Затвердевание некоторых других сплавов

Сплав Z на рис. 77, который при равновесных условиях должен был затвердеть с образованием структуры, состоящей только из фазы β , может получить в процессе реального



Рис. 74 Литой доперитектический сплав Pt+25% Ag:

Белая матрица — первичная фаза , богатая Pt; темные участки — фаза β . $\times 500$

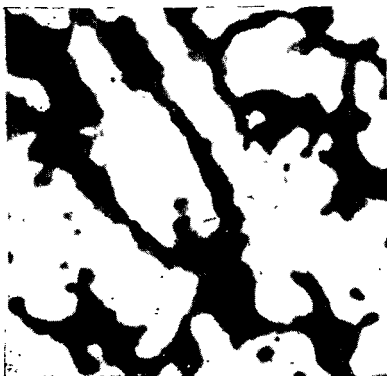


Рис. 75 Литой заперитектический сплав Pt+60% Ag.

Белые поля — остатки ликвидированной фазы α ; темные участки β -фаза, у которой наружные зоны имеют перитектический состав, а центральные зоны (самые темные) представляют собой ликвидированную фазу β , образовавшуюся при температурах ниже температуры перитектической реакции. $\times 1000$

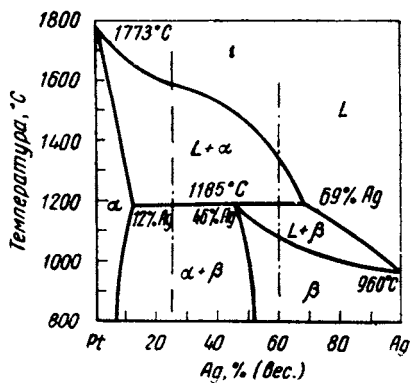


Рис. 76. Диаграмма равновесия системы Pt — Ag

затвердевания двухфазную структуру. В температурном интервале от T_1 до T_4 выделяются первичные α -кристаллы. Если при T_4 перитектическая реакция не дошла до конца, может

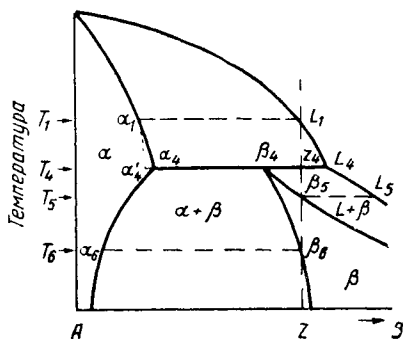


Рис 77

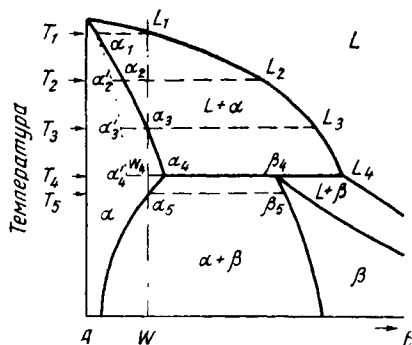


Рис 78

сохраниться некоторая часть первичной ликвированной α -составляющей, окруженная оболочкой вторичной перитектической составляющей β , как это имеет место в сплаве с 60% Ag на рис. 75. Остальная часть жидкости при затвердевании превращается в ликвированную β -фазу. Последующие изменения в твердом состоянии будут рассмотрены ниже.

Явление, противоположное только что описанному, обнаруживается в сплавах, состав которых лежит за окончанием перитектической изотермы на стороне твердой α -фазы (сплав W на рис. 78). Здесь равновесное затвердевание приведет к образованию структуры, состоящей только из α -фазы; при реальном же затвердевании в литой структуре образуется некоторое количество β -фазы. Если ликвация первичной α -фазы значительна, то при T_4 остается часть жидкости:

$$\begin{aligned} \% \alpha \text{ (сплав } W \text{ выше перитектической температуры)} &= \\ &= \frac{W_4 L_4}{\alpha'_4 L_1} \times 100 \approx 90\%, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% L \text{ (сплав } W \text{ выше перитектической температуры)} &= \\ &= \frac{\alpha'_4 W_4}{\alpha'_4 L_1} \times 100 \approx 10\%. \end{aligned}$$

Эта жидкость будет реагировать с фазой α , образуя перитектическую фазу β , и если при этом жидкость прореагирует не полностью, то она затвердеет в ликвированную β -фазу.

Очевидно, что неравновесное затвердевание может вызвать избыток α - или β -фазы в структуре. Сплавы, богатые A , имеют тенденцию к сохранению избытка β -фазы, тогда как сплавы, богатые B , могут иметь избыток α -фазы. Различия относительных скоростей диффузии в разных фазах и различие их количественных соотношений, связанных с составами фаз на перитектической линии, могут в различных металлических системах оказывать существенное влияние на характер литой микроструктуры.

Нужно отметить, что хотя и эвтектические и перитектические структуры состоят из двух фаз, они легко различаются, так как: 1) перитектика не имеет двухфазных составляющих и 2) в перитектическом сплаве ликвированными могут быть обе фазы.

Термическая обработка перитектических сплавов

Там, где существует ликвационная неоднородность или неравновесные пропорции между имеющимися фазами, следует ожидать, что гомогенизирующая термическая обработка при температуре, достаточной, чтобы обеспечить заметную скорость диффузии без фазовых превращений, вызовет приближение сплава к равновесию. Так, сплав W на рис. 78 может быть превращен в гомогенный, состоящий из α -фазы, путем нагрева в течение некоторого времени при температуре между T_3 и T_5 ; быстрое охлаждение (закалка) до комнатной температуры должно в общем сохранить гомогенную α -структуру в виде пересыщенного твердого раствора. При любой температуре ниже T_5 , обеспечивающей заметную скорость диффузии, фаза β может появиться снова в виде выделений типа видманштеттовых. В сплавах этого типа возможно дисперсионное твердение, как и в тех системах эвтектической группы, где линия растворимости наклонена в сторону снижения растворимости при понижении температуры.

Подобным же образом сплав Z на рис. 77 может быть гомогенизирован до получения однородной фазы β , если его нагревать в течение длительного времени при температуре, лежащей между T_5 и T_6 . Можно ожидать, что медленное охлаждение или закалка с последующим нагревом до температуры ниже T_6 вызовет выделение α -фазы с видманштеттовой структурой. При условии необходимого кристаллографическо-

го соотношения фаз этот сплав может быть также подвергнут дисперсионному твердению.

Сплавы промежуточного типа, например X на рис. 72, не могут быть гомогенизованы до однофазной структуры, однако количественное соотношение обеих фаз может быть термической обработкой изменено в сторону равновесных количеств. Может быть исправлена ликвация внутри отдельных составляющих, а также произведена сфероидизация составляющей, имеющейся в меньшем количестве.

В этих сплавах, как и в эвтектических, может иметь место пограничное оплавление с той разницей, что оплавление может происходить при температуре ниже перитектической. Если имеется ликвидированная β -составляющая, а она может присутствовать даже в сплаве, лежащем левее перитектической линии, местное оплавление может произойти при температуре плавления наиболее легкоплавкой зоны β -составляющей. По этой причине при термической обработке перитектических сплавов медленный нагрев до температуры гомогенизации особенно важен.

Предельные случаи перитектики

Если область гомогенности промежуточной β -фазы очень узка (рис. 79), она может быть показана на диаграмме равновесия одной линией. Области существования первичных

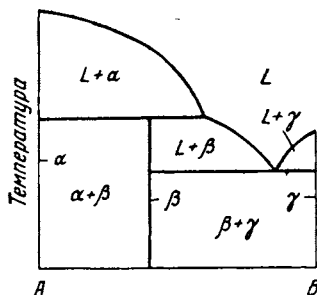


Рис. 79

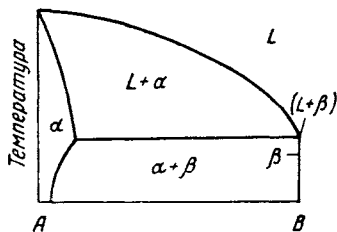


Рис. 80

твердых растворов в некоторых системах также бывают весьма узкими, так что площади, отвечающие твердым фазам, на диаграмме показать нельзя. Эти особенности сказываются на интерпретации диаграмм равновесия только в том отношении, что почти полностью устраняют необходимость учитывать

ликвационные явления; неполная перитектическая реакция наблюдается также и в этих системах.

Если перитектическая точка находится очень близко к краю изотермы перитектической реакции, то становится очень затруднительным отличить эвтектическую реакцию от перитектической (рис. 80 и 42). Единственное средство различить в некоторых случаях эти реакции заключается в тщательном сравнении температуры реакции с температурой плавления компонента B (см. главу XXI). Если температура реакции выше — система перитектическая; если ниже — эвтектическая. В том и другом случаях область $L + \beta$ становится так мала, что не может быть показана на диаграмме.

Механические свойства перитектических сплавов

Механические свойства перитектических сплавов, которые обычно являются двухфазными, связаны с микроструктурой, и здесь можно пользоваться принципами, изложенными для эвтектических сплавов. Однако необходимо отметить следующие особенности перитектических сплавов: 1) индивидуальные фазы обычно значительно отклоняются от состояния гомогенного равновесия и 2) размеры частиц в литых перитектических сплавах редко бывают малыми. Первая из этих особенностей означает, что правильного (линейного) изменения свойств в двухфазной области ожидать не следует, если для приближения к состоянию равновесия не приняты специальные меры (деформация, термическая обработка). Крупнозернистость перитектической структуры сказывается на механических свойствах только отрицательно, так как ограничивает возможность повышения твердости путем измельчения продуктов реакции.

Практические задачи

1. Система AB образует соединение $AxBy$, плавящееся конгруентно. Сплавы между A и $AxBy$ — эвтектического типа; сплавы между $AxBy$ и B — перитектического типа. Начертить диаграмму равновесия для этой системы.

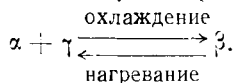
2. Возьмем сплав X на рис. 72; как изменится литая микроструктура, если точку β_4 несколько сместить влево? вправо?

3. Пусть сплав W на рис. 78 гомогенизован длительной термообработкой при T_4 . Затем, непосредственно перед охлаждением до комнатной температуры, температура сплава быстро повышается до T_2 . Какой будет микроструктура сплава W ?

4. Описать литую микроструктуру заперитектического сплава (т. е. имеющего состав посередине между P и I) в системе, показанной на рис. 69, б.

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ПЕРИТЕКТОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Перитектоидная реакция (которую иногда называют метатектической) относится к перитектической так же, как эвтектоидная реакция относится к эвтектической. В перитектоидной реакции участвуют только твердые фазы:



Твердая фаза β при нагревании распадается на две новые твердые фазы (рис. 81). Это один из видов неконгруэнтного превращения в твердом состоянии.

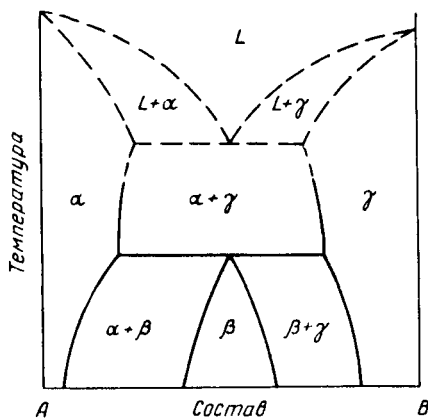


Рис 81

Хотя перитектоидная реакция обычна для металлических систем, среди технических сплавов она встречается настолько редко, что опытных данных о ней весьма мало. Основываясь на подобии перитектоидной и перитектической реакций, можно было бы ожидать, что перитектоидное превращение будет очень медленным. Реакция между высокотемпературными фазами (α и γ) при охлаждении должна протекать на межфазовой

границе, где должен образовываться слой низкотемпературной β -фазы. Для продолжения реакции необходима диффузия через растущий слой β при относительно низкой температуре, где скорости диффузии малы. Поэтому обычно можно ожидать, что по достижении комнатной температуры превращение будет неполным.

Имеющиеся экспериментальные данные указывают на существование ряда усложнений. Во-первых, превращение может происходить через серию нестабильных переходных состояний, которые меняют его механизм и скорость. Во-вторых,

кристаллографические факторы, влияющие на направление диффузии и рост фаз, могут влиять на морфологию продуктов реакции. Наконец, часто случается, что состав низкотемпературной фазы (β) так мало отличается от состава одной из высокотемпературных фаз, что роль диффузии в процессе превращения становится очень малой.

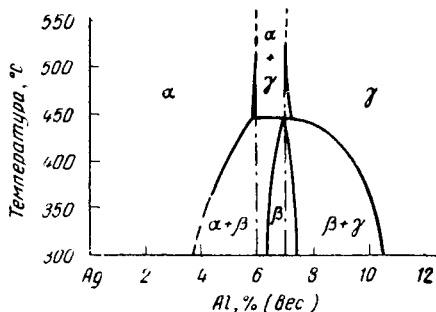


Рис 82 Часть диаграммы равновесия системы Ag—Al

Пример перитектоида можно найти в системе Ag—Al (рис. 82). Здесь область составов β -фазы частично накладывается на интервал составов высокотемпературной фазы γ . После закалки от температур, несколько превышающих температуру реакции, микроструктура сплава с 7% Al состоит из γ -матрицы с частичками α -фазы (рис. 83, А). После того как этот сплав охлажден несколько ниже перитектоидной температуры и выдержан несколько часов, его структура состоит почти исключительно из β -фазы с небольшим числом непревращенных частиц α -фазы (рис. 83, В). Очевидно, фаза γ превращается в β почти без изменения концентрации (или полностью без изменения концентрации), и в дальнейшем α постепенно растворяется в β . Реакция образования β начинается на межфазовой границе α — γ и распространяется в γ -фазу с большой скоростью. Это можно видеть по микроструктуре сплава после частичного превращения (рис. 83, Б). В микроструктуре присутствуют три фазы (α , β и γ). Поскольку, согласно правилу фаз, в этом случае в равновесии должны присутствовать только две фазы, ясно, что микроструктура на рис. 83 представляет собой неравновесное состояние.

Доперитектоидный сплав с 6% Al, закаленный от температуры, лежащей выше перитектоидной, состоит из α -матрицы с включениями частиц γ (рис. 84, А). Здесь также при длительной термической обработке ниже температуры реакции γ превращается в β и большая часть α -фазы растворяется в β -фазе (рис. 84, Б).

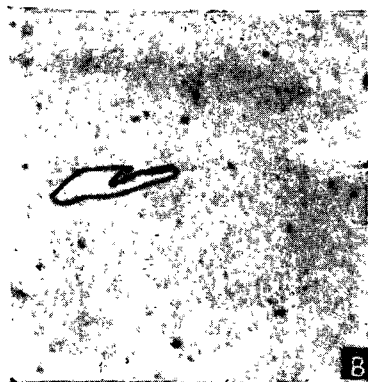
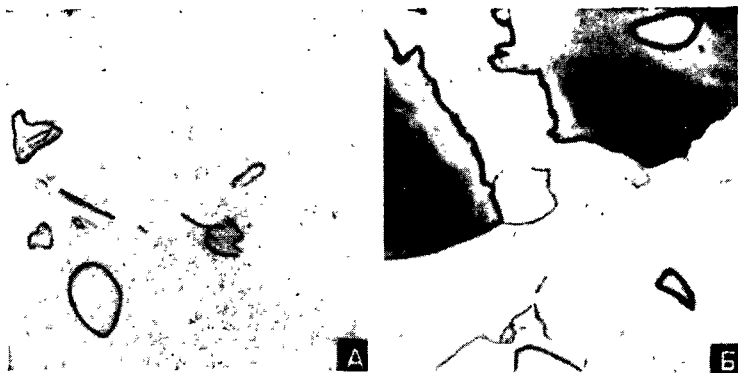


Рис. 83.

Почти перитектоидный сплав $\text{Ag} + 7\% \text{Al}$ $\times 150$. А — Закалка после длительной выдержки над перитектоидной температурой «Островки» α -фазы в матрице из γ -фазы Б — частичное превращение, закалка после выдержки, 20 мин при температуре несколько ниже температуры перитектоида. Значительная часть фазы γ , которая была прежде светлой, превратилась в темную β . Светлые островки фазы α мало изменились В — полное превращение при охлаждении до температуры несколько более низкой, чем перитектоидная и двухчасовой выдержки при этой температуре. Темная матрица — фаза β ; светлый участок — остаток фазы α , нерастворившийся в β .



Рис. 84. Доперитектоидный сплав $\text{Ag} + 6\% \text{Al}$. $\times 150$:

А — стабилизация (закалка после длительной выдержки при температуре несколько более высокой, чем перитектоидная). Участки с резко очерченными границами — γ -фаза; зерна α -матрицы можно отличить по полосам двойникования. Б — полное превращение (закалка после выдержки 2 часа при температуре несколько ниже перитектоидной). Серая матрица фаза β ; светлые участки — остаточная α -фаза

Предельные случаи перитектоида

Довольно обычны диаграммы равновесия с предельным случаем перитектоида в сочетании с предельным случаем эвтектоида (рис. 85). Здесь составы перитектоида и эвтектоида лежат близко к концам соответствующих изотерм. По относительному положению двухфазных областей можно сказать, ка-

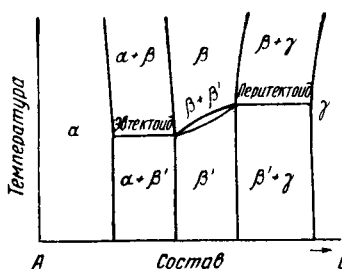


Рис. 85

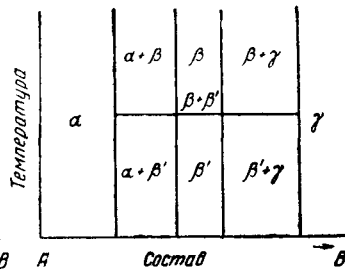


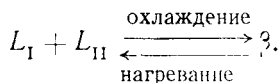
Рис. 86

кая из этих реакций перитектоидная и какая — эвтектоидная. У перитектоидной реакции двухфазные области $(\beta + \beta')$ и $(\beta' + \gamma)$ лежат ниже изотермы этой реакции, а одна $(\beta + \gamma)$ — выше ее. У эвтектоида наблюдается обратная картина. В случае, когда разница температур обеих реакций незначительна, соединительная двухфазная область $(\beta + \beta')$ превращается в горизонтальную линию (рис. 86). Это предельное условие, вероятно, никогда не осуществляется полностью, однако некоторые системы настолько приближаются к нему, что диаграмма должна выглядеть именно так. Равновесия такого типа иногда связаны с превращением из упорядоченного состояния в неупорядоченное; например, β' -фаза может быть упорядоченной, а β -фаза неупорядоченной¹.

¹ Диаграмма, аналогичная показанной на рис. 86, может иметь место в том случае, когда разупорядочение (или упорядочение) происходит как превращение II рода. В этом случае граница между β и β' не должна быть двухфазной. Пограничная линия (она может быть и наклонной) представляет в этом случае предельную температуру (точку Курнакова), выше которой упорядочение отсутствует. Фаза β' изменяет степень своей упорядоченности при нагревании, которая постепенно уменьшается до нуля в точке Курнакова. *Прим. ред.*

ДВОЙНЫЕ СИНТЕКТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Аналогично монотектической разновидности эвтектики существует синтектическая реакция, являющаяся разновидностью перитектики. При этой реакции повышение температуры приводит к распаду твердой фазы на две несмешивающиеся жидкости:



Этот случай иллюстрируется рис. 87. Такая диаграмма может быть ограничена полем двух жидкостей с верхней критической точкой, но это лишь одна из нескольких возможностей (см. гл. VI). Диаграмма на рис. 87 дополнена двумя эвтектическими реакциями (пунктирные линии), но это сделано произвольно и для синтектики вовсе не обязательно.

Так как среди промышленных сплавов до настоящего времени не наблюдалось синтектических реакций, о характере превращения в таких сплавах известно очень мало. Однако легко видеть из диаграммы равнове-

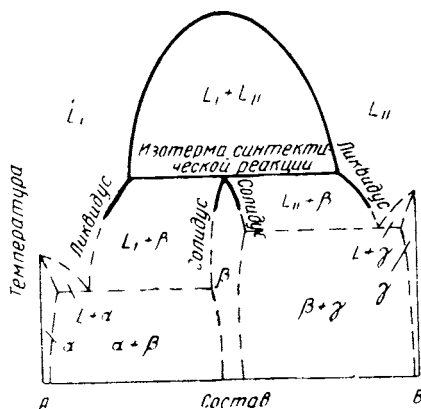


Рис. 87

сия, что каждый жидкий сплав, состав которого попадает в область составов синтектической линии, должен разделиться на две жидкости, существующие в сосуде скорее всего в виде отдельных слоев. Затвердевание должно начаться на изотерме синтектической реакции, причем L_I должна соединяться с L_{II} , образуя β -фазу. Очевидно, β -фаза будет образовываться на межфазовой границе между жидкими слоями и

будет препятствовать дальнейшей реакции, в результате чего заметный слой β сможет образоваться только при очень длительной выдержке. Поэтому следует ожидать, что «сплав» будет затвердевать в основном в виде двух независимых частей с небольшим реакционным слоем между ними. L_I будет затвердевать как эвтектический сплав в эвтектической системе $\alpha + \beta$, а L_{II} — как доэвтектический сплав в эвтекти-

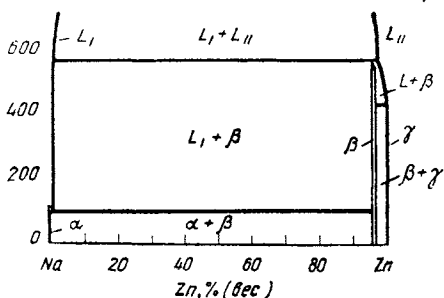


Рис. 88 Диаграмма равновесия системы Na — Zn

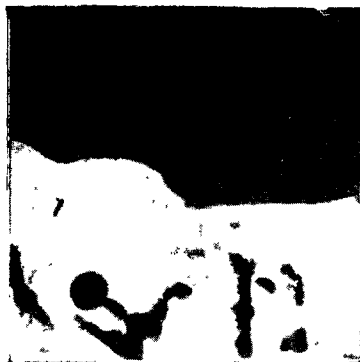


Рис. 89. Микроструктура места соединения двух слоев в литом «сплаве», состоящем из равных частей натрия и цинка

Нижний слой — сложная β фаза, верхний слой — почти чистый натрий. Темные участки в слое фазы β — включения натрия. $\times 75$

ческой системе $\beta + \gamma$. При изменении состава сплава от одного конца синтетической линии до другого будут изменяться только относительные количества двух жидкостей. Поэтому отличить синтетический сплав от сплавов, составы которых лежат по обе его стороны, невозможно, за исключением, конечно, случая достижения истинного равновесия.

Вероятно, наиболее известный пример относительно редкой реакции синтетики найден в системе Na — Zn (рис. 88). Здесь так же, как это было обнаружено в случае перитектоида в системе Ag — Al (гл. IX), состав низкотемпературной фазы β перекрывается с областью высокотемпературной фазы L_{II} . Выше синтетической температуры «сплав», составленный из равных частей натрия и цинка, существует в виде двух жидких слоев L_I и L_{II} . После охлаждения богатая цинком жидкость L_{II} превращается непосредственно в твердую фазу β ,

оставляя богатый натрием слой L_1 неизменным до тех пор, пока он, наконец, не затвердеет в виде предельной эвтектики сразу же после перехода через температуру плавления натрия. Поскольку это изменение происходит в общем без помощи диффузии, оно не тормозится твердыми слоями, лежащими между двумя жидкими. Конечная микроструктура состоит из однофазного слоя β в линейном контакте с почти однофазным слоем α (натрий) (рис. 89).

СЛОЖНЫЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ

Мы рассмотрели элементы, из которых строятся двухкомпонентные диаграммы фазового равновесия металлических систем. Теперь полезно познакомиться с тем, как сочетаются эти элементы для получения некоторых известных нам диаграмм сложной конфигурации. Предварительно сделаем краткий обзор принятых нами элементов диаграммы.

Однофазное равновесие, будучи трехвариантным¹, может быть представлено площадью любой формы, заполняющей пространство, не занятое двухфазными областями. Для каждой фазы, имеющейся в системе, должна быть своя площадь, хотя иногда эта площадь может быть исчезающе малой ширины.

Двухфазное равновесие является двухвариантным¹ и должно быть представлено парой сопряженных граничных линий; каждая точка одной границы связана изотермической линией (конодой) с сопряженной точкой на другой границе. Поэтому двухфазная область должна занимать некоторый температурный интервал (за исключением очень редких предельных случаев, как например, на рис. 86, когда она присутствует в виде горизонтальной линии, т. е. практически не имеет площади) и ее границы должны, очевидно, находиться в том же температурном интервале. Границы должны простираться также на некоторый интервал составов. Поэтому они никогда не бывают в точности прямыми и вертикальными, хотя и могут быть близкими к этому. В самом общем виде двухфазная область выглядит, как на рис. 90. Несколько способов, которыми может быть изображена двухфазная область, показаны на других графиках рис. 90. Так, на диаграмме *б* можно видеть, что границы двухфазных областей встречаются в точках конгруэнтного превращения (в данном примере — плавление) и что они заканчиваются в различных точках изотермы

¹ При определении числа степеней свободы автор считает давление переменным, хотя описание областей относится к двумерным диаграммам, т. е. к случаю $p = \text{const}$. *Прим. ред.*

трехфазной реакции (т. е. не соединяются). Если нет данных обратного характера, область $\alpha + \beta$ этой диаграммой может быть предположительно доведена до температуры абсолютно нуля, без замыкания граничных линий. Диаграмма *в* представляет случай, когда однофазные α - и β -области так узки,

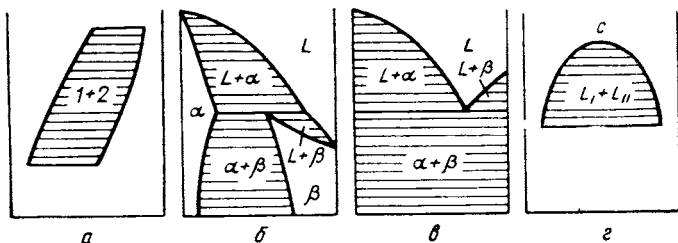


Рис 90

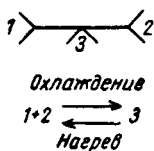
что границы двухфазных областей почти совпадают с осями ординат (состав чистых компонентов). На диаграмме *г* показано ограничение двухфазной области критической точкой.

Трехфазное равновесие является одновариантным¹ и изображается всегда горизонтальной линией, концы которой касаются двух однофазных областей, а какая-либо одна промежуточная точка находится в соприкосновении с третьей однофазной областью. Каждая трехфазная изотерма граничит с тремя двухфазными областями. Различают два класса трехфазных равновесий: эвтектического типа, которые представляются так:



или

и — перитектического типа, изображаемого, так:



или

¹ См. примечание на стр. 117

В каждом из этих классов были названы три частные комбинации:

эвтектика: $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$,

эвтектоид: $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$,

монотектика: $L_I \rightleftharpoons \alpha + L_{II}$

и

перитектика: $\alpha + L \rightleftharpoons \beta$,

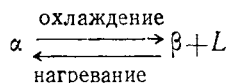
перитектоид: $\alpha + \gamma \rightleftharpoons \beta$,

синтектика: $L_I + L_{II} \rightleftharpoons \beta$.

Далее будет видно, что в обоих этих классах возможны и другие реакции. Ни в одном из вышеприведенных случаев не рассматривались газовая фаза и реакция, происходящая полностью в жидком состоянии. В принципе нет возражений против того, чтобы описанные выше сочетания трех фаз были заменены любым другим сочетанием, хотя действительное появление некоторых комбинаций кажется весьма мало вероятным. В любом сочетании может участвовать, конечно, только одна газовая фаза, так как все газы полностью смешиваются. Возможны три сопряженные жидкости и три сопряженные твердые фазы. Все возможные комбинации для трехфазного равновесия двух типов перечислены в табл. 2 и 3.

Наряду с шестью трехфазными реакциями, которые были рассмотрены выше, имеются три другие, о существовании которых в металлических системах доподлинно известно. Эти реакции, не имеющие общепринятых названий, обозначены в таблицах буквами δ , m и u .

Реакцию m , которая может быть написана:



можно считать существующей в сплавах Cu-Sn между 38 и 58% Sn (вне интервала составов технических сплавов). Сплав сначала затвердевает полностью и затем при более низкой температуре (635°) в нем происходит пограничное оплавление. Для нескольких систем газ — металл, среди которых наиболее известна Ag — O, характерна реакция δ :

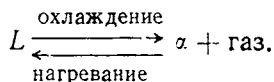


Таблица 2 Равновесия эвтектического типа

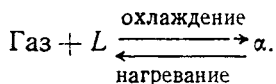
а		в металлических системах вероятно существует при низких давлениях или высоких температурах
б		
в		
г		
д		обычно встречается в системах газ-металл
е		в металлических сплавах не найден
ж		Монотектика
з		эвтектика
и		вероятно не существует
к		Предполагается, что существует в некоторых системах газ-металл
л		вероятно не существует
м		Редкий случай, встречающийся в некоторых металлических системах
н		Эвтектоид

Таблица 3 Равновесия перитектического типа

о		вероятно не существует
п		
р		
с		вероятно встречается при высоких температурах, аналогично системе Si-O
т		Известен в неметаллических системах (например NaCl-H2O)
у		Среди металлических систем не обнаружено
ф		вероятно существует, однако в металлических системах не обнаружен
х		вероятно не существует
ц		встречается в системах Pd-H и возможно в других
ч		вероятно существует в системах газ-металл при низком давлении
ш		Синтектика
щ		Перитекттика
э		Перитектоид

Жидкость затвердевает с одновременным выделением газа, который может появиться в виде пузырей, поднимающихся к поверхности расплава, или в виде пустот в затвердевшем сплаве. Если газ выделяется под некоторым давлением в конце процесса затвердевания, как это имеет место у сплавов Ag-O, он может увлечь остаток жидкости из промежутков между твердыми дендритами, и жидкость и газ выбрасываются с поверхности почти затвердевшей отливки; это явление называют «плеванием» (spitting).

Обратной является реакция v :



Твердый палладий растворяет значительное количество водорода, который при плавлении «выкипает» в виде газовых пузырей.

Соединение элементов в диаграммы фазового равновесия

При соединении элементов диаграммы в полную диаграмму равновесия должны соблюдаться следующие принципы:

1. Однофазные области могут соприкасаться друг с другом только в одной точке (т. е. в точке конгруэнтного превращения) и никогда по граничной линии.

2. Две соседние однофазные области отделены друг от друга двухфазными областями, состоящими из этих двух фаз.

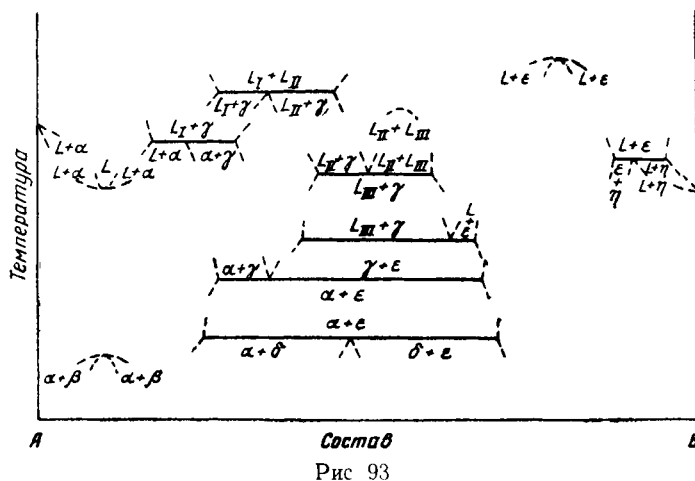
3. От каждой трехфазной изотермы должны исходить три двухфазные области, т. е. от каждой изотермы трехфазной реакции должны исходить шесть граничных линий.

4. Две трехфазные изотермы могут быть соединены двухфазной областью при условии, что имеются две фазы, являющиеся общими для обоих трехфазных равновесий.

5. Все границы двухфазных областей при своем продолжении там, где они примыкают к трехфазной изотерме, должны попадать в двухфазные поля и никогда не должны попадать в однофазные поля (рис. 91).

Применение этих правил при построении сложных диаграмм иллюстрируется воображаемой диаграммой равновесия на рис. 92, включающей все элементы диаграммы, которые были описаны в предыдущих главах. При рассмотрении сложной диаграммы следует учитывать, что каждая диаграмма для двухкомпонентной системы характеризуется определенным комплексом одновариантных равновесий, расположение

Представим себе, например, что точки плавления чистых металлов A и B (рис. 92) и точки конгруэнтного плавления и превращения α - и ε -фаз известны и что все горизонтали реакций нанесены на диаграмму (рис. 93). Из каждой точки конгруэнтного превращения исходит двухфазная область, причем все двухфазные области могут быть названы, так как каждая соответствующая пара фаз принимает участие в самом конгруэнтном превращении. Из каждой горизонтальной линии исходят три двухфазные области, которые тоже могут



быть названы, так как они определяются всеми возможными парными сочетаниями из трех фаз, участвующих в трехфазной реакции, например в реакции $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \varepsilon$ двухфазными парами будут $\alpha + \gamma$, $\gamma + \varepsilon$ и $\alpha + \varepsilon$. Если крайние пределы всех двухфазных областей будут таким образом правильно обозначены, то двухфазные границы будет нетрудно провести. Там, где одна и та же пара фаз намечена в двух местах, проводятся граничные линии, замыкающие двухфазную область. Если одна и та же пара фаз отмечается четыре раза, как например, $L_1 + \alpha$ или $L_{III} + \varepsilon$ на рис. 93, то видны две одноименные двухфазные области, и они должны быть ограничены так, чтобы ни одна из них не пересекала конгруэнтного состава. Это приложимо также к равновесию $\alpha + \beta$ на рис. 93. Если установлено, что какая-либо двухфазная пара встречается на всей диаграмме только один раз, то ее можно отнести к равновесию, простирающемуся за пределы диаграммы. Так, на рис. 93 об-

ласти $\alpha + \beta$, $\alpha + \delta$, $\delta + \varepsilon$ и $\varepsilon + \eta$ заканчиваются у основания диаграммы и могут быть, вероятно, продолжены до температуры абсолютного нуля; область $L_I + L_{II}$, не имеющая критической точки, может оканчиваться на какой-нибудь линии трехфазной реакции, лежащей при высоких температурах, за пределами диаграммы. Следует, конечно, проводить границы так, чтобы их продолжения попадали в двухфазные области.

Эти рассуждения о синтезе диаграмм фазового равновесия могут показаться искусственными и, может быть, весьма отдаленными от вопросов анализа диаграмм; однако следует учесть, что, как показывает опыт, некоторая практика в построении воображаемых диаграмм очень полезна для развития «чувства диаграмм равновесия». Этот навык незаменим при истолковании диаграмм, взятых из литературных источников, потому что время от времени приходится сталкиваться с принципиально невозможными диаграммами, построенными по недостаточным экспериментальным данным; пользующийся диаграммой обнаружит эти ошибки, если он знаком с основами построения диаграмм. Для практических целей в конце этой главы приведен ряд задач такого вида. Приводимые в них данные следует нанести на координатную сетку диаграммы и затем дорисовать диаграмму, обозначив все ее области. После окончания диаграммы следует проверить, соблюдены ли все правила, приведенные в предыдущем разделе, и убедиться в безошибочности построения.

Некоторые ошибки построения

Некоторые принципиальные ошибки построения нетрудно обнаружить на рис. 94. Диаграмма *a* невозможна потому, что у нее трехфазное равновесие $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ не изотермично (т. е. неоднвариантно)¹ и поэтому не согласуется с правилом фаз. Область составов β -фазы в реакции $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$, представленная на диаграмме *б*, также не соответствует одновариантному¹ равновесию. Четыре фазы не могут принимать участия в равновесии (диаграмма *в*), за исключением точки безвариантного равновесия, появление которой на диаграмме невероятно. Продолжение двухфазных границ в однофазные области, показанное на диаграмме *г*, неправильно, так как такое построение отвечает термодинамической нестабильности.

¹ См. примечание на стр. 117.

Интерпретация сложных диаграмм равновесия

Предсказание хода превращений и конечной структуры сплава в системах сложной конструкции отличается от простых систем лишь необходимостью учитывать последовательность частичных или полных превращений. Этот вопрос был

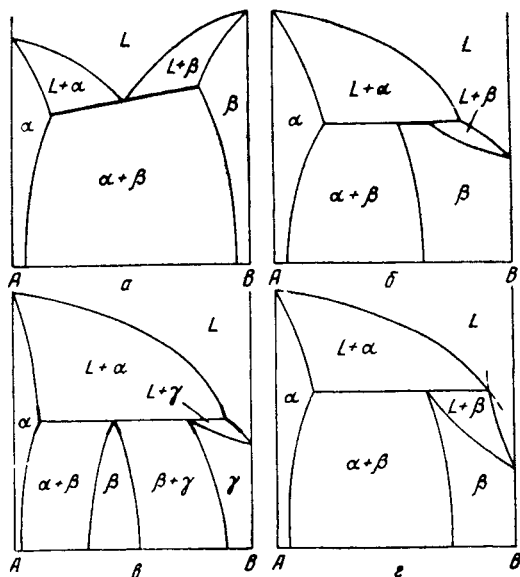


Рис. 94. Ошибки при построении диаграммы равновесия

отчасти рассмотрен в прежних главах. Напомним, например, что после завершения монотектического распада (гл VI) жидкая фаза L_{II} остается распределенной в порах твердой α -фазы; при последующем охлаждении эта жидкость претерпевает эвтектическую реакцию, тогда как α -фаза остается без изменений.

Принцип интерпретации, иллюстрацией которого служит приведенный выше пример, может быть высказан так: при каждом последующем фазовом изменении, связанном с изменением температуры, сплав разбивается на различные структурные составляющие, причем структурная составляющая каждого вида имеет свой состав (или наоборот — две фазы могут превратиться в одну). Далее каждая структурная со-

ставляющая ведет себя в соответствии с ее составом, проходя превращения, которые диаграмма равновесия предсказывает для данного состава. Если состав изменяется непрерывно, как в ликвированном твердом растворе, то каждый тонкий слой с приблизительно постоянным составом следует рассматривать изолированно.

На изменения, сопровождающие повышение и понижение температуры, накладывается постоянная тенденция к установлению гетерогенного равновесия между различными составляющими путем диффузии. Чем выше температура и чем медленнее она изменяется, тем более значительной становится роль этого фактора.

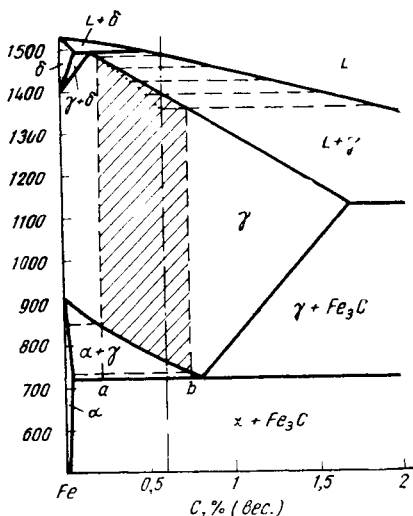


Рис. 95. Диаграмма равновесия метастабильной системы Fe—C. Заштрихована зона концентраций в ликвированном сплаве с 0,6% С непосредственно после окончания затвердевания перед эвтектондным превращением



Рис. 96. Углеродистая сталь с 0,3% С. Полосчатое расположение эвтектондной составляющей, вызванное дендритной ликвацией $\times 100$

В настоящее время нет возможности дать количественный анализ относительного влияния этих факторов для какой-либо сложной системы. В лучшем случае можно рассчитывать на качественное описание процесса последовательных превращений. Пусть, например, железоуглеродистый сплав с 0,6% С заливают в форму и медленно охлаждают до комнатной температуры; при этом произойдет ряд превращений (рис. 95).

Начиная от температуры ликвидус, появится ликвированная γ -фаза, которая после полного затвердевания будет

иметь 0,3—0,75% С. Слои разного состава достигнут γ -границы $\alpha + \gamma$ -области в различных точках (по составу и температуре) и будут в соответствии с этим испытывать дальнейшие превращения. Слой состава *a* выделит большое количество предэвтектоидной фазы α и малое количество эвтектоидного перлита, в то время как слой состава *b* выделит мало фазы α и много эвтектоида. Поведение промежуточных по составу слоев будет промежуточным. Поэтому ликвидированная структура исходного γ -раствора вызовет неравномерное распределение составляющих при последующем превращении.

Этот эффект ярко выражен на примере рис. 96, где показана полосчатая структура, образовавшаяся вследствие дендритной ликвации в стали с 0,3% С. Светлые участки состоят в основном из α -фазы, а темные — из перлита.

Каждое сочетание фазовых превращений дает, очевидно, свой результат, чем и объясняется многообразие структур металлических систем. Однако распознавание этих структур не представит особых трудностей, если рассматривать все фазовые превращения поочередно.

Изотермическая диффузия в сложных системах не имеет чего-либо специфического. Примером служит рис. 97, где показана структура, полученная при контакте кусков меди и цинка при 400° в течение нескольких дней. Можно видеть, что в «сплаве» имеются слои, отвечающие всем однофазным областям, полученным при пересечении диаграммы равновесия горизонтальной линией при 400°. Слои, отвечающие двухфазным областям, не наблюдаются. Эти области представлены в образце поверхностями раздела однофазных слоев. Следует, однако, отметить, что если дать возможность продолжаться диффузии до установления равновесия, в образце останется не более двух слоев. Это будет соответствовать тем двум существующим фазам, которые определяются средним составом образца. Действительно, при равновесии структура диффузионного образца может быть определена на основании правила рычага по коноде, пересекающей средний состав при температуре диффузии. Если средний состав попадает в однофазную область, «сплав» в равновесии будет состоять только из одной фазы.

Отсутствие двухфазных слоев в структурах, полученных изотермической диффузией, является результатом того, что для протекания диффузии необходим градиент концентрации. В двухфазном сплаве каждая фаза стремится к определенному равновесному составу, определяющемуся соответствующей конодой, а в двухфазном слое градиент концентрации

поддерживаться не может. Единственная разница в составах, которая может сохраняться, это разница составов двух фаз. Поэтому диффузия может протекать только через поверхность раздела двух фаз, но не через двухфазную структуру.

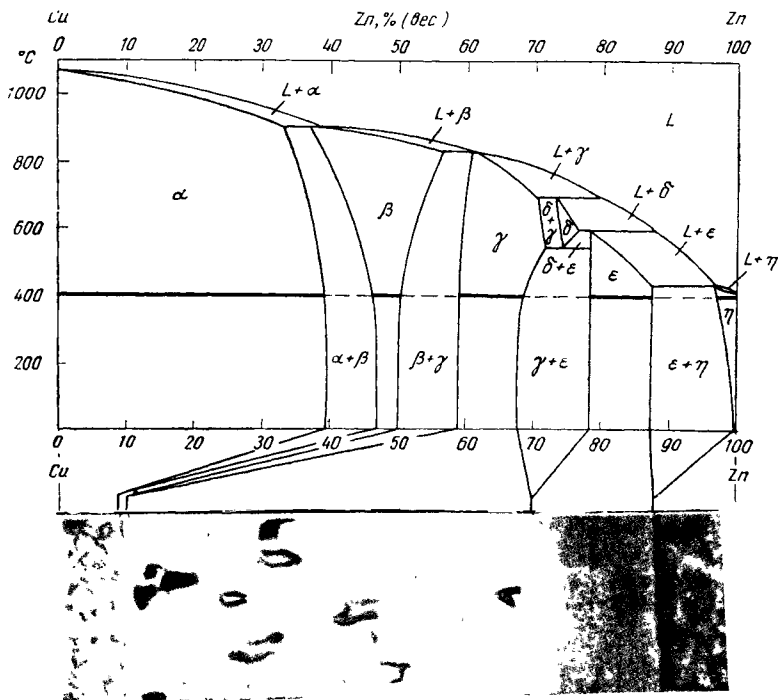


Рис 97. Связь между однофазными слоями, образующимися в процессе диффузии при соединении кусков Cu и Zn, и диаграммой равновесия сплавов Cu-Zn.

Горизонталь, проведенная на диаграмме равновесия при 400°, представляет последовательность состояний по длине диффузионного образца. Овальные пятна в γ -слое диффузионного образца — пустоты, возникшие в результате того, что Zn диффундировал влево быстрее, чем Cu вправо $\times 450$

Слой γ -фазы в микроструктуре диффузионного образца, показанный на рис. 97, содержит темные пятна овальной формы — это поры¹, образовавшиеся из-за большой разницы между скоростями диффузии цинка и меди. Цинк диффундирует быстрее, а освобождающиеся (вакантные) участки сливаются в поры.

¹ F N Rhines, B I. Nelson. Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs, 156; 171—194 (1944).

Практические задачи

1. A плавится при 1000° , B — при 500° . Имеется перитектическая реакция: α (5% B) + L (75% B) $\rightleftharpoons$ β (50% B) при 800° и другая перитектическая реакция β (55% B) + L (90% B) $\rightleftharpoons$ γ (80% B) при 600° .

Начертить диаграмму.

2. A плавится при 1000° , B при 700° . Имеется перитектическая реакция: α (5% B) + L (50% B) $\rightleftharpoons$ β (30% B) при 800° ; $\rightleftharpoons$ эвтектическая реакция: L (80% B) $\rightleftharpoons$ β (60% B) + γ (95% B) при 600° и эвтектоидная реакция: β (50% B) $\rightleftharpoons$ α (2% B) + γ (97% B) при 400° .

Начертить диаграмму.

3. A плавится при 800° ; B — при 700° ; β -фаза плавится конгруентно при 1000° ; ее состав — 50% B . Имеются следующие изотермические реакции:

Монотектика: L (60% B) $\rightleftharpoons$ β (55% B) + L_{II} (80% B), при 950° .

Перитектика: σ (85% B) + L_{II} (95% B) $\rightleftharpoons$ β (52% B), при 1800° .

Эвтектика: L_I (20% B) $\rightleftharpoons$ α (5% B) + β (40% B), при 650° .

Эвтектоид: β (45% B) $\rightleftharpoons$ α (3% B) + σ (90% B), при 500° .

Перитектоид: α (2% B) + σ (95% B) $\rightleftharpoons$ γ (50% B), при 300°

Начертить диаграмму.

4. Начертить диаграмму равновесия, состоящую только из трех перитектических реакций.

5. Начертить диаграмму равновесия, состоящую из двух монотектических и одной эвтектической реакции.

6. Начертить диаграмму равновесия, состоящую из двух монотектических и одной перитектической реакции.

7. Начертить диаграмму равновесия, состоящую из двух перитектических, одной эвтектоидной и одной перитектоидной реакции.

8. Установить порядок расположения различных инвариантных температур, если один компонент, имеющий аллотропическое превращение, а другой компонент, не имеющий аллотропного превращения, сочетаются в систему, состоящую из (а) перитектической и перитектоидной реакции или (б) эвтектической и перитектоидной реакции.

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ИЗОМОРФНЫЕ СИСТЕМЫ

Системы, составленные тремя компонентами, называются тройными системами. Состав тройного сплава нельзя описать каким-либо одним числом или дробью, как это делается для двойных систем; необходимо и достаточно указать две независимые величины. Так, состав сплава Fe-Cr-Ni можно охарактеризовать полностью, если указать, что он содержит 18% Cr и 8% Ni. При этом нет необходимости упоминать, что содержание железа составляет 74%. Но требование, чтобы для описания тройного состава были указаны два параметра, означает, что для изображения состава на диаграмме равновесия необходимы два измерения.

Внешними переменными, которые должны быть рассмотрены в тройной системе, являются поэтому температура, давление, содержание x и содержание y . Для построения полной диаграммы, представляющей все эти переменные, потребовалось бы четырехмерное пространство. Поэтому давление обычно принимают постоянным (атмосферное давление) и строят трехмерную диаграмму, представляющую в качестве переменных температуру и два концентрационных параметра. При всяком применении правила фаз необходимо поэтому помнить, что одна степень свободы использована при самом построении трехмерной диаграммы в связи с выбором постоянного давления, равного 1 ат.

Трехмерные диаграммы обычно строятся так, что состав наносится на горизонтальной плоскости, а температура — по вертикали (рис. 101). Двухмерные сечения через эту пространственную модель могут быть сделаны горизонтально (изотермически) на различных температурных уровнях или вертикально. Двухмерные сечения более удобны и применяются чаще, чем трехмерные модели. Выбор и построение таких сечений будет детально рассмотрен в следующих главах.

Треугольник Гиббса

Простейший способ изображения тройного состава — равносторонний треугольник. Другие системы координат, применяющиеся в отдельных случаях, в этой книге не рассматриваются. На треугольнике Гиббса, представляющем собой равносторонний треугольник, три чистых металлических компонента находятся в углах A , B и C (рис. 98). Двойные составы откладываются на сторонах (двойные системы AB , AC и BC). Составы тройных сплавов изображаются внутри треугольника, например точкой P (рис. 98).

Если через точку P провести прямые, параллельные каждой стороне треугольника, они образуют три меньших равносторонних треугольника: aaa , bbb , ccc . Сумма длин девяти сторон этих трех треугольников равна сумме длин трех сторон большого треугольника ABC , внутри которого эти малые треугольники находятся. Сумма длин трех сторон этих треугольников (по одной стороне от каждого) равна длине одной стороны большого треугольника $a + b + c = AB = AC = BC$. Также сумма высот малых треугольников равна высоте большого треугольника $a' + b' + c' = AX$.

Если одну сторону треугольника Гиббса разделить на 100 равных частей, представляющих 100% по концентрационной шкале двухкомпонентных сплавов, то окажется, что состав в точке P можно измерять в тех же единицах. Пусть длина a представляет процентное содержание A в сплаве P , длина b — процентное содержание B , а длина c — содержание C . Поскольку сумма этих длин равна длине стороны треугольника Гиббса, а вместе они составляют 100%, очевидно, что 1% будет иметь одну и ту же длину, независимо от того, будет ли он измерен по краю диаграммы или вдоль любой линии, параллельной этому краю. Аналогичный результат можно получить, пользуясь высотами, но это менее удобно. Необходимо заметить, что при всех случаях процентное содержание A измеряется отрезками, удаленными от угла A (аналогично — % B и % C).

Для удобства определения состава можно провести в равностороннем треугольнике линии, параллельные его сторонам (рис. 99). Тогда состав можно отсчитывать непосредственно: например, $P = 20\% A + 70\% B + 10\% C$. В точке P процентное содержание A представлено отрезком Pa (или, что то же самое, Pa') длиной в 20 единиц; содержание B — отрезком Pb (или Pb') длиной 70 единиц; и содержание C — отрезком Pc (или Pc') длиной 10 единиц. На рис. 99 показаны и другие

составы: $R = 30\% A + 40\% B + 30\% C$; $S = 80\% A + 10\% B + 10\% C$ и $T = 60\% A + 0\% B + 40\% C$.

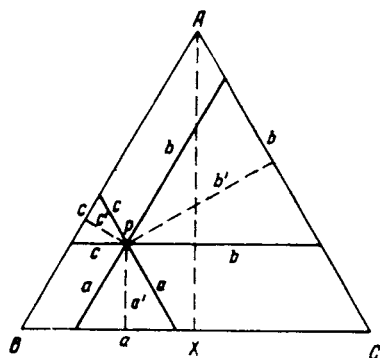


Рис. 98. Треугольник Гиббса

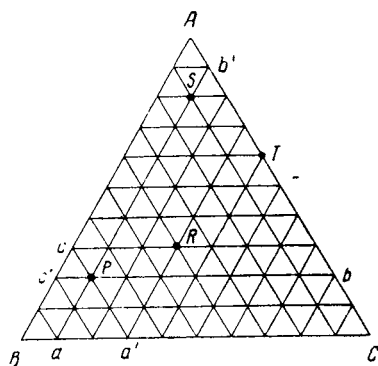


Рис. 99

Коноды

Можно показать, что если два трехкомпонентных сплава смешиваются, то состав смеси будет лежать на отрезке прямой, соединяющей два исходных состава. Это правило

соблюдается независимо от пропорции двух сплавов в смеси. Наоборот — если сплав распадается на две части различного состава, то состав этих двух частей будет лежать на концах отрезка, проходящего через точку исходного состава. Правильность этого утверждения можно проверить на примере, показанном на рис. 100. Точки S и L представляют собой два тройных сплава,

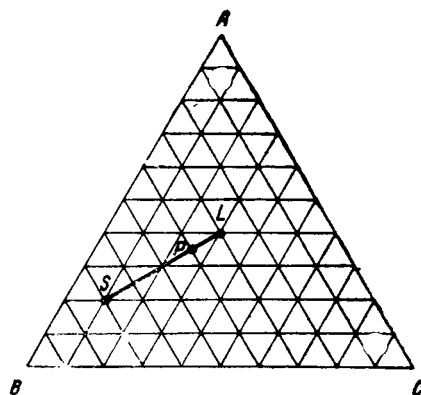


Рис. 100

составы которых соответственно $20\% A + 70\% B + 10\% C$ и $40\% A + 30\% B + 30\% C$. Допустим, что одна часть S смешивается с тремя частями L , и смесь подвергается анализу. Результатом анализа, очевидно, будет

$$\begin{aligned} 0,25 \times 20\% A + 0,75 \times 40\% A &= 35\% A; \\ 0,25 \times 70\% B + 0,75 \times 30\% B &= 40\% B; \\ 0,25 \times 10\% C + 0,75 \times 30\% C &= 25\% C. \end{aligned}$$

Как видно из рис. 100, этот состав лежит в точке P на прямой, соединяющей S и L . Независимо от того, какие составы были выбраны и в каких пропорциях они были смешаны, средний состав обязательно окажется на прямой линии, соединяющей два исходных состава.

Очевидно, что линия SL обладает свойствами коноды; она одновременно является и изобарой, и изотермой, так как лежит в плоскости составов, которая проводится перпендикулярно оси температур и соответствует случаю постоянного атмосферного давления (т. е. она должна была бы быть перпендикулярной оси давлений, если бы существовало четвертое измерение). К этой линии приложимо правило рычага, что следует из примера, приведенного выше. Поэтому линия SL может представлять состояние сплава, частично затвердевшего состава P , при рассматриваемой температуре и состоящего из 25% твердой фазы состава S и 75% жидкости состава L :

$$\%S = \frac{PL}{SL} \times 100 \quad \text{и} \quad \%L = \frac{SP}{SL} \times 100.$$

Пространственная диаграмма

На рис. 101 показана диаграмма температура — состав ($ТХУ$) изоморфной системы. Плоскость составов образует основание фигуры, а температура откладывается по вертикали. Ликвидус и солидус здесь превращаются в поверхности, ограничивающие область $L + \alpha$. Выше поверхности ликвидус все сплавы находятся в жидком состоянии; ниже поверхности солидус они полностью затвердевают. Так же, как и в двухкомпонентной системе, двухфазная область состоит из конод, соединяющих сопряженные жидкую и твердую фазы. Однако в тройной системе коноды не лежат в двухмерной области; они представляют собой пучок линий разных направлений (однако притом только горизонтальных), заполняющих трехмерную двухфазную область.

Изотермические сечения

Положение конод можно показать более наглядно на изотермических (горизонтальных) сечениях диаграммы температура — состав, проведенных на ряде температурных уровней. Три изотермы, представленные на рис. 103, взяты при температурах T_1 , T_2 и T_3 , показанных на рис. 102. Можно видеть, что первые коноды на краях области $L + \alpha$ являются границами

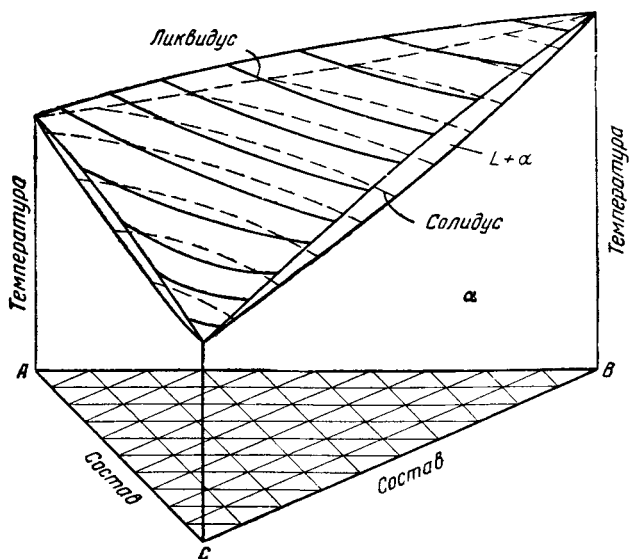


Рис. 101. Пространственная диаграмма: температура—состав тройной изоморфной системы

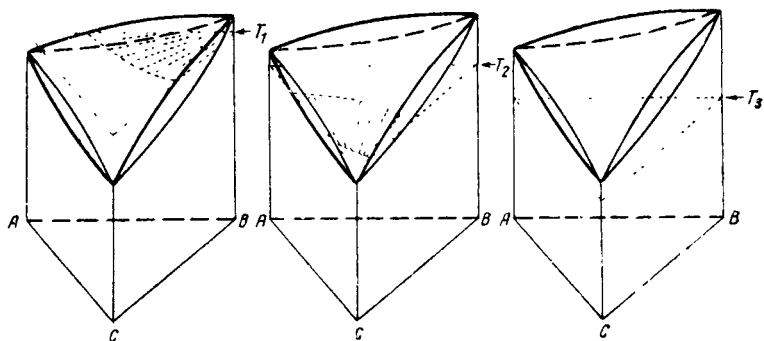


Рис. 102. Расположение изотерм, приведенных на рис. 103

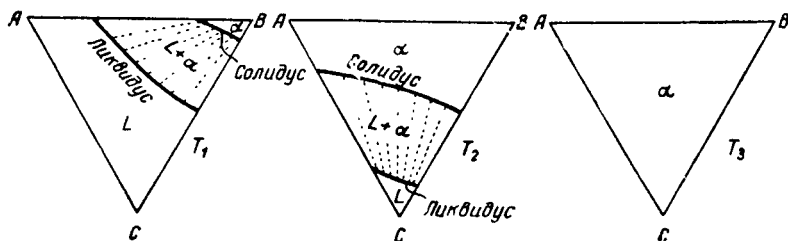


Рис. 103. Изотермы тройной изоморфной диаграммы равновесия (см. рис. 102)

изотермического сечения; иными словами, они являются конодами двухкомпонентных систем при данной температуре. Направлены коноды, лежащие внутри сечения, «веерообразно», так что от направления одной коноды к направлению другой имеется непрерывный переход. Никакие две коноды, соответствующие одной и той же температуре, не могут пересекаться. Кроме этого, о направлении конод ничего сказать нельзя, за исключением очевидного требования, чтобы коноды простирались между поверхностями ликвидус и солидус. Коноды (за исключением крайних) могут проходить через вершину треугольника лишь по случайному совпадению: как правило, это не имеет места. В связи с этим необходимо определять положение и направление конод экспериментально и наносить их на диаграмму равновесия. Лишь на немногих из опубликованных тройных диаграмм показаны коноды, что объясняется недостаточностью экспериментальных данных. В то же время известны случаи более обширных исследований, позволивших провести коноды.

Изотермические сечения, подобные приведенным на рис. 103, в общем наиболее пригодный способ графического изображения тройных равновесий в двух измерениях. В этом случае различные элементы диаграммы имеют простейшую форму. Этот метод становится сложным, когда для описания диаграммы равновесия нужно проводить много сечений, однако сейчас еще приходится поступать именно так. Перспективные изображения пространственной модели удобны для обзора общего вида тройной диаграммы и позволяют составить о ней лишь качественное представление, но не пригодны для передачи количественных характеристик.

В некоторых случаях возможно изображение группы изотерм на одной диаграмме. Например, изотермические линии, которые были использованы на рис. 101 для того, чтобы показать поверхность ликвидус, могут быть спроектированы на плоскость основания диаграммы и дадут проекцию поверхностей ликвидус, представленную на рис. 104. Каждая линия получена от отдельной изотермы, и ее температура может быть указана на линии. Подобным же образом могут быть представлены проекции поверхности солидус и других поверхностей более сложных диаграмм. Однако за исключением очень простых систем, эта схема позволяет изобразить лишь ограниченное количество данных и не дает возможности показать коноды и другие соотношения между частями диаграммы.

Вертикальные сечения (изоплеты) ¹

Вертикальные сечения, называемые также *изоплетами*, широко применяются из-за их сходства с двухкомпонентными диаграммами. Сечения обычно выбирают либо проходящими через угол пространственной диаграммы и поэтому отвечающими постоянному отношению между содержаниями двух

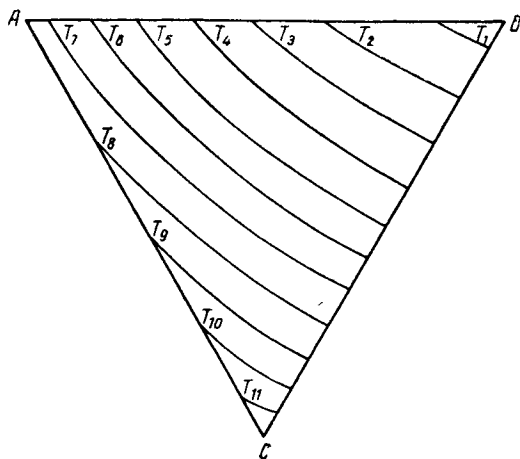


Рис. 104. Проекция ликвидус диаграммы, показанной на рис. 101

компонентов (рис. 105, *а* и 106, *а*), либо направленными параллельно одной стороне пространственной диаграммы, представляя постоянное содержание одного из компонентов (рис. 105, *б* и 106, *б*). Можно заметить, что область $L + \alpha$ получается открытой с концов, за исключением случая, когда она заканчивается на компоненте *В*. По вертикальному сечению можно определить температуры ликвидус и солидус для каждого из представленных сплавов. Однако на этих сечениях невозможно изобразить коноды, т. е. ни одна конода не лежит в данном сечении (за исключением случайного совпадения). В общем коноды проходят через область $L + \alpha$ под некоторыми углами к плоскости сечения. Следовательно, изобразить равновесие в области $L + \alpha$ при помощи вертикальных сечений невозможно. Иногда это не имеет практического значения,

¹ В русской литературе они называются чаще всего *политермами*.
Прим. ред.

например, если сечение проведено так близко к одной стороне пространственной диаграммы, что коноды можно приближенно считать лежащими внутри сечения. По этой причине

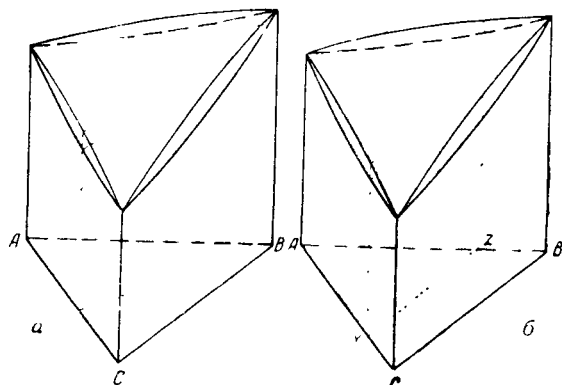


Рис. 105. Расположение вертикальных сечений, приведенных на рис. 106.

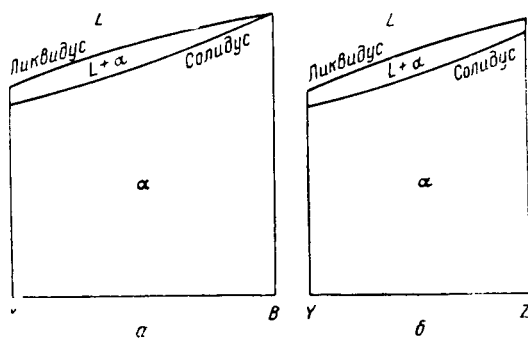


Рис. 106. Вертикальные сечения изоморфной системы (см. рис. 105)

вертикальные сечения еще используют, хотя в литературе по строению сплавов их постепенно вытесняют изотермические сечения. Однако некоторые вертикальные сечения в сложных диаграммах (квазибинарные сечения) содержат все свои коноды. Эти сечения будут применяться в дальнейшем (см. гл. XVII).

Приложение правила фаз

В однофазных пространствах тройной диаграммы, в областях L или α (рис. 101), равновесия четырехвариантны, т. е. имеют четыре степени свободы

$$P + F = C + 2,$$

$$1 + 4 = 3 + 2.$$

Этими степенями свободы являются температура, концентрация X и концентрация Y . Давление уже было выбрано: диаграмма была построена при давлении, равном 1 ат. Проверим

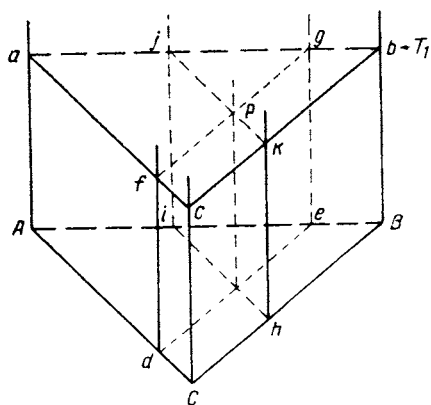


Рис. 107

правильность изображения однофазных областей при помощи объемов пространственной диаграммы; для этого докажем, что независимый выбор температуры и двух концентраций приводит к определенному фазовому равновесию. Рассмотрим диаграмму на рис. 107; на ней изображена часть α -области диаграммы (рис. 101), причем ликвидус и солидус не показаны. Пусть наряду с условием, что

давление равно 1 ат, требуется, чтобы температура была T_1 , а состав — 20% A и 40% B . Горизонтальная плоскость abc , представляющая выбранную температуру, проходит при T_1 . Одно из концентрационных условий соблюдается при проведении вертикальной плоскости $defg$ параллельно стороне BC на одной пятой расстояния от этой стороны до вершины A . Эта плоскость пересечет изотерму T_1 по линии fg . Отсюда следует, что равновесие описано еще не полностью, потому что любой из многих сплавов, имеющих 20% A , может существовать в виде α -фазы при давлении в 1 ат и температуре T_1 .

Если провести вторую вертикальную плоскость $hijk$, параллельную стороне AC диаграммы, на расстоянии двух пятых от расстояния этой стороны до вершины B , то эта плоскость пересечет изотерму T_1 вдоль линии jk и пересечет линию fg в точке P . Таким образом, используя четыре степени свободы, мы получим единственную точку (P). Поэтому ясно,

что правило фаз ни в какой степени не ограничивает форму однофазных областей.

Если в тройной системе существуют в равновесии две фазы, то возможны только три степени свободы

$$P + F = C + 2,$$

$$2 + 3 = 3 + 2.$$

Система трехвариантна. Поскольку давление поддерживается постоянным, остаются лишь две степени свободы, в качестве которых можно взять температуру и одну из концентраций или же две концентрации. Исследуем обе эти возможности и в первую очередь выбор температуры и одной из концентраций.

Пусть температура выбрана так, что может иметь место двухфазное равновесие, например T_1 на рис. 102 и 103. Эта изотерма показана снова на рис. 108. Теперь использованы две степени свободы, а именно давление и температура, и достаточно единственного указания о составе одной из фаз, чтобы завершить описание равновесия. Поэтому примем, что жидкая фаза содержит 15% A . Все сплавы, содержащие 15% A , представлены на изотерме пунктирной линией de . Однако эта линия отмечает жидкость только одного состава, который может быть в равновесии с твердой фазой, а именно состава g , при котором пунктирная линия пересекает линию ликвидус. Таким образом, состав жидкой фазы будет описан полностью, а состав сопряженной твердой фазы определится по соответствующей коноде в точке l , лежащей на линии солидус. Если бы вместо этого было принято что α -фаза содержит 15% A , то состав твердой фазы определился бы точкой f , а сопряженной жидкости — точкой h .

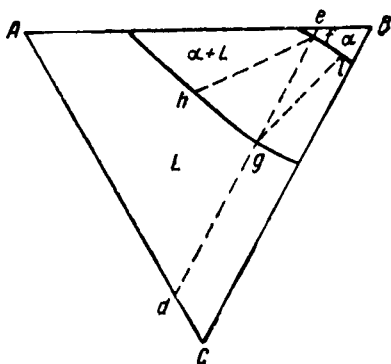


Рис. 108

Две заданные концентрации так же позволяют установить температуру и состав обеих фаз. Этот случай показан на рис. 109. Пусть жидкая фаза содержит 5% B и 10% C . Проводятся две вертикальные плоскости, одна при постоянном содержании B , равном 5%, а другая при постоянном содержании C , равном 10%. Эти плоскости пересекаются по вертикальной ли-

нии L_1P , которая пересекает поверхность ликвидус в точке L_1 . Эта точка поверхности ликвидус лежит в изотермическом сечении $abcd$ и связана с точкой α_1 (состав α -фазы) при помощи коноды $L_1\alpha_1$. Таким образом, составы жидкой и твердой фаз и температура равновесия установлены. Очевидно, тот же результат был бы получен, если бы выбирались две concentra-

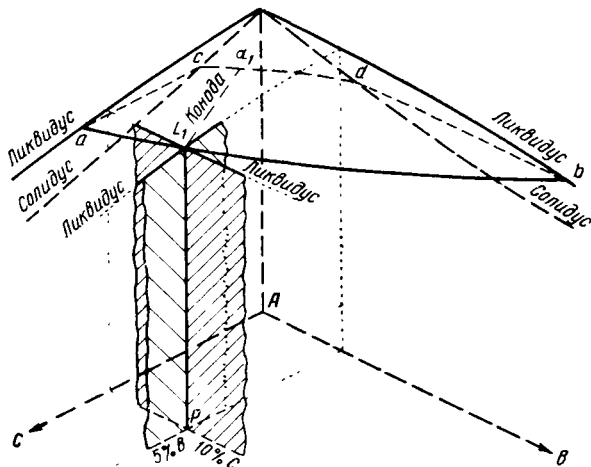


Рис. 109

ции твердой фазы или по одному из концентрационных параметров для жидкой и твердой фаз.

Из этих примеров очевидно, что единственным построением двухфазной области, совместимым с правилом фаз, является построение, в котором имеются две сопряженные поверхности, существующие в одном и том же температурном интервале, причем каждая точка одной поверхности связана горизонтальной конодой с единственной точкой другой поверхности.

Равновесное затвердевание с образованием твердых растворов

Ход равновесного затвердевания типичного сплава в тройной изоморфной системе можно проследить на рис. 110. Охлаждаясь от температуры, лежащей в области жидкой фазы, с «бесконечно» малой скоростью, обеспечивающей сохранение равновесия, сплав состава X начнет затвердевать, когда будет достигнута поверхность ликвидус при температуре T_1 . Здесь

жидкость L_1 находится в равновесии с кристаллами состава α_1 . По мере роста твердой фазы состав жидкости будет изменяться, удаляясь от состава α_1 , спускаясь по криволинейному пути $L_1L_2L_3L_4$ на поверхности ликвидус. В то же время состав α

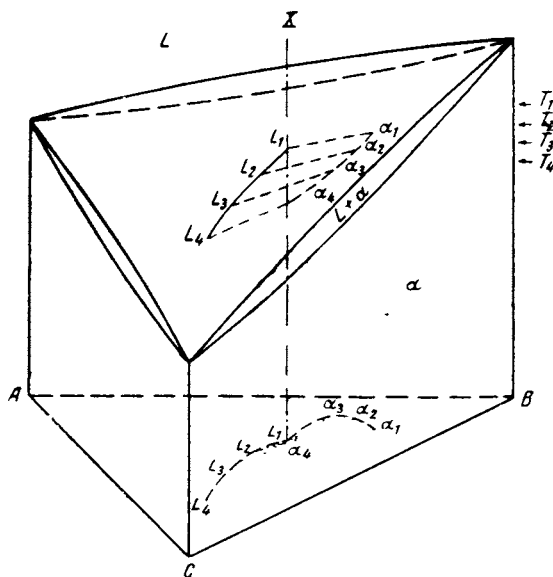


Рис. 110. Путь изменения состава жидкости L и твердой фазы α в процессе затвердевания сплава в системе с твердыми растворами

приближается к среднему составу X вдоль линии $\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4$. При всех температурах коноды проходят через состав X , соединяя сопряженные составы L и α . Поэтому при различных температурах коноды имеют различные направления.

На базовой плоскости диаграммы (рис. 110) спроектированы коноды и пути изменения составов жидкой и твердой фаз. Траектория состава жидкости начинается у состава X и заканчивается в L_4 , тогда как путь твердой фазы начинается в α_1 и кончается в X . То же показано в более наглядной форме на рис. 111, где даны полные изотермы для каждой температуры от T_1 до T_4 . Из этих схем становится понятно, что криволинейность траекторий состава твердой и жидкой фазы есть следствие поворота конод, соединяющих изотермические сечения поверхностей ликвидус и солидус при понижающейся температуре.

Реальное затвердевание сплавов с твердыми растворами

Реальное затвердевание тройного твердого раствора отклоняется от «равновесного» затвердевания в основном так же и по той же причине, что и в двухкомпонентной системе. Диффузия, необходимая для поддержания равновесных соста-

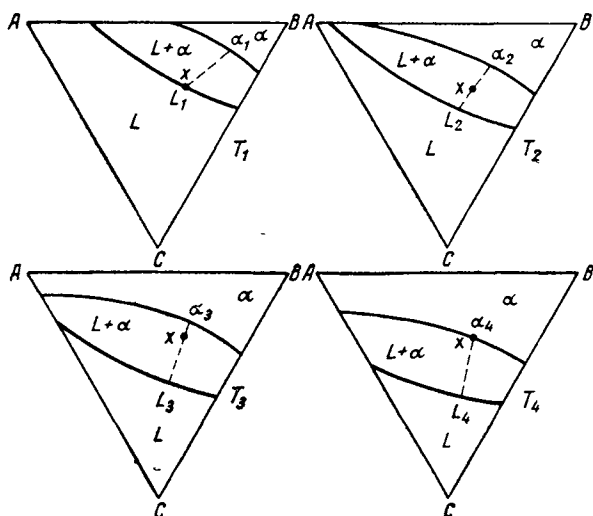


Рис. 111. Развитие равновесного затвердевания тройного изоморфного сплава

вов, недостаточна, поэтому в твердом растворе возникает ликвация, а температурный интервал, в котором происходит затвердевание, расширяется. Этот процесс иллюстрируется рис. 112 и 113, на которых пунктиром нанесены коноды, содержащие средние составы жидкой и твердой фазы. Эти коноды должны, конечно, проходить через средний состав сплава X . И твердая, и жидкая фазы, находящиеся у поверхности раздела, где протекает процесс затвердевания, отличаются по своему составу от соответствующих средних значений, поэтому коноды, проведенные сплошными линиями (рис. 113), представляющие равновесие у фронта затвердевания, в общем не проходят через состав X (за исключением начала процесса). Средний состав фазы α при понижении температуры изменяется, очевидно, не так сильно, как состав фазы α , находящейся в контакте с жидкостью, и средний состав жидкой фазы также изменяется меньше, чем состав жидкости Y фронта

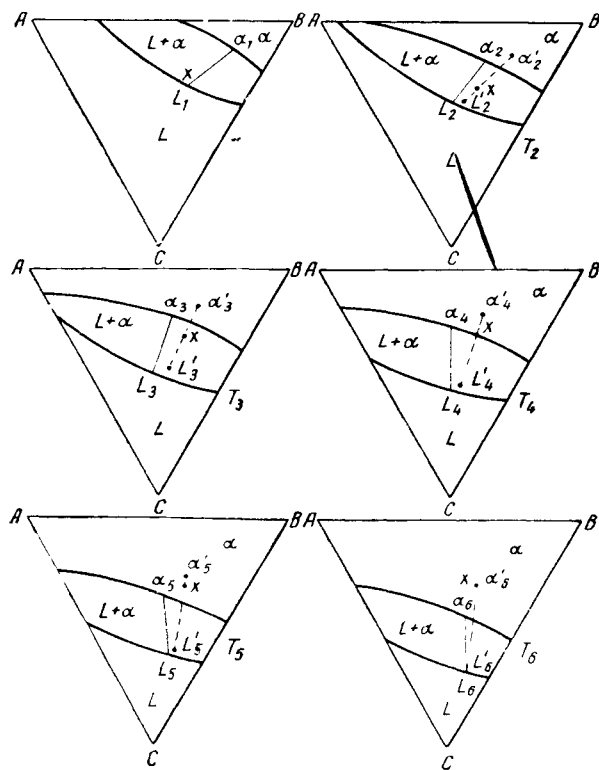


Рис. 112. Развитие реального затвердевания тройного изоморфного сплава

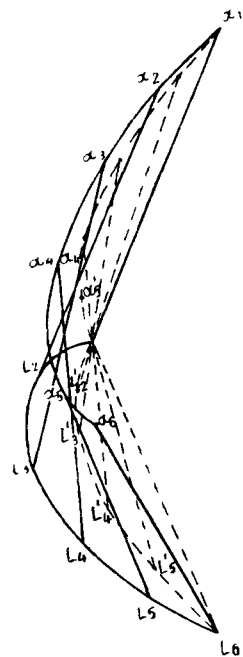


Рис. 113. Наложение конод, принадлежащих шести изотермам на рис. 112

затвердевания. Поэтому «средняя» конода по мере охлаждения поворачивается медленнее, показывая, что имеется избыток жидкости над равновесным количеством при той же температуре и затвердевание продолжается до более низкой температуры, чем в условиях равновесия. Когда «средний» состав фазы α совпадает с X , сплав затвердевает. Возникающий таким образом процесс ликвации усложнен тем, что траектория затвердевания на поверхности солидус имеет двойную кривизну; однако это усложнение не сказывается на микроструктуре, которая не отличается от ликвационной микроструктуры двухкомпонентного сплава (рис. 14).

Аналогично двойным сплавам, для уменьшения разницы в составах можно применять гомогенизирующую термическую обработку. При выборе надлежащей температуры гомогенизации следует исходить из тех же положений, которые были изложены выше для более простого случая. Перегрев может вызвать граничное оплавление, как это имеет место у двойных сплавов; усложнение состоит только в искривленности траекторий состава жидкости при плавлении и состава твердой фазы при последующем затвердевании. Изменения физических свойств в связи с ликвацией и при последующей термической обработке аналогичны таковым у двойных сплавов.

Максимумы и минимумы

Максимумы и минимумы в тройных изоморфных системах бывают двух видов: 1) находящиеся на двухкомпонентных плоскостях диаграммы (рис. 114) и 2) соответствующие тройному составу (рис. 115). В обоих случаях поверхности ликвидус и солидус касаются в точке максимума или минимума. Если максимумы или минимумы появляются при двойном и тройном составах, поверхности ликвидус и солидус касаются в обеих точках, но не соприкасаются друг с другом между этими точками. Как и в двойных системах, сплавы с максимальной температурой плавления плавятся конгруентно и их, при желании, можно рассматривать как компоненты.

Практические задачи

1. Нарисовать проекцию поверхности солидус, соответствующую проекции поверхности ликвидус на рис. 104.
2. Как должны меняться формы концентрационных траекторий фаз α и L при затвердевании (рис. 110) если средний

состав X приблизится: к стороне BC диаграммы, к стороне AB , к стороне AC , к вершине C , к вершине B , к вершине A ?

3. Начертить изотермические сечения, соответствующие температурам, для которых нарисованы изотермы поверхности ликвидус на рис. 114; то же для рис. 115.

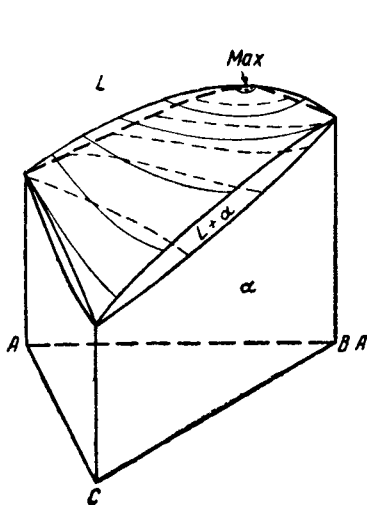


Рис. 114. Изоморфная тройная система с максимумом температуры плавления, лежащим в двойной системе AB

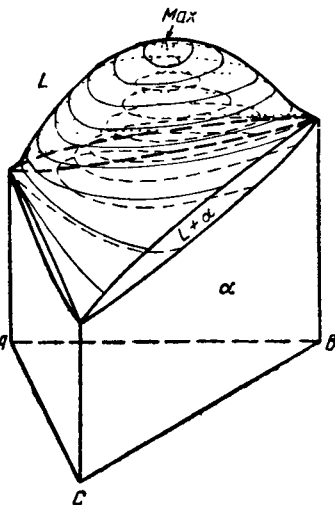


Рис. 115. Изоморфная тройная система с максимумом температуры плавления, лежащим при тройном составе

4. Начертить следующие изоплеты пространственной диаграммы рис. 114 (а) от C через максимум в двойной системе AB ; (б) от $50\% B + 50\% C$ через максимум в системе AB ; (в) от C до $50\% A + 50\% B$ (г) вдоль линии постоянного содержания $B = 50\%$. Пользуясь пространственной диаграммой рис. 115, начертить изоплеты (д) от C , через температурный максимум, до стороны AB ; (е) от C до стороны AB , немного правее максимума.

ТРОЙНОЕ ТРЕХФАЗНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Трехфазное равновесие в тройных системах существует в некоторой температурной области, а не при одной температуре, как в двухкомпонентных системах. Оно двухвариантно¹:

$$P + F = C + 2,$$

$$3 + 2 = 3 + 2.$$

После того как давление установлено, для фиксирования условий равновесия может быть выбрана только температура или один параметр концентрации. Для характеристики трехфазного равновесия на диаграмме необходимо применение такого элемента диаграммы, который при каждой выбранной температуре показывал бы состав трех сопряженных фаз. Таким элементом является треугольник, составленный из конод.

Конодные треугольники

Если смешать любые три трехкомпонентных сплава, то состав смеси будет находиться внутри треугольника, образованного при соединении прямыми линиями трех исходных составов (рис. 116). Возьмем, например, три состава R , S и L :

$$R = 20\% A + 70\% B + 10\% C;$$

$$S = 40\% A + 40\% B + 20\% C;$$

$$L = 10\% A + 30\% B + 60\% C$$

и смешаем две части R с тремя частями S и пятью частями L :

$$0,2 \times 20 + 0,3 \times 40 + 0,5 \times 10 = 21\% A;$$

$$0,2 \times 70 + 0,3 \times 40 + 0,5 \times 30 = 41\% B;$$

$$0,2 \times 10 + 0,3 \times 20 + 0,5 \times 60 = 38\% C.$$

Средний состав (21% A + 41% B + 38% C) будет находиться

¹ См. примечание на стр. 117.

На линии ROL длина отрезка RO составляет 32,85 мм, а отрезок $OL = 13,15$ мм, откуда

$$\%R = \frac{13,15}{46} \times \frac{18,2}{26} \times 100 = 20\%;$$

$$\%L = \frac{32,85}{46} \times \frac{18,2}{26} \times 100 = 50\%.$$

Треугольник RSL можно рассматривать как конодный треугольник, который связывает три фазы, соединяющиеся вместе, чтобы образовать некоторую новую фазу промежуточного среднего состава или же, наоборот, три фазы, на которые распадается сплав состава P . Таким образом, в тройных системах имеются два вида «конодных элементов» диаграммы, а именно — конода и конодный треугольник.

Трехфазное равновесие на пространственной модели

Простой пример трехфазного равновесия в тройной системе показан на рис. 117. Одна из двойных систем, образующих

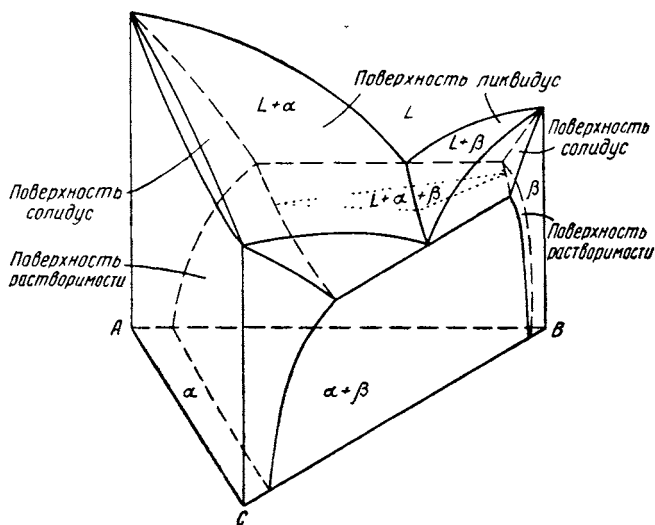


Рис. 117. Появление трехфазного равновесия в простой тройной системе

данную тройную систему, является изоморфной; две другие — эвтектического типа. Имеются три однофазных области: L , α и β ; три двухфазных области: $L+\alpha$, $L+\beta$ и $\alpha+\beta$ и одна трех-

фазная область $L + \alpha + \beta$. Эти области показаны в виде отдельных фрагментов на разъемной модели (рис. 118). Ребра соприкосновения областей на целой диаграмме (рис. 117) обозначены на фрагментах одинаковыми цифрами.

Каждая двухфазная область похожа на кусок, вырезанный из области $L + \alpha$ изоморфной диаграммы, которая рассмотрена в предыдущей главе. Она имеет две ограничивающие поверхности, которые соединены во всех точках конодами, связывающими сопряженные фазы. Так, у области $L + \alpha$ на рис. 118 поверхность ликвидус показана сверху, а солидус — снизу (пунктирные границы). Форма поверхности солидус видна ниже на фрагменте α -области. Каждая точка поверхности ликвидус соединяется конодой с соответствующей точкой поверхности солидус. Другие видимые поверхности области $L + \alpha$ — части плоскостей, ограничивающих пространственную диаграмму¹. В нижней своей части область $L + \alpha$ имеет «линейчатую поверхность» (пунктирные границы), образованную конодами (пунктиры), которые соединяют ребро поверхности ликвидус 4 с ребром поверхности солидус 3. Эта поверхность является одной из верхних поверхностей (1—2—3—4) области $L + \alpha + \beta$. Область $L + \beta$ имеет совершенно аналогичный вид и ее нижняя поверхность является другой верхней поверхностью (1—2—4—5) области $L + \alpha + \beta$. Под трехфазной областью $L + \alpha + \beta$ расположена область $\alpha + \beta$, которая ограничена двумя поверхностями растворимости; эти поверхности соединены во всех своих точках конодами, связывающими сопряженные фазы α и β . Верхняя поверхность области $\alpha + \beta$ образована конодами, соединяющими ребра 3 и 5. Эта поверхность является нижней, не видимой на рисунке поверхностью (1—2—3—5) области $L + \alpha + \beta$ (пунктирные коноды).

Отсюда видно, что трехфазная область $L + \alpha + \beta$ ограничена тремя поверхностями, каждая из которых образована конодами. При любой температуре концы конод этих трех поверхностей соединяются, образуя конодный треугольник. Так же, как каждая двухфазная область состоит из «пучка конод», так и трехфазная область представляет собой «стопу конодных треугольников» (рис. 119). Хотя три ограничивающие поверхности образованы горизонтальными прямыми (конодами), они не являются плоскостями, потому что по мере изменения температуры коноды поворачиваются, образуя линейчатую поверхность. Вершины конодных треугольников лежат на трех сопряженных кривых, обозначенных на

¹ Т. е. бинарные диаграммы AC и BC . Прим. ред.

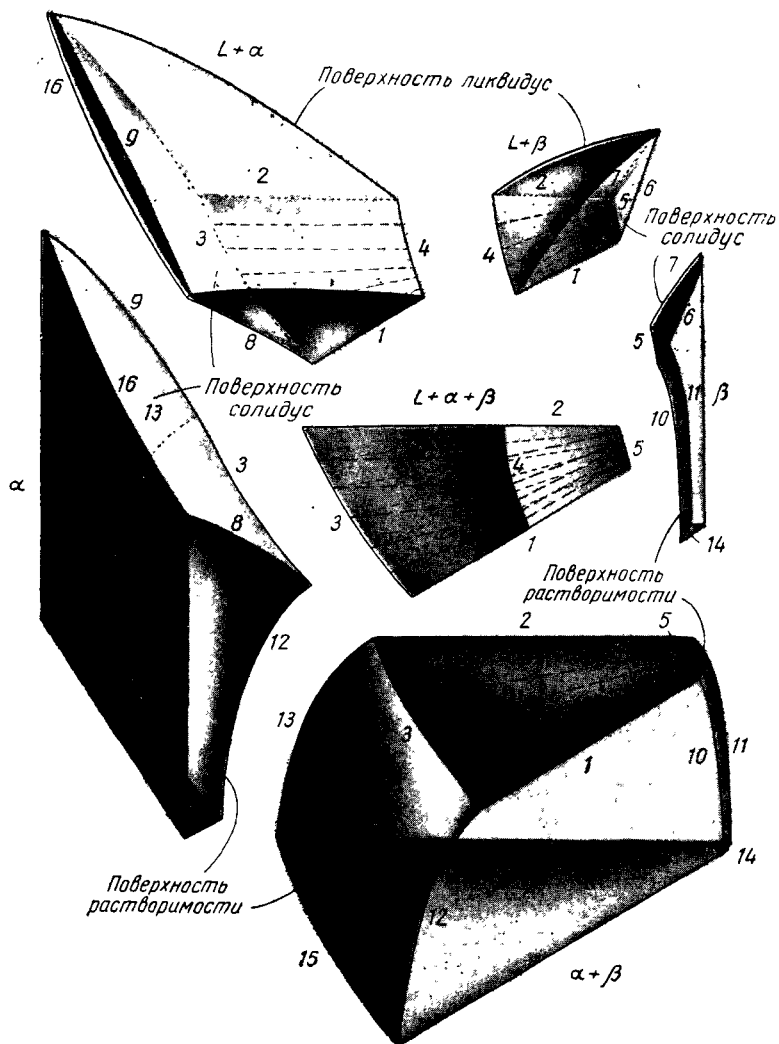


Рис. 118. Разъемная модель диаграммы, изображенной на рис. 117

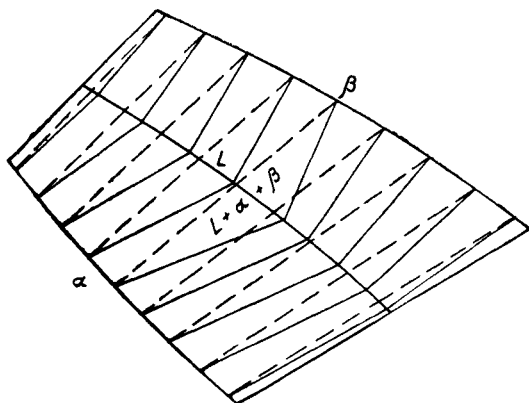


Рис 119. Область трехфазного равновесия в пространстве температура — состав

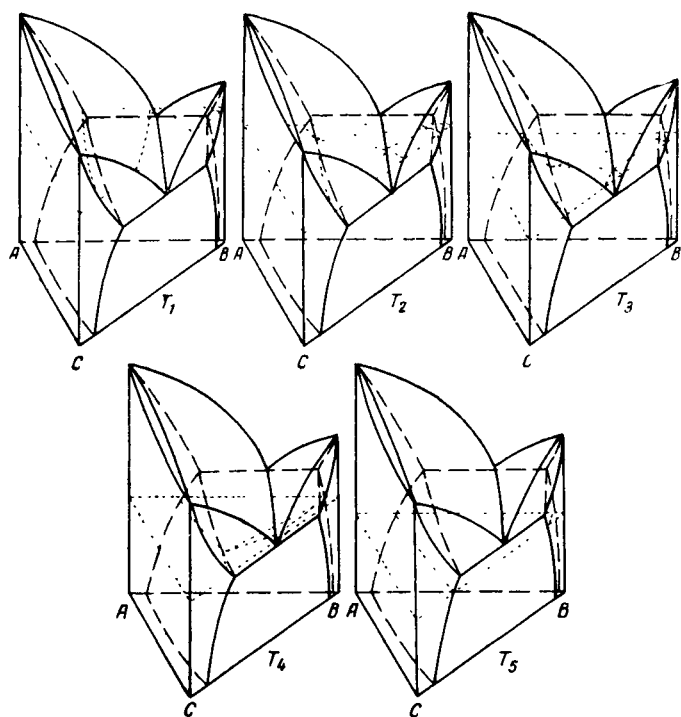


Рис. 120. Расположение изотерм, приведенных на рис. 121

рис. 119 α , β и L . Возвращаясь к рис. 117 и 118, можно заметить, что этими кривыми ограничены соответствующие однофазные области. Таким образом, при каждой температуре трехфазное равновесие изображается конодным треугольником, вершины которого соприкасаются с тремя однофазными областями при различных составах; стороны треугольников находятся в соприкосновении с соответствующими двухфазными областями.

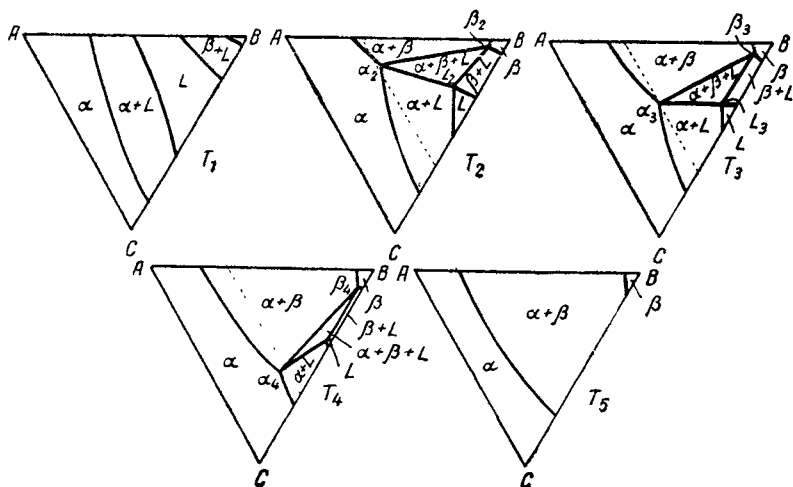


Рис. 121. Изотермы пространственной диаграммы, показанной на рис. 117

Эти подробности, вероятно, легче всего представить, рассматривая изотермические сечения на рис. 121, где даны пять изотермических сечений при температурах, обозначенных на рис. 120 T_1 — T_5 . Возвращаясь к требованиям правила фаз, с которых начинается эта глава, нетрудно теперь показать, что одна степень свободы, остающаяся после выбора давления, достаточна, чтобы полностью определить все переменные трехфазного равновесия. Если выбрана какая-либо температура, например T_2 на рис. 121, то определяются составы всех трех сопряженных фаз, т. е. α_2 , β_2 и L_2 . Или, аналогично, если выбран один концентрационный параметр, т. е. указано, например, что α -фаза, находящаяся в равновесии с β и L , содержит 35% B (пунктир на изотермах T_2 , T_3 и T_4 , рис. 121), то существует только одна изотерма (T_3), на которой это условие соблюдается. Выбор одного концентрационного параметра для α определил также составы сопряженных фаз β_3 и L_3 .

Принцип минимума свободной энергии вносит необходимость ограничения при построении трехфазных областей (рис. 122). Границы между однофазной и двухфазной областями, там где они встречаются трехфазную область¹, могут быть продолжены или в различные двухфазные области или в

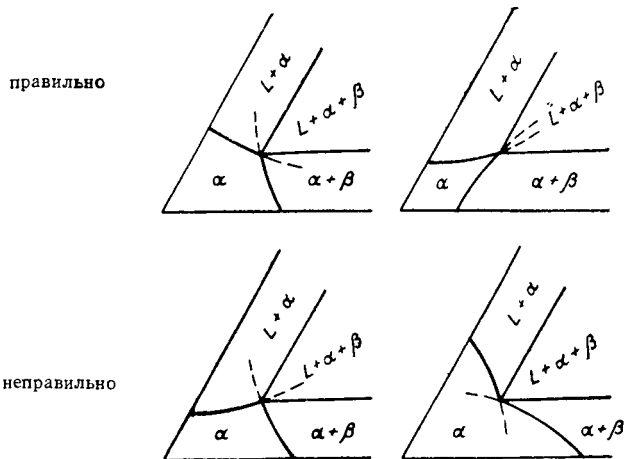


Рис. 122. Допустимые и запрещенные расположения границ однофазной области

трехфазную область. Неправильно, когда одну из двух границ продолжают в двухфазную область, а другую — в трехфазную, или когда продолжение одной или обеих границ заходит в однофазную область.

Затвердевание сплава

Прежде чем рассмотреть ход реального затвердевания сплава, в котором возникает трехфазное равновесие, полезно проследить соответствующий путь «равновесного фазового превращения». Лучше всего это можно сделать с помощью ряда изотерм (рис. 123). На каждой изотерме кружок обозначает средний состав X наблюдаемого сплава. При температуре T_1 (первая изотерма) состав X лежит в области жидкой фазы и сплав находится в полностью расплавленном состоянии.

¹ В ее вершине. Прим. ред.

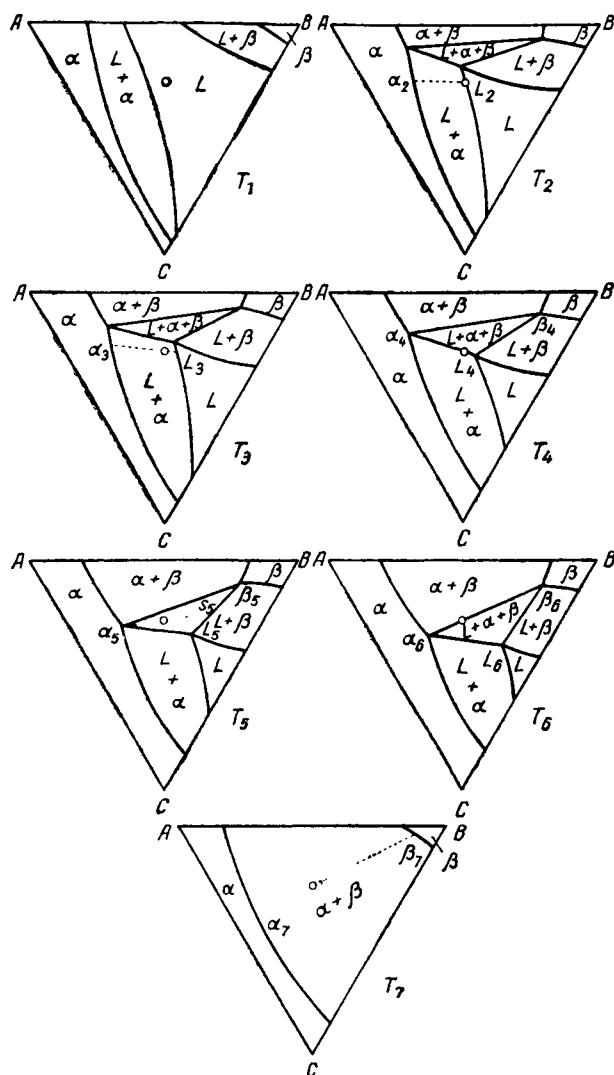


Рис. 123. Последовательность равновесий при затвердевании сплава, средний состав которого на каждой изотерме обозначен кружком

При следующей из представленных температур, T_2 , затвердевание только начинается. Состав X лежит на поверхности ликвидус и соединяется с первой порцией твердой фазы конодой $L_2\alpha_2$.

При T_3 имеется значительное количество фазы α :

$$\% \alpha_3 = \frac{XL_3}{\alpha_3 L_3} \times 100 \approx 20\%;$$

$$\% L_3 = \frac{\alpha_3 X}{\alpha_3 L_3} \times 100 \approx 80\%.$$

При T_4 средний состав вступает в область $L + \alpha + \beta$, причем появляются первые частицы β ; теперь α и β кристаллизуются из жидкости одновременно.

При T_5 все три фазы присутствуют в значительных количествах:

$$\% \alpha_5 = \frac{XS_5}{\alpha_5 S_5} \times 100 \approx 60\%;$$

$$\% \beta_5 = \frac{L_5 S_5}{L_5 \beta_5} \frac{\alpha_5 X}{\alpha_5 S_5} \times 100 \approx 20\%;$$

$$\% L_5 = \frac{S_5 \beta_5}{L_5 \beta_5} \frac{\alpha_5 X}{\alpha_5 S_5} \times 100 \approx 20\%.$$

При T_6 исчезает последняя капля жидкости и остается только

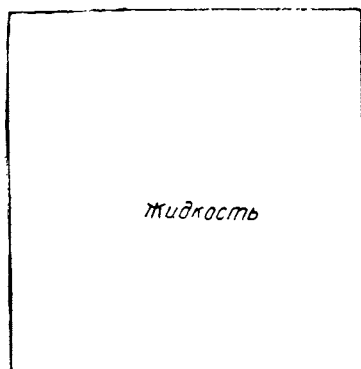
$$\% \alpha_6 = \frac{X\beta_6}{\alpha_6 \beta_6} \times 100 \approx 75\%;$$

$$\% \beta_6 = \frac{\alpha_6 X}{\alpha_6 \beta_6} \times 100 \approx 25\%.$$

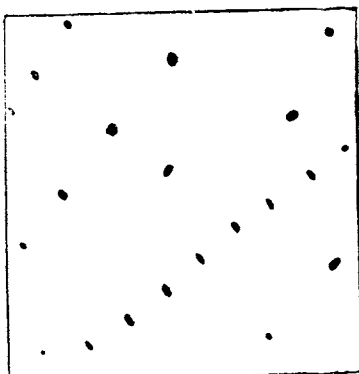
При T_7 состав двух твердых фаз окажется несколько измененным соответственно кривизне поверхностей растворимости α и β , и их относительные количества будут определяться конодой $\alpha_7\beta_7$.

Затвердевание произошло в две стадии, ни одна из которых не является изотермической; за первичным затвердеванием α -фазы последовало вторичное выделение ¹ $\alpha + \beta$ в области температур $T_4 - T_6$. Этот процесс схематически иллюстрируется рис. 124, который иллюстрирует затвердевание сплава Pb-Sb-Bi (90% Pb+5% Sb+5% Bi); пространственная диаграмма этой системы показана на рис. 125, а изотермы — на рис. 126. Первые пять схем рис. 124 показывают предполагае-

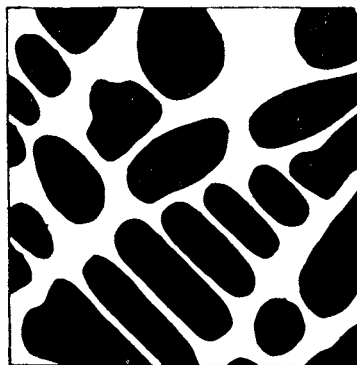
¹ В русской терминологии вторичное выделение означает выделение из твердой фазы. *Прим. ред.*



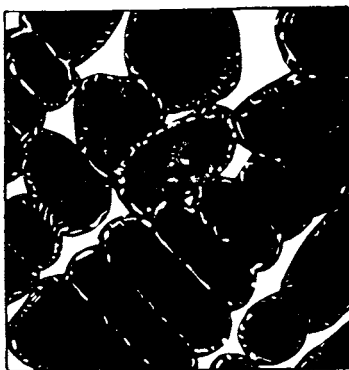
350°C а



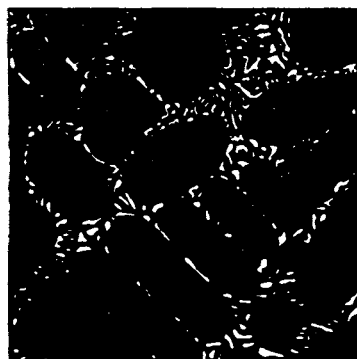
300°C б



235°C в



230°C г



225°C д



20°C е

Рис 124 Схема процесса затвердевания сплава 90% Pb+5% Bi+5% Sb, обозначенного точкой X на рис. 126 (а—д схемы, рисунки, е — микроструктура при комнатной температуре). $\times 100$

мое развитие затвердевания при указанных внизу температурах в соответствии с соответствующими изотермами на рис. 126 (на всех этих изотермах средний состав сплава обозначен через X). Шестая иллюстрация (20°) — фотография реальной микроструктуры этого сплава. Большие белые участки представляют жидкую фазу; сплошные черные участки — пер-

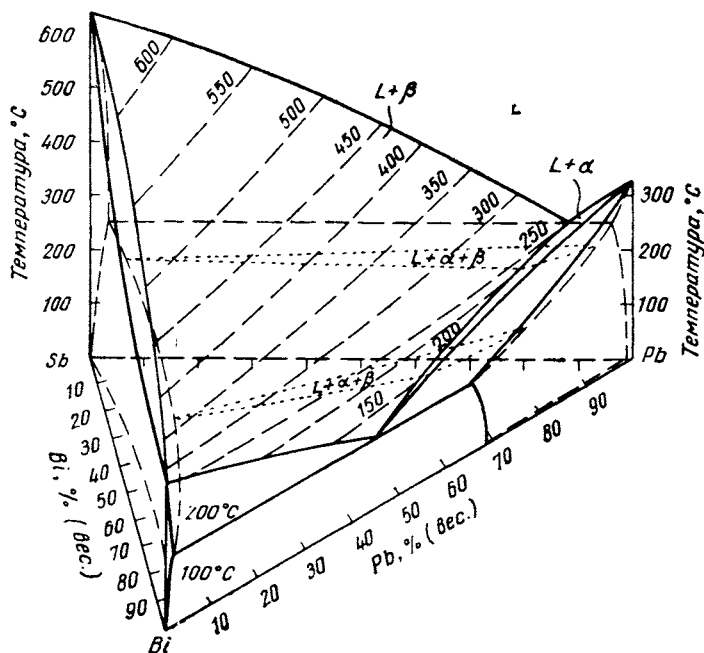


Рис. 125. Диаграмма температура — состав системы Pb—Bi—Sb

вичную α -фазу; участки, где черное перемежается с белым, обозначают фазы α (черное) и β (белое), образующие вторичную составляющую. При 300° первичная кристаллизация α (черные пятнышки) только началась; при 235° эти частицы достигли максимальных размеров. После этого α и β кристаллизуются вместе, так что при 230° больше половины оставшейся жидкости превратилось во вторичную двухфазную твердую составляющую. Затвердевание закончилось при 225°; единственное изменение, которое происходит после этого, заключается в небольшом увеличении объема фазы β за счет α , произошедшем вследствие изменения состава твердых фаз

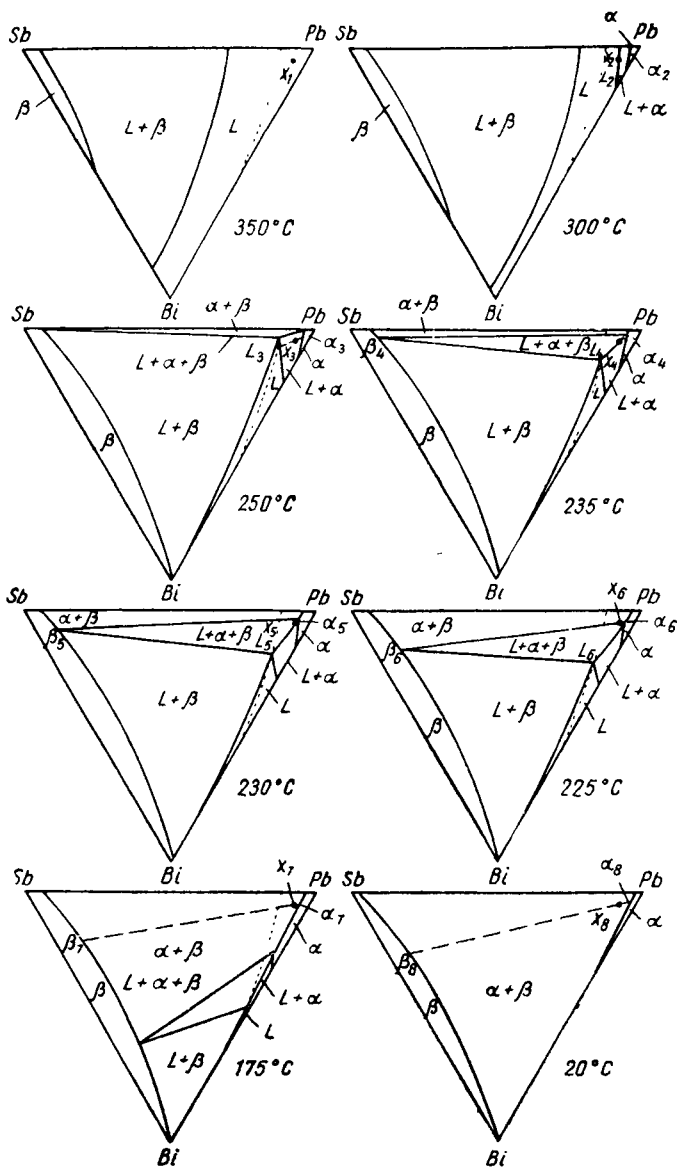


Рис. 126. Изотермы системы Pb — Bi — Sb (см. рис. 125)

соответственно поверхностям растворимости. Конечная микроструктура при 20° по своему виду не отличается от структуры заэвтектического двухкомпонентного сплава, однако для ее образования характерно то, что вторичная («эвтектическая») составляющая возникла не изотермически, а в некотором интервале температур.

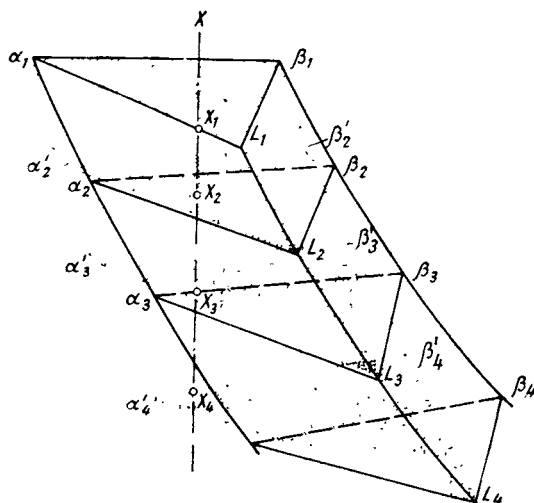


Рис. 127. Происхождение ликвации в двух твердых фазах ($\alpha + \beta$), образующихся одновременно

Если какое-либо превращение протекает в температурном интервале и притом с конечной скоростью (т. е. при реальном затвердевании), то для продуктов превращения неизбежно явление ликвации. Поэтому в вышеприведенном примере обе составляющие, первичная и вторичная, должны быть ликвированными. Ликвация первичной составляющей была описана в предыдущей главе; первичная α -фаза в настоящем примере затвердевает так же, как и α -фаза в изоморфной системе. Когда α и β кристаллизуются вместе, ликвированными должны быть обе фазы (рис. 127). На этой диаграмме «равновесное» затвердевание начнется при T_1 , при которой X_1 попадает на линию $L_1\alpha_1$, и закончится при T_3 , при которой X_3 попадает на линию $L_3\beta_3$. Однако при реальном затвердевании фазы α и β не достигают равновесного состава¹, и их средний состав сле-

¹ Для простоты снова считаем, что равновесный состав жидкой фазы реализуется.

дует вдоль линий $\alpha_1 \alpha_2' \alpha_3' \alpha_4'$ и $\beta_1 \beta_2' \beta_3' \beta_4'$ соответственно. Следовательно, при T_3 остается некоторое количество жидкости, так как X_3 лежит внутри треугольника $L_3 \alpha_3' \beta_3'$. При T_4 точка среднего состава X_4 попадает, наконец, на линию $L_4' \beta_4'$, и процесс кристаллизации заканчивается. Эта температура лежит безусловно ниже конечной температуры равновесного затвердевания, а состав последних слоев твердых фаз α_4 и β_4 значительно отклоняется от состава, определяемого средним составом сплава. Хотя ликвация вторичной $\alpha + \beta$ -составляющей обязательно имеет место, ее редко обнаруживают по микроструктуре, в частности из-за того, что частицы, из которых состоят обе фазы, очень мелкие. Когда ликвации вторичной составляющей предшествует ликвация первичной, средний состав рассматриваемой фазы, находящейся как в первичной, так и во вторичной составляющих, смещается ближе к начальному составу первичной составляющей. Например (рис. 127), если первичной составляющей является α -фаза, то траектория среднего состава α -фазы будет лежать еще левее¹, удлиняя сторону $\alpha\beta'$ конодного треугольника. Поэтому сплавы, средний состав которых лежит за границами трехфазной области, могут претерпевать трехфазную реакцию, как и двухкомпонентные доэвтектические сплавы, лежащие за границами эвтектики, в которых может протекать эвтектическая реакция.

Термическая обработка

Структурные превращения при термической обработке можно также проследить по изотермическим сечениям. Рассмотрим, например, сплав, который при повышенной температуре (например, T_4 на рис. 121) должен лежать в α -области, но который из-за неравновесного затвердевания содержит в структуре некоторое количество $\alpha + \beta$ -составляющей. Этот сплав может быть полностью превращен в α при помощи гомогенизирующей термической обработки, как это уже было описано в гл. IV. Если при понижении температуры этот сплав проходит через область $\alpha + \beta$, то при медленном охлаждении в структуре появятся видманштеттовы выделения β -фазы; аналогичное явление будет иметь место при нагреве сплава до промежуточной температуры после закалки от температуры гомогенизации. Этот процесс почти полностью аналогичен описанным выше процессам в двухкомпонентных сплавах с

¹ Чем траектория среднего состава β -фазы *Прим. ред.*

той лишь разницей, что составы рассматриваемых фаз лежат в тройной пространственной диаграмме и их следует анализировать при помощи конод на последовательных изотермических сечениях.

Другая система с трехфазным равновесием

Если две двойные эвтектические системы в предыдущем примере заменить двумя двойными перитектическими системами, то пространственная модель результирующей тройной системы будет иметь вид, показанный на рис. 128. Разъемная

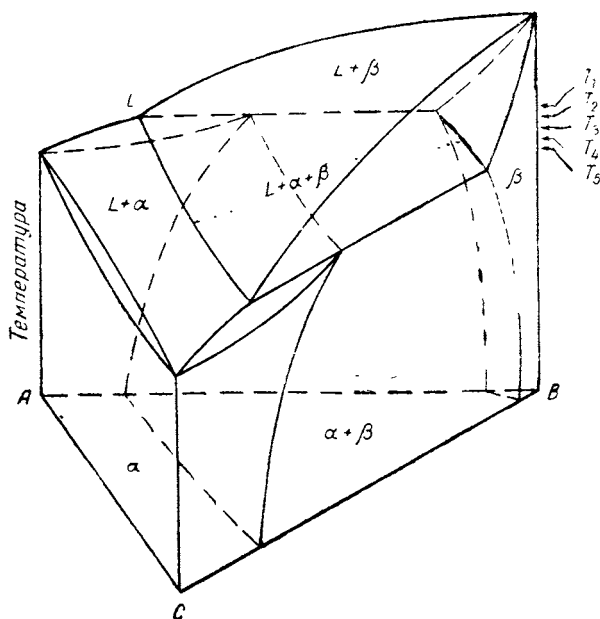


Рис. 128

модель для этого случая показана на рис. 129. Эта диаграмма имеет то же число областей, что и в предыдущем примере, и те же обозначения областей. Наиболее существенное различие заключается в области $L+\alpha+\beta$, которая перевернута в соответствии с имеющейся перитектической реакцией; траектория составов α -фазы в этой области находится на нижней стороне (линия 2 на рис. 129) и показана на рисунке пунктиром.

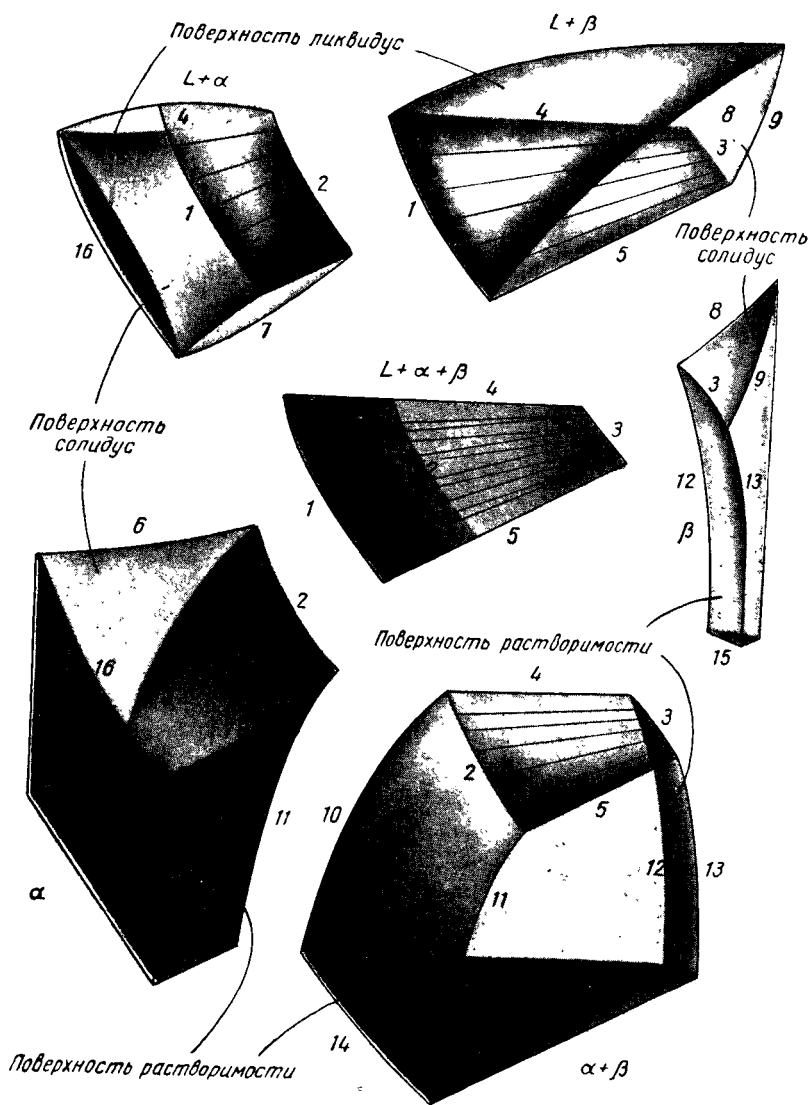


Рис. 129. Разъемная модель диаграммы, показанной на рис 128

Как и в предыдущем примере, однофазные области соприкасаются с трехфазными только по ребрам: область жидкости по ребру 1, область β — по ребру 3; область α — по ребру 2. Двухфазные области соприкасаются тремя поверхностями с трехфазной областью. Нижняя поверхность области $L + \beta$ лежит на верхней грани 1—3—4—5 области $L + \alpha + \beta$. С других сторон область $L + \beta$ ограничивается поверхностями ликвидус и солидус и «стенками» диаграммы. Верхняя грань области

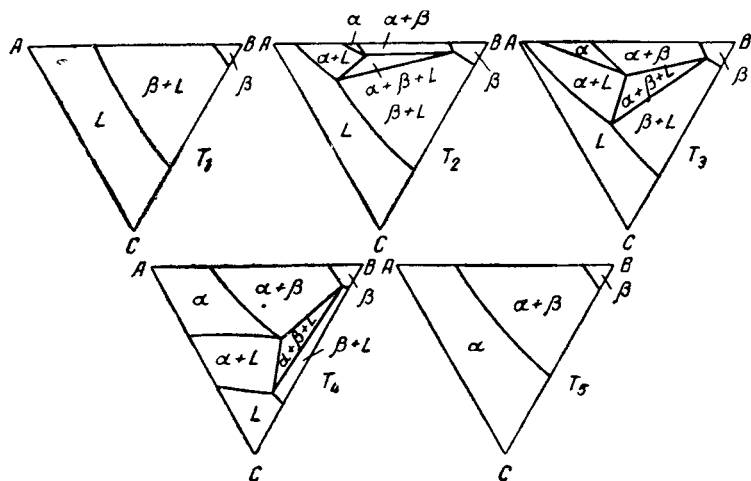


Рис. 130. Изотермы пространственной диаграммы на рис. 128

$L + \alpha$ (1—2—4—5) совпадает с одной из двух нижних поверхностей $L + \alpha + \beta$; с других сторон ее также ограничивают поверхности ликвидус и солидус и «стенки» диаграммы. Третья поверхность трехфазной области лежит на верхней грани области $\alpha + \beta$ (2—3—4—5); другими ограничивающими поверхностями являются две поверхности растворимости и стенки диаграммы.

Эти соотношения хорошо видны на изотермах рис. 130, которые следует сравнить с изотермами из предыдущего примера (рис. 121); нетрудно видеть, что в рассматриваемом случае конодные треугольники перевернуты. Ход затвердевания можно и здесь проследить по изотермическим сечениям. Тот факт, что перитектическая реакция появляется в результате переворачивания конодных треугольников, можно уяснить на основании более детального анализа процесса. Рассмотрим сначала сплав состава X, показанный на конодных

треугольниках при трех температурах на рис. 131. При T_2 первичное выделение β -кристаллов завершилось и должно начаться выделение фазы α . Количество первичной фазы β :

$$\% \beta_2 (\text{первичн}) = \frac{L_2 X}{L_2 \beta_2} \times 100 \approx 30\%.$$

Когда температура упадет до T_3 , количество β -фазы снизится до

$$\% \beta_3 (\text{общ}) = \frac{m X}{m \beta_3} \times 100 \approx 20\%,$$

причем это изменение будет сопровождаться соответствующим уменьшением количества жидкости:

$$\% L_2 = \frac{X \beta_2}{L_2 \beta_2} \times 100 \approx 70\%;$$

$$\% L_3 = \frac{m \alpha_3}{L_3 \alpha_3} \frac{X \beta_3}{m \beta_3} \times 100 \approx 60\%$$

и увеличением количества α -фазы:

$$\% \alpha_2 = 0;$$

$$\% \alpha_3 = \frac{m L_3}{L_3 \alpha_3} \frac{X \beta_3}{m \beta_3} \times 100 \approx 20\%.$$

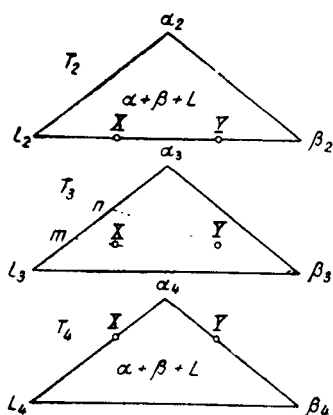


Рис. 131.

Точно так же, как и в двойной перитектической реакции, первичная составляющая соединяется с жидкостью и образуется вторичная составляющая. При T_4 фаза β полностью израсходована и остались только жидкость и α -фаза.

Если бы сплав имел состав Y (рис. 131), можно было бы наблюдать этот же ход превращений за исключением того, что на образование фазы α была бы израсходована вся жидкость, причем остался бы избыток фазы β . При реальном затвердевании эти процессы замедляются

вследствие неполноты равновесия. Все составляющие оказываются ликвидированными, появляются оболочки, и относительные количества кристаллических фаз отклоняются от идеальных точно так же, как и в двойных перитектических сплавах.

Другие виды трехфазного равновесия

Формы областей диаграммы, рассмотренные выше, могут быть отнесены ко всем случаям трехфазного равновесия. Тройная (трехфазная) эвтектоидная реакция может быть представлена построением, аналогичным эвтектической реакции, путем простой замены жидкой фазы на твердую. Соответственно монотектическая реакция напоминает эвтектическую, тогда как перитектоидная и синтектическая сходны с

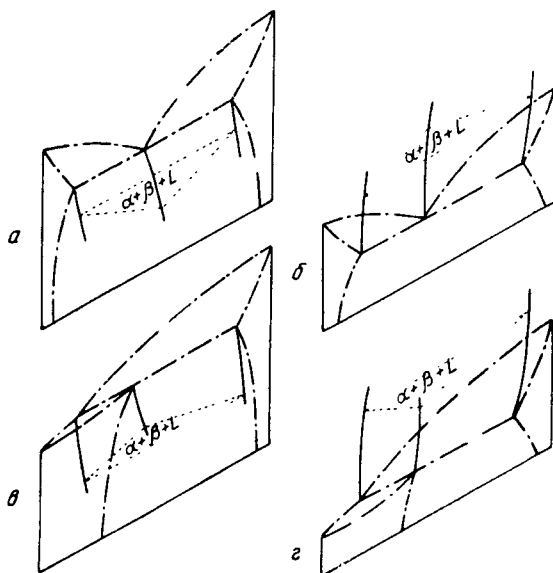


Рис. 132

перитектической. Всякая изотермическая трехфазная реакция, имеющая место в любой двухкомпонентной системе, соответствует определенной неизотермической трехфазной реакции, описываемой на тройной диаграмме с помощью конодных треугольников.

У каждой из реакций, описанных выше, температура тройного трехфазного равновесия может или повышаться или понижаться по мере того, как средний состав сплава отодвигается от двухкомпонентной плоскости тройной диаграммы (рис. 132). Рассматривая конодный треугольник как стрелку, концом которой является точка соединения коротких сторон

треугольника, можно сказать, что если температура реакции эвтектического типа понижается, то конодный треугольник указывает в сторону удаления от двухкомпонентной плоскости (рис. 132), если же температура эвтектической реакции повышается, то конодный треугольник указывает в сторону приближения к этой плоскости (рис. 132, б). В перитектической же реакции, наоборот, конодный треугольник направлен к двухкомпонентной плоскости при понижении температуры реакции (рис. 132, в) и в направлении, противоположном этой плоскости при повышении температуры реакции (рис. 132, г).

Некоторые разновидности трехфазного равновесия

Любая пара двухкомпонентных трехфазных равновесий, относящихся к одним и тем же трем фазам, может быть соединена в трехкомпонентную модель при помощи трехфазной области, составленной из конодных треугольников. Это означает, что двойная эвтектика может быть соединена с двойной перитектикой, эвтектоид с перитектоидом и монотектика с синектикой. Если система эвтектического типа соединяется с перитектической (рис. 138), то направление конодных треугольников по мере их движения по тройной диаграмме изменяется. Это показано пунктирными треугольниками на рис. 133, а также изотермами на рис. 135. Сплавы, бедные компонентом А, будут затвердевать по эвтектической реакции; сплавы, бедные С,—по перитектической, а сплавы промежуточного состава—по промежуточной схеме. В рассматриваемом примере промежуточные сплавы обнаружат сначала перитектическое растворение в жидкой фазе первичной β -составляющей; этот процесс будет ослабляться и переходить в обратный, когда начнется совместное выделение из жидкости α и β , которое будет продолжаться до исчерпания всей жидкости. Поскольку в обеих фазах вторичной составляющей имеет место ликвация, вид микроструктуры будет меняться от типично эвтектической к перитектической постепенно, без резкого перехода.

Трехфазная область пространственной модели имеет поверхность, которая поворачивается на 180° при переходе от одной двойной системы к другой (1—2—4—5 на рис. 134). Эта поверхность только частично видна на изображении трехфазной области, однако ее скрытую часть можно увидеть на рисунке области $L+\alpha$. В прочих отношениях эта диаграмма весьма сходна с двумя описанными выше.

Во всех примерах, рассматривавшихся до сих пор, трехфазные области ограничивались трехфазными изотермами на

двойных плоскостях пространственной модели. Трехфазные области могут заканчиваться и иначе. Одна из таких возможностей — переход в четырехфазную область — будет рассмотрена в последующих главах, другой является ограничение трехфазной области критической конодой внутри тройной модели (рис. 136). Здесь область $L+\alpha+\beta$ начинается на линии двойной эвтектики, а составы фаз α и β по мере падения температуры приближаются один к другому (рис. 138), когда в

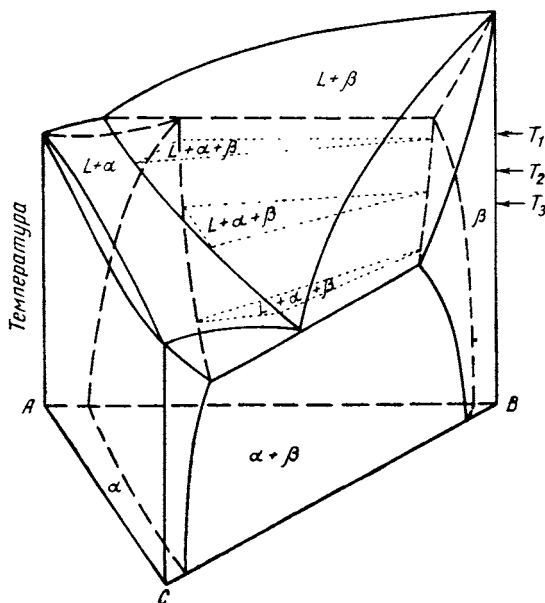


Рис. 133. Вращение конодного треугольника при его движении, между двойной эвтектикой и двойной перитектикой

критической точке C (T_5) обе твердые фазы становятся неразличимыми. Таким образом, конодный треугольник переходит в коноду $\alpha_5-\beta_5L_5$, и трехфазная область заканчивается.

В этом примере трехфазная область имеет две резко искривленные поверхности $1-3-4-5$ и $1-2-4-5$ (рис. 137) и одну поверхность $1-2-3$ с меньшим искривлением. Эти поверхности при соединении образуют фигуру, напоминающую птичий клюв. Заостренная часть «клюва» располагается над областью $\alpha+\beta$ и проникает в область равновесия твердой и жидкой фаз.

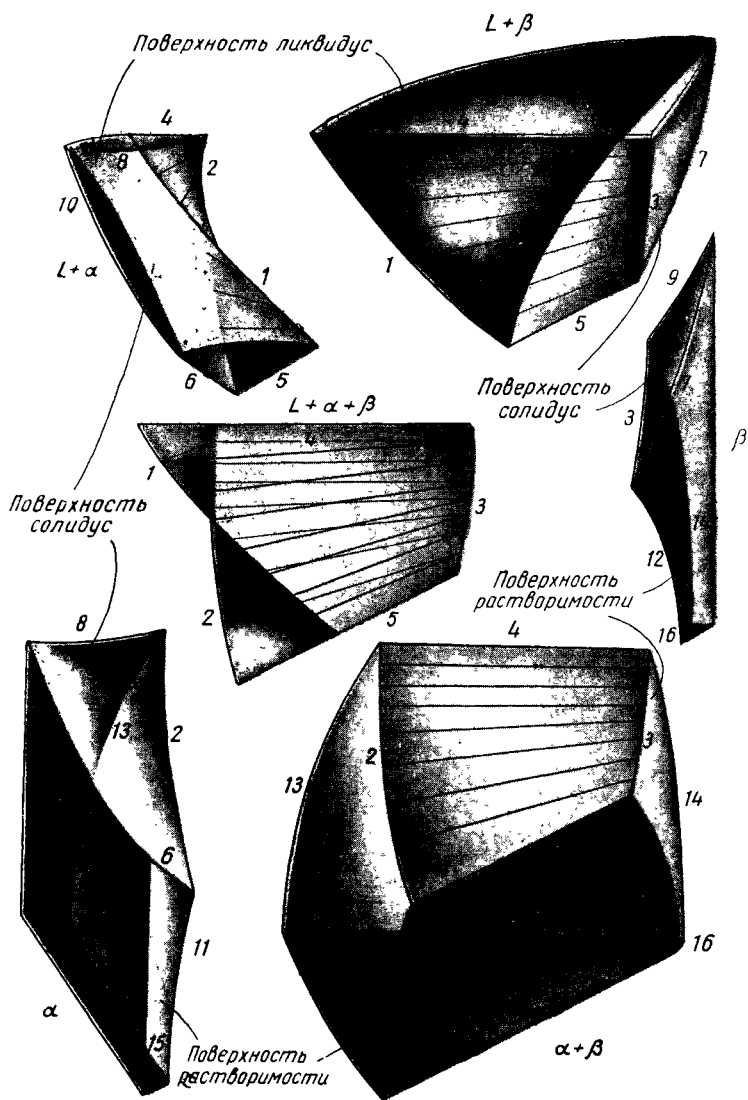


Рис. 134 Разъемная модель диаграммы на рис. 133

Если по мере удаления состава от двойной эвтектики температура трехфазного равновесия повышается, то область

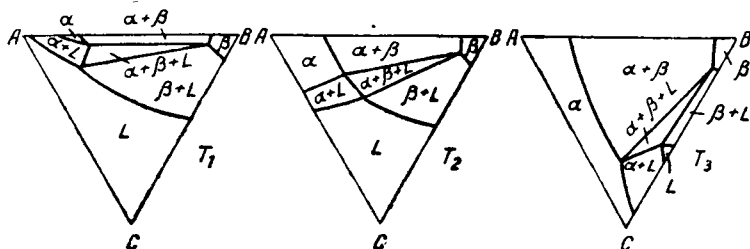


Рис. 135. Изотермы пространственной диаграммы на рис. 133

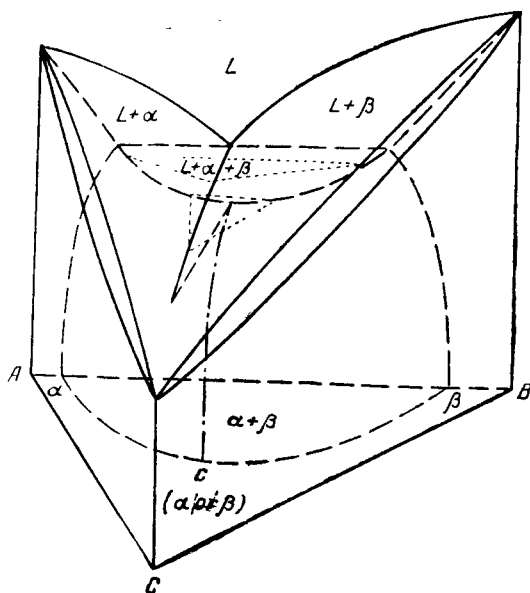


Рис. 136. Окончание трехфазного равновесия на критической коноде

$L + \alpha + \beta$ принимает перевернутое положение и перестает быть похожей на клюв; она заканчивается на коноде $L_{\alpha\beta}$ (рис. 139).

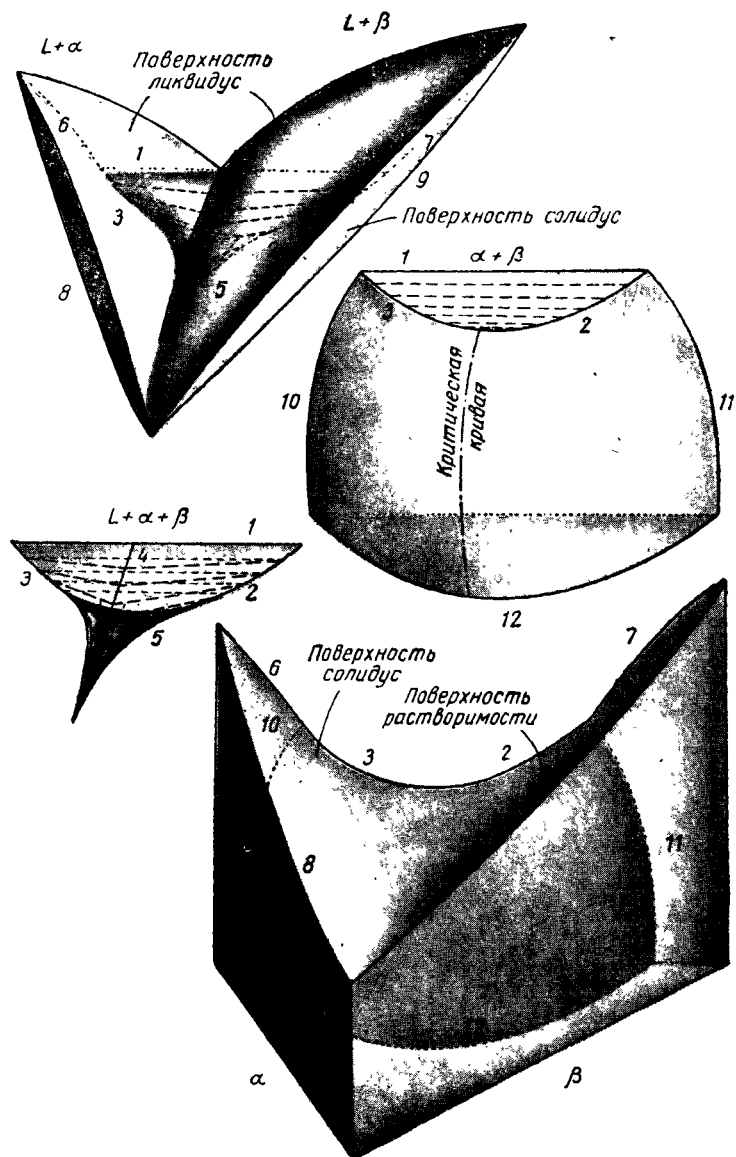


Рис. 137. Разъемная модель диаграммы на рис. 136

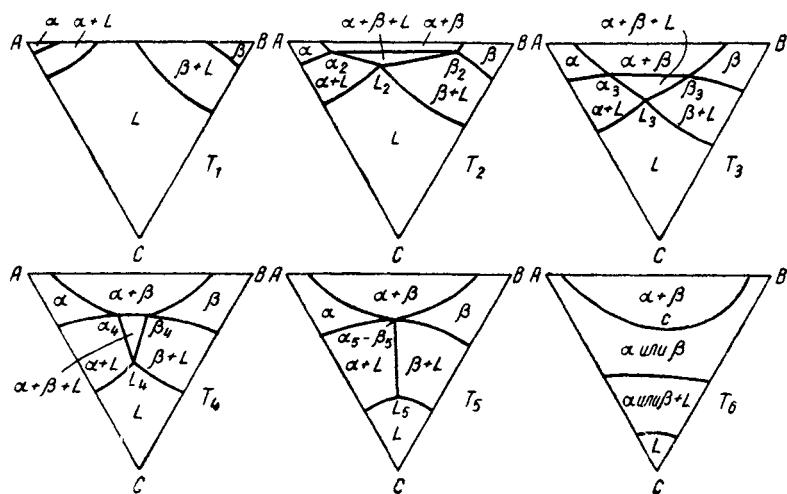


Рис. 138

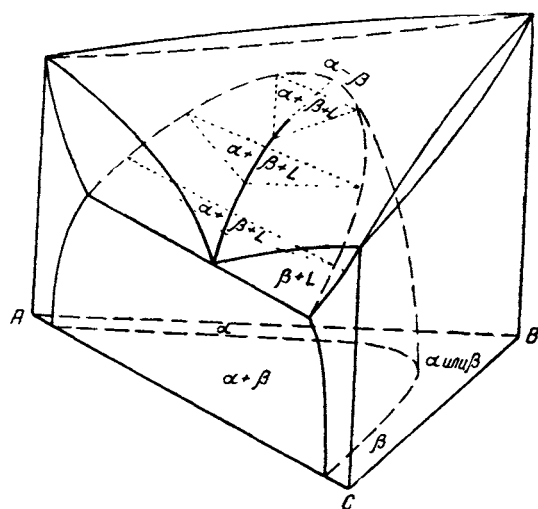


Рис. 139

Критические точки и критические кривые

Можно показать, что слияние фаз α и β на предыдущей диаграмме соответствует критической точке при двухфазном равновесии. При всех температурах, лежащих ниже T_3 на рис. 138, изотермы области $\alpha + \beta$ имеют критическую точку C , как это показано на рис. 140, а. По мере того, как состав уда-

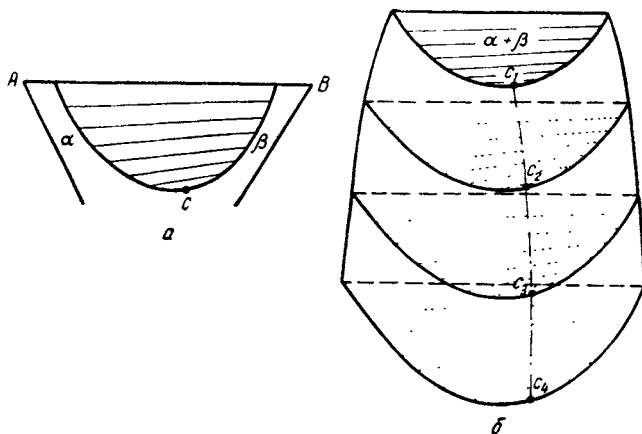


Рис. 140. Критическая точка обозначена C на каждой изотерме.

Критические точки на серии изотерм образуют критическую кривую $C_1C_2C_3C_4$.

ляется от стороны AB , коноды области $\alpha + \beta$ становятся все короче и короче, и в критической точке C длина коноды становится равной нулю. Поскольку каждому температурному уровню в двухфазной области соответствует своя критическая точка, эти точки описывают критическую кривую $C_1C_2C_3C_4$ (рис. 140, б), показанную также пунктиром на границе области $\alpha + \beta$ на рис. 136 и 137. Фазы α и β различимы только тогда, когда они встречаются вместе в областях $\alpha + \beta$ или $L + \alpha + \beta$. Во всех прочих случаях они образуют непрерывный ряд твердых растворов, как и в изоморфной системе. Очевидно, эти «две» твердые фазы должны иметь одинаковую кристаллическую структуру.

Другой общий пример окончания трехфазной области на коноде, лежащей внутри пространственной модели, представляет монотектическая реакция (рис. 141). Здесь область $L_I + L_{II} + \alpha$ начинается от линии двойной монотектики и за-

канчивается на коноде α_3 $L_{I_3} - L_{II_3}$. Конодный треугольник здесь также переходит в прямую в критической точке $L_{I_3} - L_{II_3}$, где две жидкости становятся неразличимыми. Область $L_I + L_{II}$ на пространственной модели имеет критическую кривую с $L_{I_3} - L_{II_3}$.

Не всегда бывает так, что наивысшая точка (температурный максимум) критической кривой лежит на двухкомпонент-

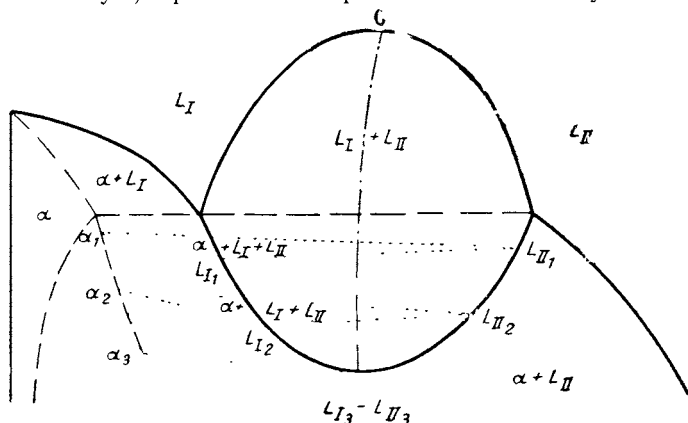


Рис. 141. Окончание трехфазной области, включающей две взаимно нерастворимые жидкости и твердую фазу, в критической точке и коноде

ной плоскости пространственной модели; иногда имеется и тройная критическая точка, которая лежит выше критической точки двойной системы. На рис. 142 приведены два случая, когда наивысшая критическая точка находится на плоскости двойной системы (схема *a*) и внутри пространственной модели (точка *C* на схеме *b*). В последнем случае на каждой изо-терме, лежащей между «двойной» и «тройной» критическими точками, имеются по две критические точки (рис. 143).

Максимумы и минимумы

Трехфазная область может иметь температурный максимум или минимум. В тех случаях, когда это имеет место, конодный треугольник превращается в обычную коноду, соединяющую три фазы, находящиеся в равновесии при температуре максимума или минимума (рис. 144 и 146). Детали этой диаграммы легче всего уяснить, рассмотрев со-

ответствующие изотермы на рис. 145 и 147. Эти примеры относятся только к эвтектической реакции; однако можно иметь также максимумы и минимумы в случае реакции перитектического типа или при комбинации эвтектической и перитекти-

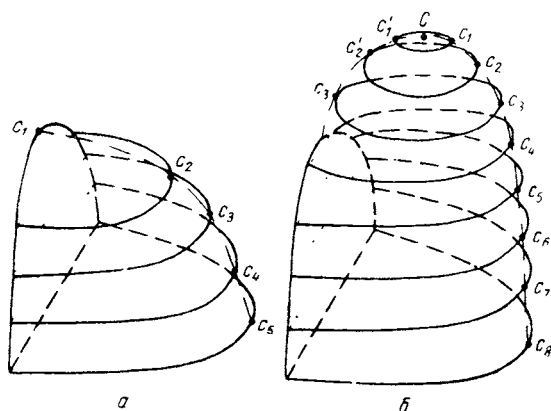


Рис. 142

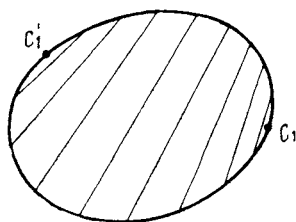


Рис. 143. Изотерма, проведенная над двойной критической точкой на рис. 142, б

ческой реакций и т. д. Следует обратить внимание на аналогию между конодным треугольником, который превращается в прямую линию при температуре максимума или минимума, и конодой при двухфазном равновесии, которая превращается в точку при температуре максимума или минимума (рис. 105). В обоих случаях превращение принимает вид двухкомпонентной одновариантной реакции.

Вертикальные сечения

Рассматриваемые в этой главе вертикальные сечения тройной пространственной модели, хотя в некоторой степени и напоминают двухкомпонентные диаграммы, однако весьма зна-

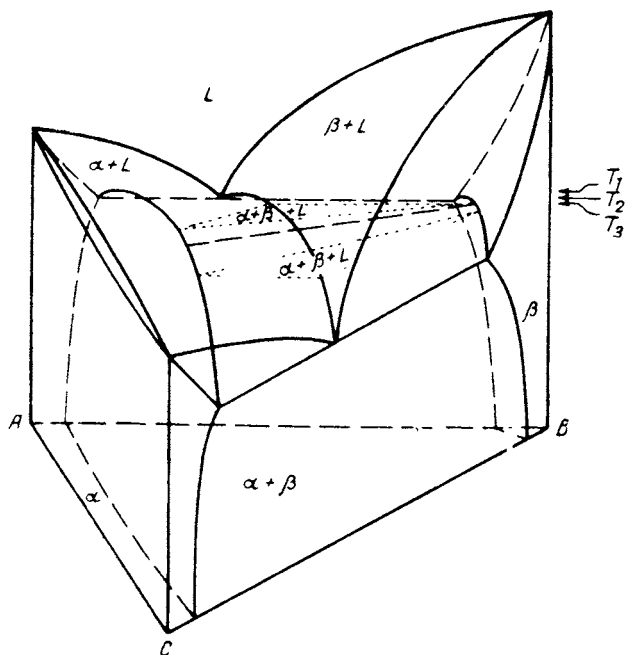


Рис. 144 Трехфазная область сходится в коду при температуре максимума

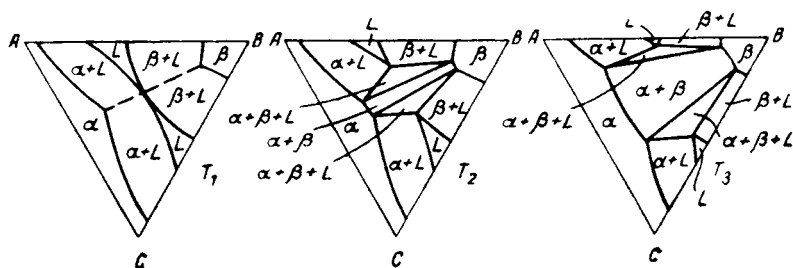


Рис 145. Изоثرмы пространственной диаграммы на рис. 144

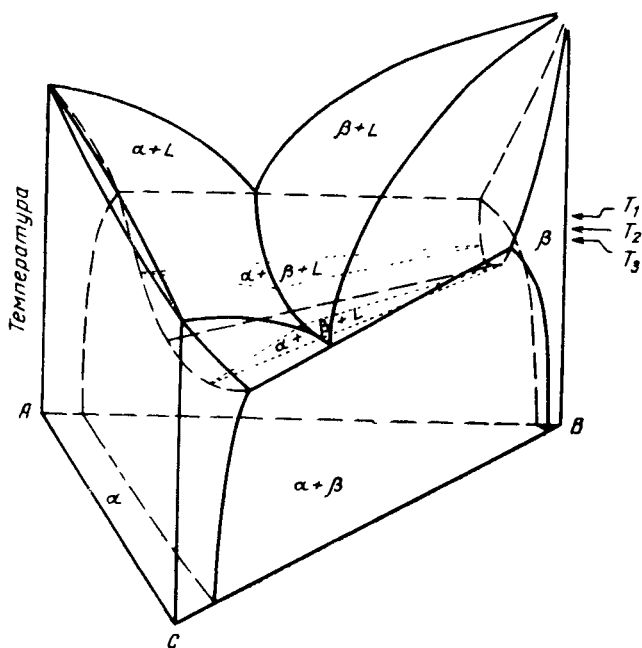


Рис 146 Трехфазная область сходится в коноду при температуре минимума

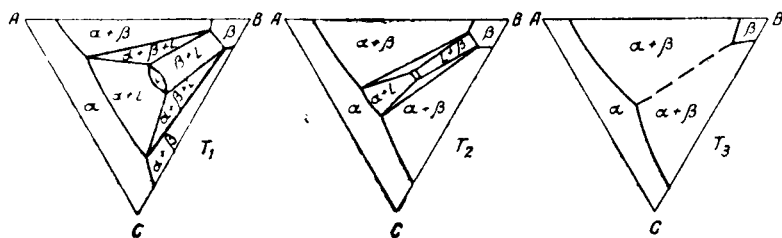


Рис. 147. Изотермы пространственной диаграммы на рис. 146.

чительно от них отличаются. Изотерма реакции в двойной системе заменяется трехфазной областью, которая не имеет строго определенной формы; границы ее, как правило, не яв-

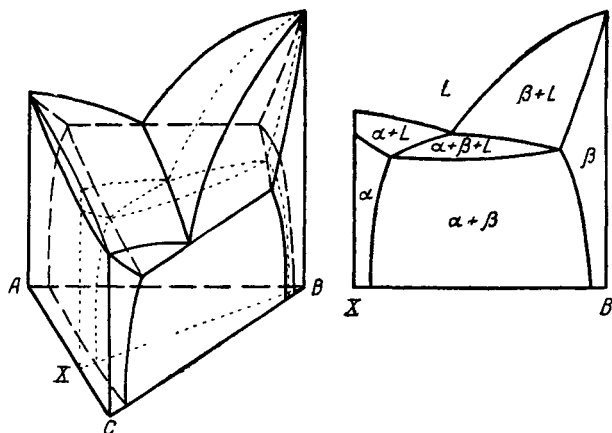


Рис. 148

ляются ни прямыми, ни горизонтальными, а число ограничивающих кривых не постоянно. Два простых примера пред-

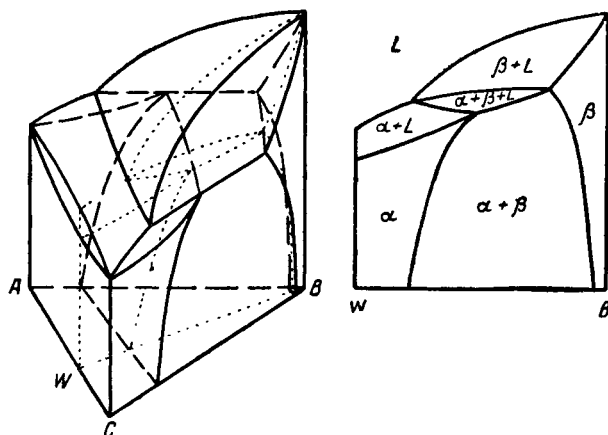


Рис. 149

ставлены на рис. 148 и 149. Эти сечения дают правильные указания относительно температур превращения для сплавов, средний состав которых лежит на прямых XB и WB соответ-

ственно; однако они не показывают составов фаз, участвующих в соответствующих равновесиях, за исключением однофазных областей. Например, сплав промежуточного состава, выдержанный при температуре, лежащей внутри $\alpha + \beta$ -области, будет состоять из $\alpha + \beta$, но составы сопряженных фаз не

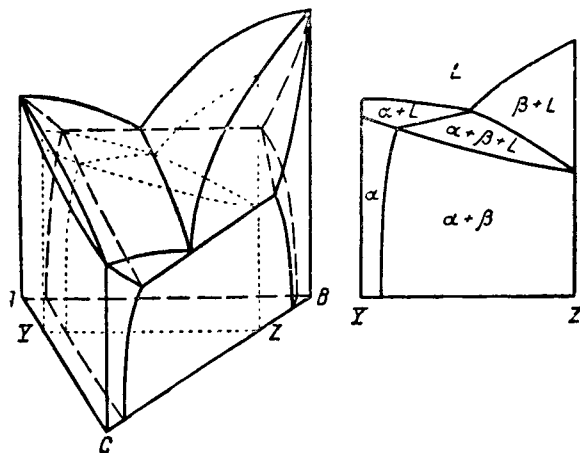


Рис. 150

могут быть найдены по вертикальному сечению; здесь неприменимо также правило рычага для установления относительных количеств обеих фаз, находящихся в равновесии. Это еще более очевидно на сечении YZ , рис. 150, где β -фаза существует в трех различных областях, тогда как однофазная область β отсутствует. Все составы фазы β лежат вне составов, через которые проходит данное сечение. Другой удивительный пример показан на рис. 151. Сечение RS напоминает сечение XB на рис. 148, однако сечение TU через область $L + \alpha + \beta$ полностью изолировано от области твердых фаз и ограничено непрерывной кривой.

Несмотря на эти недостатки, вертикальные сечения успешно применяются для изображения тех частей тройных металлических систем, которые лежат близко к одной из двойных плоскостей пространственной диаграммы. Особенно интересно влияние третьего элемента на эвтектидную реакцию $Fe-C$. С первыми добавками третьего элемента эта реакция, конечно, даже в равновесных условиях перестает быть изотермической, но захватывает некоторый температурный ин-

тервал. Температурная область превращения при введении одних элементов повышается, а при введении других — пони-

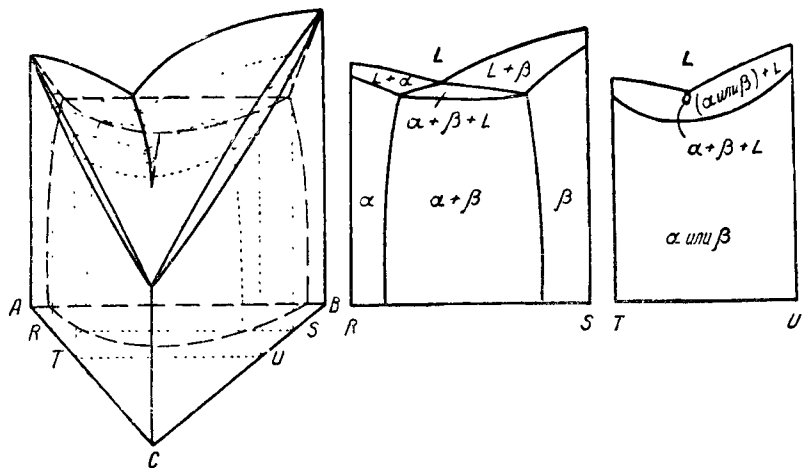


Рис. 151

жается. Эти изменения влияют на скорость превращения и требуют построения для каждой тройной системы своей диаграммы TTT (см. стр. 77).

Изотермическая диффузия в тройных системах

Практические примеры приблизительно изотермической диффузии между тремя и более металлами значительно более многочисленны, чем примеры диффузии между двумя металлами. Такие процессы, как паяние мягкими и твердыми припоями, цинкование железа, алитирование и оксидирование сплавов при высоких температурах, спекание сложных смесей металлических порошков и многие другие, сопровождаются почти изотермической диффузией между более чем двумя металлами одновременно. Поэтому очень жалко, что данные о связи между строением тройных диаграмм и структурами, получаемыми в результате взаимной диффузии трех элементов, так немногочисленны. Сейчас можно только сказать, что тройная диффузия может вызвать образование в соединяемых металлах однофазных и двухфазных слоев, но не трехфазных. Так же, как и при диффузии двух компонентов, областям двухвариантного (или одно- или безвариантного) равновесия отвечают не особые слои, а лишь поверхности между соседними слоями.

Это положение схематически иллюстрируется рис. 152. Кусок сплава состава X находился в контакте с куском металла B при температуре изотермы до тех пор, пока не образовались диффузионные слои, как показано на верхнем рисунке. Предполагается, что все средние составы, которые опре-

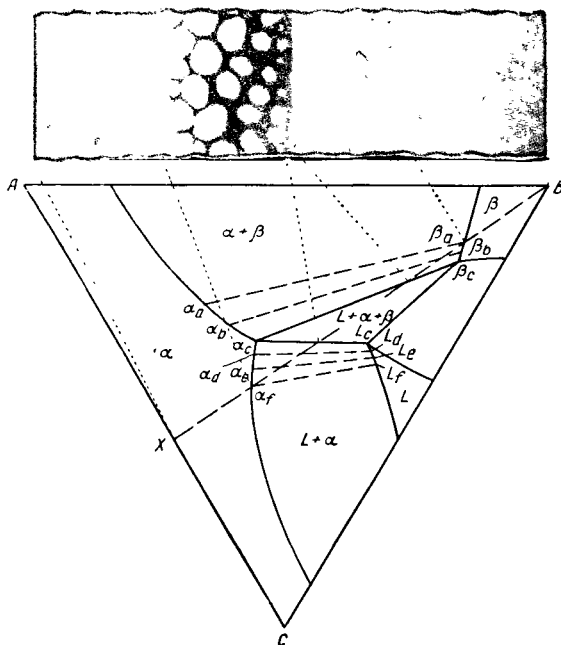


Рис. 152. Схема, связывающая структуру тройного диффузионного образца с диаграммой равновесия. Слой нанесены в соответствии с одно- и двухфазными областями, лежащими в интервале изменения состава. Трехфазные области соответствуют границам между слоями в диффузионном образце. Обычно линия изменения состава не является прямой: приведенный здесь пример — идеальная схема

деляются химическим анализом вертикальных срезов через диффузионный образец (перпендикулярно плоскости чертежа), лежат на прямой XB . Это допущение, по-видимому неверно, однако в настоящее время оно является наилучшим приближением. Линия XB пересекает области α , $L + \alpha$, $L + \alpha + \beta$, $\alpha + \beta$ и β . Пусть состав α -слоя меняется от X до α_f , а β -слоя — от β_a до β . Фаза α -слоя $L + \alpha$ должна тогда изменять свой состав от α_f до α_a , а сопряженная жидкость —

от L_f до L_a , тогда как в слое $\alpha + \beta$ фаза α должна изменяться от α_c до α_a , а фаза β — от β_c до β_a . Область $L + \alpha + \beta$ показана на диффузионном образце поверхностью раздела между зонами $L + \alpha$ и $\alpha + \beta$. Этот ход рассуждений более или менее пригоден для предсказания качественного характера «структур тройной диффузии», однако обычно не дает правильных указаний на состав фаз. В некоторых случаях, когда скорости диффузии трех компонентов сильно отличаются одна от другой, путь изменения состава значительно отличается от прямолинейного пути между конечными составами.

Физические свойства сплавов

В структурном отношении тройные сплавы, принадлежащие системам, описанным в настоящей главе, отличаются от соответствующих двойных сплавов главным образом тем, что в литых тройных сплавах следует ожидать «ликвации» и в первичной, и вторичной составляющих. Можно предполагать, что и это обстоятельство имеет лишь незначительное влияние на физические свойства. Отдельные фазы структуры становятся не двойными, а тройными, твердыми растворами, а размеры их частиц могут изменяться. Эти факторы могут оказать заметное влияние на физические свойства, однако общих правил, определяющих направление и степень этого влияния, сейчас нет. Можно предположить, что введение третьего элемента в каждую твердую фазу эквивалентно увеличению концентрации твердого раствора и должно в общем увеличить твердость и прочность фазы. Однако это не всегда имеет место, потому что граничные поверхности однофазных областей иногда имеют такую форму, что общее количество вещества, растворенного в данной фазе, в действительности оказывается у тройных сплавов меньшим, чем у двойных.

Практические задачи

1. Двойные системы AB и BC подобны системе на рис. 44, т. е. изоморфны в интервале затвердевания и имеют эвтектическое превращение при низкой температуре. Двойная система AC изоморфна при всех температурах, т. е. как выше, так и ниже температур аллотропных превращений A и C . Начертить пространственную диаграмму тройной системы ABC , а также достаточное число изотермических сечений, чтобы выявить основные особенности строения диаграммы. Построить

изоплеты, проведенные через угол B и параллельно стороне AC диаграммы.

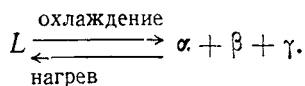
2. Рассмотреть сплав, средний состав которого находится вблизи середины эвтектической впадины на рис. 136. Предсказать ход реального затвердевания этого сплава. Как может повлиять термообработка на сплав в литом состоянии?

3. Двойная система AC изоморфна, двойная система BC — монотектического типа, а двойная система AB — синтектического типа. Начертить пространственную диаграмму тройной системы ABC и доказать правильность построения путем анализа изотермических сечений. Простейшие решения этой задачи получим, приняв, что твердые фазы ниже монотектики на BC и синтектики на AB изоморфны.

После решения задачи в этой простой форме повторить решение для диаграммы, образованной двойными системами рис. 8, 59 и 87.

ТРОЙНОЕ ЧЕТЫРЕХФАЗНОЕ РАВНОВЕСИЕ — КЛАСС I

Тройная эвтектическая реакция представляет собой «изотермический» распад жидкости на три различные твердые фазы:



Эта реакция известна как четырехфазное равновесие первого рода или как пример четырехфазного равновесия I класса. На пространственной модели она изображается одним конодным треугольником, т. е. изотермой (плоскостью) тройной эвтектики, которая соединяет составы четырех фаз, участвующих в реакции при температуре тройной эвтектики (рис. 153). Чтобы плоскость тройной эвтектики была более заметной, она на этой диаграмме затемнена. Три вершины треугольника касаются трех однофазных областей α , β и γ и обозначены соответствующими буквами. Состав жидкости находится внутри треугольника, в точке L , где поверхности ликвидус, исходящие из трех вершин пространственной диаграммы, пересекаются в низшей точке плавления тройной системы.

В соответствии с правилом фаз четырехфазное равновесие в тройных системах должно быть одновариантным:

$$P + F = C + 2$$

$$4 + 1 = 3 + 2.$$

Поскольку давление выбрано, температура четырехфазного равновесия и составы всех четырех фаз должны быть определенными. Построение на рис. 153 отвечает этим требованиям; плоскость тройной эвтектики — изотермическая, а составы четырех фаз обозначены в четырех определенных точках на эвтектической плоскости.

Внутреннее строение диаграммы с тройной эвтектикой легче понять, рассмотрев «разъемную модель» на рис. 154. Диаграмма симметрична (в качественном смысле) относительно каждой из трех вершин или каждой из трех сторон; при этом имеется только шесть различных сортов областей,

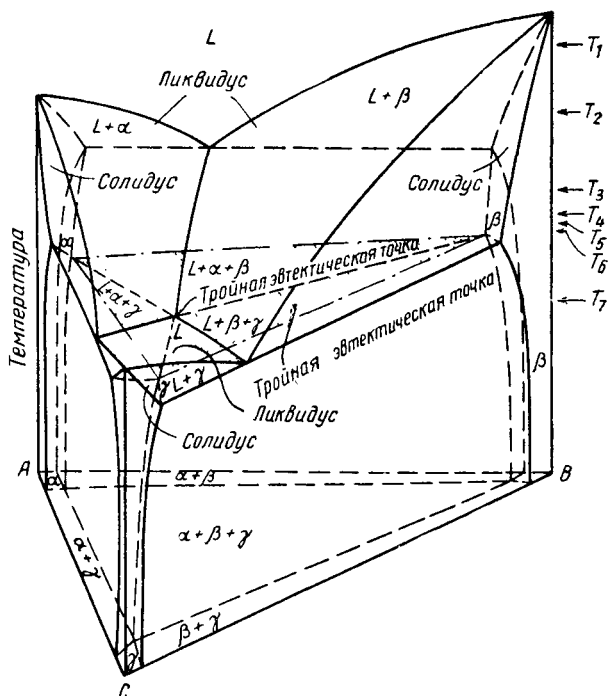


Рис. 153 Пространственная диаграмма температура—состав тройной эвтектической системы, иллюстрирующая I класс четырехфазного равновесия

из которых только одна — эвтектическая плоскость — не встречалась в предыдущих главах.

Три трехфазные области $L+\alpha+\beta$, $L+\alpha+\gamma$ и $L+\beta+\gamma$ на рис. 154 спускаются от трех соответственных двойных эвтектических линий (рис. 153) и заканчиваются на тройной эвтектической плоскости $L+\alpha+\beta+\gamma$. Нижний конодный треугольник каждой из этих областей примыкает к соответствующим треугольникам двух других трехфазных областей, образуя большой конодный треугольник тройной эвтек-

тики. Таким образом, треугольник 1—5—3 области $L+\alpha+\beta$, треугольник 1—2—4 области $L+\alpha+\gamma$ и треугольник 2—3—6 области $L+\beta+\gamma$ соединяются вместе, образуя треугольник 4—5—6 плоскости тройной эвтектики. Под плоскостью тройной эвтектики трехфазная область $\alpha+\beta+\gamma$ начинается с треугольника 4—5—6 и распространяется вниз в виде ряда треугольников до основания пространственной диаграммы.

Трехфазные области «накрыты» сверху тремя двухфазными областями $L+\alpha$, $L+\beta$ и $L+\gamma$. Эти области ограничены поверхностями ликвидус и солидус, соединенными во всех точках конодами, связывающими сопряженные составы жидкой и твердой фазы. Внизу каждая из этих областей имеет форму клина, образуемого двумя линейчатыми поверхностями, которые также ограничивают сверху две соответствующие трехфазные области. Например, область $L+\beta$ имеет нижнюю поверхность 12—9—3—17, состоящую из конод, соединяющих сопряженные жидкую и β -фазу; составы этих фаз находятся на линиях 9 и 17 соответственно. Эта поверхность (12—9—3—17) принадлежит и области $L+\beta+\gamma$. Другая нижняя поверхность области $L+\beta$ — 3—8—11—16, совпадает с аналогично обозначенной поверхностью области $L+\alpha+\beta$. Заметим, что прямая 3 лежит в плоскости тройной эвтектики и соединяет состав жидкости в эвтектической точке с составом β в тройной эвтектике. Подобные же соотношения можно наблюдать в областях $L+\alpha$ и $L+\gamma$.

Имеются также три двухфазные области, представляющие сосуществование трех пар твердых фаз: $\alpha+\beta$, $\alpha+\gamma$ и $\beta+\gamma$. Они имеют форму пластин и ограничены с боков поверхностями растворимости, между которыми располагаются коноды, соединяющие пары сопряженных твердых фаз. Например у области $\alpha+\beta$ (рис. 154) поверхностями растворимости являются 26—15—23 и 24—16—31. Верхняя поверхность этой области — линейчатая, образуемая конодами, которые соединяют составы α , изменяющиеся вдоль линии 15 с составами β , изменяющимися вдоль 16. Эта поверхность является также нижней линейчатой поверхностью 5—15—11—16 области $L+\alpha+\beta$.

Другая линейчатая поверхность 34—23—5—24 образует переднюю грань области $\alpha+\beta$ и также состоит из конод, соединяющих составы $\alpha+\beta$, изменяющиеся вдоль линий 23 и 24. Она совпадает с задней поверхностью области

$\alpha + \beta + \gamma$. Такие построения можно сделать для областей $\alpha + \gamma$ и $\beta + \gamma$.

Однофазные области заполняют остающееся пространство тройной диаграммы. Над тремя поверхностями ликвидус лежит область жидкости, простирающаяся вниз до точки тройной эвтектики. В каждом углу пространственной диаграммы имеется однофазная область, представляющая одну из трех кристаллических фаз. Эти области показаны на рис. 164 и не требуют особых пояснений; можно только ука-

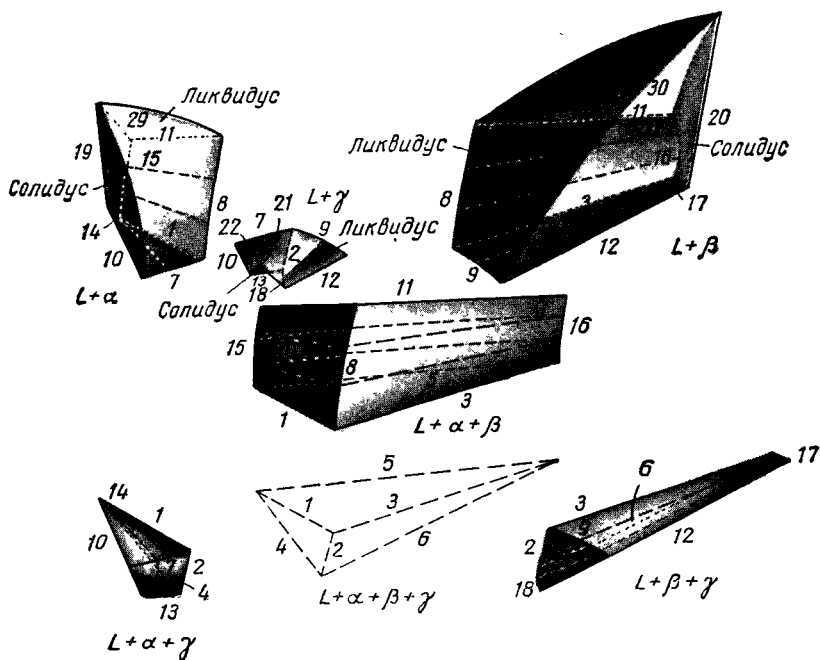
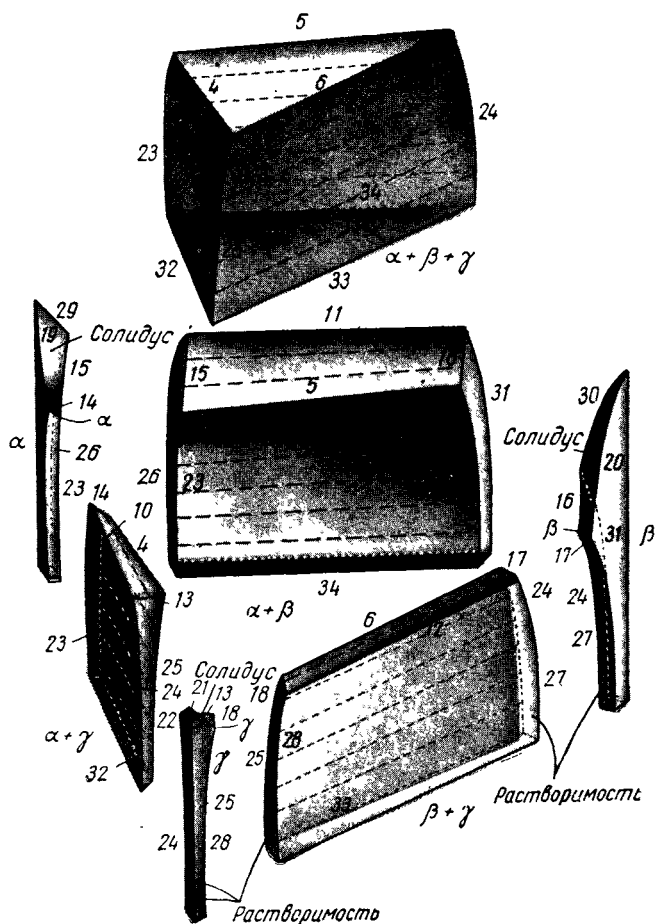


Рис. 154. Разъемная модель диаг
Цифрами обозначены ребра, соответствующие оди

зать, что каждая из них имеет по одной вершине (обозначенной α , β и γ на соответствующей области), которая примыкает к плоскости тройной эвтектики, и что у каждой из однофазных областей имеются три ребра (линии 14, 15 и 23 у

α -области), которые совпадают с ребрами трех трехфазных областей.

Значительная простота диаграммы с тройной эвтектикой становится еще более очевидной при рассмотрении изотер-



раммы, приведенной на рис. 153.

наковым линиям на различных элементах модели

мических сечений. Семь изотерм на рис. 155 взяты при температурах, обозначенных T_1 — T_7 на рис. 153. Первая изотерма T_1 пересекает поверхности ликвидус и солидус, прилегающие к наиболее тугоплавкому компоненту B и имеет об-

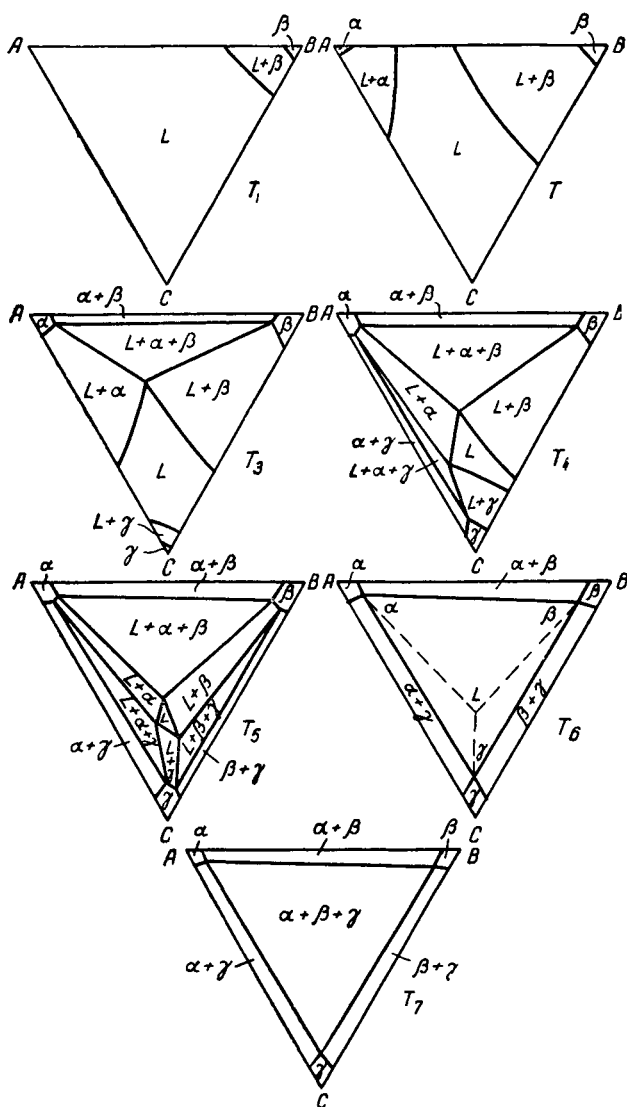


Рис 155. Изоثرмы пространственной диаграммы, приведенной на рис 153

ласти L , β и $L + \beta$. Далее, при T_2 и T_3 пересекаются пары ликвидус — солидус, прилегающие к компонентам A и C . Третье сечение T_3 взято несколько ниже эвтектической температуры в двойной системе AB и пересекает трехфазную область $L + \alpha + \beta$, которая начинается от линии двойной эвтектики. Аналогичные построения можно было найти на всех диаграммах равновесия, описанных в предыдущей главе (см., например, сечение T_2 на рис. 121). От каждой из линий двойной эвтектики исходит трехфазная область так, что при T_4 несколько ниже двойной эвтектики системы AC появляется область $L + \alpha + \gamma$. При температуре T_5 , лежащей несколько ниже эвтектики BC , появляется область $L + \beta + \gamma$; здесь область существования жидкости сведена до малого треугольника посередине диаграммы, а поля, в которых жидкость сосуществует с твердой фазой, очень узки. По мере падения температуры эти последние области продолжают сужаться, в результате чего трехфазные конодные треугольники соприкасаются, образуя плоскость тройной эвтектики при температуре T_6 , которая называется температурой тройной эвтектики. При этой температуре область жидкой фазы исчезает и исчезают также и шесть других областей, соответствующих равновесиям с жидкой фазой. Таким образом, при температурах ниже температуры тройной эвтектики существуют только твердые фазы. Поскольку при понижении температуры растворимость в твердом состоянии падает, при более низкой температуре T_7 область $\alpha + \beta + \gamma$ становится большей, а однофазные области — меньше, чем при T_6 .

Вертикальные сечения

Вертикальные сечения диаграммы с тройной эвтектикой весьма разнообразны. В этих сечениях плоскость тройной эвтектики появляется всегда в виде горизонтальной линии; другие же элементы вертикальных сечений имеют менее определенную форму. Сечение XB на рис. 156 выбрано так, что оно проходит через угол B пространственной диаграммы и через точку тройной эвтектики. Коноды в это сечение не попадают, а все границы, кроме следа тройной эвтектической плоскости, имеют криволинейную форму. Следующее сечение YZ на рис. 157 содержит прямую, находящуюся в плоскости тройной эвтектики и соединяющую состав жидкой фазы с составом β -фазы; эта прямая — наиболее низко расположенная конода в области $L + \beta$. Здесь область $L + \alpha + \beta$ не пересекается, а область $L + \beta$ заканчивается на линии

тройной эвтектики. На рис. 158 и 159 показаны два сечения, параллельные стороне AB пространственной модели. Ни одно из них не проходит через точку тройной эвтектики. Необ-

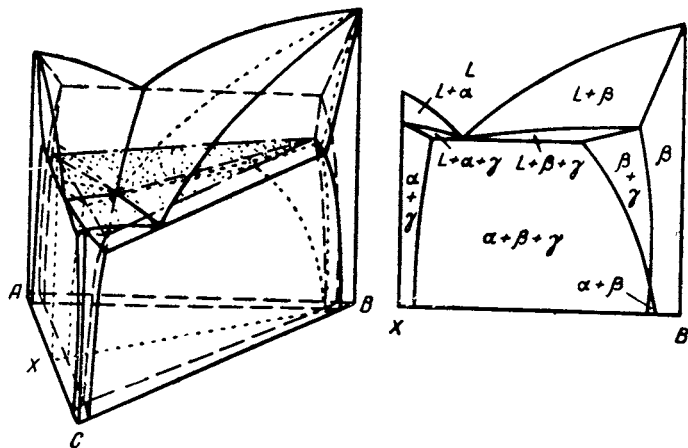


Рис. 156

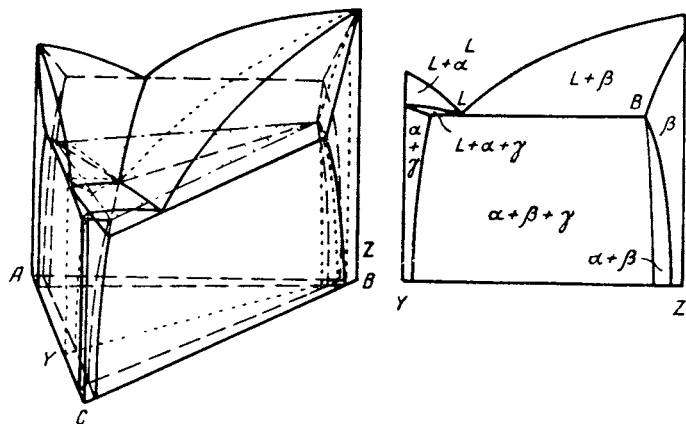


Рис. 157

ходимо отметить, что если трехфазные области сечения имеют на рис. 158 большей частью по три границы, то области сечения $L + \alpha + \gamma$ и $L + \beta + \gamma$ на рис. 159 имеют по четыре границы. Ни одно из этих сечений не содержит конод. Как и в предыдущих примерах, вертикальные сечения указывают

только на температуры превращений. Составы же фаз отмечаются на диаграммах лишь в особых точках, например L и β при температуре тройной эвтектики на рис. 157.

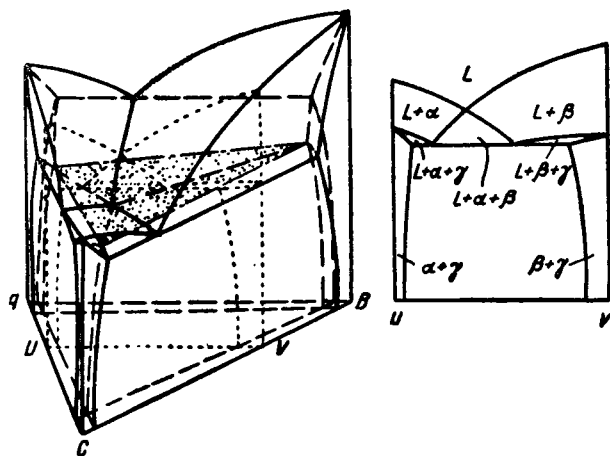


Рис. 158

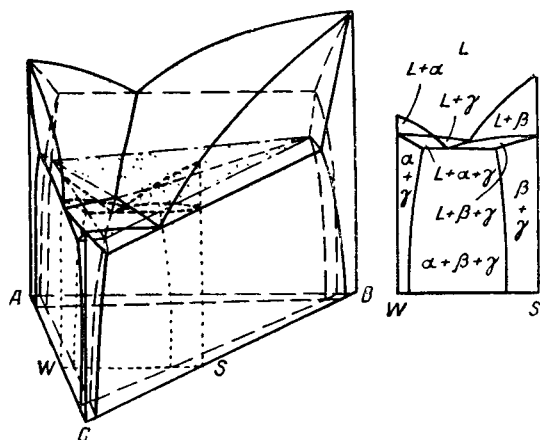


Рис. 159

Затвердевание тройного эвтектического сплава

Сплав с наинизшей точкой плавления, «тройной эвтектический сплав» (точка L на изотерме T_6 , рис. 155) затвердевает изотермически. Выше эвтектической температуры сплав

находится полностью в жидком состоянии, а ниже — в твердом. При эвтектической температуре жидкость распадается одновременно на три кристаллические фазы α , β и γ . В результате распределение трех твердых фаз в микроструктуре сплава становится чрезвычайно равномерным. Пример структуры тройной эвтектики приводится на рис. 160, где показана структура сплава свинца с 11% Sb и 4% Sn (состав e на рис. 161). Богатая свинцом δ -фаза (серая), количество которой в эвтектике доминирует, образует матрицу, в которую включены иглы α -фазы (белая) богатой сурьмой, и β -фазы (черная). Поскольку δ -фаза геометрически непрерывна, физические свойства этого сплава ближе к свойствам фазы, богатой свинцом, чем к свойствам какой-либо из двух других фаз.

Затвердевание других сплавов в тройных системах с эвтектикой

Если средний состав сплава отличается от эвтектического, то процесс затвердевания приводит к образованию микроструктуры следующих типов: 1) однофазная первичная составляющая, двухфазная вторичная составляющая и трехфазная третичная составляющая, сплав X на рис. 161; 2) двухфазная первичная и трехфазная вторичная составляющие, сплав Y (рис. 161); или 3) — однофазная первичная и трехфазная вторичная составляющая, сплав Z (рис. 161). Микроструктуры приведены на рис. 160, B , $Б$ и $Г$, соответственно.

Сплав X на рис. 161 начинает затвердевать при 250° , при этом выделяются идиоморфные первичные кристаллы β -фазы (черная составляющая на рис. 160, B). Несколько выше 240° этот сплав входит в область $L + \beta + \delta$; при этом выкристаллизовываются частицы β -фазы игольчатой формы и δ -фазы (серая), напоминающие по своим очертаниям иероглифы. Вся жидкость, сохраняющаяся при охлаждении до 240° , затвердевает изотермически, образуя тройную эвтектику $\alpha + \beta + \delta$.

Процесс затвердевания можно проследить в упрощенном виде, рассмотрев проекцию поверхностей ликвидус на рис. 162. Здесь впадины, образующиеся при пересечении поверхностей ликвидус¹, показаны жирными линиями, треугольник тройной эвтектической реакции — штриховым пунктиром, а

¹ Поверхности ликвидус пересекаются по линиям двойной эвтектики
Прим. ред.

остальные границы трехфазных областей — точечным. Стрелки от X к e показывают траекторию изменения состава жидкости. Сначала этот состав изменяется почти точно по направлению от вершины B ; на этой стадии затвердевания кристаллизуется первичная β -фаза. После того, как состав

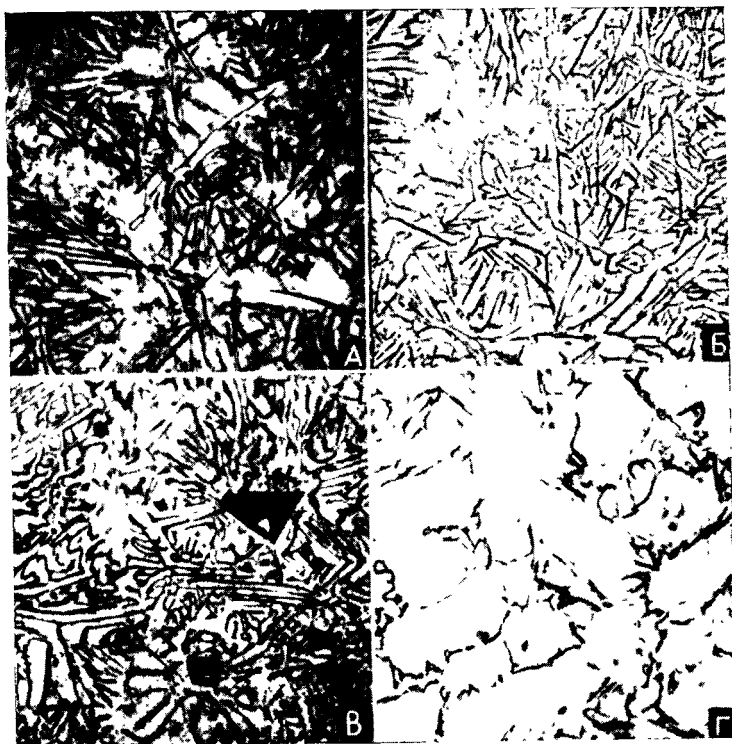


Рис. 160 Микроструктура четырех сплавов системы $Pb - Sn - Sb$ в литом состоянии

A — тройной эвтектический сплав (точка e на рис. 161 и 162): светлая матрица δ , содержащая большое число черных β -включений (черные) и немного α -включений (белые); B — сплав (точка γ на рис. 161 и 162), первичное затвердевание которого происходит путем двухфазной кристаллизации δ (светлая матрица) и β (черные иглы), а вторичное — путем кристаллизации тройной эвтектики; B — сплав (точка X на рис. 161 и 162), который затвердевает путем первичной кристаллизации больших идиоморфных частиц β (черные), вторичного выделения β (черные иглы) + α (белые частицы) и третичной кристаллизации оставшейся жидкости в тройную эвтектику; $Г$ — сплав (точка Z на рис. 160 и 161), состоящий из первичных δ -дендритов, перемежающихся тройной эвтектикой $\times 50$

жидкости достигнет впадины, спускающейся от эвтектики AB по направлению к тройной эвтектике, он начинает перемещаться вдоль этой впадины, причем α и β кристаллизуются одновременно. В точке e вся оставшаяся жидкость затвердевает, превращаясь в эвтектическую составляющую и не изменяя при этом своего состава.

Сплав Y лежит во впадине, спускающейся от эвтектики β , δ к точке тройной эвтектики (рис. 161). Следовательно, затвердевание начинается с совместного выделения двух твердых фаз β и δ (черные иглы в серой матрице на рис. 160, B). Вся жидкость, которая остается при достижении температуры тройной эвтектики, затвердевает с образованием трехфазной эвтектической структуры $\alpha + \beta + \delta$. При равновесном затвердевании сплав Y приходит к температуре эвтектики без жидкой фазы, так как его состав лежит вне эвтектического треугольника; однако при реальном затвердевании процесс ликвации приводит к увеличению интервала затвердевания, в результате чего при достижении температуры тройной эвтектики остается некоторое количество жидкости. На рис. 162 можно видеть, что состав жидкости перемещается прямо по впадине от Y до e ¹.

Сплав Z представляет собой особый случай, когда состав лежит точно на прямой, соединяющей δ — вершину тройного эвтектического треугольника с эвтектической точкой. Эта прямая является одновременно самой низкой конодой в области $L + \delta$, а также линией, по которой соединяются области $L + \beta + \delta$ и $L + \alpha + \delta$. Затвердевание начинается с первичного выделения δ -фазы, рис. 160, Γ , причем состав жидкости движется прямо по направлению к точке тройной эвтектики e (рис. 162, линия показана стрелками). При этом ни одна из впадин на поверхности ликвидус не пересекается этой линией и процесс двухфазной кристаллизации не возникает. Вся остающаяся жидкость имеет состав тройной эвтектики и затвердевает с образованием тройной эвтектической составляющей.

Таким образом, вместо двух основных типов микроструктуры в двойных эвтектических системах, т. е. эвтектической и до (или за-) эвтектической, для тройных систем с эвтектикой характерны четыре различных вида микроструктуры. Ни один из этих видов, кроме тройной эвтектики, не имеет спе-

¹ Это зависит от степени ликвации. Как правило, состав жидкости в точку e не приходит. *Прим. ред.*

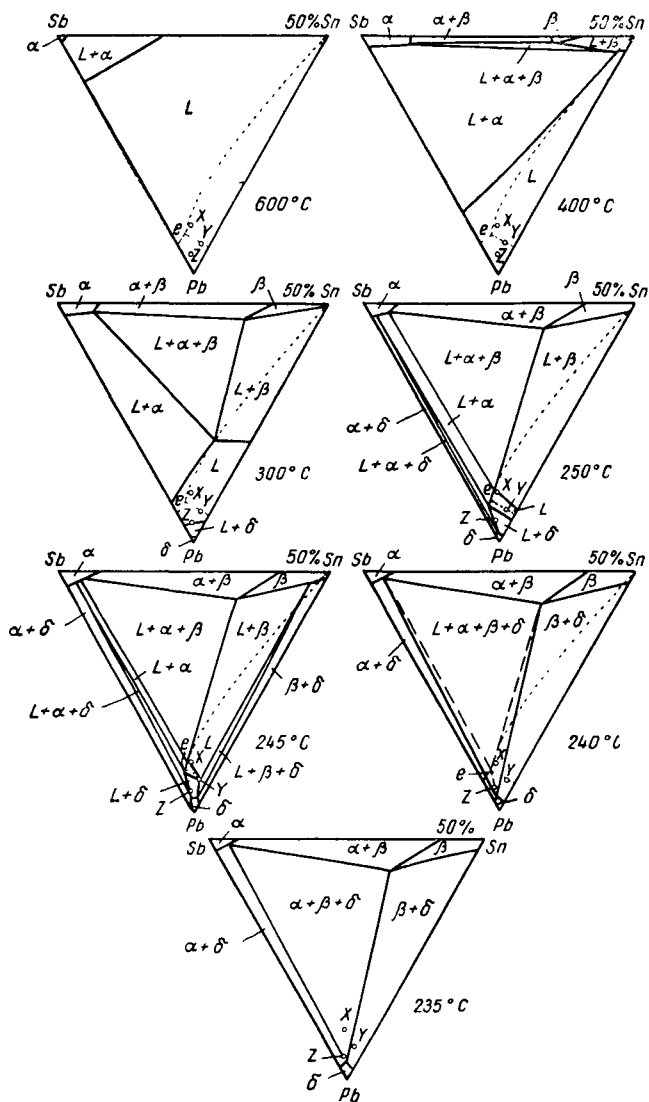


Рис. 161. Изотермы тройной эвтектической системы Pb-Sb-β (50% Sb + 50% Sn):
 e, X, Y и Z — составы четырех сплавов, микроструктура которых показана на рис 160

циального названия. При затвердевании тройных сплавов, как правило, имеет место переохлаждение, вследствие чего реальные структуры часто отличаются от ожидаемых. Силь-

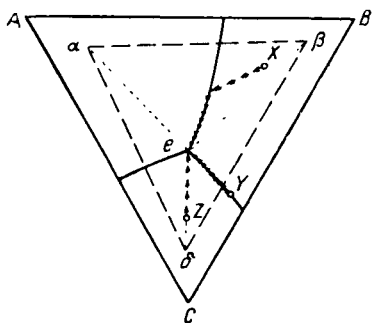


Рис 162. Направление изменения состава жидкой фазы при затвердевании сплавов X, Y и Z (показано стрелками)

ное изменение микроструктуры может быть вызвано также обособлением фаз в двух- и трехфазных составляющих. Это положение еще более усложняется тем, что двойные трехфазные реакции не обязательно должны быть эвтектическими; одна или большее число этих реакций могут быть также и перитектическими. Так, равновесие $L + \alpha + \beta$ в двойной системе Sb—Sn фактически является перитектическим.

Термическая обработка

Термическая обработка сплавов в тройных эвтектических системах основывается на принципах, изложенных в связи с описанием других систем. Выдержка при температуре, достаточно высокой, для того чтобы обеспечить достаточную скорость диффузии, приближает сплавы к состоянию равновесия. Конечный результат любой гомогенизирующей обработки может быть предсказан по изотермическому сечению, взятому для температуры, при которой производится обработка; для этого необходимо отметить область, в которую попадает средний состав сплава и, пользуясь правилом рычага, определить относительные количества фаз, которые должны находиться в равновесии. Во время затвердевания сплава ликвация в первичной и во вторичной (двухфазной) составляющей может вызвать отклонения от равновесия; кроме того, различные виды термической обработки могут вызывать увеличение числа превращений в твердом состоянии. Поэтому рассмотрение всех возможных вариантов превращений не имеет практического смысла; вместо этого рассмотрим случай, типичный для одного примера практики.

Пусть сплав состава X, рис. 163, состоит из фаз $\alpha + \beta + \gamma$ при комнатной и при более высоких температурах, вплоть до температуры 4. Между 4 и 3 сплав будет состоять из $\alpha + \gamma$, между 3 и 2 — из α , между 2 и 1 — из $L + \alpha$ и выше 1 — из одной только жидкости. Если этот сплав нормально

затвердел, он будет иметь микроструктуру, аналогичную рис. 160, В, т. е. будет содержать в качестве первичной составляющей ликвированную фазу α , в качестве вторичной — ликвированную смесь $\alpha + \gamma$, а в качестве третичной — тройную эвтектику $\alpha + \beta + \gamma$. Если при выдержке между 2 и 3 фазы β и γ полностью растворятся в фазе α , ликвация в ней уменьшится, и в структуре сплава после быстрого охлаждения от этой температуры будет обнаружена только однородная фаза α . В результате последующего нагрева до температур между 3 и 4 произойдет выделение γ -фазы с видманштеттовой структурой, а нагрев до температур ниже 4 вызовет выделение фаз β и γ с такой же структурой. Если будут соблюдены условия, изложенные в гл. 4, то может также начаться дисперсионное твердение.

Если вместо нагрева до температур между 2 и 3 литой сплав выдерживается в интервале температур 3—4, то растворится только β -фаза. Что касается γ -фазы, которая присутствует в меньшем количестве¹, то она, по всей вероятности, будет сфероидизована; после закалки от этих температур структура сплава будет состоять из однородной α -фазы — матрицы, в которую будут вкраплены округлые частицы γ -фазы. Повторный нагрев до температур ниже 4 вызовет видманштеттовы выделения β -фазы.

Пережог (оплавление) этого сплава также может прояв-

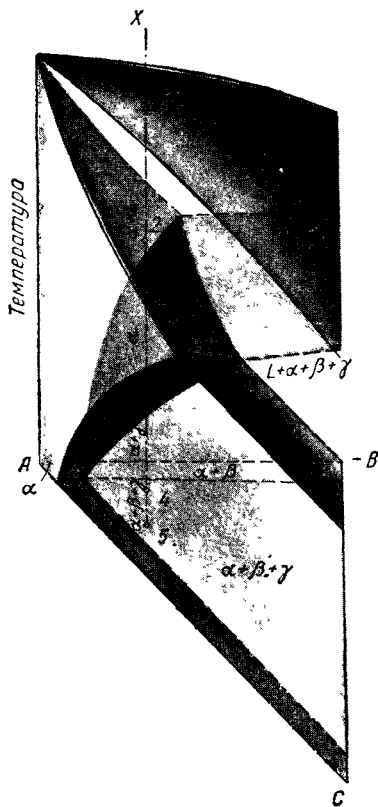


Рис. 163. А — угол пространственной диаграммы с тройной эвтектикой. Типичный сплав Х может существовать в пяти различных состояниях равновесия

¹ Чем α -фаза Прим. ред.

ляться при различных обстоятельствах. Если сплав был предварительно гомогенизирован в α -области, то пережог начнется при температуре, превышающей 2. Если же гомогенизация проходила в области $\alpha + \gamma$, то пережог начнется при несколько более низкой температуре, соответствующей нижней поверхности области $L + \alpha + \gamma$. В литом сплаве, содержащем остатки эвтектической составляющей, граничное оплавление, будет, конечно, происходить при температуре тройной эвтектики, однако за исключением случая, когда скорость нагрева достаточно мала, чтобы растворение β -фазы произошло до того, как будет достигнута эвтектическая температура.

Тройной эвтектоид; реакция I класса

Если в тройной эвтектике жидкую фазу заменить твердой, получится тройной эвтектоид (рис. 164). Взаимосвязь двойного и тройного эвтектоида полностью аналогична взаимосвязи двойной и тройной эвтектики. Однако относительно механизма и скорости тройного эвтектоидного превращения имеется сравнительно мало данных.

Если при данной конструкции диаграммы производить различные сочетания фаз, то можно получить многие другие реакции I класса. Перечень всех принципиально возможных сочетаний фаз для этой реакции дается в табл. 4 гл. XVIII; однако до настоящего времени фактически наблюдались лишь немногие из этих комбинаций. Монотектический вариант реакции I класса изображен на рис. 165 и 166. Здесь двухфазная область разрыва растворимости пересекает эвтектическую впадину. При этом пересечении имеются четыре фазы: L_I , L_{II} , α и β , образующие изотермическое равновесие. На плоскость четырехфазной реакции спускаются три трехфазные области, а именно: $L_I + L_{II} + \beta$, начинающаяся на изотерме двойной монотектики; $L_I + \alpha + \beta$, начинающаяся на изотерме двойной эвтектики AB ; и $L_I + L_{II} + \alpha$, начинающаяся на критической коноде α , $L_I - L_{II}$ (точечный пунктир на рис. 165), которая ограничивает область разрыва растворимости двух жидкостей, аналогично примеру на рис. 141. В результате четырехфазной реакции одна из жидких фаз исчезает, и ниже этой температуры остаются только три фазы — L_{II} , α и β . Ниже температуры двойной эвтектики BC существуют только твердые фазы — α и β .

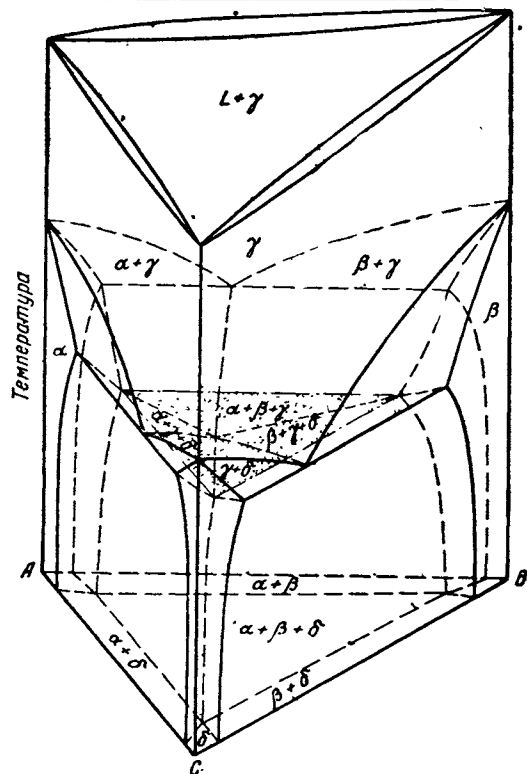


Рис. 164. Пространственная диаграмма идеализированной тройной системы с эвтектикой

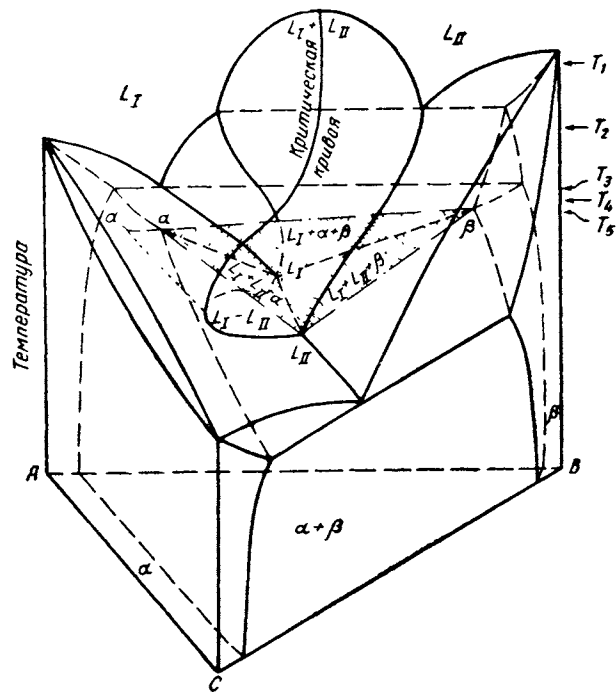


Рис. 165. Пространственная диаграмма, показывающая четырехфазное равновесие I класса с двумя взаимно нерастворимыми жидкими фазами

2. Система ABC с тройной эвтектикой комбинируется с тремя двойными системами перитектического типа. Начертить пространственную диаграмму, а также изотермические сечения в количестве, достаточном для того, чтобы выявить внутреннее строение диаграммы.

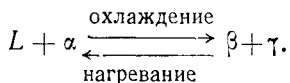
3. Для пространственной диаграммы на рис. 153 построить вертикальные сечения при следующих постоянных содержаниях B : 0, 10, 20, 30, 40, 50, и 90%.

4. Описать изменения микроструктуры, которые должны произойти при охлаждении следующих сплавов в тройной системе с эвтектоидом, изображенной на рис. 164, от температуры, при которой существует только γ -фаза, до комнатной температуры: (а) тройной эвтектоидный сплав, (б) средний состав сплава произвольно выбран в пределах треугольника тройного эвтектоида, (в) средний состав сплава находится во впадине, ведущей от эвтектоида CB к точке тройного эвтектоида; (г) средний состав сплава лежит на прямой, которая в плоскости тройного эвтектоида соединяет фазы β и γ .

5. Описать ход затвердевания и конечную микроструктуру сплава, состоящего из равных частей A , B и C в системе с тройной монотектикой на рис. 165.

ТРОЙНОЕ ЧЕТЫРЕХФАЗНОЕ РАВНОВЕСИЕ — КЛАСС II

Имеется четырехфазное равновесие другого вида, известное как четырехфазное равновесие второго рода или четырехфазное равновесие II класса и не имеющее аналогии в двойных системах. Его можно рассматривать как промежуточное между эвтектическим и перитектическим равновесиями:



При нагреве или охлаждении взаимодействие двух фаз приводит к образованию двух других фаз. Изображение четырехфазного равновесия II класса в виде пространственной диаграммы показано на рис. 167, а изотермические сечения этой диаграммы — на рис. 169. Другие детали показаны на разъемной модели, рис. 168. На этих иллюстрациях можно видеть, что две трехфазные области $L + \alpha + \beta$ и $L + \alpha + \gamma$ спускаются на плоскость четырехфазной реакции, где они пересекаются, образуя горизонтальную трапецию (напоминающую бумажный змей), четыре вершины которой изображают четыре фазы, находящиеся в равновесии: $\alpha + \beta + \gamma + L$. Под плоскостью четырехфазной реакции начинаются две новые трехфазные области $\alpha + \beta + \gamma$ и $L + \beta + \gamma$, которые опускаются к низким температурам. Таким образом, два конодных треугольника $L + \alpha + \beta$ и $L + \alpha + \gamma$ (рис. 170) соединяются по общей коноде αL , образуя трапецию четырехфазной реакции. Эта фигура делится конодой $\beta\gamma$ на два треугольника: $\alpha + \beta + \gamma$ и $L + \beta + \gamma$. Сплав, состав которого попадает в точку пересечения этих двух конод (пересечение пунктирных линий на рис. 170, б), будет состоять только из L и α при температуре, несколько превышающей температуру реакции, и только из β и γ при температуре, несколько более низкой, чем температура реакции.

Это построение соответствует требованиям правила фаз. Четырехфазная реакция должна быть одновариантной; тем-

пература и составы участвующих фаз при постоянном давлении должны быть определенными. Эти условия удовлетворяются, поскольку четырехфазная трапеция горизонтальна

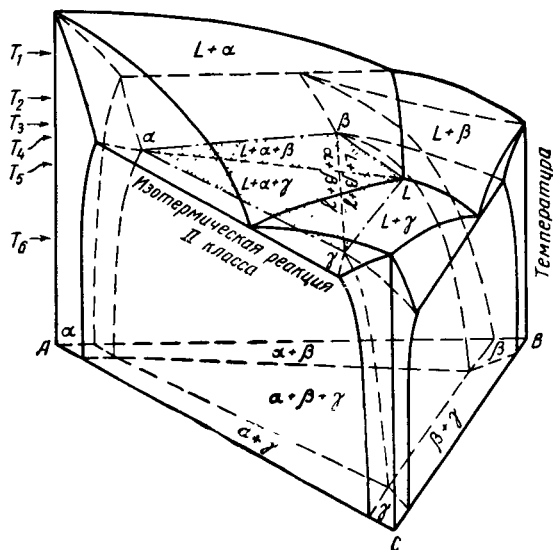


Рис. 167. Диаграмма температура — состав, показывающая четырехфазное равновесие II класса

(изотермическая), а однофазные области касаются ее только в четырех вершинах, определяя тем самым составы всех четырех фаз.

За исключением четырехфазной трапеции, эта диаграмма не содержит каких-либо областей, которые не были рассмотрены в предыдущих главах. Действительно, одно-, двух- и трехфазные области и по их числу, и по обозначениям идентичны областям диаграммы с тройной эвтектикой.

Процесс затвердевания некоторых типичных сплавов

Для понимания характера четырехфазной реакции II класса полезно рассмотреть ход затвердевания нескольких типичных сплавов. Обратимся к сплавам, обозначенным на рис. 170, б цифрами 1, 2, 3 и 4. Нетрудно видеть, что при прохождении сверху вниз через температуру четырехфазной

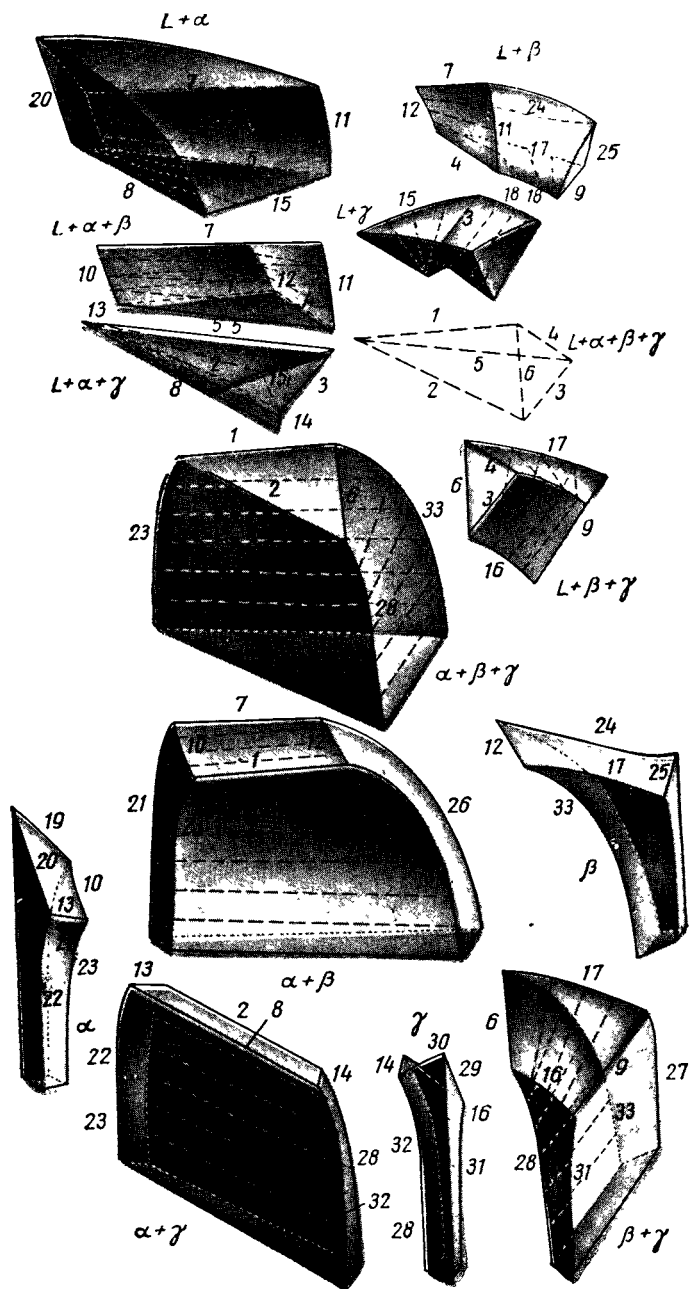


Рис. 168. Разъемная модель диаграммы равновесия, приведенной на рис. 167.

Цифрами обозначены грани, представляющие собой идентичные линии

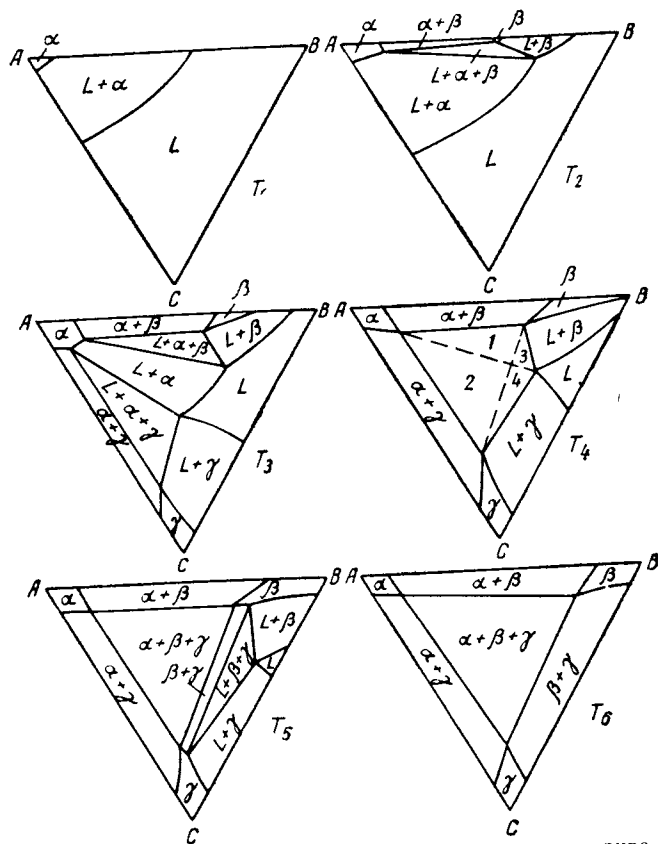


Рис. 169. Изотермы пространственной диаграммы, приведенной на рис 167

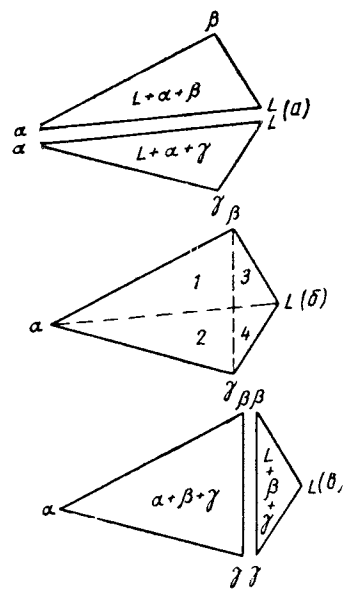


Рис. 170

реакции эти сплавы будут претерпевать следующие превращения:

1. $L + \alpha + \beta \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$;
2. $L + \alpha + \gamma \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$;
3. $L + \alpha + \beta \rightarrow L + \beta + \gamma$;
4. $L + \alpha + \gamma \rightarrow L + \beta + \gamma$.

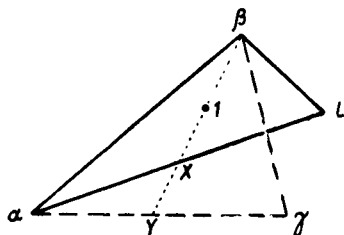


Рис. 171

Возвращаясь к рис. 169 можно заметить, что затвердевание сплава I начинается с выделения α -фазы, за которым следует вторичное выделение $\alpha + \beta$. Непосредственно над температурой четырехфазной реакции относительные количества трех фаз могут быть подсчитаны из конодного треугольника, ограниченного сплошными линиями на рис. 171:

$$\% \beta = \frac{XI}{X\beta} \times 100 \approx 50\%;$$

$$\% \alpha = \frac{XL}{\alpha L} \frac{I\beta}{X\beta} \times 100 \approx 28\%;$$

$$\% L = \frac{\alpha X}{\alpha L} \frac{I\beta}{X\beta} \times 100 \approx 22\%;$$

При температуре, лежащей несколько ниже температуры четырехфазной реакции:

$$\% \beta = \frac{YI}{Y\beta} \times 100 \approx 66\%;$$

$$\% \alpha = \frac{Y\gamma}{\alpha\gamma} \frac{I\beta}{Y\beta} \times 100 \approx 18\%;$$

$$\% \gamma = \frac{\alpha Y}{\alpha\gamma} \frac{I\beta}{Y\beta} \times 100 \approx 16\%.$$

Процентное содержание фазы α резко уменьшилось, а жидкость исчезла совсем, тогда как количество фазы β увеличилось и появилось значительное количество новой γ -фазы. Некоторое количество α -фазы было израсходовано на реакцию с жидкостью, так же как это имеет место и при перитектической реакции. Увеличение количества фазы β , совпадающее с появлением фазы γ , больше всего напоминает

эвтектическую реакцию. Именно такой ход превращений позволяет утверждать, что четырехфазное равновесие II класса занимает промежуточное положение между эвтектической и перитектической реакциями.

Сплав 2 (рис. 170) также начинает затвердевать с выделением первичной α -фазы, однако при вторичной кристаллизации вместо $\alpha + \beta$ выделяется $\alpha + \gamma$. Для этого случая анализ конодных треугольников показывает, что при температуре четырехфазной реакции жидкая фаза полностью исчезает, а α -фаза частично растворяется с образованием третьего выделения $\beta + \gamma$.

Сплавы 3 и 4, расположенные ближе к «жидкой» вершине четырехфазной трапеции, отличаются от двух предыдущих сплавов тем, что когда четырехфазная реакция завершается, α -кристаллы полностью исчезают; в то же время некоторое количество жидкости сохраняется и затвердевает в $\beta + \gamma$ при более низкой температуре. В обоих этих сплавах первичной составляющей является α . Однако ее количество должно быть малым, так как составы этих сплавов лежат близко к нижнему ребру области $L + \alpha$. Вторичной составляющей в сплаве 3 будет $\alpha + \beta$, а в сплаве 4 — $\alpha + \gamma$. В обоих сплавах образование $\beta + \gamma$ при четырехфазной реакции будет происходить за счет α -фазы и части жидкой фазы; при понижении температуры будет происходить совместная кристаллизация фаз β и γ до тех пор, пока жидкость не будет полностью исчерпана.

Как и у перитектических сплавов, здесь следует ожидать, что образование реакционных слоев (оболочек) вокруг частиц α -фазы будет препятствовать завершению реакции, так как будет заменять диффузию, необходимую для установления равновесия. Следовательно, можно предполагать, что сохранится некоторый избыток α -фазы и что во всех сплавах при температурах, лежащих ниже четырехфазной изотермы, останется часть жидкости. В результате различия в структуре ряда сплавов должны сгладиться.

На рис. 172 показаны характерные микроструктуры сплавов Pb-Sb-Sn, претерпевающих четырехфазную реакцию II класса. Изотермические сечения соответствующей части диаграммы равновесия системы Pb — Sb — Sn приведены на рис. 173. Составы сплавов, представленных на рис. 172, обозначены a , b , c и d на изотерме 250° рис. 173. Ввиду того, что не существует единого метода травления, позволяющего отчетливо различать в этих сплавах фазы β , δ и γ , для каждого сплава приводятся две фотографии. Все левые получены

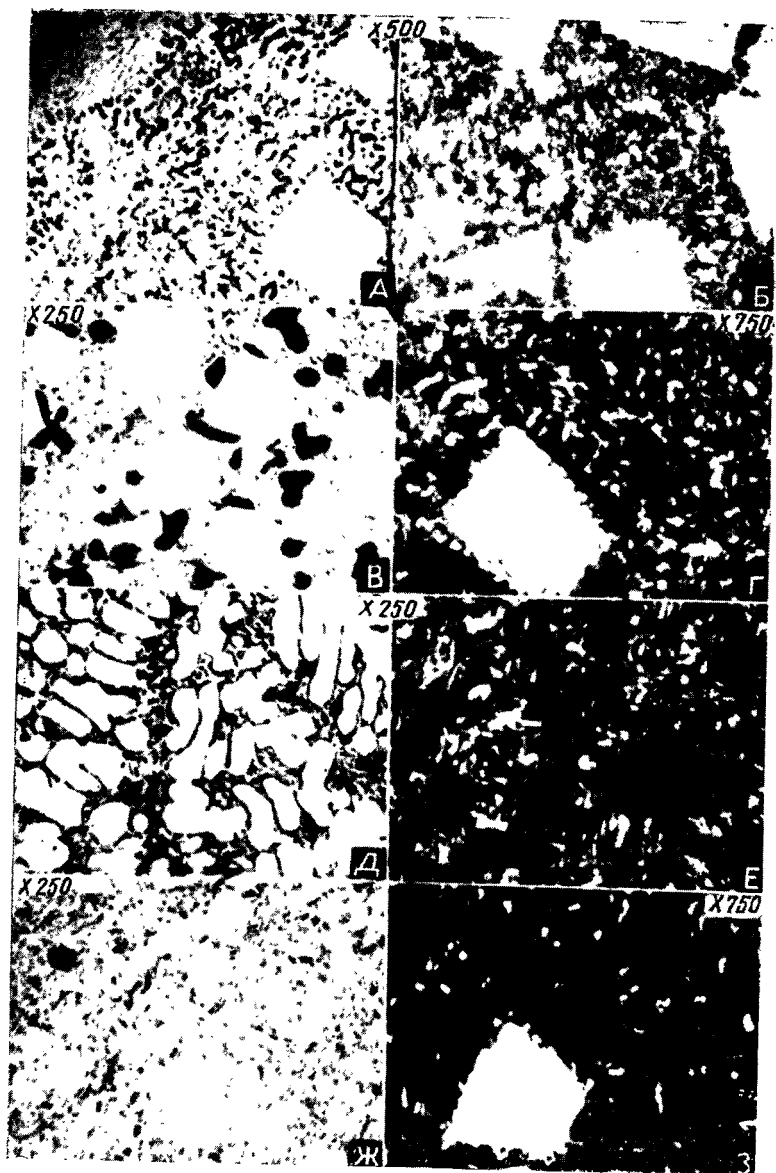


Рис 172. Микроструктура литых сплавов составов *a*, *b*, *c* и *d* (см рис 173, *a*)

с применением травителя, вызывающего почернение δ -фазы и оставляющего β - и γ -фазы светлыми; на правых — структура выявлена реактивом, дающим почернение δ -фазы, окрашивающим γ -фазу в цвет от серого до черного и оставляющего β -фазу белой. Таким образом, на обеих сериях фотографий β -фаза — белая, а δ -фаза — черная. Фаза γ на левых фотографиях белая, а на правых — серая или черная.

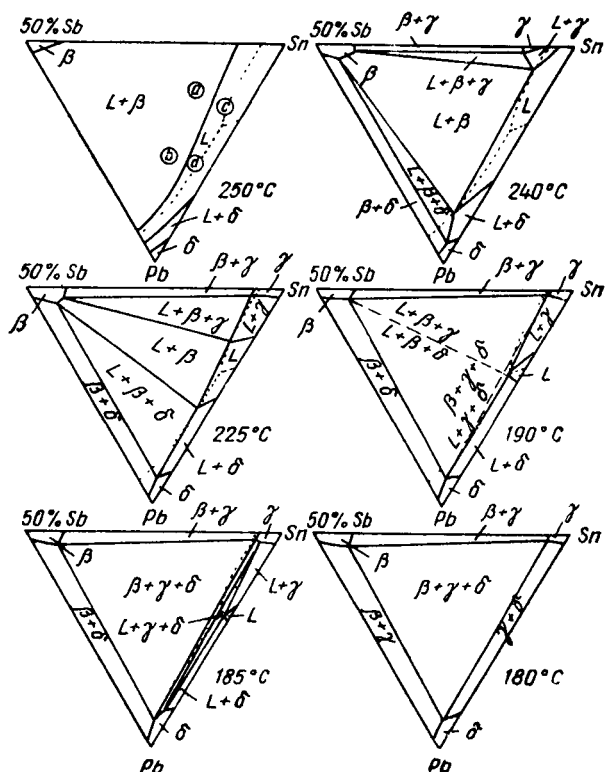


Рис. 173. Изотермы тройной системы Pb-Sn- β (50% Sb+50% Sn).

Буквы, очерченные кружками на изотерме 250°, показывают составы четырех сплавов, микроструктура которых приведена на рис. 172

Большие белые квадраты на всех фотографиях — первичная β -фаза. Она подверглась «перитектическому воздействию», на что указывает проникновение γ -фазы в ее поверхностный слой; это особенно заметно у сплавов *b* и *d* (*Г* и *З*).

В сплаве *c* (*D* и *E*) первичной составляющей является фаза γ , имеющая вид типичных дендритов, белых на левой фотографии и черных на правой. Двухфазная составляющая $\beta + \gamma$ образуется как вторичная в сплавах *a* и *c* (фото *A*, *B*, *D* и *E*). Фаза β , входящая в эту составляющую, сильно разрушена при последующем превращении и сохранилась только в виде мелких белых участков неправильной формы; при этом количество вторичной фазы β в сплаве *a*, вопреки ожиданию, больше, чем в сплаве *c*. Вторичная составляющая в сплавах *b* и *d* (фото *B*, *Г*, *Ж* и *З*) — $\beta + \delta$. Здесь вторичная β -фаза сильно разрушена при последующей реакции; кроме того, в сплаве *b* ее больше, чем в *d*. Четырехфазная реакция во всех этих сплавах состоит в образовании тонко распределенной смеси $\delta + \gamma$ вследствие соединения жидкости и β -фазы и последующего распада всей остающейся жидкости непосредственно на $\delta + \gamma$. Эта составляющая на фотографиях, расположенных слева, имеет вид чередующихся черных и белых участков, а на расположенных справа — серых и белых участков (они трудно различимы).

Другие примеры четырехфазного равновесия II класса

Четырехфазная реакция второго класса, по-видимому, сравнительно часто наблюдается в тройных металлических системах. Большинство известных примеров аналогично описанному выше, в котором участвуют одна жидкая и три твердые фазы. Подобная реакция наблюдалась и в ряде систем между четырьмя твердыми фазами. Все теоретически возможные комбинации перечислены в табл. 4 (см. гл. XVIII). В реальных тройных системах наблюдались пока лишь сравнительно немногие из них. Однако во всех случаях, когда наблюдается эта реакция, следует пользоваться для ее истолкования изложенными выше общими принципами.

Некоторые вертикальные сечения

На вертикальных сечениях пространственной диаграммы плоскость четырехфазной реакции первого класса, естественно, изображается горизонтальной прямой. Других общих правил построения вертикальных сечений сравнительно мало. Сечение *UV*, проведенное параллельно стороне *AB* пространственной модели, представлено на рис. 174. Если плоскость этого сечения несколько сместить так, чтобы она прошла через составы фазы *a* и жидкости, взаимодействующих в

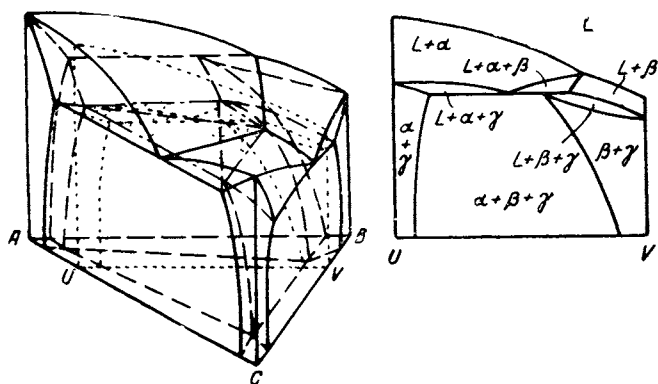


Рис 174

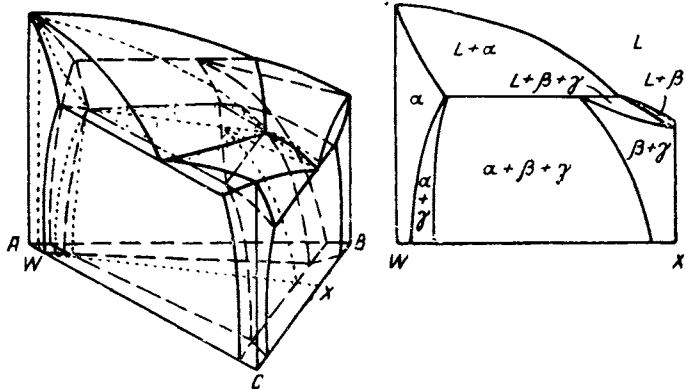


Рис 175

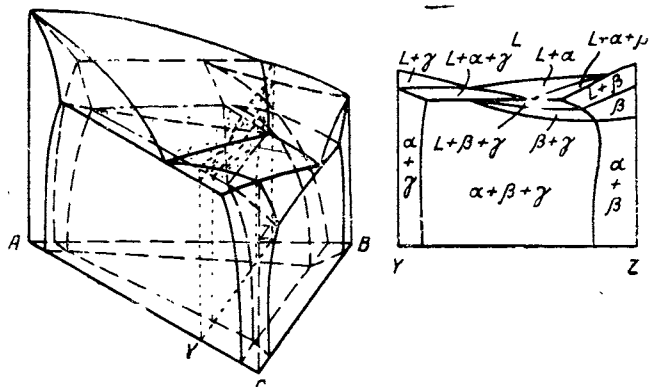


Рис 176

четырёхфазной реакции, то получится сечение WX на рис. 175. Здесь область $L + \alpha$ лежит на линии четырёхфазной реакции, так как αL есть элемент четырёхфазной трапеции и, следовательно, наинизшая конода области $L + \alpha$. Сечение YZ (рис. 176) проведено параллельно стороне BC тройной диаграммы и иллюстрирует сложность конфигурации вертикальных сечений в тройных диаграммах этого типа. Изотермические сечения (рис. 169) в этом случае значительно более понятны

Термическая обработка сплавов

В отношении связи фазового состояния с микроструктурой, получающейся при термической обработке сплавов систем рассматриваемого типа, можно лишь немного добавить к тому, что было сказано в этой связи о тройных эвтектических системах. Анализ диаграммы на рис. 163 может быть перенесен и на рассмотренную здесь систему — в той ее части, которая примыкает к вершине, соответствующей компоненту A . Сходные закономерности существуют также и у других сплавов системы этого типа. Наиболее существенной особенностью является возможность появления оплавления ниже температуры четырёхфазной реакции у некоторых сплавов, содержащих фазы β и γ . Эти фазы будут плавиться совместно при температуре двойной эвтектики BC (или несколько выше), если одна из них или обе не растворятся до того, как эта температура будет достигнута.

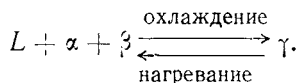
Практические задачи

1. Как изменяется количественное соотношение (в %) фаз во время превращения II класса сплава Z на рис. 170? сплава 4 ? Если бы превращение II класса было полностью подавлено быстрым охлаждением или в результате весьма малой скорости диффузии, то чем отличалась бы микроструктура этих сплавов при комнатной температуре от микроструктуры после полного превращения.

2. Начертить пространственную диаграмму тройной системы, составленной из двух двойных перитектических систем и одной эвтектической и имеющей четырехфазное равновесие II класса ниже обеих температур двойных перитектик, но выше температуры двойной эвтектики. Начертить изотермические сечения, достаточные для изображения внутреннего строения диаграммы.

ТРОЙНОЕ ЧЕТЫРЕХФАЗНОЕ РАВНОВЕСИЕ — КЛАСС III

Четырехфазное равновесие III класса, представляющее собой трехкомпонентную аналогию перитектического равновесия, противоположно четырехфазному равновесию I класса



При охлаждении изотермически взаимодействуют три фазы, образуя одну новую; при нагреве, наоборот, одна фаза изотермически распадается на три новые.

Иллюстрацией четырехфазного равновесия III класса служит диаграмма на рис. 177. Три фазы α , β и L , располагающиеся в вершинах треугольника, лежащего в горизонтальной плоскости, соединяются, образуя γ -фазу, состав которой лежит внутри треугольника. Одна трехфазная область $L + \alpha + \beta$ спускается на изотермическую плоскость тройной перитектики сверху, а три трехфазные области $\alpha + \beta + \gamma$, $L + \alpha + \gamma$ и $L + \beta + \gamma$, исходящие от четырехфазной плоскости, спускаются к низким температурам (рис. 179). Очевидная аналогия между этим построением и системой с тройной эвтектикой делает излишним дальнейшее доказательство ее соответствия правилу фаз.

Все области этой диаграммы, кроме самой четырехфазной плоскости, аналогичны по обозначениям и форме областям диаграмм, описанных в двух предыдущих главах (рис. 178). Чтобы облегчить чтение диаграммы, линии, по которым различные области соединяются на полной диаграмме, пронумерованы одинаково.

Затвердевание сплавов

Несмотря на то, что реакция III класса, по-видимому, очень распространена в тройных системах, ни одна из конкретных систем до сих пор не была изучена детально. Поэто-

му подтвердить анализ поведения тройной перитектики результатами экспериментальных наблюдений невозможно. Однако, как показывают приведенные выше примеры, связь между строением диаграммы равновесия и ходом превращений настолько тесная, что можно с полным основанием предсказать эти превращения. Последующий анализ превращений является полностью дедуктивным.

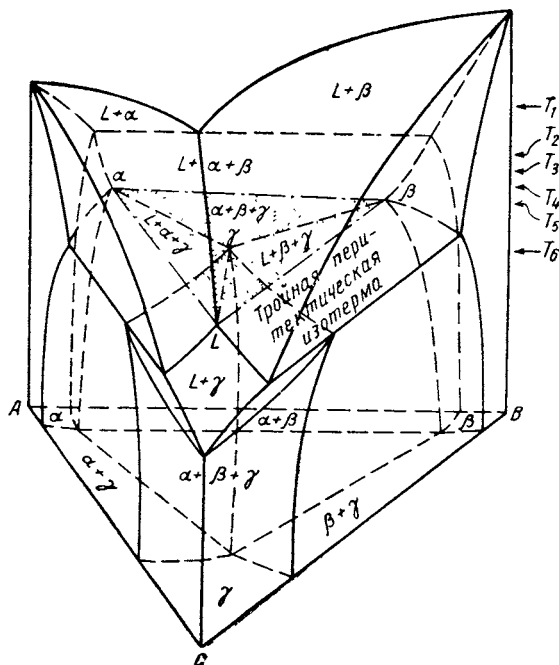


Рис. 177 Диаграмма температура — состав идеальной тройной системы с перитектикой, III класс

При охлаждении должны происходить четырехфазные реакции III класса трех существенно различных типов:

1. $L + \alpha + \beta \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$;
2. $L + \alpha + \beta \rightarrow L + \alpha + \gamma$;
3. $L + \alpha + \beta \rightarrow L + \beta + \gamma$.

Эти реакции соответствуют сплавам, попадающим в зоны 1, 2, и 3 на рис. 180. Во всех случаях фазы, существующие над

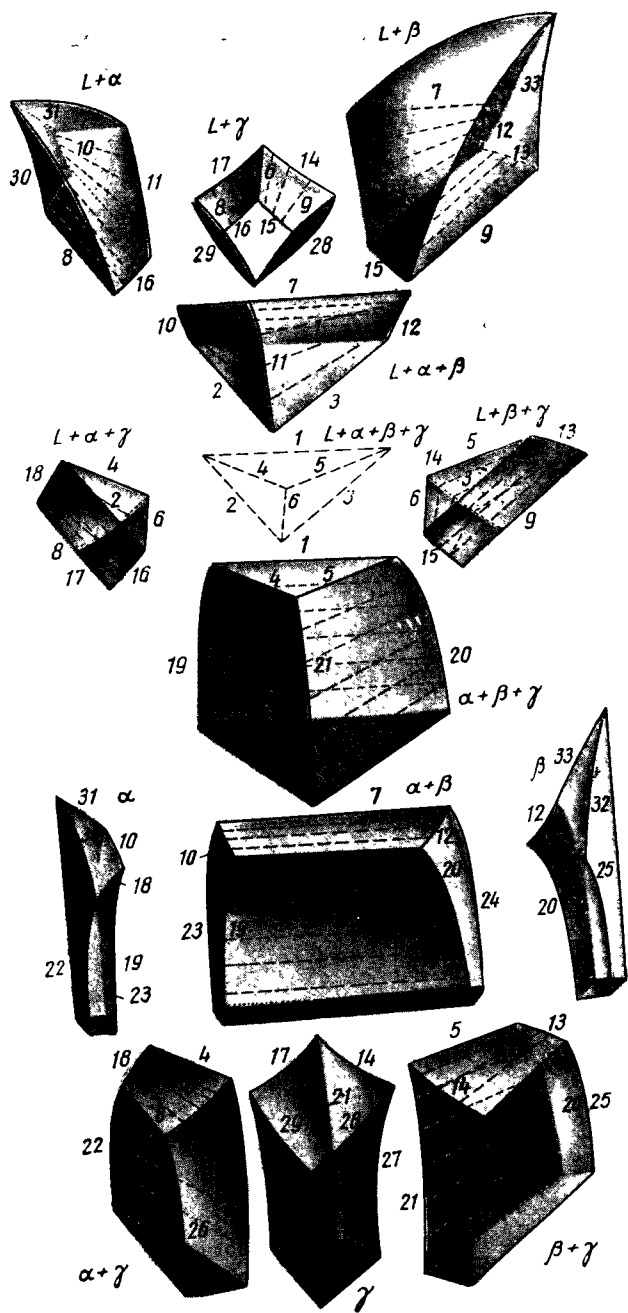


Рис. 178 Разъемная модель диаграммы равновесия, приведенной на рис. 177

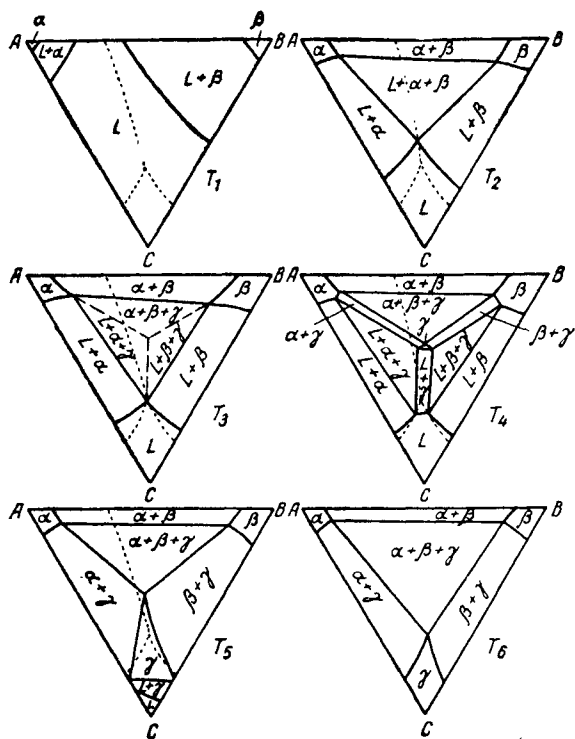


Рис. 179

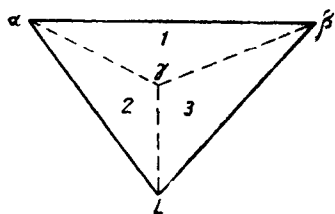


Рис. 180

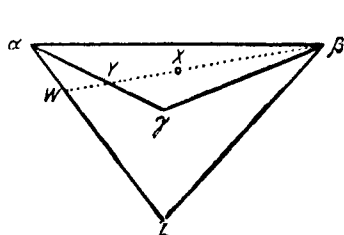


Рис. 181

температурой тройной перитектики, или уменьшаются в количестве, или исчезают полностью. В этом можно убедиться, анализируя конодные треугольники с помощью правила рычага. Рассмотрим сплав X , рис. 181, т. е. сплав первого типа. Выше перитектической температуры относительные количества трех фаз должны быть:

$$\% \beta = \frac{WX}{W\beta} \times 100 \approx 42\%;$$

$$\% \alpha = \frac{WL}{\alpha L} \frac{X\beta}{W\beta} \times 100 \approx 42\%;$$

$$\% L = \frac{\alpha W}{\alpha L} \frac{X\beta}{W\beta} \times 100 \approx 16\%,$$

а ниже этой температуры:

$$\% \beta = \frac{YX}{Y\beta} \times 100 \approx 34\%;$$

$$\% \alpha = \frac{Y\gamma}{\alpha\beta} \frac{X\beta}{Y\beta} \times 100 \approx 33\%;$$

$$\% \gamma = \frac{\alpha Y}{\alpha\gamma} \frac{X\beta}{Y\beta} \times 100 \approx 33\%.$$

Жидкая фаза исчезла, а количества α и β сильно уменьшились. Аналогичное положение имеет место у сплавов второго и третьего типов.

Рассматриваемая реакция требует, чтобы γ -фаза образовывалась преимущественно в точках контакта всех трех фаз L , α и β в структуре сплава, так как состав γ -фазы требует извлечения компонента A из фазы α , компонента B из β и компонента C из жидкости. Как и в случае двойной перитектической реакции, следует ожидать, что образование γ -фазы будет идти с самоторможением из-за удлинения пути, вдоль которого диффузия в твердом состоянии должна доставлять необходимые компоненты. Поэтому должны быть распространены незавершенные реакции; остаток жидкости должен, очевидно, затвердевать с образованием ликвидированной γ -фазы.

Реальное существование четырехфазного равновесия III класса

В литературе отсутствуют примеры равновесия III класса, в котором низкотемпературная фаза была бы первичным твердым раствором. Однако имеются примеры взаимодействия жидкой фазы с тремя твердыми, в которых низкотемпературная твердая фаза является промежуточной («тройное химическое соединение»). Перечень всех теоретически возможных комбинаций фаз для четырехфазного равновесия III класса дается в табл. 4 гл. XVIII. Дальнейшие исследования равновесия, вероятно, докажут фактическое существование многих из них.

Вертикальные сечения

На рис. 182, 183 и 184 приведены три типичных вертикальных сечения рассматриваемой пространственной диаграммы. Как и следовало ожидать, плоскость четырехфазной реакции дает на всех сечениях горизонтальную прямую. И в этом слу-

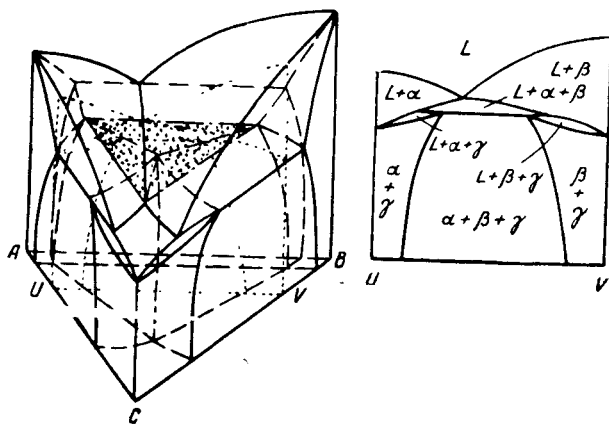


Рис. 182

чае сложность вертикальных сечений, так же как и ряд других ограничений, делают горизонтальные сечения предпочтительными.

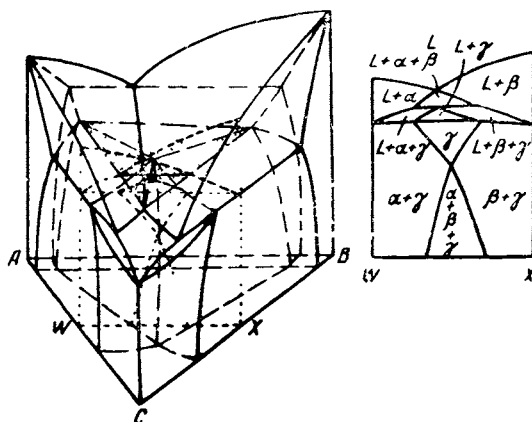


Рис. 183

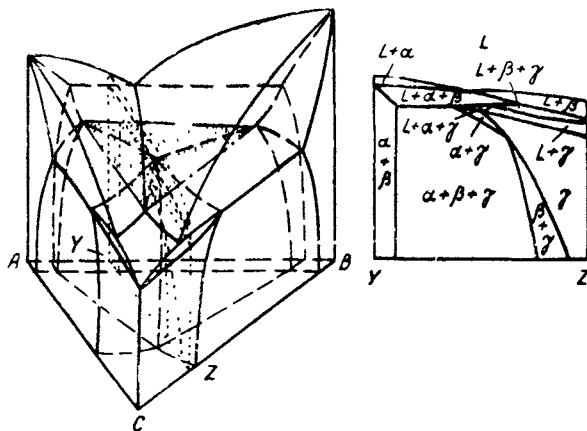


Рис. 184

Практическая задача

1. Описать микроструктуру литых сплавов 1, 2, и 3, рис. 180, предположив сначала, что при охлаждении выдерживаются условия равновесия, а затем — преобладают условия реального затвердевания.

КОНГРУЕНТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

Конгруентно плавящиеся фазы в тройных сплавах бывают трех видов, а именно: 1) чистые компоненты,¹ 2) двойные промежуточные фазы, обладающие свойством конгруентности, 3) тройные промежуточные фазы, которые плавятся и претерпевают превращения без изменения состава. Промежуточные тройные фазы могут плавиться и конгруентно, и тогда они ведут себя как чистые вещества и иногда могут рассматриваться как компоненты металлической системы, и неконгруентно; в этом случае плавление происходит по схеме четырехфазной реакции III класса. Многие из тройных промежуточных фаз имеют состав, приближающийся к стехиометрическому, и поэтому их часто называют тройными соединениями. Однако, так же, как и в применении к двойным сплавам, термин соединение употребляется все меньше. Поскольку сейчас еще нельзя провести строгого различия между фазами, состав которых определяется простыми отношениями трех компонентов и фазами, не подчиняющимися этому условию, следует предпочитать более общий термин «тройная промежуточная фаза».

Квазибинарные системы

В некоторых случаях, когда в тройной системе появляется конгруентно плавящаяся промежуточная фаза, эта фаза образует с одним из других компонентов квазибинарную систему. На рис. 185 представлен пример квазибинарной системы, существующей между промежуточной δ -фазой, принадлежащей двойной системе AB , и компонентом C тройной системы. Вертикальное сечение, проведенное через прямую, соединяющую эти два состава, со всех точек зрения эквивалентно двойной диаграмме равновесия (рис. 186). Все коноды в двухфазных областях лежат в плоскости сечения, а трехфазное равновесие

¹ Лучше говорить «чистые металлы». Согласно Н. С. Курнакову понятие «компонент» — это химическая абстракция, физически компонент может быть в виде твердой, жидкой или газообразной фазы. *Прим ред*

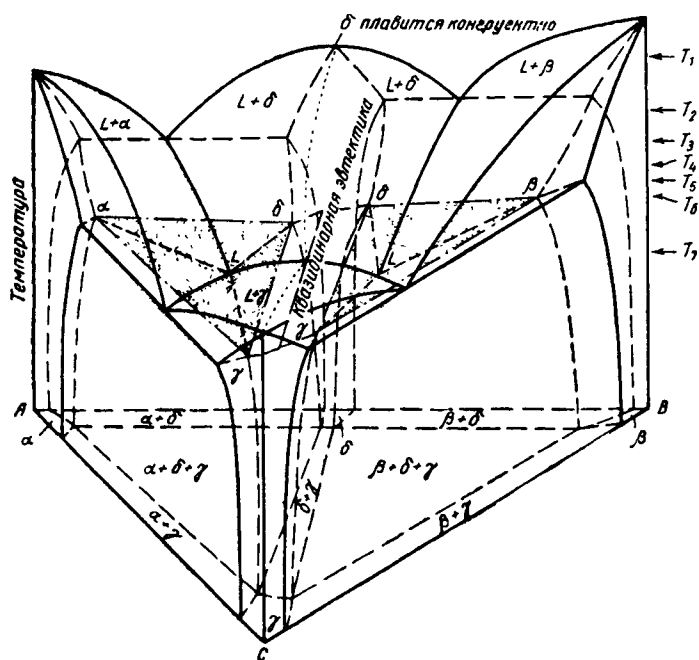
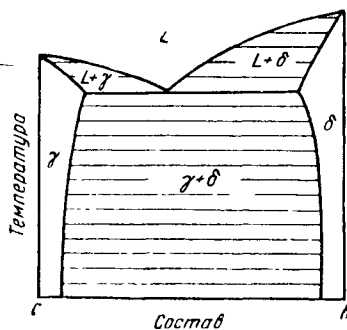


Рис. 185 Диаграмма температура — состав тройной системы с квазибинарным вертикальным сечением между компонентом C и конгруэнтно плавящейся δ -фазой

Рис. 186. В квазибинарном сечении рис. 185 коноды всех двухфазных областей располагаются в плоскости сечения



изображается просто горизонтальной прямой. В квазибинарном сечении четырехфазные равновесия отсутствуют. При изменении температуры все сплавы этого сечения ведут себя, в отношении структурообразования так, как если бы они были двойными.

Квазибинарное сечение делит тройную диаграмму на две независимые части точно так же, как конгруэнтно плавящаяся и превращающаяся фаза делит на две независимые части двойную диаграмму. Это еще более очевидно на изотермических сечениях рис. 187. Между вершиной S каждой изотермы и промежуточной фазой, лежащей против нее, пунктиром проведена прямая. По обе стороны от этой прямой находятся полные тройные диаграммы с эвтектикой, подобные диаграмме, изображенной на рис. 155.

На изотерме, проведенной при T_4 , можно наблюдать область, обозначенную $L + \gamma + \delta$, которая появляется дважды — по обе стороны от квазибинарного сечения. Обе эти области исходят от изотермы квазибинарной эвтектики ($L \rightarrow \gamma + \delta$), которая соответствует наивысшей температуре равновесия между этими тремя фазами. Напомним, что в гл. XIII было указано, что трехфазная область, проходящая через температурный максимум, превращается в прямую линию. Поверхность ликвидус, простирающаяся по обе стороны от квазибинарного сечения, при составе квазибинарной эвтектики образует седловину (см. проекцию поверхности ликвидус этой диаграммы на рис. 192, *a*). Возможно также существование квазибинарной эвтектики, соответствующей минимуму на тройной поверхности ликвидус; для этого необходимо, чтобы области $L + \gamma + \delta$ проходили не через максимум, а через минимум, как на рис. 146. Это имело бы место, если бы реакции I класса, показанные на рис. 185, были заменены реакциями II класса. Однако существование конгруэнтно плавящейся промежуточной фазы в двойной системе ни в какой мере не является обязательной причиной существования в тройной системе квазибинарной системы. На рис. 188 показан случай, противоположный изображенному на рис. 185, при тех же фазах и таких же двойных системах. Здесь квазибинарное сечение отсутствует (рис. 191), изотерма $L + \beta + \gamma + \delta$ четырехфазной реакции II класса пересекает вертикальное сечение между фазами γ и δ (см. T_4 на рис. 191). На вертикальном сечении рис. 189 коноды имеются только в $\gamma + \delta$ -области. Коноды же областей $L + \beta$, $L + \gamma$ и $L + \delta$ расположены под некоторым углом к плоскости сечения. Трехфазные равновесия $L + \beta + \gamma$ и $L + \beta + \delta$ представлены не прямыми линиями, а

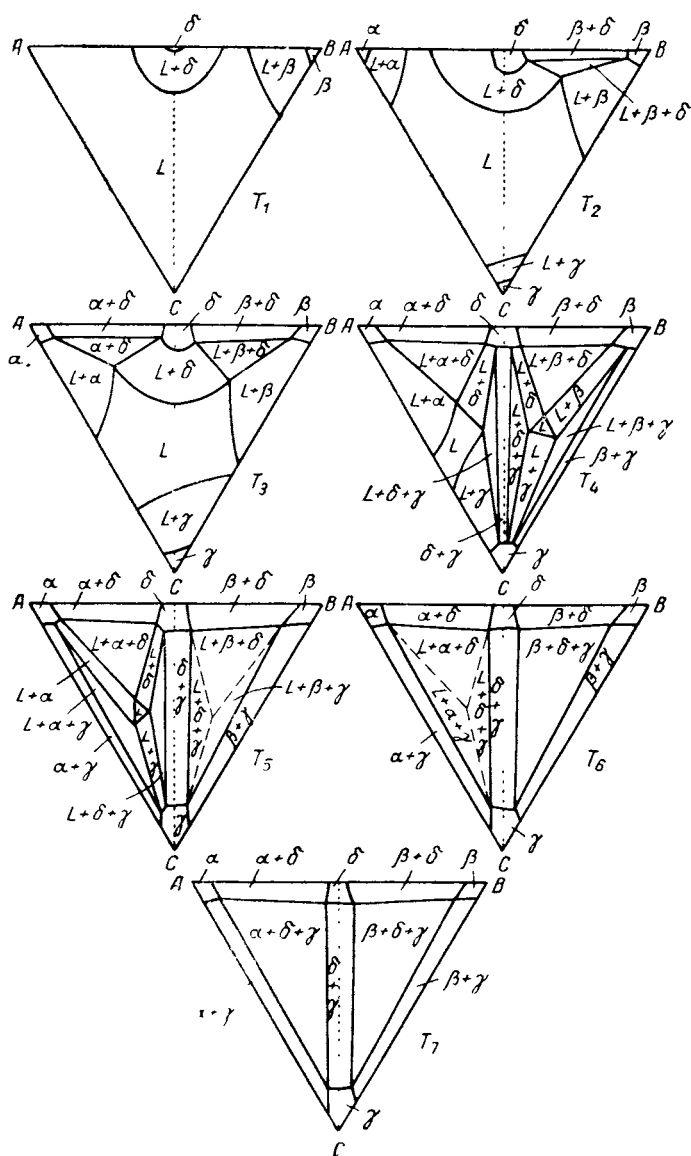


Рис. 187 Изоثرмы пространственной диаграммы, приведенной на рис 185

областями. Сплавы этого вертикального сечения уже не отличаются от сплавов, лежащих по обе стороны от него, и ведут себя как тройные сплавы, а не как двойные. Следует отметить, что диаграмма на рис. 189 построена наиболее благоприятным образом с точки зрения попадания возможно большего чис-

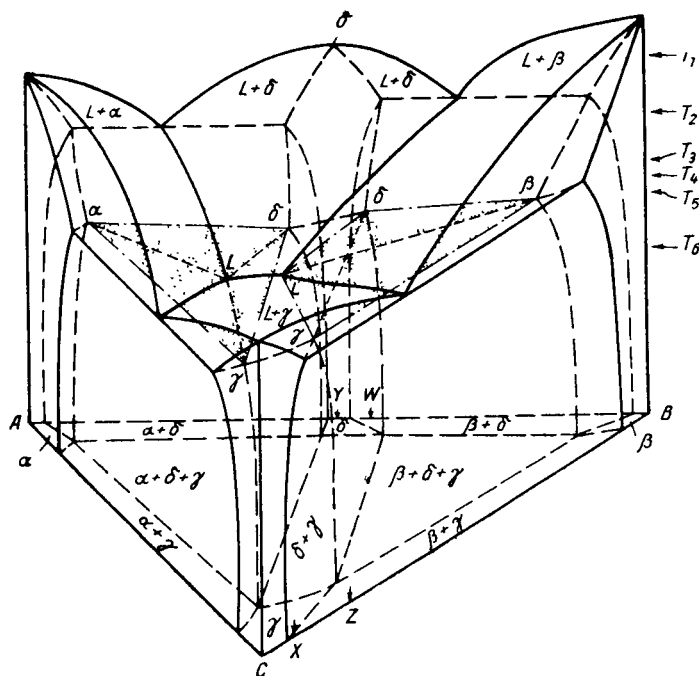


Рис. 188 Пространственная диаграмма температура — состав, имеющая конгруэнтно плавящуюся промежуточную фазу, но не имеющая квазибинарных сечений

ла конод в плоскость вертикального сечения. При построении сечения предполагалось, что конода $\gamma\delta$ четырехфазной реакции II класса лежит точно в этом сечении. Однако это не обязательно. Если вертикальное сечение пересекает четырехфазную изотерму произвольно, то оно может пройти как на рис. 190, где в сечении нет ни одной коноды. Сравнительная вероятность расположения конод параллельно сечению $\gamma\delta$ в нескольких двухфазных областях может быть легче всего оценена по изотермам на рис. 191. Здесь можно видеть, что коноды в области $L+\beta$ должны лежать почти перпенди-

кулярно этому вертикальному сечению, тогда как коноды других двухфазных областей располагаются под различными углами. Случайно некоторые коноды областей $L + \gamma$, $L + \delta$ и

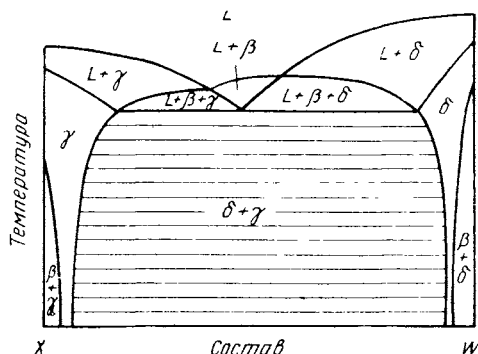


Рис 189 Вертикальное сечение пространственной диаграммы, приведенной на рис 188

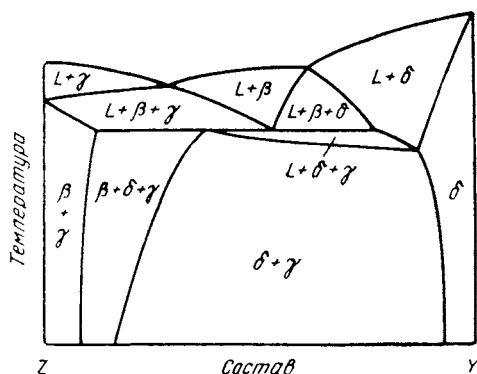


Рис 190 Вертикальное сечение пространственной диаграммы, приведенной на рис. 188

$\gamma + \delta$ могут попасть в это сечение. В этом вертикальном сечении отсутствуют и максимум и минимум трехфазного равновесия. Как показано на рис. 192, впадины поверхности ликвидус пересекают эту вертикальную плоскость, не изменяя своего направления.

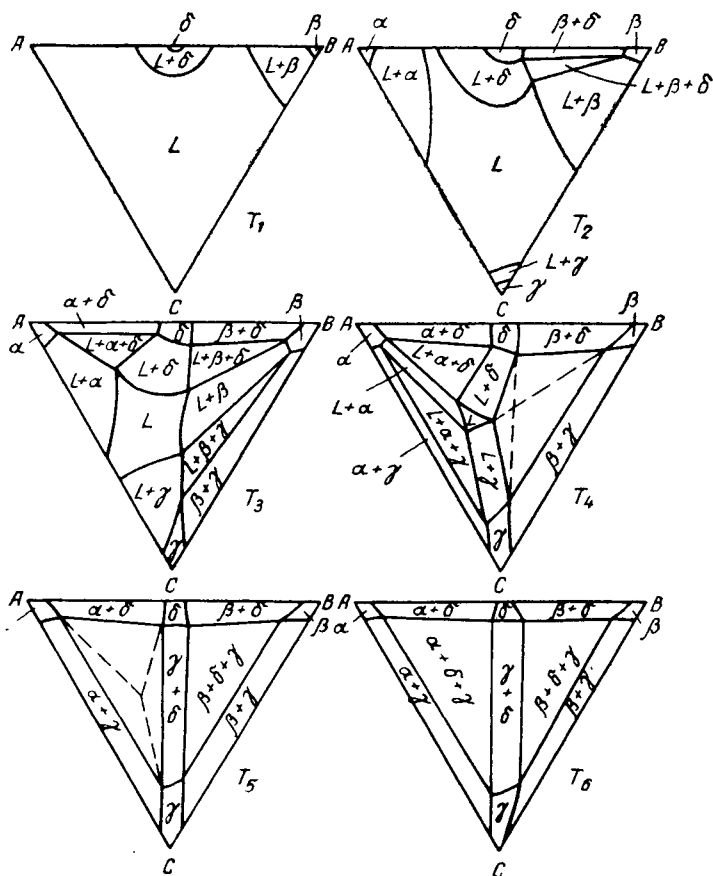


Рис. 191 Изотермы пространственной диаграммы, приведенной на рис. 188

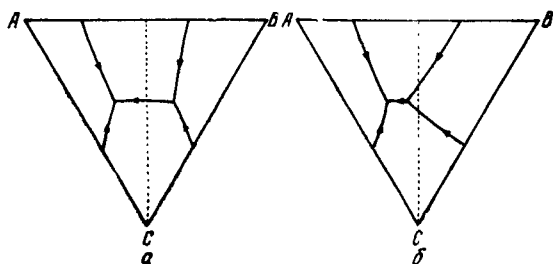


Рис. 192 Впадины на поверхности ликвидус пространственных диаграмм, приведенных на рис. 185 (а) и 188 (б)

Квазибинарное равновесие может иметь место также между тройными промежуточными фазами, с одной стороны, и другими компонентами диаграммы — с другой. На рис. 193 показан случай, когда одна тройная промежуточная фаза образует три квазибинарные системы с каждым из основных компонентов. В результате пространственная диаграмма де-

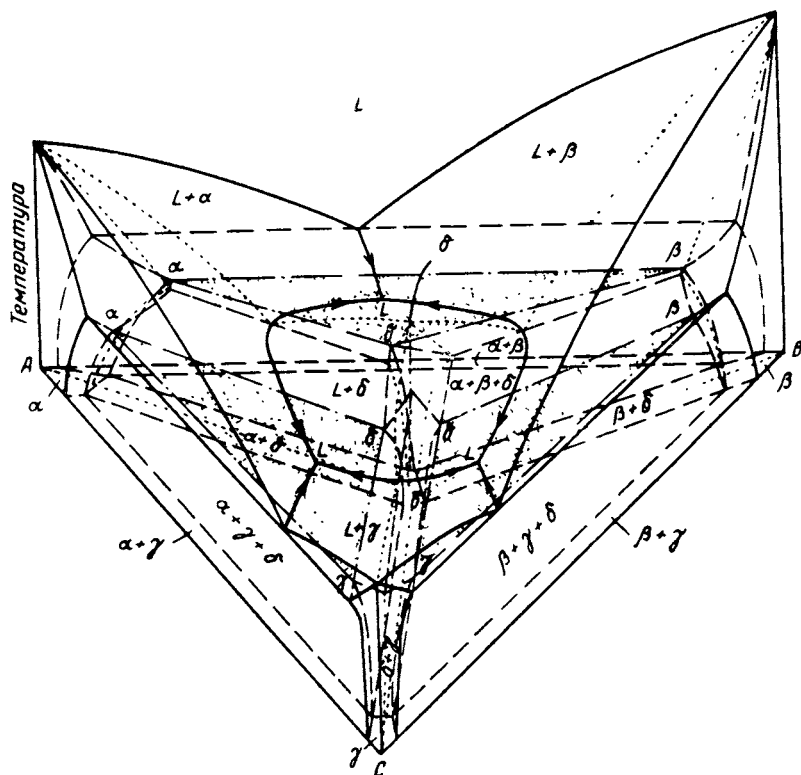


Рис. 193 Диаграмма температура — состав для системы, имеющей конгруэнтно плавящуюся тройную промежуточную фазу, которая образует квазибинарные сечения со всеми тремя компонентами

лится на три независимые части, в данном случае это три отдельные системы, каждая с тройной эвтектикой (см. также рис. 194). Эти три квазибинарные системы идентичны во всех отношениях системам, образуемым двойными промежуточными фазами.

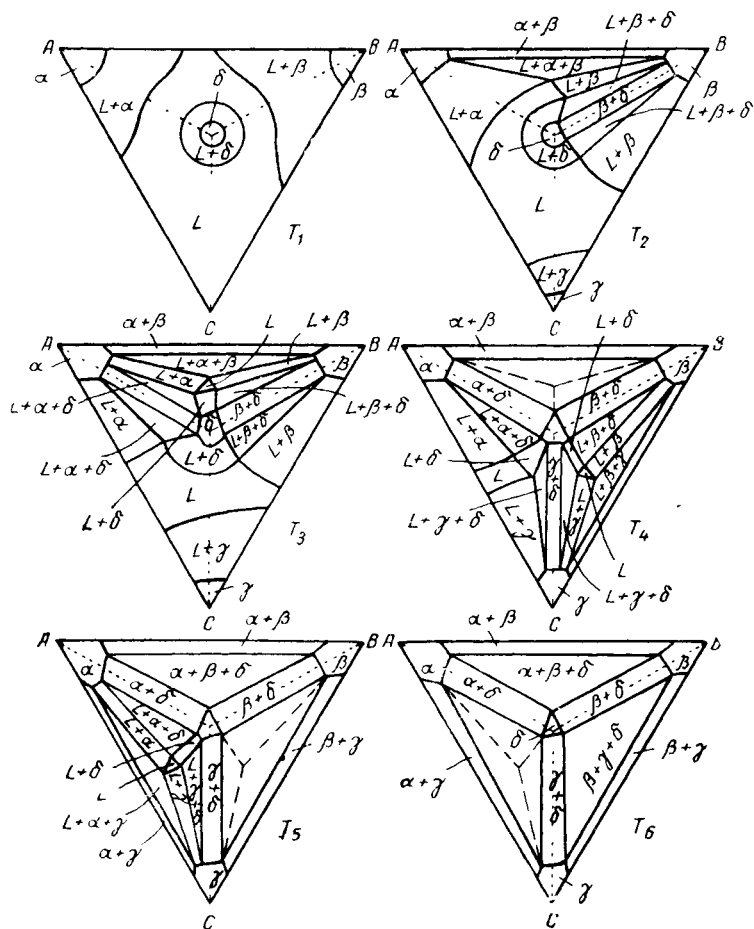


Рис. 194 Изотермы пространственной диаграммы, приведенной на рис. 193

Деление тройной диаграммы

Одна квазибинарная система делит тройную систему на две части; две квазибинарные системы — на три части; три — на четыре части и т. д. (см. рис. 195). Наибольшее число квазибинарных сечений равно числу конгруэнтных двойных промежуточных фаз. Это правило соблюдается независимо от

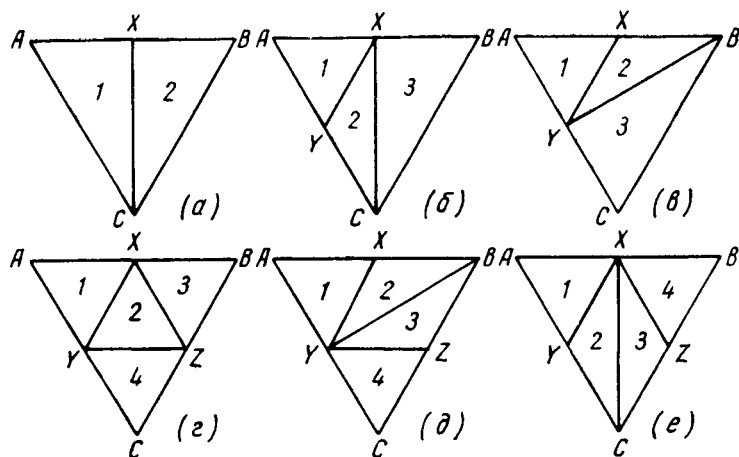


Рис. 195. Возможные расположения квазибинарных сечений при наличии одной (а), двух (б и в) и трех (г, д и е) двойных промежуточных фаз

способа выбора сечения; сравним, например, чертежи б и в или г, д и е на рис. 195. Максимальное число независимых тройных систем n , на которые делится основная диаграмма, равно числу двойных промежуточных фаз, b , плюс 1;

$$n = b + 1.$$

Обращаясь к рис. 196, а, б и в, можно видеть, что одна тройная промежуточная фаза дает начало трем квазибинарным системам и что максимальное число независимых тройных систем, на которые при этом делится диаграмма, равно удвоенному числу тройных промежуточных фаз t плюс 1

$$n = 2t + 1.$$

Когда в одной и той же системе имеются двойные и тройные промежуточные фазы, то

$$n = b + 2t + 1.$$

На схеме рис. 196, *e* имеются две тройные и одна двойная промежуточные фазы:

$$n = 1 + 2 \times 2 + 1 = 6.$$

Это правило имеет значение для построения тройных диаграмм, но оказывается совершенно бесполезным для проведения изотерм. В последнем случае нет необходимости рассматривать вопрос о том, обладают ли промежуточные фазы конгруэнтным плавлением, так как имеют значение только усло-

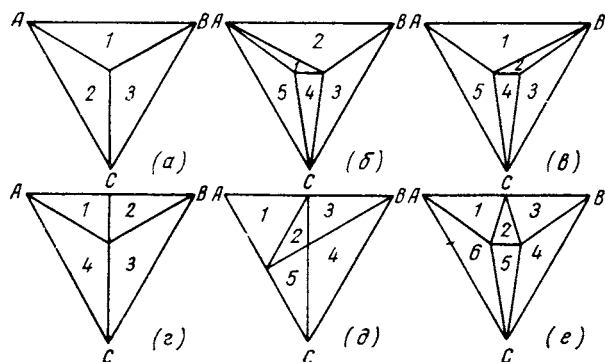


Рис 196 Возможные расположения квазибинарных сечений при наличии одной (*a*) и двух (*b* и *в*) тройных промежуточных фаз и при сочетаниях одной двойной и одной тройной промежуточной фазы (*г*), двух двойных и одной тройной промежуточной фазы (*д*), одной двойной и двух тройных промежуточных фаз (*е*)

вия, имеющиеся при температуре изотермы. Пусть n — число трехфазных конодных треугольников на изотерме, b — число двойных фаз (включая все фазы, состав которых доходит до границ диаграммы, но исключая первичные фазы¹), а t — общее число фаз на диаграмме. Тогда число трехфазных областей будет равно числу двойных фаз плюс удвоенное число тройных фаз, плюс 1. При пользовании этим правилом необходимо исключать из рассмотрения фазы, сохраняющие изоморфность в пределах тройной диаграммы. Для каждой изоморфной фазы из получаемого результата следует вычесть одну трехфазную область. Когда одна фаза изоморфна более чем с одной двойной фазой, при вычитании число изоморфных

¹ Растворы на базе компонентов Прим ред.

систем принимается на единицу меньше числа изоморфных фаз, входящих в эту систему.

Так, на сечении T_4 (рис. 187) имеются две двойные (δ и L) и одна тройная фаза (L):

$$n = 2 + 2 \times 1 + 1 = 5.$$

На этой изотерме можно насчитать пять конодных треугольников. В сечении T_2 (рис. 187) имеются две двойные фазы (δ и L), тройные же фазы отсутствуют; однако фаза L дважды изоморфна:

$$n = 2 + 0 + 1 = 2 = 1.$$

Таким образом, в этом сечении имеется только одна трехфазная область.

Принцип исключения сечений

На рис. 195 и 196 было показано, что при данном числе промежуточных фаз квазибинарные сечения можно провести по-разному. Это показано также на рис. 197, где квазибинарными могут быть сечения XU и XC или XU и YB . Сочетание XC и YB , очевидно, невозможно; по крайней мере одно из них выбрано неверно.

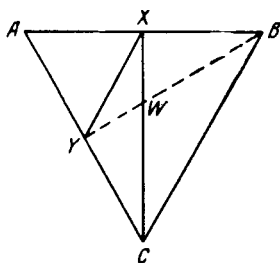


Рис. 197. Иллюстрация принципа исключения сечений

Существует экспериментальный метод, известный под названием «принцип исключения сечений», который позволяет установить, какие из квазибинарных систем реальны. Изготавливается сплав состава W , лежащий на пересечении двух предполагаемых квазибинарных сечений.

После гомогенизации сплава с целью приблизить его к равновесному состоянию производится микроскопическое определение имеющихся фаз. Если находят только X и C , то квазибинарное сечение XC — реальное, а сечение YB — ложное. Если же обнаружены только фазы Y и B , то реально сечение YB , сечение же XC — ложное. Однако, если обнаружены три фазы, ложны оба сечения.

Некоторые другие примеры конгруэнтности

Конгруэнтное плавление тройных изоморфных твердых растворов, состав которых совпадает с максимумом или минимумом температуры плавления, упоминалось в гл. *XII*. Возможно также соответствующее конгруэнтное превращение в твердом состоянии, в частности реакция упорядочения, описанная в гл. *VII*. Квазибинарное поведение распространяется также на равновесия, протекающие полностью в твердом состоянии

— — —

СЛОЖНЫЕ ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ

После того как мы изучили структурные элементы, из которых строится тройная диаграмма равновесия, остается рассмотреть способы, которыми из этих элементов можно составлять сравнительно сложные диаграммы, характерные для большинства металлических систем.

Были экспериментально изучены отдельные части множества металлических систем и опубликованы многие диаграммы равновесия. Однако очень редко можно утверждать, что тройная диаграмма, хотя бы приблизительно, разработана полностью.

Действительно, для большинства систем исследованы только малые участки диаграмм, относящиеся к сплавам, интересным для техники. Это затрудняет понимание диаграмм, так как часто бывает, что концентрационные границы существования некоторых фаз, участвующих в исследуемых реакциях, сами располагаются в неизученных частях системы.

Обзор структурных элементов

Прежде, чем перейти к компоновке полных диаграмм, дадим общий обзор структурных элементов, рассмотренных в предыдущих главах (см. рис. 198).

Однофазные равновесия представлены частями пространства, имеющими неопределенную форму, ограниченными поверхностями двухфазных областей; поэтому такие равновесия не рассматриваются в качестве типичных структурных элементов.

Двухфазное равновесие представлено пространством, имеющим две сопряженные поверхности, все точки которых соответственно соединены конодами, связывающими составы сопряженных фаз (рис. 198, *a*). В тех случаях, когда между двумя фазами имеет место конгруентное превращение, поверхности, ограничивающие двухфазную область, соприкасаются в одной точке. Это имеет место в точке плавления чи-

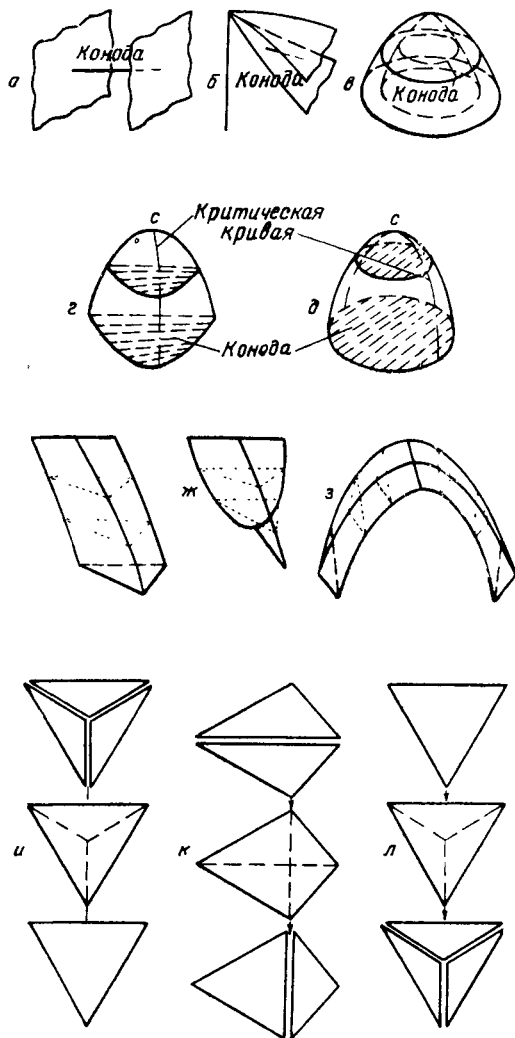


Рис 198. Элементы строения тройной диаграммы температура — состав.

Двухфазное равновесие *а* — общий случай, *б* — поверхности соединяются у одного компонента; *в* — поверхности соединяются в точке тройного конгруэнтного превращения, *г* — максимум на одной из двухкомпонентных граней; *д* — максимум внутри тройной диаграммы. Трехфазное равновесие, заканчивающееся на двойной изотерме и на изотерме четырехфазной реакции — *е*, заканчивающееся на двойной изотерме и в критической точке — *ж*, переходящее через температурный максимум — *з*.

Четырехфазное равновесие класса I — *и*; II — *к*, III — *л*.

стого компонента (рис. 198, б) и в точке конгруэнтного плавления промежуточной фазы (рис. 198, в). Такие точки всегда являются температурными максимумами или минимумами.

Область двухфазного равновесия может заканчиваться также в критической точке, которая может лежать или на одной из двухкомпонентных граней пространственной диаграммы (рис. 198, г) или внутри тройной диаграммы (рис. 198, д). Сама критическая точка соответствует наивысшей или наименьшей температуре, при которой могут сосуществовать две фазы, и является поэтому точкой максимума или минимума. Имеется также критическая кривая, которая соединяет те точки на изотермах, в которых длина коноды уменьшается до нуля.

Трехфазное равновесие изображается тремя сопряженными кривыми, связанными повсюду конодными треугольниками. Такая область может закончиться горизонтальной прямой, расположенной сверху или внизу и представляющей изотерму трехфазного равновесия в двухкомпонентной системе (рис. 198, е, сверху), или горизонтальной прямой в пространстве (рис. 198, ж), или на квазибинарном сечении (рис. 198, з). Она может также закончиться сверху или внизу конодным треугольником, получаемым при пересечении плоскости четырехфазной реакции (рис. 198, с, снизу).

Четырехфазное равновесие может быть представлено одним из трех построений. В четырехфазном равновесии I класса три трехфазные области, содержащие все четыре фазы, подходят сверху к плоскости (треугольнику) равновесия. При этом одна фаза исчезает, а к низким температурам спускается единственная трехфазная область (рис. 198, и). Восемнадцать комбинаций из четырех фаз, которые в принципе могут участвовать в четырехфазной реакции I класса, перечислены в табл. 4. Среди них реакция Ih представляет собой тройную эвтектику, Io — тройной эвтектоид, а $Iк$ — вариант тройной монотектики, рассмотренный в гл. XIV. Кроме тройной эвтектики и тройного эвтектоида, эти равновесия не имеют специальных названий.

Равновесие II класса (рис. 198, к) имеет место, когда четыре фазы, представляемые двумя трехфазными областями, спускающимися от высоких температур и имеющими две общие фазы, соединяются общей конодой, образуя трапецию; четыре вершины этой трапеции соответствуют составам четырех фаз. Реакция состоит в делении трапеции на два новых конодных треугольника, в которых общими являются две другие фазы; к низким температурам спускаются соответствующи-

Класс I	Класс II	Класс III
<i>I a.</i> $G \rightarrow L_1 + L_2 + L_3$ <i>I b.</i> $G \rightarrow L_1 + L_2 + \alpha$ <i>I c.</i> $G \rightarrow L_1 + \alpha + \beta$ <i>I d.</i> $G \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$ <i>I e.</i> $L_1 \rightarrow G + L_2 + L_3$ <i>I f.</i> $L_1 \rightarrow G + L_2 + \alpha$ <i>I g.</i> $L_1 \rightarrow G + \alpha + \theta$ <i>I h.</i> $L_1 \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$ <i>I i.</i> $L_1 \rightarrow L_2 + L_3 + L_4$ <i>I j.</i> $L_1 \rightarrow L_2 + L_3 + \alpha$ <i>I k.</i> $L_1 \rightarrow L_2 + \alpha + \beta$ <i>I l.</i> $\alpha \rightarrow G + L_1 + L_2$ <i>I m.</i> $\alpha \rightarrow G + L_2 + \beta$ <i>I n.</i> $\alpha \rightarrow G + \beta + \gamma$ <i>I o.</i> $\alpha \rightarrow \beta + \gamma + \delta$ <i>I p.</i> $\alpha \rightarrow L_1 + L_2 + L_3$ <i>I q.</i> $\alpha \rightarrow L_1 + L_2 + \beta$ <i>I r.</i> $\alpha \rightarrow L_1 + \alpha + \beta$	<i>II a.</i> $G + L_1 \rightarrow I^2 + I_3$ <i>II b.</i> $G + L_2 \rightarrow L_2 + \alpha$ <i>II c.</i> $G + L_1 \rightarrow \alpha + \beta$ <i>II d.</i> $G + \alpha \rightarrow L_1 + I_2$ <i>II e.</i> $G + \alpha \rightarrow L_1 + \beta$ <i>II f.</i> $G + \gamma \rightarrow \beta + \gamma$ <i>II g.</i> $L_1 + I_2 \rightarrow L_3 + I_4$ <i>II h.</i> $L_1 + L_2 \rightarrow L_3 + \alpha$ <i>II i.</i> $L_1 + L_2 \rightarrow \alpha + \beta$ <i>II j.</i> $L_2 + L_2 \rightarrow G + L_3$ <i>II k.</i> $L_1 + I_2 \rightarrow G + \gamma$ <i>II l.</i> $L_1 + \alpha \rightarrow G + L_2$ <i>II m.</i> $L_1 + \alpha \rightarrow G + \beta$ <i>II n.</i> $L_1 + \alpha \rightarrow L_1 + L_2$ <i>II o.</i> $L_1 + \alpha \rightarrow L_2 + \beta$ <i>II p.</i> $L_1 + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$ <i>II q.</i> $\alpha + \beta \rightarrow G + L_2$ <i>II r.</i> $\alpha + \beta \rightarrow G + \gamma$ <i>II s.</i> $\alpha + \beta \rightarrow L_1 + L_2$ <i>II t.</i> $\gamma + \beta \rightarrow L_1 + \gamma$ <i>II u.</i> $\alpha + \beta \rightarrow \gamma + \delta$	<i>III a.</i> $G + L_1 + L_2 \rightarrow L_3$ <i>III b.</i> $G + L_1 + L_2 \rightarrow \alpha$ <i>III c.</i> $G + L_1 + \alpha \rightarrow L_2$ <i>III d.</i> $G + L_1 + \alpha \rightarrow \beta$ <i>III e.</i> $G + \alpha + \beta \rightarrow L_1$ <i>III f.</i> $G + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$ <i>III g.</i> $L_1 + L_2 + L_2 \rightarrow G$ <i>III h.</i> $L_1 + L_2 + L_3 \rightarrow L_1$ <i>III i.</i> $L_1 + L_2 + L_3 \rightarrow \alpha$ <i>III j.</i> $L_1 + L_2 + \alpha \rightarrow G$ <i>III k.</i> $L_1 + L_2 + \alpha \rightarrow L_3$ <i>III l.</i> $L_1 + L_2 + \alpha \rightarrow \beta$ <i>III m.</i> $L_1 + \alpha + \beta \rightarrow G$ <i>III n.</i> $L_2 + \alpha + \beta \rightarrow L_3$ <i>III o.</i> $L_1 + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$ <i>III p.</i> $\alpha + \beta + \gamma \rightarrow G$ <i>III q.</i> $\alpha + \beta + \gamma \rightarrow L_1$ <i>III r.</i> $\gamma + \beta + \gamma \rightarrow \delta$

шие трехфазные области. Перечень 21 возможной реакции II класса приводится в табл. 4. Реакция II р была рассмотрена в качестве типичного примера в гл. XV. Некоторые другие встречались в реальных диаграммах равновесия. Ни одна из них не имеет особого наименования; называть реакцию II класса тройной перитектической реакцией неправильно¹.

Четырехфазное равновесие третьего вида (класс III) представлено на рис. 198, л. Одна трехфазная область спускается от высоких температур и изотермически расщепляется на три трехфазные области, это происходит на четырехфазной плоскости, где впервые появляется четвертая фаза. Это — перитектическая реакция в трехкомпонентной системе. Восемнадцать комбинаций, которые можно предложить для четырехфазной реакции III класса, перечислены в табл. 4. Реакция IIIo, в которой γ -фаза является промежуточной и плавится не конгруентно, вероятно, наиболее распространенная в тройных диаграммах фазового равновесия. Эти реакции не имеют специальных названий, однако термины «тройная перитектика» для IIIo и «тройной перитектсид» для III кажутся наиболее логичными.

Компоновка тройной диаграммы

Соединение структурных элементов в полную диаграмму, как например, на рис. 199 облегчается соблюдением следующих правил:

1. Однофазные области могут соединяться только в **одной** точке, являющейся одновременно температурным максимумом или минимумом.
2. Однофазные области в остальных точках разделены двухфазными областями, содержащими соответствующие фазы. Поэтому граничные поверхности однофазных областей являются одновременно и границами двухфазных областей.
3. Однофазные области соприкасаются с трехфазными только по линиям, которые, в общем случае, не являются изотермическими.
4. Однофазные области касаются плоскостей четырехфазной реакции только в одной точке.
5. Двухфазные области соприкасаются только по линиям, которые, в общем случае, не являются изотермическими.

¹ На русском и иностранных языках такое название принято. *Прим. ред.*

6. Двухфазные области разделяются одно- и трехфазными областями, поверхностями которых они ограничены.

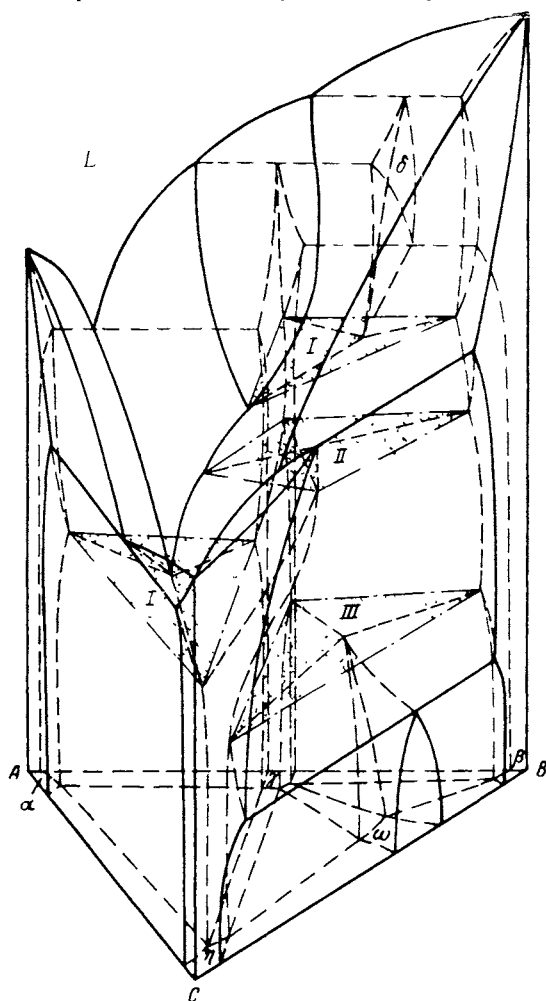


Рис. 199 Гипотетическая тройная диаграмма температура — состав со всеми тремя классами четырехфазного равновесия

7. Двухфазные области соприкасаются с трехфазными по «линейчатым» граничным поверхностям, образованным граничными конодами.

8. Двухфазные области соединяются с плоскостями четырехфазной реакции вдоль одной изотермической прямой, представляющей собой граничную коноду.

9. Трехфазные области соприкасаются только на изотермах четырехфазной реакции.

10. Трехфазные области в остальных своих точках отделены одна от другой двухфазными областями, содержащими те две фазы, которые являются общими для примыкающих трехфазных областей.

Эти условия могут быть обобщены следующим образом: область диаграммы фазового равновесия, представляющая равновесие между n -фазами, может граничить только с областями, представляющими равновесие между $n + 1$ или $n - 1$ фазой. Это правило имеет самый общий характер; оно применимо не только к тройным, но и к системам с двумя, четырьмя и большим числом компонентов. При пользовании этим правилом не только допустимо, но даже целесообразно рассматривать изотермы одновариантного¹ равновесия как «области».

При конструировании диаграммы, подобной диаграмме рис. 199, следует помнить, что каждая четырехфазная изотерма должна быть связана с четырьмя трехфазными, шестью двухфазными и четырьмя однофазными областями. Данное расположение областей приводит к тому, что к каждой из четырех точек, в которых изотерма реакции касается однофазных областей, должны подойти три линии (не больше и не меньше). Всего к каждой четырехфазной изотерме должны подойти двенадцать линий (рис. 200). Два четырехфазных равновесия, имеющих три общие фазы, должны быть связаны трехфазными областями, включающими эти фазы. Между каждой парой изотерм четырехфазной реакции не может проходить более чем одна трехфазная область, разве что все четыре фазы являются общими для обеих изотерм.

Здесь следует снова указать на правило построения, иллюстрируемое рис. 122, которое утверждает, что в изотермическом сечении тройной диаграммы границы однофазной области там, где она касается трехфазной области, должны быть проведены так, чтобы оба их продолжения попадали или в двухфазные области, или в трехфазную область. Эти границы не могут быть проведены так, чтобы одна из них при ее продолжении попадала в двухфазную, а другая — в трехфазную области; невозможно также попадание обоих продолжений в

¹ См примечание к стр. 117.

однофазную область. Правильность построения изотерм можно проверять при помощи описанного в конце предыдущей главы правила, согласно которому число трехфазных равновесий n , число двойных промежуточных фаз b и тройных t в системе связываются уравнением $n = b + 2t + 1$.

Деление тройной диаграммы на независимые секции при

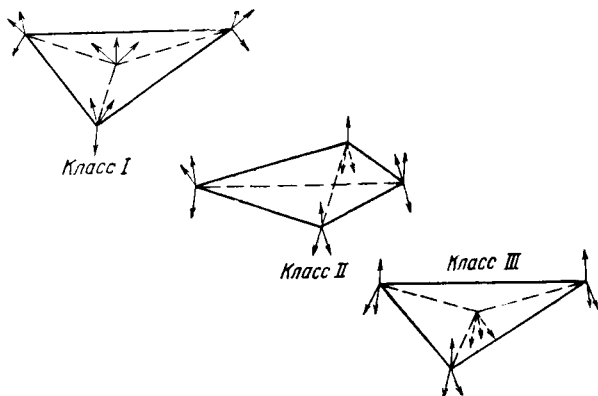


Рис. 200

помощи квазибинарных сечений весьма упрощает конструкцию диаграммы, потому что каждую секцию можно рассматривать отдельно. Истинные квазибинарные сечения отнюдь не являются в «металлических» системах столь же распространенными, как в «химических», в которых имеется множество устойчивых соединений. Нельзя допускать наличие квазибинарной системы, если не имеется прямых указаний на ее существование.

Тройные модели для практических занятий

Чтобы развить своеобразное «чувство тройных диаграмм», многие из тех, кто изучает этот предмет, практикуют изготовление моделей тройных диаграмм простых типов. Такие диаграммы легко сделать из пластилина, которым пользуются для лепки. Каждая область лепится отдельно из пластинок одного цвета, после чего отдельные куски соединяют в полную диаграмму. Разрезав законченную модель горизонтально или вертикально, можно получить изотермические и вертикальные сечения. При другом, весьма удобном способе изготовления модели тройной диаграммы пользуются проволоками, изобра-

жающими линии диаграммы (рис. 201). Для изготовления моделей плоскостей четырехфазной реакции можно применять картон; натягивая горизонтально цветные нитки вокруг проволоки, изображающих три ребра каждой трехфазной области, можно получить конодные треугольники. Такую модель, конечно, нельзя разрезать, но ее преимущество состоит в «прозрачности», благодаря которой можно легко видеть форму разных областей. При любом методе изготовления моделей рекомендуется практиковаться в построении эскизов изотермических сечений всех изучаемых пространственных моделей, потому что большинство реальных диаграмм изображенно в виде сечений. Основная цель работы с тройными моделями — приобретение навыков чтения изотермических сечений¹.

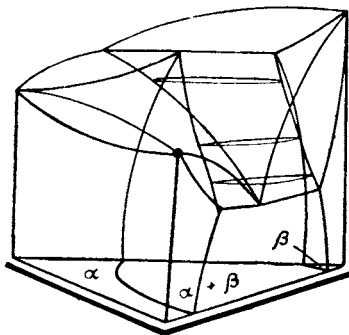


Рис. 201. Проволочная модель пространственной диаграммы, показанной на рис. 133

Интерпретация сложных тройных диаграмм

Хотя принципами расшифровки сложных тройных диаграмм не всегда легко пользоваться, эти принципы сами по себе довольно просты. Так же, как и в сложных двойных системах, структурные изменения, которые имеют место при изменении температуры сплава данного состава, следует рассматривать поочередно, в том же порядке, в каком они следуют одно за другим. При анализе последующих структурных изменений необходимо принимать во внимание предыдущую структуру, существовавшую непосредственно перед данным превращением. Если же при многочисленных фазовых превращениях, следующих одно за другим, не рассматривать приближенных условий равновесия на каждом этапе, то при анализе конечных структур могут возникнуть затруднения.

Рассмотрим в качестве гипотетического примера сплав состава X в системе, изображенной на рис. 199 и на изотермических сечениях (рис. 202). Если этот сплав нагреть выше

¹ При изучении тройных систем в высшей школе СССР широко пользуются проекцией полной диаграммы на горизонтальную плоскость *Прим ред.*

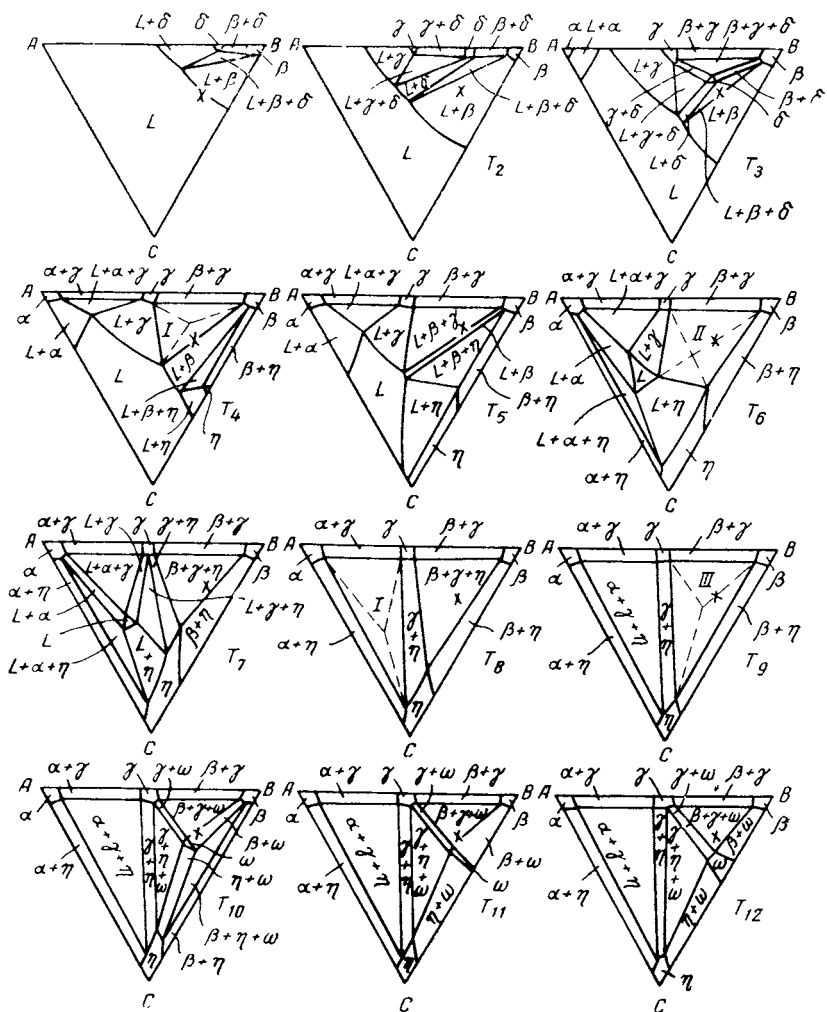


Рис. 202. Изотермы пространственной диаграммы, показанной на рис. 199

точки плавления, а затем охлаждать, то затвердевание начнется с первичного выделения ликвированных β -кристаллов (рис. 203). При температуре, соответствующей первому сечению, T_1 на рис. 202, первичная кристаллизация только начинается (рис. 203, а). При T_3 протекает вторичная кристалли-

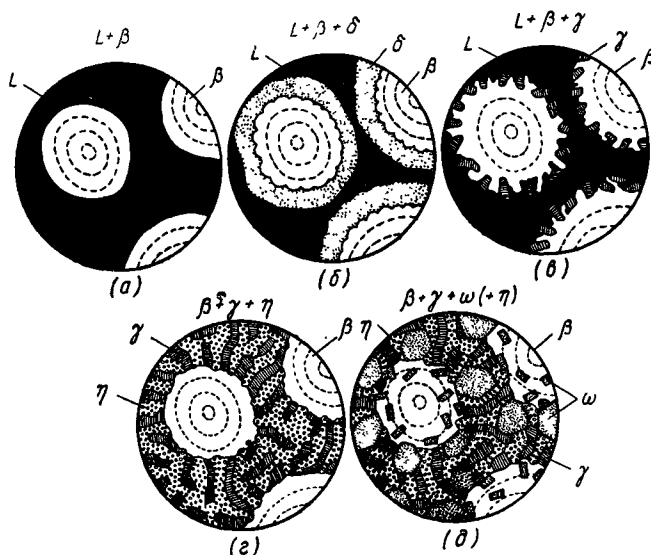


Рис. 203 Изменение микроструктуры сплава X (см. рис. 202)

ция δ -фазы за счет жидкой и β -фазы. Поэтому на рис. 203, б фаза β окружена тонким слоем фазы δ . Эта последняя фаза исчезает при T_4 , распадаясь на фазы γ , β и жидкую (рис. 203, в). Следует ожидать, что эта реакция, протекающая при сравнительно высокой температуре дойдет до конца; γ -фаза займет места, занятые прежде δ -фазой, причем часть этого «освобождающегося» объема займут также кристаллы β и вновь образующаяся жидкая фаза. Затвердевание заканчивается при T_6 (рис. 203, г) путем изотермической реакции оставшейся жидкости с фазой β , в результате чего образуется $\gamma + \eta$; если же вследствие неполного протекания реакции некоторое количество жидкости останется, она затвердеет при более низкой температуре непосредственно в $\gamma + \eta$. Наконец, при T_9 реакция между фазами η , β и γ приведет к образованию ω -фазы. При этом, если реакция дойдет до конца, то вся фаза η будет исчерпана. Однако перитектонидная реакция при низкой температуре, вероятно, не дойдет до

конца. Поэтому можно предполагать образование некоторого количества ω -фазы за счет всех фаз, участвующих в реакции, но главным образом за счет фазы η (рис. 203, д).

Если предположить, что при охлаждении до комнатной температуры других превращений не происходит, то конечная структура литого сплава будет состоять из крупнозернистой β -составляющей, обнаруживающей признаки «перитектического разбедания» по границам, участков вновь образовавшейся ω -фазы, примыкающих к частицам первичной фазы β , а также мелких частиц ω с видманштеттовой структурой, выделившихся внутри первичной β . Остальной частью структуры будет остаток непрореагировавшей фазы γ , а также некоторое количество фазы η в междендритных пространствах.

Проекция поверхностей ликвидус

Для того чтобы «стенографически» в полуколичественном виде представить основные черты сложной тройной системы, пользуются, в частности, проекциями поверхностей ликвидус (рис. 204). Здесь нанесены только впадины между этими поверхностями (двухвариантные¹ равновесия); наклон этих линий в сторону низких температур показан стрелками. Если в дополнение к этому обозначить римскими цифрами одновариантные¹ равновесия (в точках пересечения линий), а на участках трехвариантных¹ равновесий написать символы соответствующих фаз, то можно получить вполне наглядное

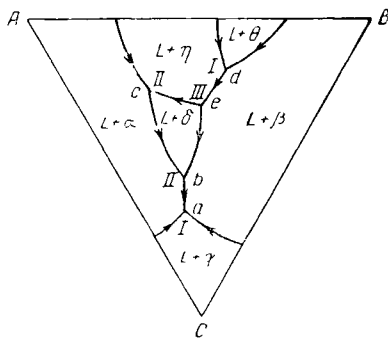


Рис. 204 Проекция поверхностей ликвидус сложной тройной системы

представление о тройной системе. Так, на рис. 204 точка a , очевидно, эвтектическая точка $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$. Римская цифра I здесь по существу не нужна, потому что уже наклон всех трех впадин в сторону точки a характеризует ее как тройную эвтектику. Точки b и c , которым приписаны равновесия II класса, очевидно, представляют собой реакции $L + \delta \rightarrow \alpha + \beta$ и $L + \eta \rightarrow \alpha + \delta$ соответственно. В этих случаях, как и в точке d , две впадины сближаются от более высоких температур, а одна

¹ См примечание на стр. 117.

спускается к низким температурам. Но точка d помечена равновесием I класса. Поэтому распаду эвтектического типа здесь должна подвергаться не жидкая, а одна из твердых фаз; очевидно, при температуре ниже d неустойчивой должна быть фаза $\theta: \theta \rightarrow \beta + \eta + L$. В точке e одна впадина подходит от высоких температур, а две — спускаются к низким. Это — равновесие III класса $L + \beta + \eta \rightarrow \delta$, представляющее максимальную температуру существования δ -фазы.

Для более полного анализа диаграммы и одновременно для проверки взаимной согласованности реакций может служить схема (рис. 204, а), которая в некотором отношении сходна со схемой на рис. 93.

Двухкомпонентные одновариантные равновесия (без указания их типа) взяты с проекции поверхностей ликвидус и помещены над каждой вертикальной линией этой схемы. Внизу, в рамках, записаны четырехфазные одновариантные равновесия. Выше и ниже каждой рамки проставлены четыре трехфазных равновесия, связанных с соответствующим четырехфазным. Так, для $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$ вверху записаны три трехфазных равновесия с жидкостью, а внизу — одно равновесие между тремя твердыми фазами. Все одноименные трехфазные группы, содержащие жидкую фазу, соединены линиями со стрелками, указывающими направление понижения температуры. Эти линии представляют собой температурные интервалы трехфазных областей и, следовательно, соответствуют линиям и стрелкам рис. 204. Если диаграмма изображена правильно, все трехфазные группы с жидкой фазой должны быть парными; непарными останутся только группы из трех твердых фаз.

Поскольку на проекции рис. 204 приведены только границы жидкой фазы, эта диаграмма ничего не говорит о характере тех частей тройной пространственной диаграммы, где существуют только твердые фазы. Тем не менее она может служить основой для соображений относительно строения этих частей и, будучи сопоставлена с двухкомпонентными диаграммами, позволяет остановиться на сравнительно малом числе вариантов. Рассмотрим, например, трехфазную группу $\beta + \eta + \theta$, содержащую θ -фазу, которая должна исчезнуть при температуре точки d . Эта группа поэтому не может быть устойчивой ниже точки d ; значит данное трехфазное равновесие должно существовать при более высокой температуре в двухкомпонентной системе AB . Все остальные группы с твердыми фазами могут быть устойчивыми при комнатной температуре. Допуская, что дальнейшие реакции в твердом состоянии от-

Двухкомпонентные
равновесия

Трехкомпонентные
равновесия

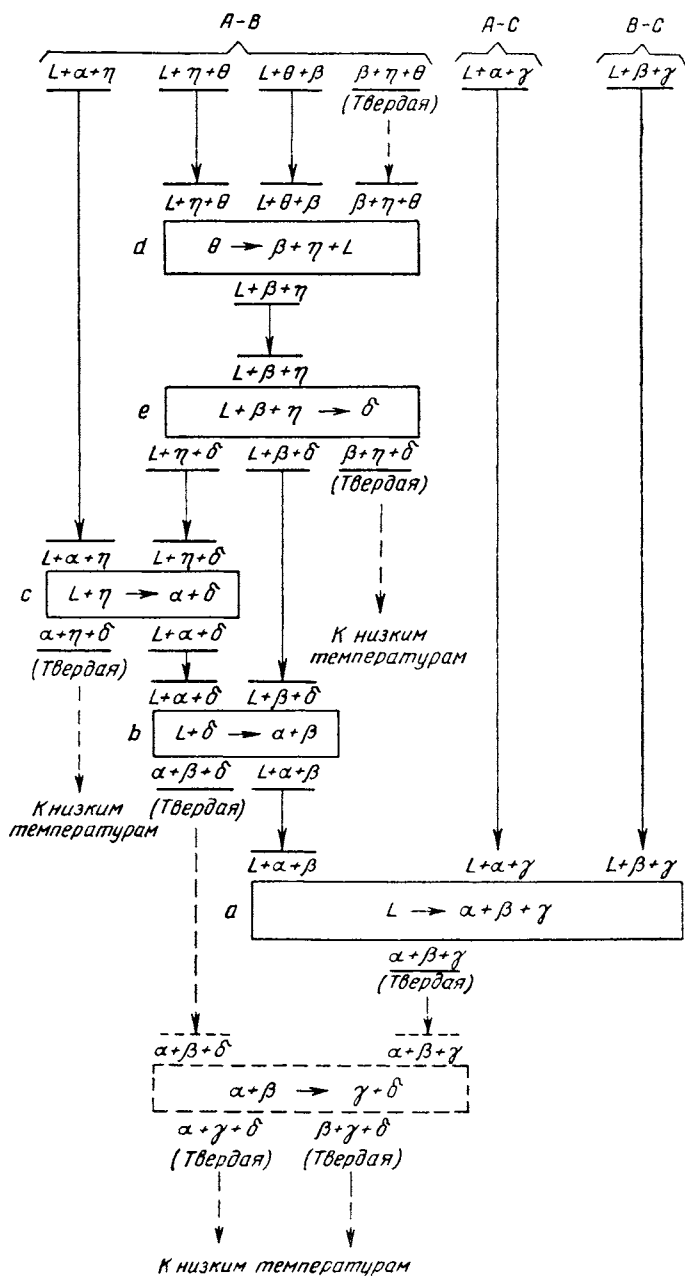


Рис. 204, а

существуют, можно утверждать, что изотерма для комнатной температуры должна иметь следующие трехфазные поля: $\beta + \delta + \eta$, $\alpha + \delta + \eta$, $\alpha + \beta + \delta$ и $\alpha + \beta + \gamma$. Все двухфазные пары, которые могут быть составлены из этих трехфазных групп, будут соответствовать двухфазным равновесиям, а именно: $\beta + \delta$, $\beta + \eta$, $\delta + \eta$, $\alpha + \delta$, $\alpha + \eta$, $\alpha + \beta$, $\alpha + \gamma$ и $\beta + \gamma$. Однофазными областями при комнатной температуре будут α , β , γ , δ и η . Таким образом, можно получить изотерму для комнатной температуры, показанную на рис. 205.

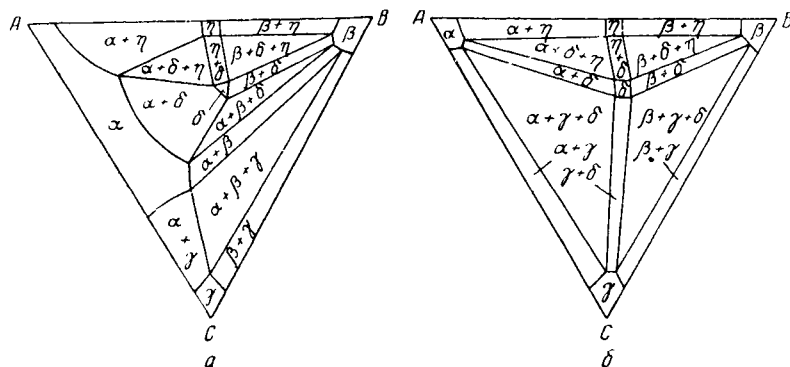


Рис. 205. Низкотемпературные изотермы системы, показанной на рис. 183. а — в предположении, что безвариантная реакция в твердом состоянии отсутствует и б — в предположении существования реакции $\alpha + \beta \rightarrow \gamma + \delta$

Эту изотерму можно сопоставить с двухкомпонентной диаграммой системы АС. Если на этой двойной диаграмме широкая α -область, предположительно полученная при построении изотермы, фактически отсутствует, то это будет строгим доказательством наличия одного или более превращений в твердом состоянии. Например, включение превращения $\alpha + \beta \rightarrow \delta + \gamma$, показанного пунктиром на предыдущей схеме, освобождает от необходимости иметь широкую область растворимости в твердом состоянии в двойной системе АС (рис. 205).

Информация, которую дает проекция поверхностей ликвидус, может быть расширена несколькими способами. Можно нанести изотермические линии, а также указать температуры одновариантных равновесий. Если к тому же указать составы фаз, участвующих в одновариантных равновесиях, ценность диаграммы значительно увеличится. Эти дополнения показаны на рис. 206, из которого следует, что при тем-

температурах выше 600° проекция дает почти тот же объем сведений, что и сама пространственная диаграмма.

Подобные проекции можно, конечно, построить для границ любой однофазной области пространственной диаграммы. Особенно распространены такие проекции, как проекции γ -области в тройных диаграммах систем на основе железа. Их

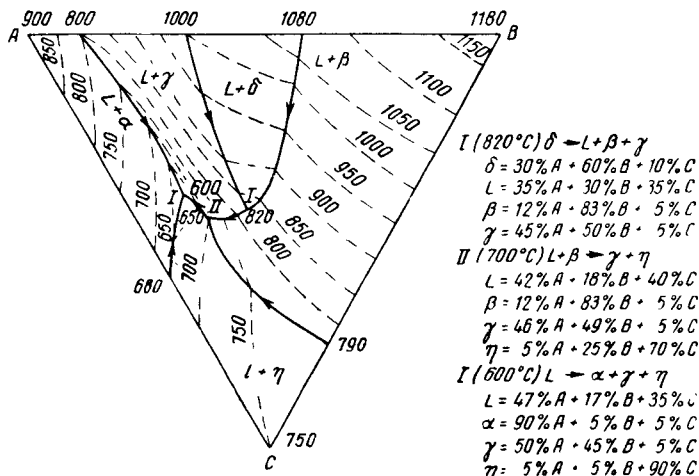


Рис 206. Проекция поверхности ликвидус пространственной диаграммы на рис. 199

применение позволяет в простой форме представить характер равновесия в твердом состоянии. В некоторых случаях используют также проекции поверхностей солидус. Однако они дают меньше сведений, чем проекции ликвидус.

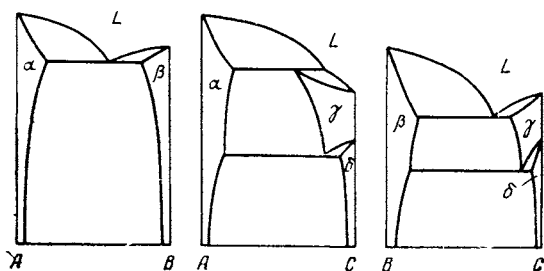
В гл. XIV был описан метод предположительного анализа хода затвердевания отдельных сплавов при помощи проекций ликвидус (рис. 162). Напомним, что этот метод основывался на следующих принципах: 1) направление изменения состава жидкости рассматривается при понижении температуры, 2) состав жидкости удаляется от состава кристаллизующихся твердых фаз, 3) пока состав жидкости лежит в проекции соответствующей поверхности ликвидус (т. е. в двухфазной области), кристаллизуется только одна твердая фаза и 4) когда состав жидкости движется вдоль впадины между поверхностями ликвидус, то протекает двухфазная кристаллизация.

Практические задачи

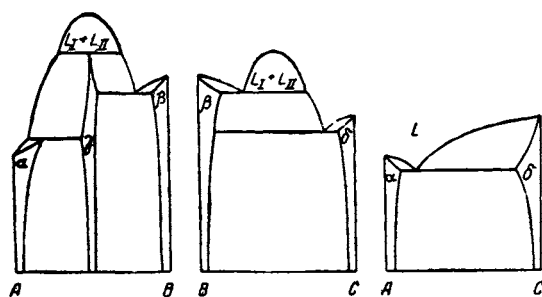
1. A плавится при 1000° , B при 800° и C при 600° ; система AB имеет перитектическую реакцию при 900° ; система AC — эвтектическую реакцию при 500° ; система BC — эвтектическую реакцию при 400° ; имеется тройная эвтектическая реакция при 300° . Построить пространственную диаграмму и изотермы для температур 950 , 850 , 550 , 450 , 300 и 250° . Проследить за ходом затвердевания сплава, содержащего 10% A и 70% B .

2. Компоненты тройной системы располагаются следующим образом в порядке убывания температуры плавления: A , B , C . Все двойные системы простого эвтектического типа. В тройной диаграмме имеется четырехфазная реакция II класса; других изотермических реакций в системе нет. Построить пространственную диаграмму и изотермические сечения для всех температурных уровней, характеризующих конфигурацию диаграммы.

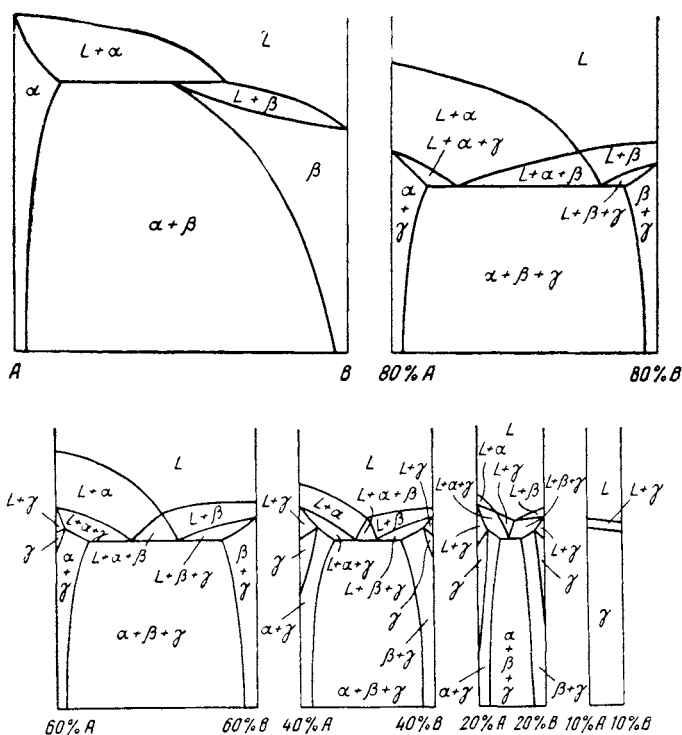
3. Тройная система ABC , двойные диаграммы для которой показаны ниже, имеет два четырехфазных равновесия I класса. Построить всю пространственную диаграмму и изотермические сечения, необходимые для полного выявления строения диаграммы.



4. Тройная система ABC , три двойные диаграммы для которой показаны ниже, имеет одну четырехфазную реакцию I класса и две II класса. Построить пространственную диаграмму и изотермические сечения, необходимые для полного выявления строения диаграммы.



5. Пользуясь приведенными ниже вертикальными сечениями, построить изотермические сечения и пространственную диаграмму.



МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

С точки зрения практического металловедения значение диаграмм равновесия металлических систем, содержащих четыре химических элемента и более, выше, чем диаграмм более простых систем. Многие технические сплавы содержат более чем три обязательных элемента; если учесть также основные примеси, число элементов окажется еще большим. Однако диаграммы равновесия состав — температура для четырехкомпонентных систем, к сожалению, весьма сложны; что же касается диаграмм с числом компонентов, большим четырех, они сложны до такой степени, что пользоваться ими почти невозможно. Около 40 четверных (четырёхкомпонентных) систем были исследованы частично, но ни одна из них не изучена полностью; частично исследовано также несколько пятерных систем. Поэтому следует считать целесообразным хотя бы краткое рассмотрение систем высшего порядка, несмотря на их сложность.

Четверные системы

Чтобы выразить состав четверного сплава, необходимо установить процентное содержание или доли трех компонентов из четырех. Графическое изображение этих трех переменных вместе с давлением и температурой ($PTXYZ$) потребовало бы пятимерного пространства. Диаграмма температура — состав ($TXYZ$) для четырехкомпонентной системы потребовала бы четырех измерений. Поскольку ни то, ни другое невозможно, приходится прибегать или к трехмерным изотермическим — изобарическим сечениям или изобарическим изоплетам, на которых в двух или трех измерениях представлены соответственно температура и одна или две концентрации. Ниже рассматриваются оба эти приближения.

Чтобы представить три переменных концентрации в трех измерениях, применяется правильный тетраэдр (рис. 207). Эта фигура обладает в трех измерениях теми же свойствами, что и равносторонний треугольник в двух измерениях. Четы-

ре отрезка, исходящих из каждой точки (состава) внутри тетраэдра, проведенные параллельно разным ребрам до пересечения с четырьмя гранями фигуры, имеют суммарную длину, равную длине ребра тетраэдра. Из точки P , лежащей внутри

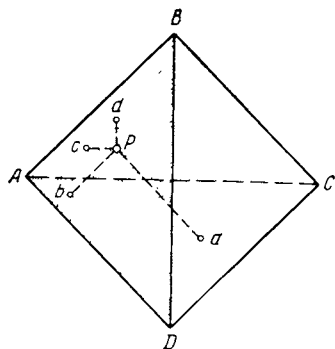


Рис. 207. Равносторонний тетраэдр, представляющий все возможные составы четверной системы $ABCD$

Точка P представляет собой четверной состав внутри тетраэдра; ее положение определяется четырьмя пунктирными отрезками, оканчивающимися на четырех гранях тетраэдра

тетраэдра $ABCD$ (рис. 207), проведена прямая, параллельная AD до пересечения с гранью BCD в точке a ; другая прямая Pb проведена параллельно AB и заканчивается в точке b грани ACD ; прямая Pc параллельна AC и оканчивается на грани ABD ; наконец, Pd проводится до грани ABC параллельно ребру BD . Суммарная длина этих отрезков равна длине любого ребра, например AB . Если длину каждого ребра принять за 100%, то состав в точке P будет представлен длинами четырех отрезков:

$$\begin{aligned}\%A &= Pa; \\ \%B &= Pb; \\ \%C &= Pc; \\ \%D &= Pd.\end{aligned}$$

Чистым компонентам соответствуют вершины тетраэдра; двойным системам — шесть ребер, тройным — четыре грани, а четверным — внутреннее пространство тетраэдра.

В принципе можно было бы сконструировать сетку для отсчета состава сплавов, аналогичную сетке, применяемой в тройных диаграммах (рис. 99); для этого следовало бы провести через тетраэдр на равных расстояниях одна от другой плоскости, параллельные его четырем граням. Однако на двухмерном чертеже пространственной модели такую сетку изобразить нельзя. Поэтому единственным выходом является придание количественного характера четырехкомпонентным изотермам. Было предложено несколько схем для отсчета состава на двухмерных изображениях пространственных фигур, однако ни одну из них нельзя считать удовлетворительной. Поэтому основным назначением трехмерной изотермы следует считать качественное выявление строения четверной диаграммы. Чтобы представить температуру и составы в точках, рас-

положенных на определенных линиях и поверхностях, изображенных на изотермах, можно пользоваться изоплетами. Этот способ изображения сложен, однако в настоящее время лучшего предложить нельзя.

Изображение равновесий на четверных изотермах

Согласно правилу фаз в четверной системе после выбора определенного давления может находиться в равновесии самое большее пять фаз, так как, выбирая давление, мы используем одну степень свободы:

$$P + F = C + 2,$$

$$5 + 1 = 4 + 2.$$

Чтобы представить четырехкомпонентное равновесие на изотермических сечениях, требуются шесть типовых геометрических построений.

Однофазное равновесие изображается в изотермическом тетраэдре любым объемом, заключенным между двухфазными граничными поверхностями¹.

Двухфазное равновесие изображается пространством, ограниченным двумя поверхностями, все точки которых соединены при помощи конода². В тетраэдрической изотерме коноды могут иметь любое направление, так как все точки фигуры находятся при одинаковых давлении и температуре (рис. 208). Границами двухфазного пространства могут быть также линейчатые поверхности, ограничивающие трехфазные области.

Трехфазное равновесие изображается тремя сопряженными кривыми, связанными всюду конодными треугольниками². Эти треугольники могут также иметь различную ориентацию (рис. 209). Граничные поверхности трехфазных областей принадлежат также двухфазным или четырехфазным областям.

¹ Это, конечно, правильно только для изобарно-изотермических сечений. В воображаемой диаграмме $TXYZ$ две сопряженные трехмерные поверхности (т. е. сопряженные объемы) должны соединяться конодами; три сопряженные поверхности — конодными треугольниками, а четыре сопряженные линии — конодными тетраэдрами. В полной диаграмме $PTXYZ$ пары сопряженных четырехмерных объемов соединяются конодами, каждые три трехмерных объема — конодными треугольниками, каждые четыре сопряженные поверхности — конодными тетраэдрами, а каждые пять сопряженных кривых — пятифазными тетраэдрами и гексаэдрами. При построении изоплет и проекций следует помнить об этих различиях.

² См. предыдущее примечание.

Четырехфазное равновесие может быть представлено конодным тетраэдром¹, четыре вершины которого касаются четырех однофазных областей, принадлежащих фазам, участвующим в этом равновесии. Конодный тетраэдр может иметь любую форму, которую можно образовать при помощи четырех треугольных граней и может быть ориентиро-

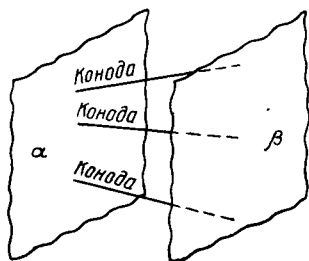


Рис. 208 Коноды пространственной изотермы связывают сопряженные поверхности и могут иметь разные направления

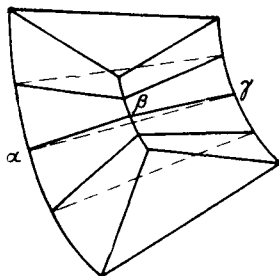


Рис. 209. Конодные треугольники пространственной изотермы соединяют три сопряженные кривые и могут иметь разные направления

ван различным способом (рис. 210). Необходимо отметить, что всякая плоскость четырехфазной реакции, будь то плоскость I, II или III класса, является предельным (двухмерным) случаем тетраэдра (трехмерной фигуры).

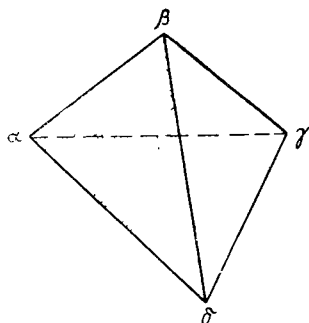


Рис. 210 Конодный тетраэдр, соединяющий четыре фазы α , β , γ и δ

На рис. 211 показано образование тетраэдра из треугольника реакции класса I или III, а на рис. 212 превращение в тетраэдр реакционной трапеции II класса.

Пятифазное равновесие изображается конодным тетраэдром¹ (рис. 213, а) или конодным гексаэдром (рис. 213, б); каждый из них изотермический и поэтому соответствует только одной температуре. Имеются четыре класса четырехкомпонентного пятифазного равновесия. Два из них (класса I и II)

показаны на рис. 214 и 215; другие два геометрически противоположны двум первым (класс IV и III).

¹ См примечание I на стр 253

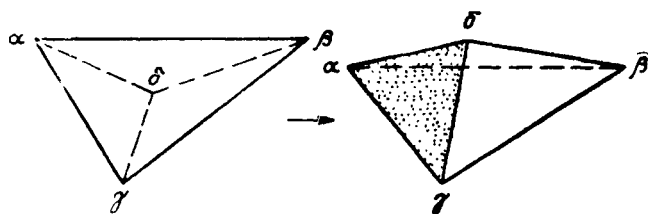


Рис 211. Образование коноidalного тетраэдра из треугольника четырехфазной реакции I или III класса в тройной системе

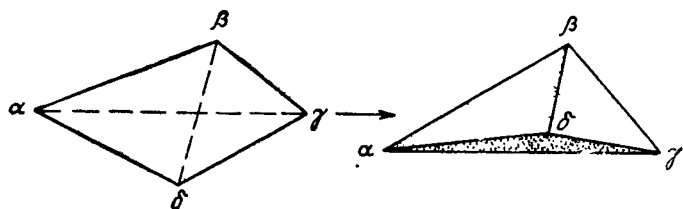


Рис. 212. Образование коноidalного тетраэдра из трапеции четырехфазной реакции II класса в тройной системе

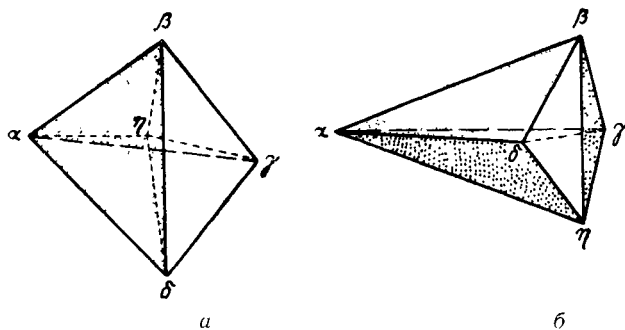


Рис 213. Два возможных вида пространственных фигур, представляющих пятифазное равновесие:
а — тетраэдр, б — гексаэдр

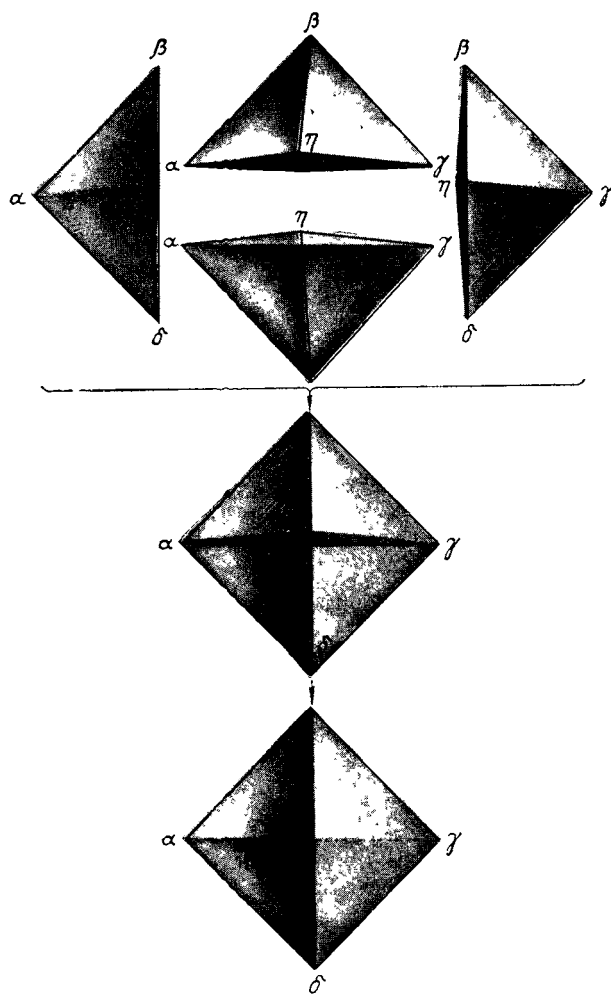


Рис 214 Схема пятифазного равновесия I класса. Геометрически обратная картина даст равновесие IV класса

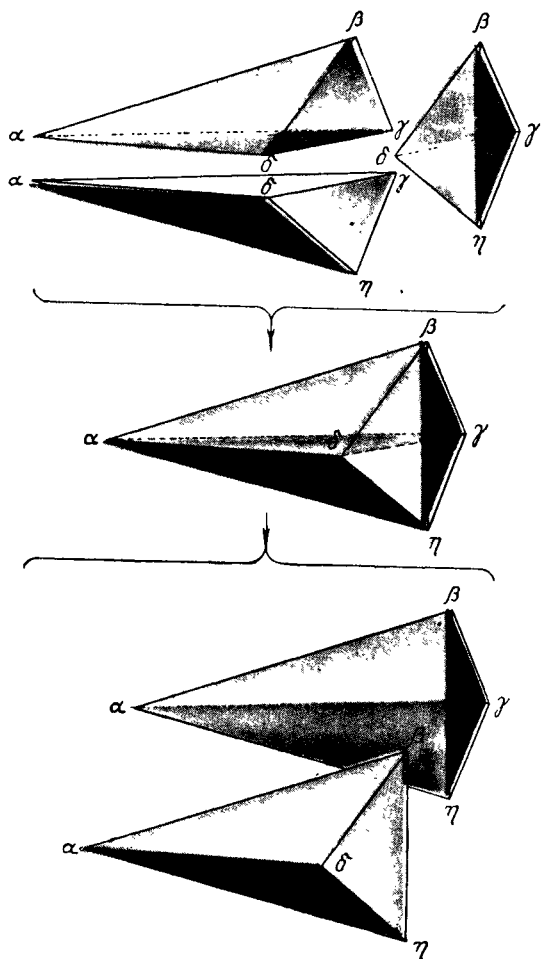
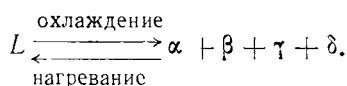
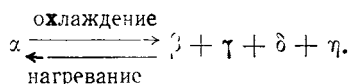


Рис. 215 Схема пятифазного равновесия II класса Геометрически обратная картина даст равновесие III класса

Пятифазное равновесие I класса изображается четырьмя четырехфазными конодными тетраэдрами, которые опускаются от высоких температур, соединяются и образуют¹ пятифазный изотермический тетраэдр, от которого к низким температурам опускается один четырехфазный тетраэдр. Пятая фаза представлена точкой внутри пятифазного тетраэдра, в которой встречаются четыре вершины четырехфазных тетраэдров (точка η на рис. 214). Четверная эвтектика является реакцией первого класса:

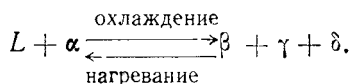


Такой же реакцией является и четверной эвтектоид:



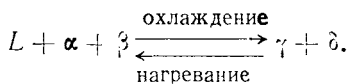
Существуют 23 возможных сочетания, при помощи которых фазы могут участвовать в реакции этого класса.

Пятифазное равновесие II класса изображается тремя четырехфазными конодными тетраэдрами, которые опускаются от высоких температур и соединяются друг с другом, образуя изотермический конодный гексаэдр, в пяти вершинах которого располагаются пять фаз, сосуществующих в изотермическом равновесии. Эта фигура делится на два конодных тетраэдра, опускающихся к низким температурам (рис. 215). Эта реакция в некотором отношении аналогична тройной четырехфазной реакции II класса:



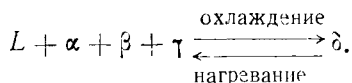
Имеются 29 возможных сочетаний фаз, которые могут участвовать в пятифазном равновесии II класса.

Пятифазное равновесие III класса — обратное равновесию II класса. Два конодных тетраэдра, спускающихся от высоких температур, соединяются, образуя изотермический конодный гексаэдр, который затем делится¹ на три конодных тетраэдра, спускающихся к низким температурам:

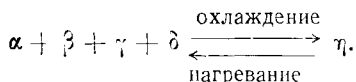


¹ При постоянной температуре Прим ред

Пятифазное равновесие IV класса — обратное равновесию I класса. Один конодный тетраэдр, опускающийся от высоких температур, превращается¹ в пятифазный конодный тетраэдр. Реакция образования новой фазы делит тетраэдр на четыре тетраэдрических части, которые опускаются к низким температурам. К этому классу принадлежит четверная перитектическая реакция:



Аналогичной реакцией с участием только твердых фаз является четырехкомпонентный перитектоид:



Сечения температура — состав

Изоплеты, представляющие ограниченную серию сплавов различного состава при переменной температуре, могут быть построены различными путями. Можно, например, зафиксировать содержание одного из четырех компонентов, а содержание других изменять. Составы, получающиеся при постоянном содержании *B*, равном 40 %, содержатся в плоскости треугольника *XYZ* (рис. 216). Если сделать этот треугольник основанием треугольной призмы, как на рис. 223, то можно получить координаты, аналогичные координатам при построении тройных пространственных моделей. Однако получаемые таким способом диаграммы (сечения), как правило, напоминают тройные диаграммы лишь внешне; нужно помнить, что они относятся лишь к малой доле всех сплавов четверной системы и что коноды, а также конодные треугольники и тетраэдры в общем не лежат целиком в таком сечении, но простираются на целый ряд таких сечений.

Концентрационное сечение другого вида, в котором сохраняется постоянное отношение между количествами двух компонентов, показано на рис. 217, где плоскость *ADX* соответствует постоянному отношению *B* и *C*. Такие сечения применяются главным образом для изображения «квазитройных» равновесий, когда *X* — конгруентно плавящаяся промежуточная фаза, образующая простую тройную систему с *A* и *D*. Если

¹ При постоянной температуре Прим ред

поддерживается постоянное отношение количества одного компонента к количеству двух других, то сечением служит плоскость AXY на рис. 218. Сечением этого вида можно изо-

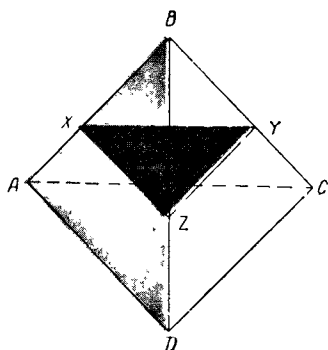


Рис. 216. Заштрихованное сечение изображает систему сплавов с постоянным содержанием B

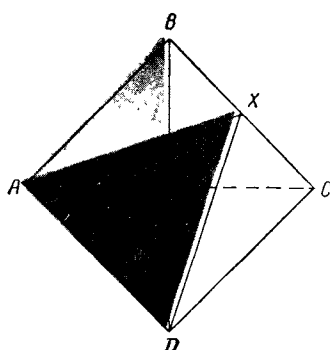


Рис. 217. Заштрихованное сечение представляет собой систему сплавов, имеющих постоянное отношение содержаний компонентов B и C

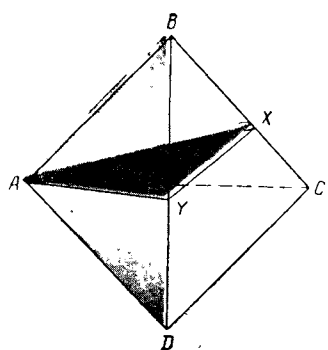


Рис. 218. Заштрихованное сечение представляет собой систему сплавов с постоянным отношением между содержанием компонента B и суммой содержаний компонентов C и D

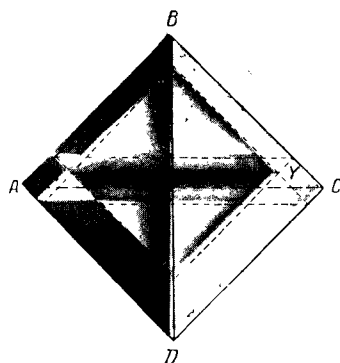


Рис. 219

бразить квазитройную систему между двумя промежуточными фазами и одним из компонентов.

Диаграммы сечений, которые могут быть проведены в двух измерениях, можно получить, если ограничиться составами, лежащими на одной прямой, проходящей в четверном концентрационном тетраэдре. Принято проводить такие прямые параллельно одному из ребер пространственной фигуры, как например линию XY на рис. 219. Эта прямая представляет все сплавы, содержащие 20% B и 10% D : процентные содержания A и C изменяются от 0 до 70. Если эту прямую сделать базой системы координат, подобной системе, применяющей для изображения двухкомпонентных равновесий, получаются диаграммы, аналогичные показанным на рис. 224. И здесь следует подчеркнуть, что в эти сечения, как правило, не могут попасть несколько конодных элементов¹ и что составы фаз, участвующих в равновесии, могут быть найдены по этим сечениям только в некоторых специальных случаях.

Четверные изоморфные системы

Наилучший качественный обзор равновесий в четверной изоморфной системе можно получить по изотермам, приведенным на рис. 220. На этой иллюстрации шесть тетраэдров рас-

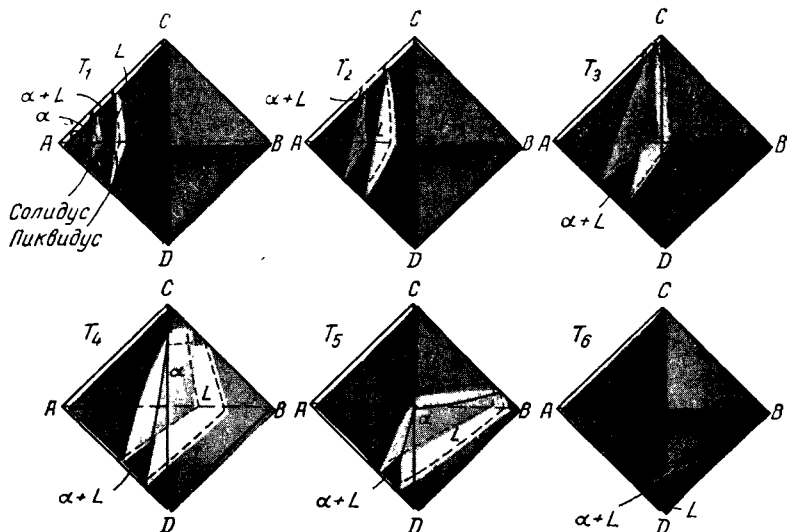


Рис. 220. Изотермы четверной изоморфной системы; температура повышается от T_1 к T_6

¹ Т. е. концов изотермической линии, а также вершин треугольника и тетраэдра. Прим. ред.

положены в порядке понижения температуры от T_1 до T_6 . Компонент A плавится выше T_1 , компонент C — между T_3 и T_4 , компонент B между T_5 и T_6 и компонент D ниже T_6 . На каждой изотерме показано сечение ликвидус и сечение солидус. По мере понижения температуры поверхности ликвидус и солидус опускаются от точки плавления A к точке плавления D . В каждой вершине тетраэдра, соответствующей чистому компоненту, ликвидус и солидус соединяются одной точкой. Сопряженные жидкая и твердая фазы, которым соответствуют пары точек на этих поверхностях, соединяются при помощи прямолинейных конод. Пунктирные линии, обозначенные αL на всех изотермах, — типичные коноды; они изображены здесь, чтобы показать, как поворачиваются коноды при понижении температуры. Заметим, что они не обязательно должны быть горизонтальными (как коноды на тройных пространственных моделях), так как изотермическим является весь тетраэдр. Вблизи ребер тетраэдра коноды приблизительно параллельны этим ребрам; изменение направления конод по мере их перемещения внутри диаграммы является более или менее постепенным. Правило рычага применимо к конодам и в четверных системах.

Затвердевание идет по криволинейному пути, как это показано на рис. 221. Эта схема представляет собой проекцию точек ликвидус и солидус, аналогичную схеме на рис. 219. Средний состав рассматриваемого сплава обозначен точкой X . Через эту точку проходит серия конод, проведенных для всего температурного интервала затвердевания. Последнее начинается при T_1 , чему соответствуют концы коноды $\alpha_1 X$, и заканчивается при T_5 на коноде XL_5 . Как и в более простых системах, здесь возможна ликвация, причем микроструктура ликвированного четверного твердого раствора ничем не отличается от микроструктуры растворов в двойных и тройных сплавах.

На рис. 223 представлен ряд изоплет, соответствующих постоянному содержанию компонента D (см. также рис. 222). Чтобы показать связь между изоплетами и изотермическими сечениями на рис. 220, каждая модель на рис. 223 пересечена горизонтальными плоскостями (ограничены пунктиром) при температурах от T_1 до T_6 . Линии пересечения этих плоскостей с поверхностями ликвидус и солидус соответствуют по температуре и по составу линиям пересечения плоскостей (изображенных на рис. 222, например 20% D) с поверхностями ликвидус и солидус на какой-либо из изотерм рис. 220. Левая изоплета на рис. 223 представляет собой тройную систему ABC ,

поэтому на ней ликвидус и солидус соединяются на трех ребрах призмы. Остальные сечения—четверные; в них ликвидус и солидус на ребрах не соединяются. При 100% D сечение превращается в одну линию, высота которой показывает температуру плавления D .

Если сохранить постоянными концентрации D и B , можно получить двухмерные изоплеты, рис. 224. Изображенные на

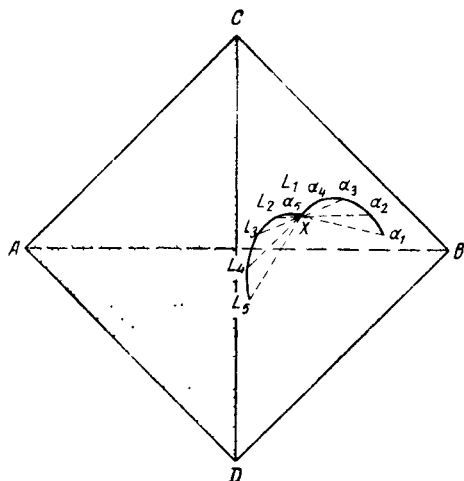


Рис. 221. Проекция конод, участвующих в затвердевании четверного сплава с составом X с образованием твердого раствора

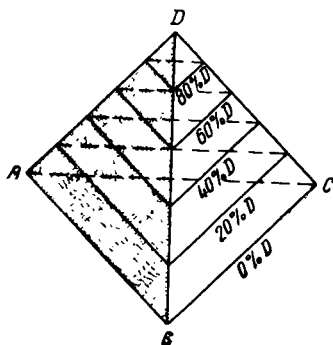


Рис. 222. План концентрационных сечений, представленных пространственными изоплетами на рис. 223

этом рисунке сечения отмечены пунктирными линиями на основании каждой призмы рис. 223 и на рис. 225. На рис. 224 представлены шесть рядов таких диаграмм, соответствующих 0, 20, 40, 60, 80 и 100% D . Отдельные диаграммы каждого ряда соответствуют постоянным содержаниям B с интервалом в 20%. По этим диаграммам можно определить температуры ликвидус и солидус для соответствующих сплавов средних составов, однако найти составы сопряженных фаз на этих диаграммах нельзя.

Для изображения четверной диаграммы с интервалом составов 20% здесь использован двадцать один чертеж. Однако для практических целей такой интервал слишком широк. Для того же, чтобы снизить интервал составов до 5%, что можно

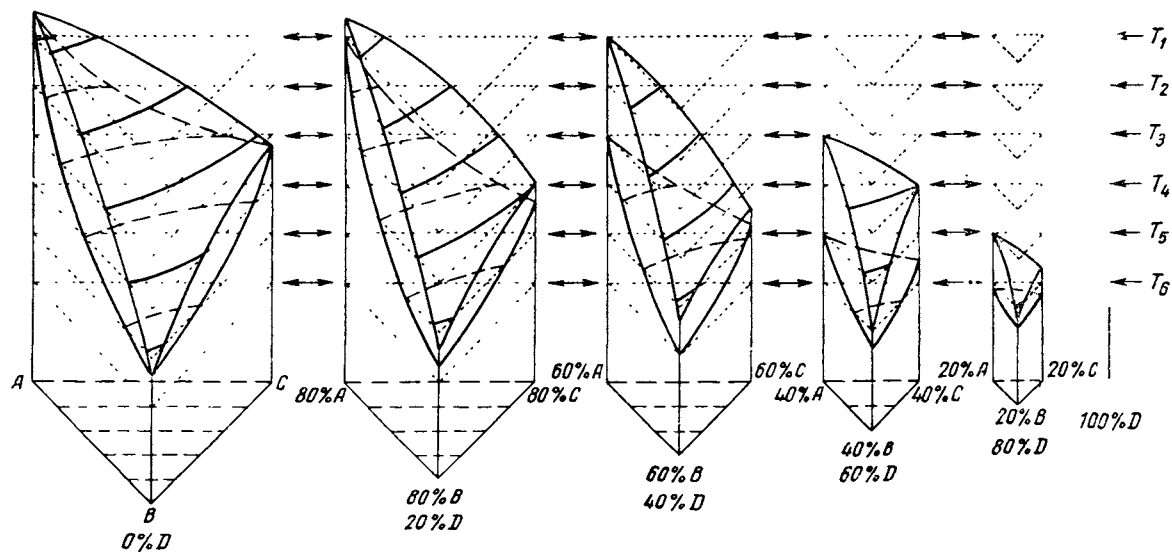


Рис. 223. Пространственные изоплеты четверной изоморфной системы, показанной на рис. 220

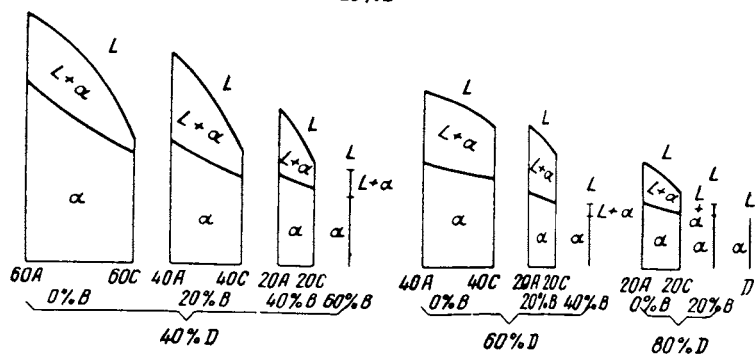
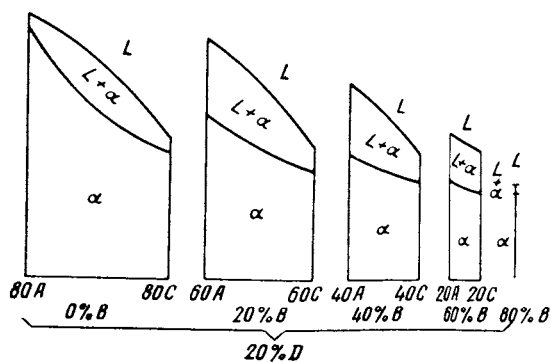
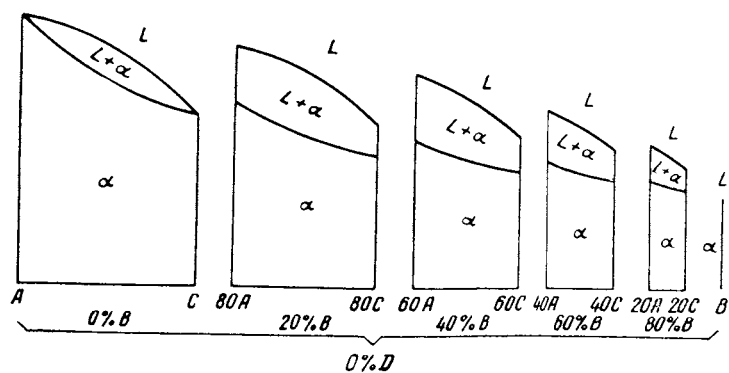


Рис. 224. Плоскостные изоплеты четверной изоморфной системы

было бы считать вполне достаточным для практического пользования, потребовалось бы нанести 231 сечение. Не приходится удивляться, что не существует ни одной полностью изученной четверной диаграммы.

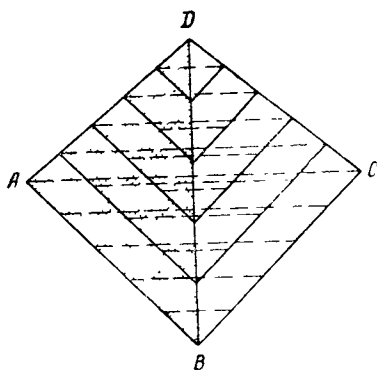


Рис. 225. План концентрационных серий сплавов, представленных изоплетами на рис. 224

Пример, включающий трехфазное равновесие

Пример изображения трехфазного равновесия, не сопровождающегося дальнейшими усложнениями, можно найти в четверной системе, в которой три двойные системы AB , BC и AC являются изоморфными, а три AD , BD и CD — простыми эвтектическими (рис. 226). Первая изотерма T_1 , рис. 226, a взята при температуре двойной эвтектики BD ; поверхности ликвидус, исходящие из вершин B и D , как раз встречаются на линии BD . При несколько более низкой температуре T_2 на тройных гранях ABD и BCD появляются конодные треугольники $L+\beta+\delta$ (рис. 226, b). Эти две грани сильно напоминают изотерму T_2 на рис. 121. Вершины двух конодных треугольников, расположенных на тройных гранях, соединены попарно, благодаря чему получается тело треугольного сечения (пространственная область $L+\beta+\delta$); таким образом, соединяются две точки жидкой фазы, две точки β и две точки δ . Эта область показана на разъемной модели (крайняя фигура слева). Область $\beta+\delta$ удлинненной формы лежит между ребром BD диаграммы и областью $L+\beta+\delta$ и имеет с этой последней общую поверхность. Другая поверхность трехфазной области совпадает с верхней поверхностью области $L+\delta$, а третья — с передней поверхностью области $L+\beta$. Все эти поверхности изображены вместе с конодами на разъемной модели; для удобства общие вершины различных областей обозначены номерами, повторяющимися у разных областей.

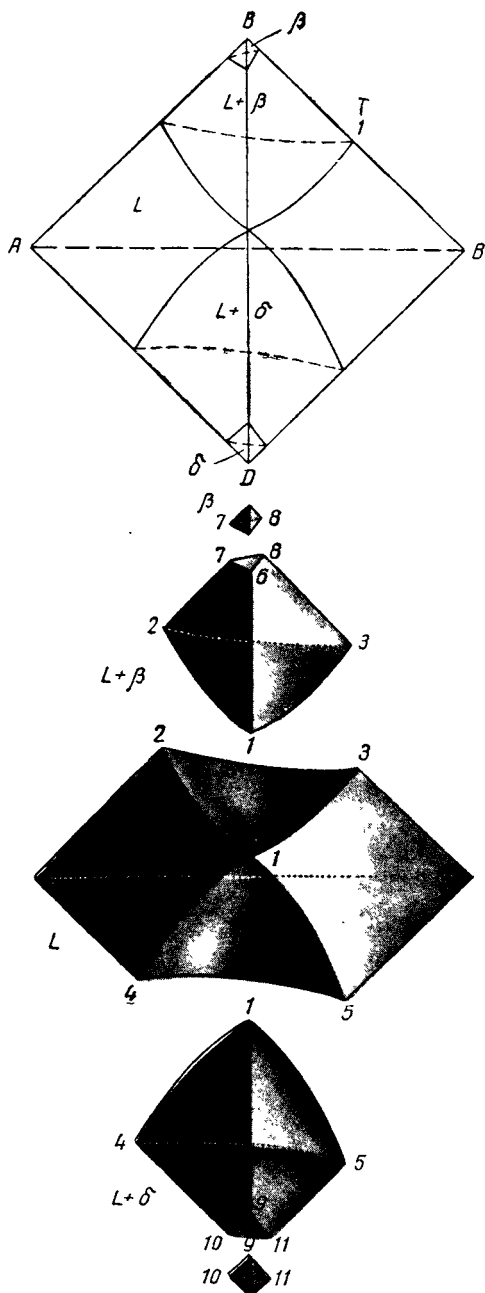


Рис 226, а Шесть изотерм четверной системы, в которой трех-
 фазное равновесие $L+\beta+\delta$ с понижением температуры рас-
 пространяется по диаграмме от двойной эвтектики BD при T_1
 до двойной эвтектики AD , лежащей между T_5 и T_6

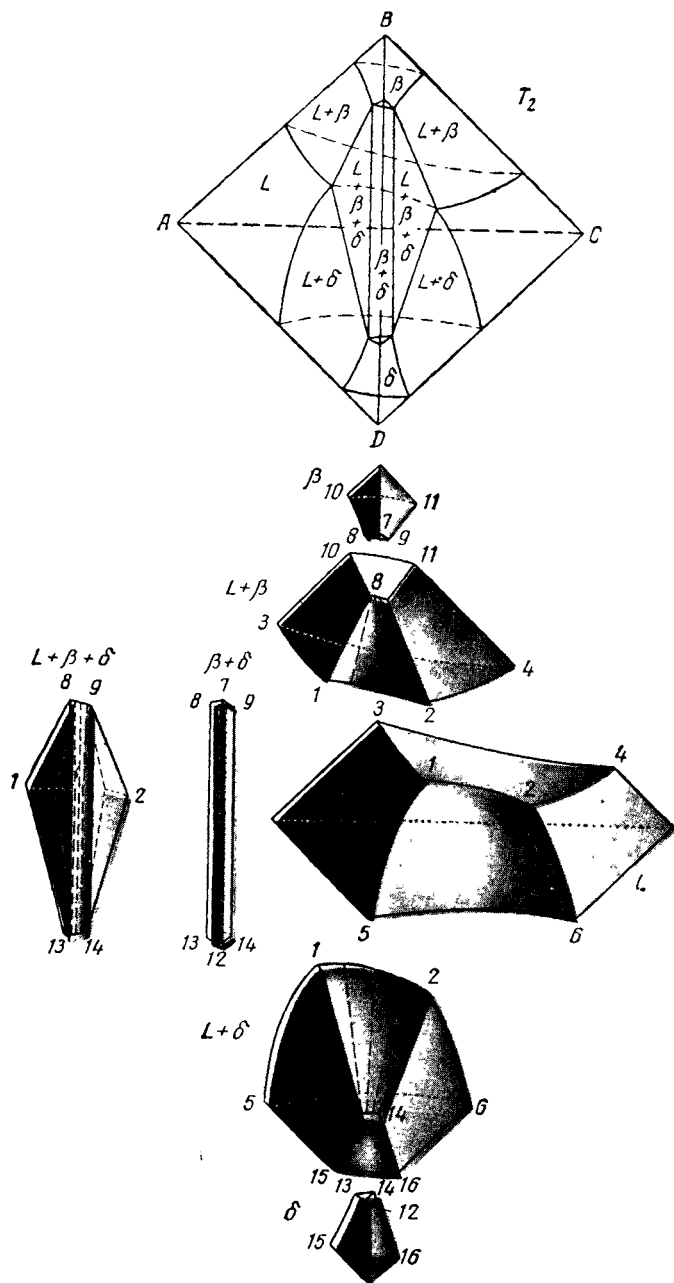


Рис. 226,6

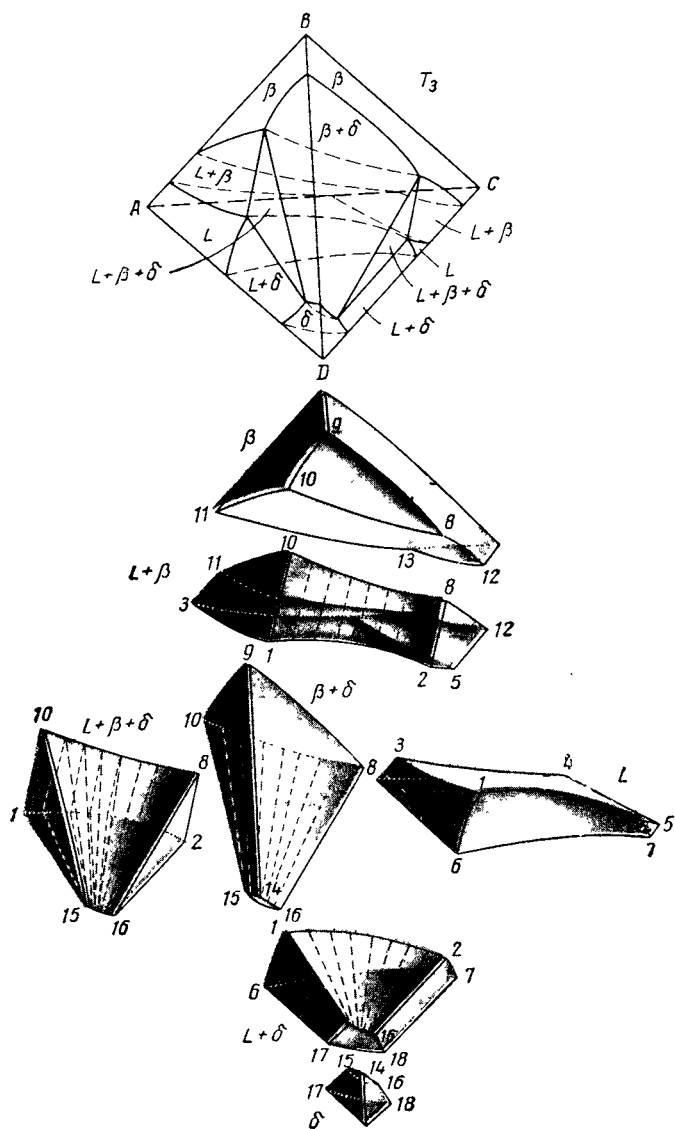


Рис. 226,в

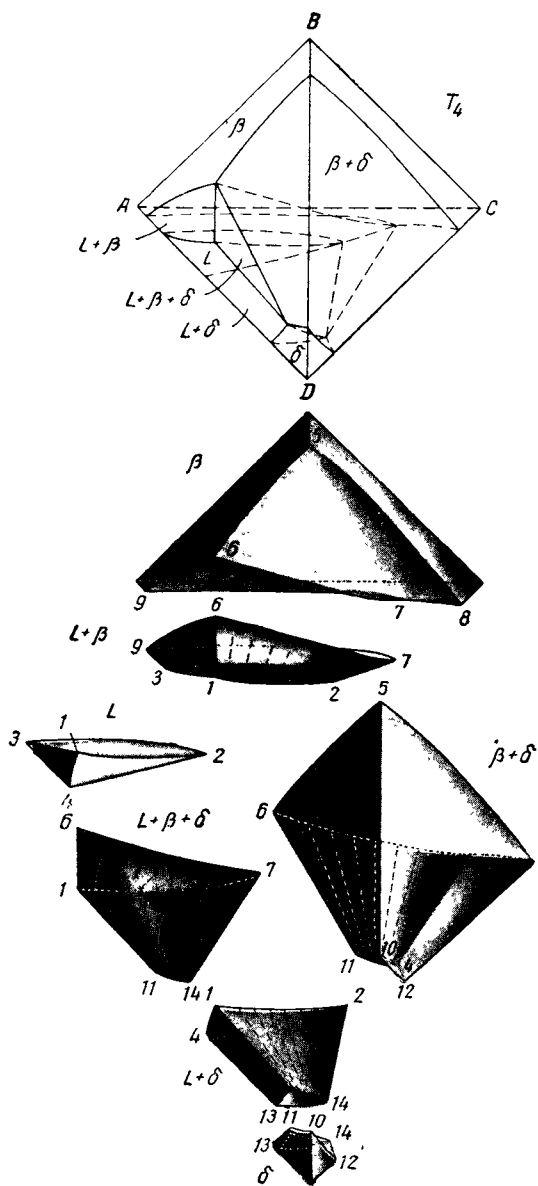
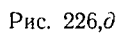
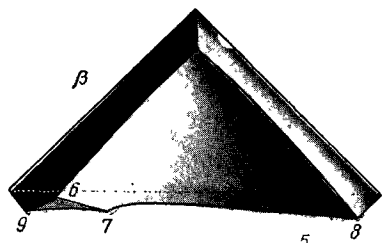


Рис. 226,2



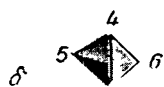
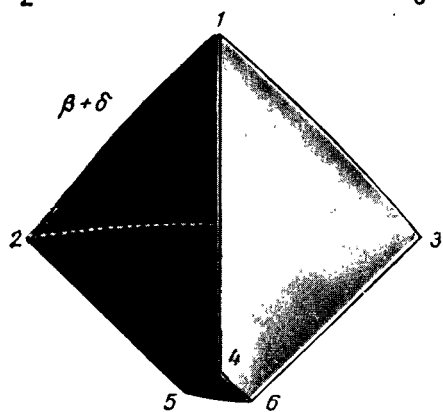
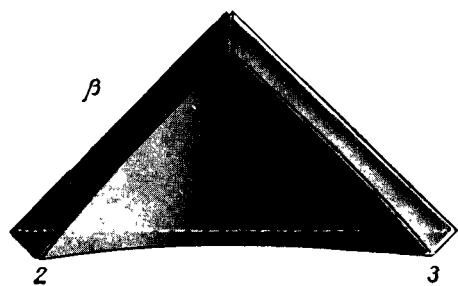
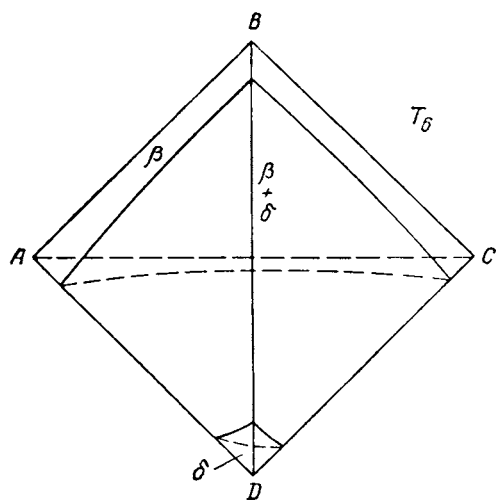


Рис 226,е

По мере дальнейшего понижения температуры трехфазная область расширяется и приближается к нижней грани тетраэдра (рис. 226, в). Между T_2 и T_4 эта область соединяется с эвтектикой системы CD , причем граничное сечение области превращается в линию. При понижении температуры от T_1 (рис. 226, г) область $L + \beta + \delta$ больше не касается грани BCD тетраэдра, и все сплавы этой тройной системы находятся в твердом состоянии. Теперь эта область проходит между гранями ACD и ABD . Наконец, между T_5 (рис. 226, д) и T_6 (рис. 226, е) трехфазная область заканчивается на линии $L + \beta + \delta$ двойной эвтектики системы AD , и последние остатки жидкости исчезают. Ниже температуры двойной эвтектики AD четверная система оказывается состоящей только из трех областей: β , δ и $\beta + \delta$.

Ход затвердевания типичного сплава можно проследить при помощи этих изотерм, однако более простой результат можно получить, пользуясь «проекцией ликвидус». Затененная поверхность abc на рис. 227 представляет собой след «впадины ликвидус», т. е. след линии, дающей состав

жидкости в области $L + \beta + \delta$ на рис. 226 для всего интервала затвердевания. Рассмотрим поведение четырехкомпонентного сплава состава P , который лежит внутри тетраэдра, в области между ребром BC и поверхностью abc .

При T_1 , когда начнется затвердевание, жидкость будет иметь состав P . Сначала происходит выделение кристаллов β , и состав жидкости по мере падения температуры перемещается вниз и вперед, удаляясь от вершины B до тех пор, пока при T_2 не будет достигнута точка x на поверхности abc . Вслед за этим начинается выделение $\beta + \delta$. Направление перемещения состава жидкости резко изменяется; состав удаляется от ребра BD по поверхности abc до точки y при T_3 , при которой жидкость исчезает полностью, и весь сплав становится твердым. Микроструктура этого сплава будет очень похожей на струк-

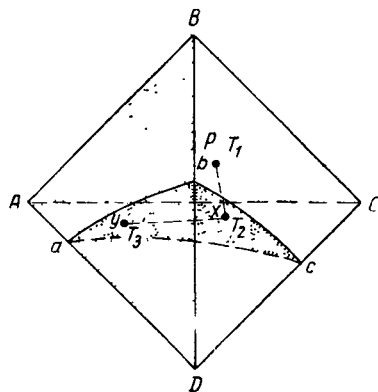


Рис. 227 Проекция ликвидус четверной диаграммы на рис. 226

Заштрихованная плоскость содержит все составы жидкой фазы, находящейся в трехфазном равновесии с β и δ -фазами, т. е. четверной эквивалентной «впадины ликвидус». Пунктирная кривая представляет собой изменение состава жидкой фазы при затвердевании сплава с исходным составом P .

туру двойного доэвтектического сплава (рис. 28, *Б*) или тройного сплава, затвердевание которого заканчивается только трехфазной реакцией (рис. 124, *е*). Ликвация будет, конечно, более сложной, чем это можно видеть по этим микроструктурам, так как будет изменяться концентрация четырех компонентов. Анализ конодных треугольников этой диаграммы по-

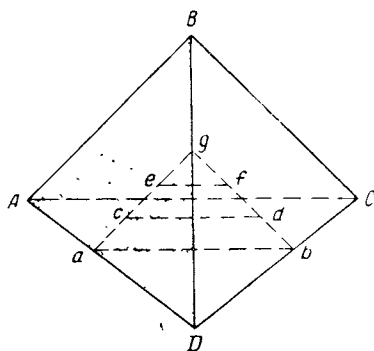


Рис. 228. План изоплет, показанных на рис. 229

казывает, что при охлаждении уменьшение количества жидкости должно сопровождаться увеличением количества обеих твердых фаз. Можно сделать соответствующий анализ равновесия, аналогично тому, как это было сделано для тройных сплавов в гл. XIII.

Чтобы найти конкретные значения температуры фазовых превращений в этой системе так же, впрочем, как и для других четверных сплавов, необходимо исследовать ряд изоплет. Типичную серию та-

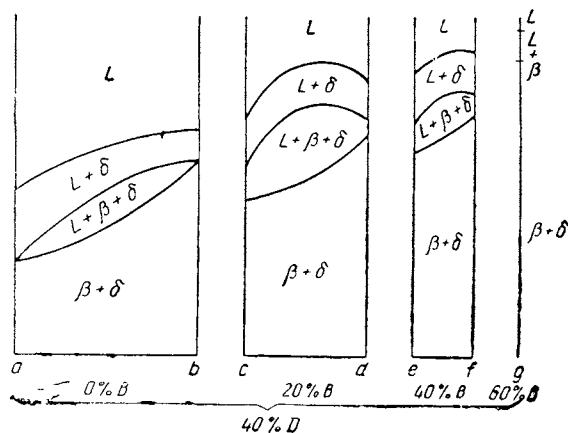


Рис. 229. Изоплеты четверной диаграммы равновесия на рис. 226

ких разрезов, взятую при 40% *D* и постоянном содержании *B*, дает ряд диаграмм на рис. 229. Расположение этих разрезов

показано на рис. 228. Первая диаграмма серии сплавов $a - b$ лежит в тройной системе ACD и аналогична вертикальному сечению тройной диаграммы. Последующие сечения несколько сходны с первым; однако следует заметить, что на этих сечениях трехфазные области на границах диаграмм незамкнуты.

Система с четырехфазным равновесием

Семь изотерм на рис. 230 иллюстрируют простой пример четырехфазного равновесия в четырехкомпонентной системе. Из шести составляющих ее двухкомпонентных систем пять принадлежат к простому эвтектическому типу, а одна (AC) — изоморфная; из четырех тройных систем две — простые тройные эвтектические, тогда как две другие не содержат четырехфазных равновесий.

Первая изотерма на рис. 230, a взята для температуры, лежащей несколько ниже двойной эвтектики BD , от которой начинается трехфазная область $L + \beta + \delta$. На изотерме T_2 , расположенной непосредственно над температурой тройной эвтектики ABD (рис. 230, b), видны три трехфазные области, стремящиеся соединиться в середине грани ABD тетраэдра. Это соединение сопровождается появлением четырехфазного равновесия $L + \alpha + \beta + \delta$ при температуре тройной эвтектики T_3 (рис. 230, $в$). Теперь точка L тройного четырехфазного равновесия быстро перемещается в глубь пространственной диаграммы, тогда как точки α , β и δ перемещаются медленно (рис. 230, $г$). Так возникает тетраэдрическая фигура, изображающая четверное четырехфазное равновесие. Каждая из ее четырех граней встречает трехфазную область: $\alpha + \beta + \delta$, исходящую от грани ABD этой изотермы; $L + \alpha + \beta$ — от грани ABC ; $L + \alpha + \delta$ — от грани BC и $L + \beta + \delta$ — от грани BCD .

При дальнейшем падении температуры этот четырехфазный тетраэдр перемещается по пространственной диаграмме (см. T_5 на рис. 230, $д$), приближаясь к температуре тройной эвтектики BCD (T_6 , рис. 230, $е$). Последние остатки жидкости исчезают, когда четырехфазный тетраэдр превращается в плоскость и заканчивается на изотерме тройной эвтектики BCD . При этой и более низких температурах трехфазная область $\alpha + \beta + \delta$ пересекает пространственную диаграмму от грани ABD до грани BCD (рис. 230, $ж$).

Следует ожидать, что сплавы описанной выше системы будут иметь структуру, сходную со структурой сплавов с обычной тройной эвтектикой с той разницей, что в рассматриваемой системе возможна ликвация во всех составляющих. На

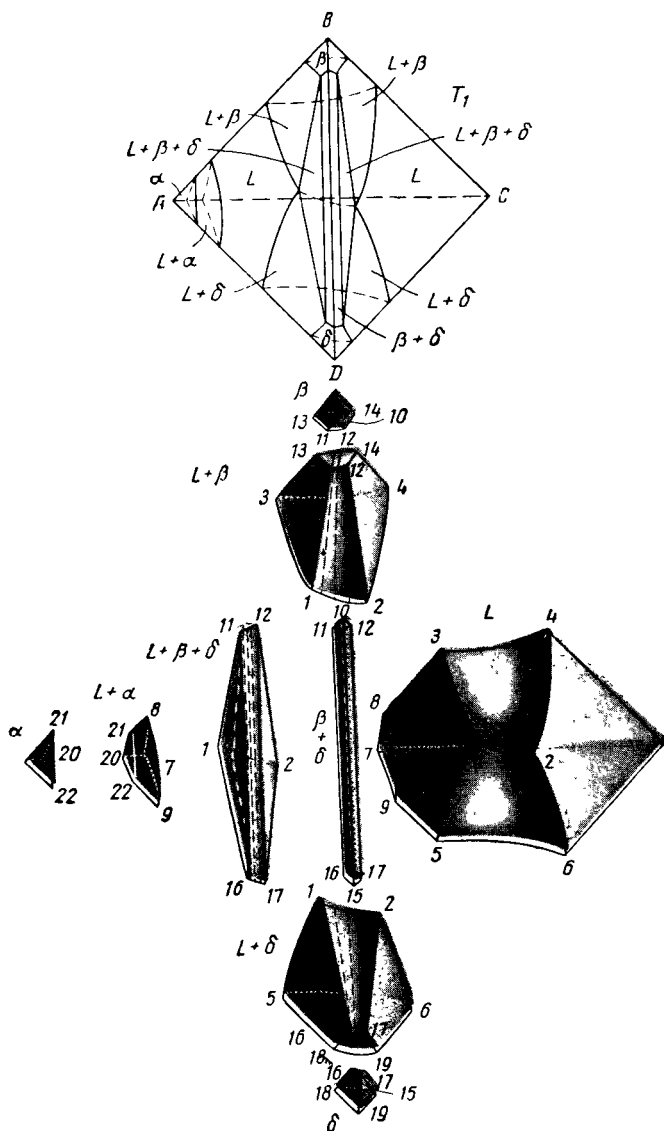


Рис. 230, а Семь изотерм четверной системы, в которой четырехфазное равновесие $L + \alpha + \beta + \delta$ распространяется по диаграмме от тройной эвтектики ABD при T_3 до тройной эвтектики BCD между T_6 и T_7 . Температура падает от T_1 до T_7 .

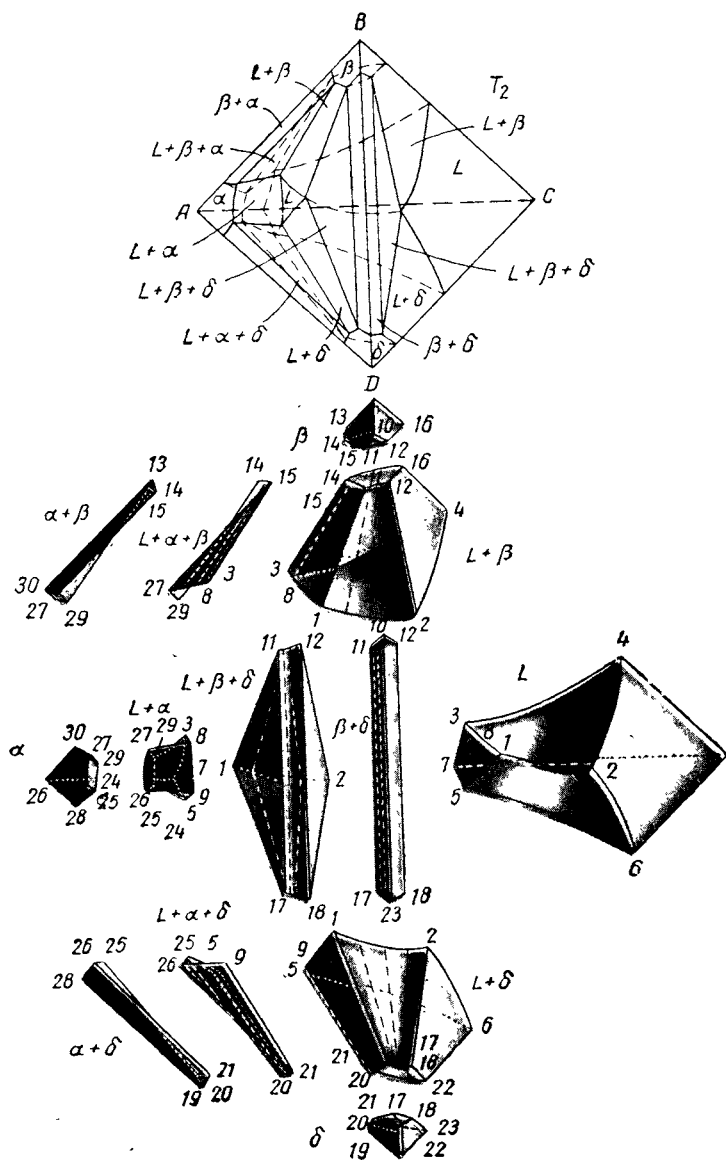


Рис. 230. 6

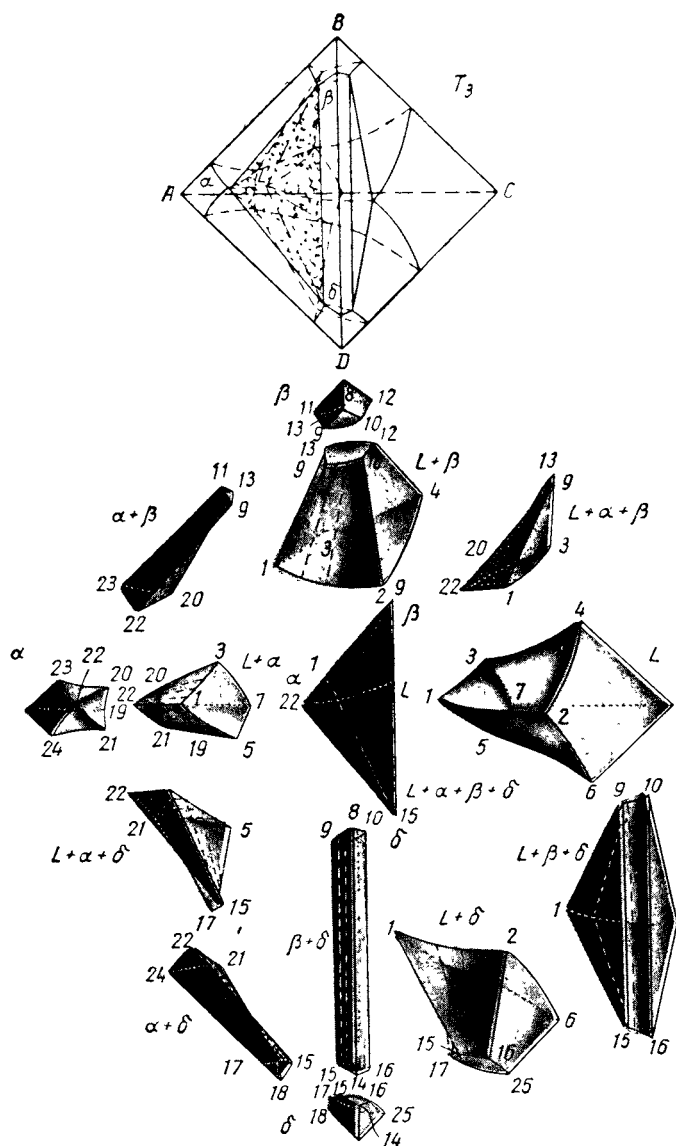


Рис. 230,в

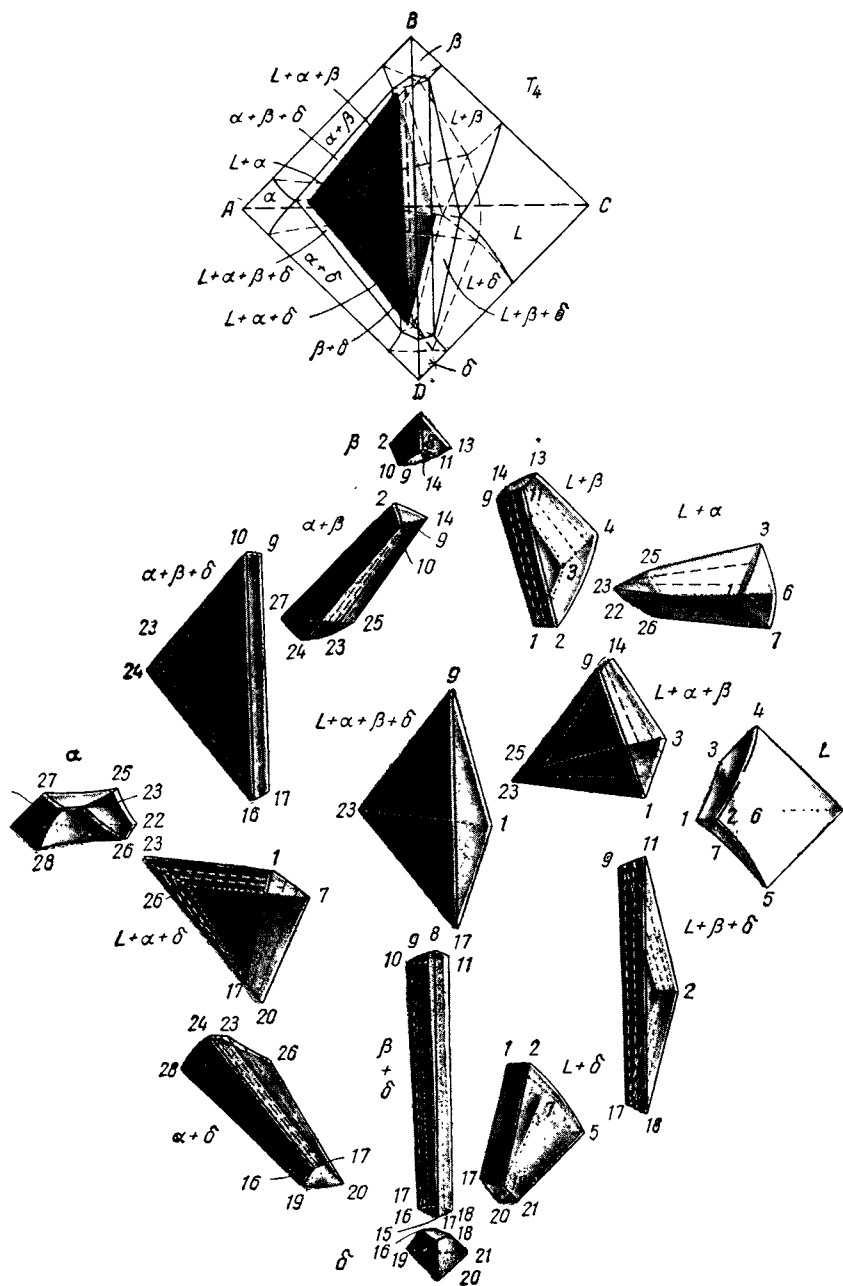


Рис. 230.г

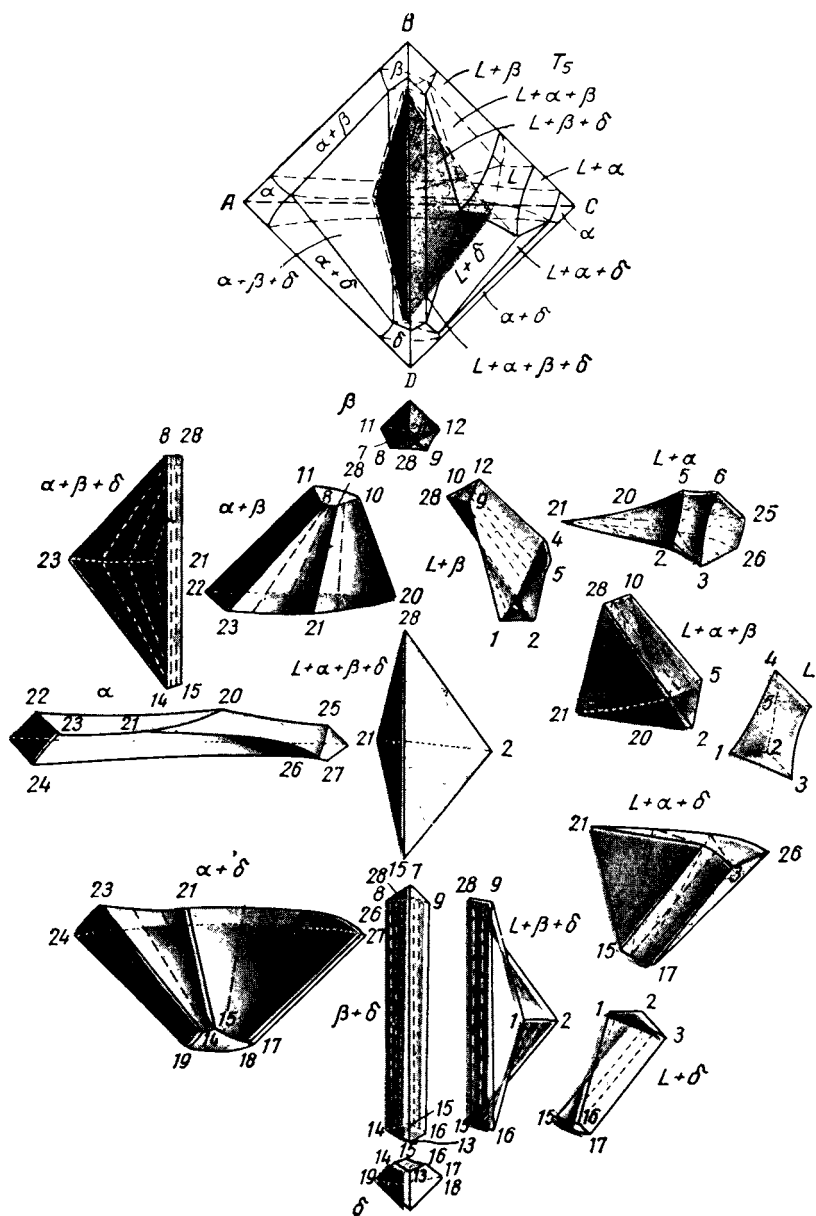


Рис. 230, д

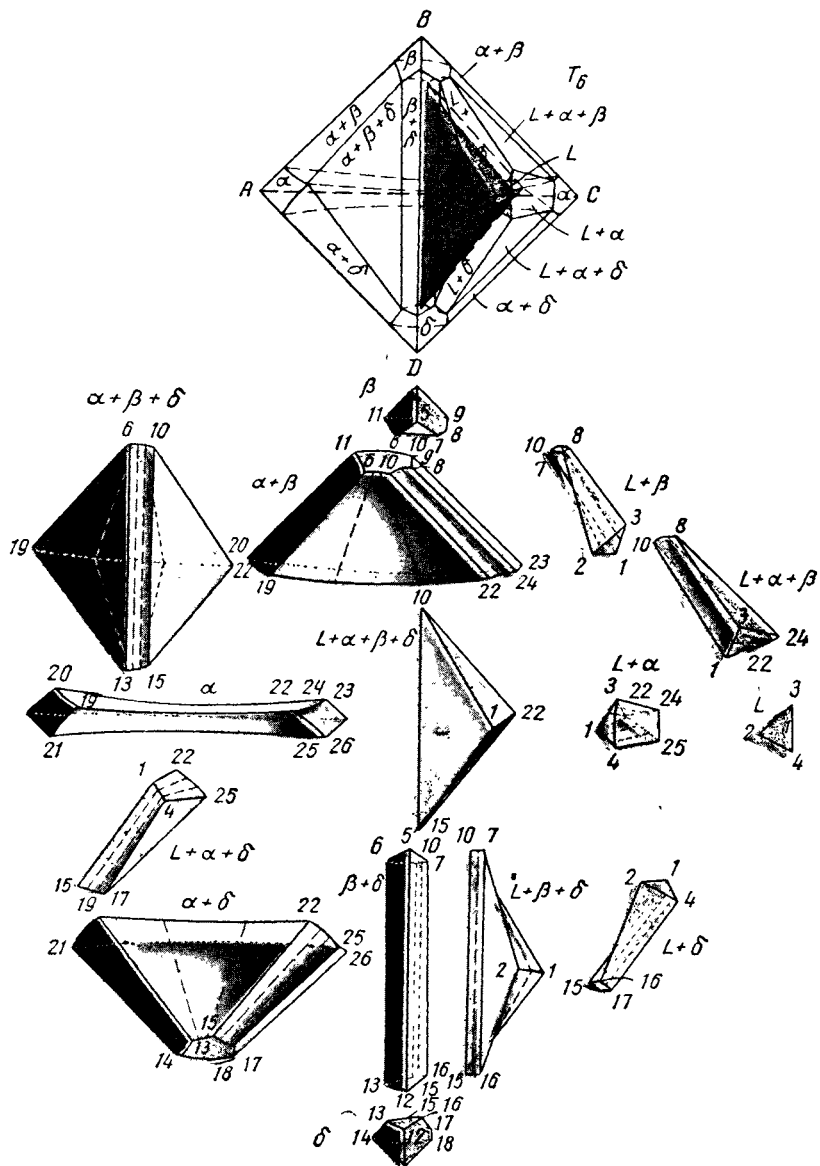


Рис. 230,е

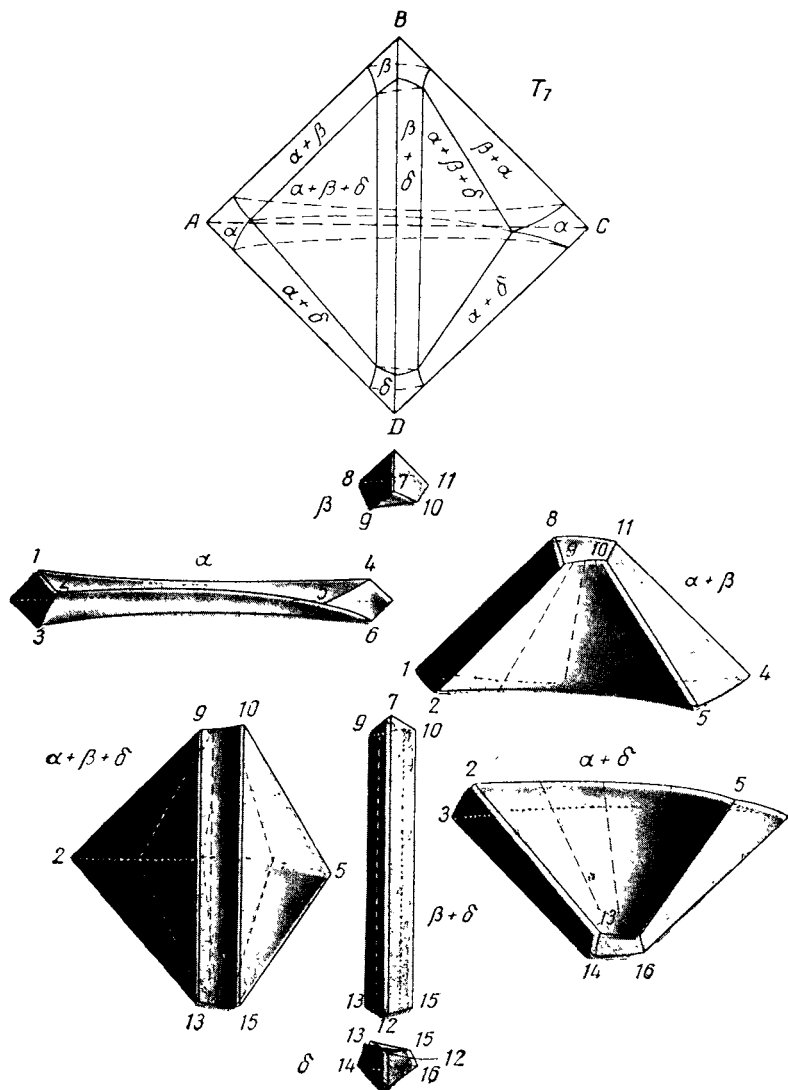


Рис. 230,ж

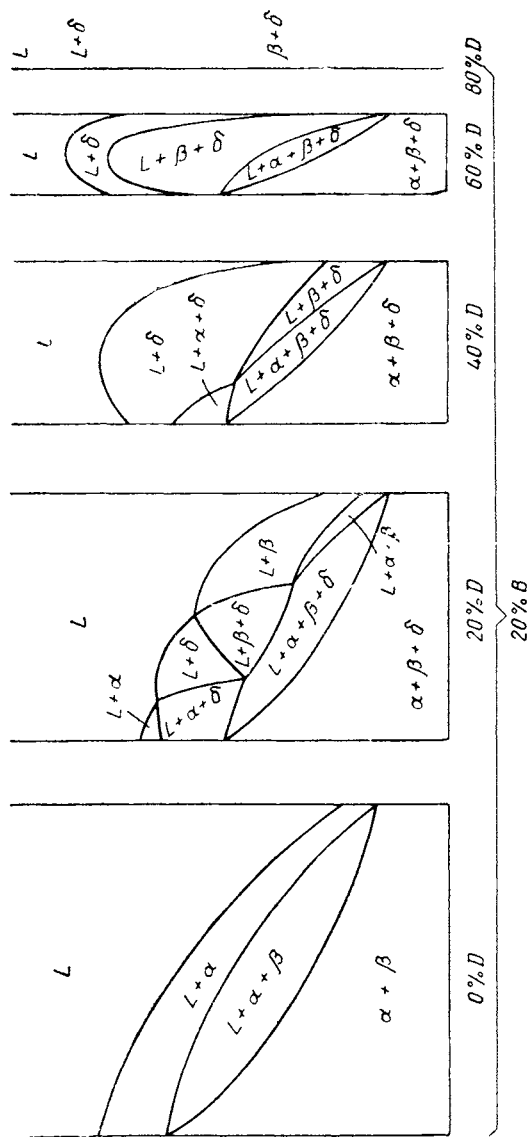


Рис. 231. Изоплеты четверной системы на рис. 230

рис. 231 приведена серия типичных изоплет, построенных для 20% B при возрастающем содержании D с интервалом 20%. Следует отметить, что на этих диаграммах нет ни одной изотермической (горизонтальной) границы.

Пример пятифазного равновесия I класса — система с четверной эвтектикой

Пятифазное равновесие первого рода может быть, в частности, представлено системой с четверной эвтектикой, рис. 232. Понимание этой, довольно сложной диаграммы может быть облегчено сравнением ее с предыдущим примером четырехфазного равновесия. Здесь все шесть двойных систем принадлежат к эвтектическому типу, а все четыре тройные системы относятся к классу простых тройных эвтектических. На первых шести изотермах рис. 232 виден процесс затвердевания четырех тройных эвтектик с образованием для каждой из них четырехфазного тетраэдра. При T_2 (рис. 232, б) система приближается к тройной эвтектике ABD . Эта реакция сопровождается образованием тетраэдрической области $L + \alpha + \beta + \delta$, которая появляется впервые в сечении T_3 (рис. 232, в). Между T_3 и T_4 образуется тройная эвтектика ACD , в связи с чем возникает тетраэдрическая область $L + \alpha + \gamma + \delta$ (рис. 232, г); между T_4 и T_5 образуется тройная эвтектика системы ABC , что дает начало четырехфазной области $L + \alpha + \beta + \gamma$ (рис. 232, д). Все четырехфазные области присутствуют в сечении T_6 (рис. 232, е), которое лежит ниже всех температур тройных эвтектик, но выше температуры четверной эвтектики.

При T_6 область жидкости полностью замкнута в пространстве изотермы и ограничивается шестью кривыми линиями, которые соединяют точки четырех четырехфазных конодных тетраэдров, соответствующие составу жидких фаз. При температуре четверной эвтектики T_7 (рис. 232, ж), при которой четыре четырехфазных тетраэдра, соединяясь, образуют пятифазный изотермический тетраэдр, т. е. изотерму четверной эвтектической реакции, область жидкости превращается в точку¹. Ниже T_7 конфигурация диаграммы в общем сохраняется постоянной и характеризуется единственным конодным тетраэдром, представляющим равновесие $\alpha + \beta + \gamma + \delta$.

Четверная эвтектическая точка соответствует составу жидкости, затвердевающей в последний момент. Сплав

¹ Эта точка лежит внутри тетраэдра и на рис. 232, ж не показана.
Прим. ред

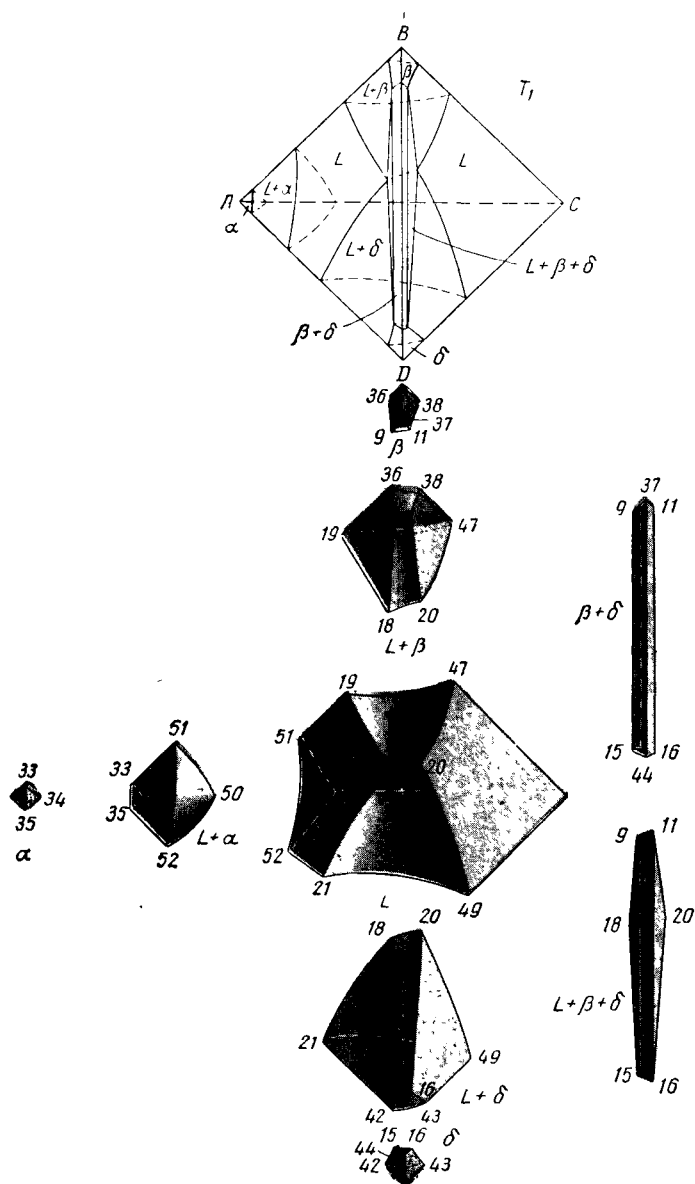


Рис 232, а Восемь изотерм, показывающих последовательность изменений в четверной эвтектической системе с понижением температуры. Сама четверная эвтектика лежит на изотерме T_7 , где представлено пятифазное равновесие $L + \alpha + \beta + \gamma + \delta$

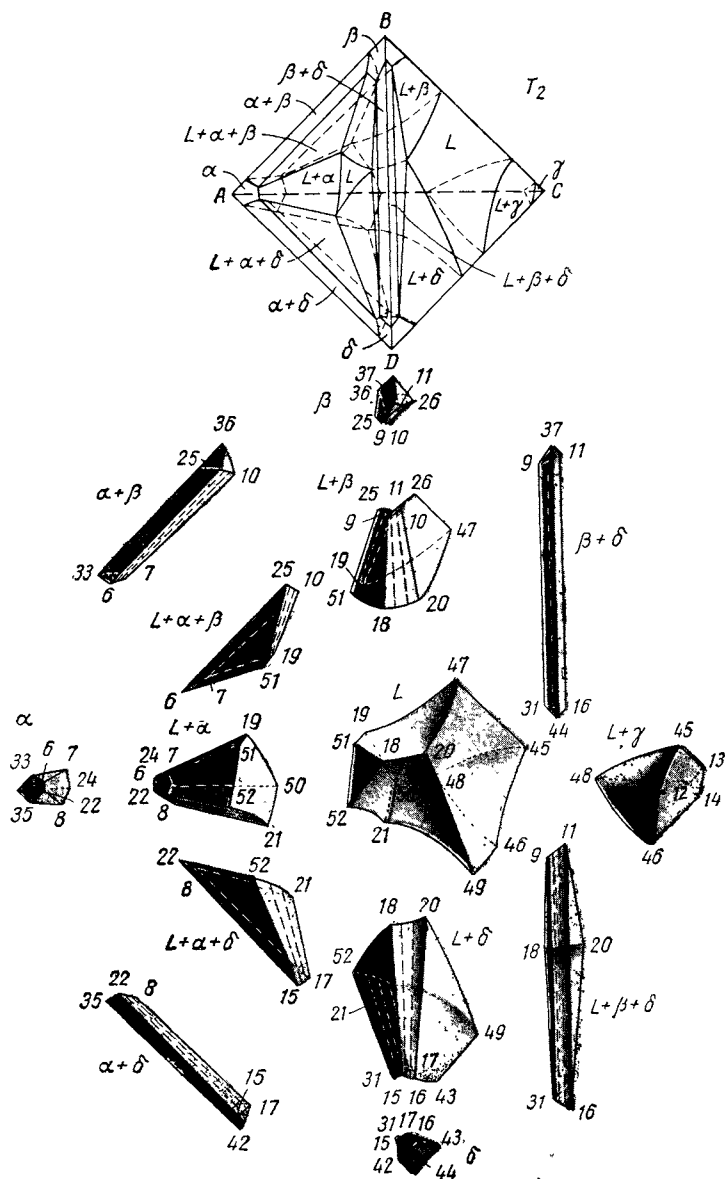


Рис. 232, 6

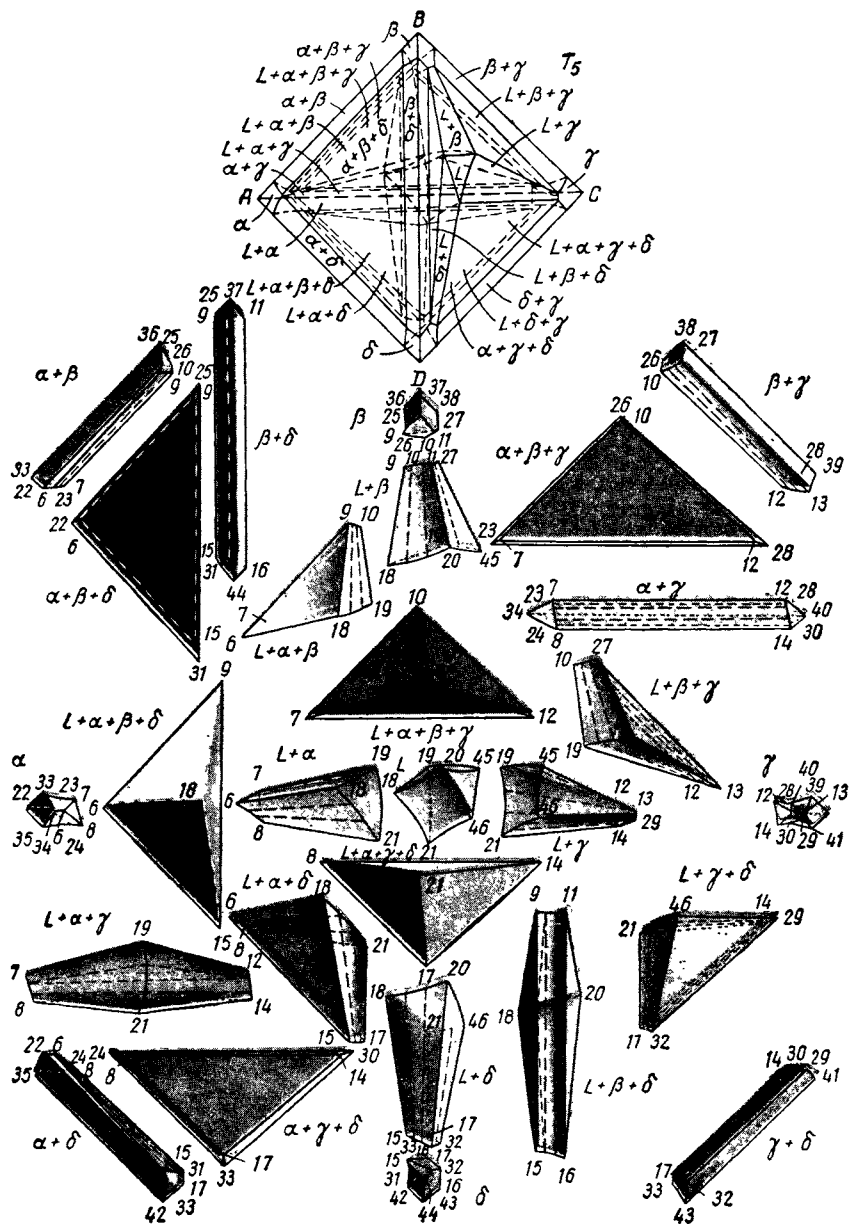


Рис. 232, б

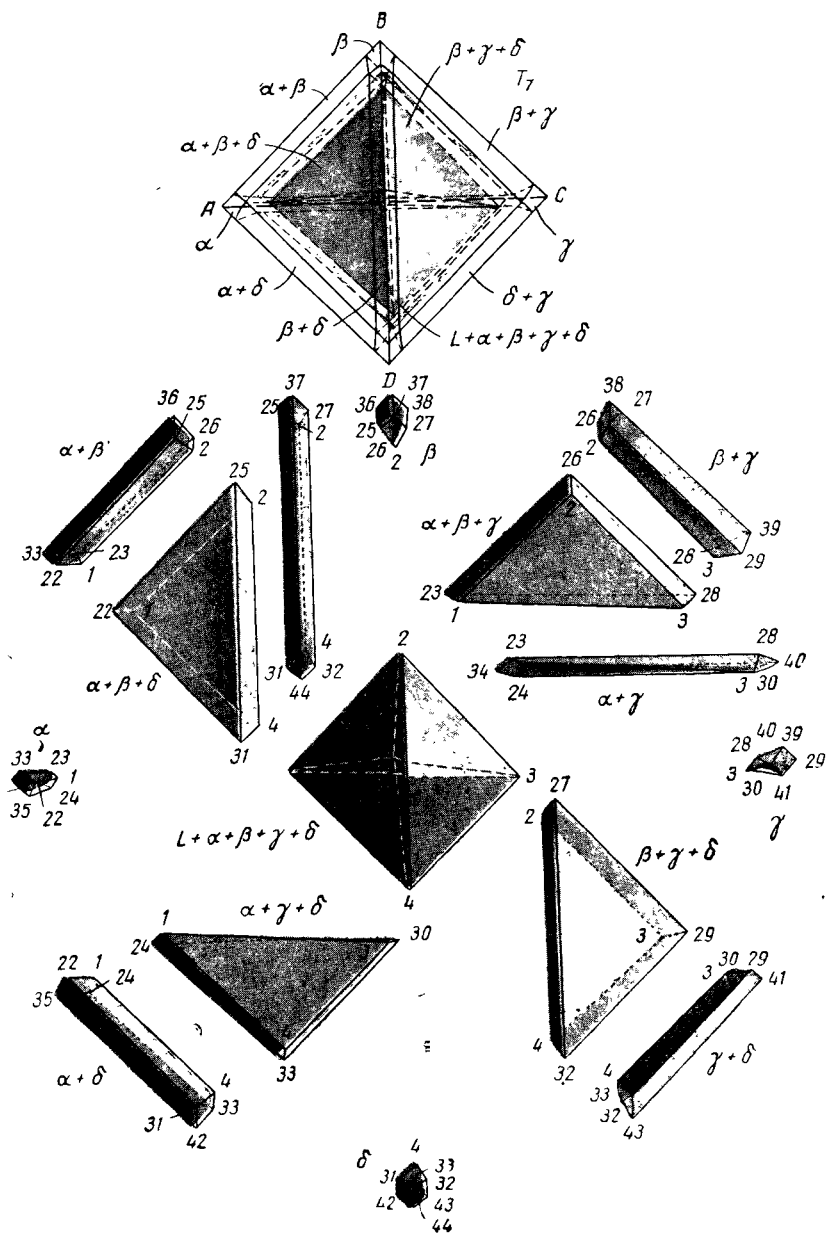


Рис. 232, ж

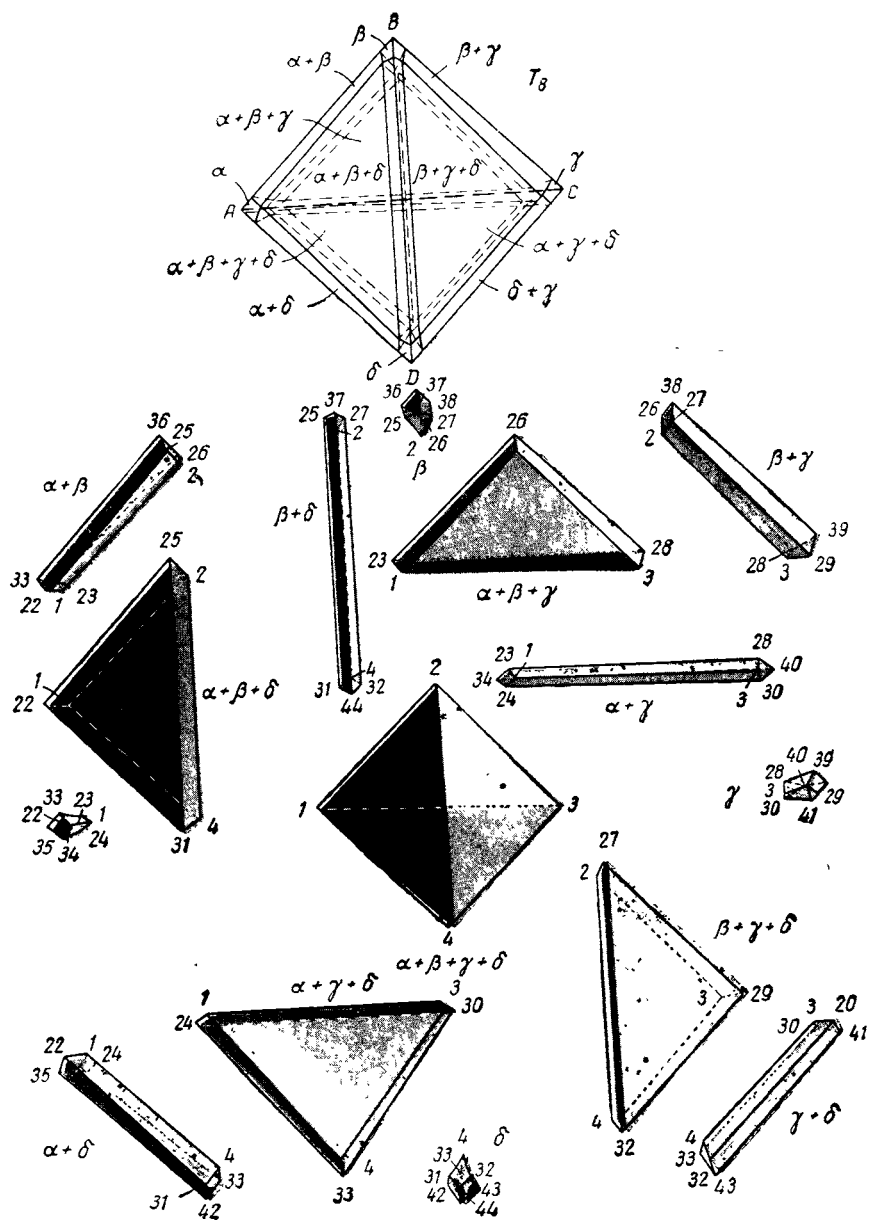


Рис. 232, 3

этого состава затвердевает изотермически с одновременным выделением четырех твердых фаз. На рис. 233 показана структура, которая получается в результате затвердевания четверного эвтектического сплава в системе Bi—Cd—Pb—Sn (близкого по составу сплаву Вуда). Здесь висмут, содержащийся в

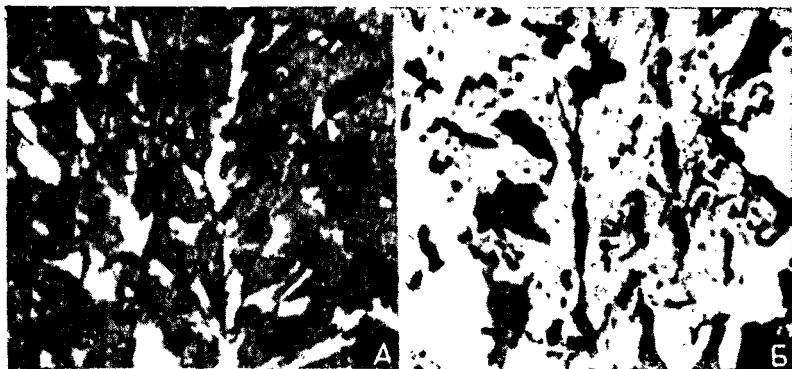


Рис. 233 Микроструктура четверной эвтектики в системе Bi—Pb—Sn—Cd, состоящей из следующих четырех фаз: висмута (светлая матрица, лучше всего видна на Б); свинец (мелкие, темные, извилистые частички, придающие серый цвет матрице на А); олово (большие белые массы, лучше всего заметные на А), кадмий (большие черные частицы). Увеличение: А — $\times 100$; Б — $\times 500$

наибольшем количестве, образует основу, в которую включены три другие фазы. Следует обратить внимание, что в подобных сложных системах равновесие достигается без того, чтобы все фазы находились в непосредственном соприкосновении друг с другом. Если α соприкасается с β и обе фазы находятся в равновесии и если в то же время γ находится в соприкосновении и в равновесии с β , то фазы α и γ будут находиться в равновесии одна с другой, независимо от того, соприкасаются ли они в микроструктуре.

Сплавы, состав которых отличается от состава четверной эвтектики, могут затвердевать различным образом. Путь затвердевания произвольно выбранного сплава P_1 (рис. 234) можно качественно проследить при помощи «проекции впадины ликвидус». Линии тройного двухвариантного равновесия с жидкой фазой (впадины ликвидус, например fa) показаны на трехкомпонентных гранях тетраэдра (рис. 234) тонкими линиями. Четверные двухвариантные линии, относящиеся к рав-

новесию с жидкостью, например ae , находятся внутри пространственной диаграммы (вычерчены жирно). Эти последние линии представляют собой геометрические места точек, характеризующих состав жидкой фазы, и принадлежат к четырем конодным тетраэдрам. Эти 16 кривых дают шесть поверхностей

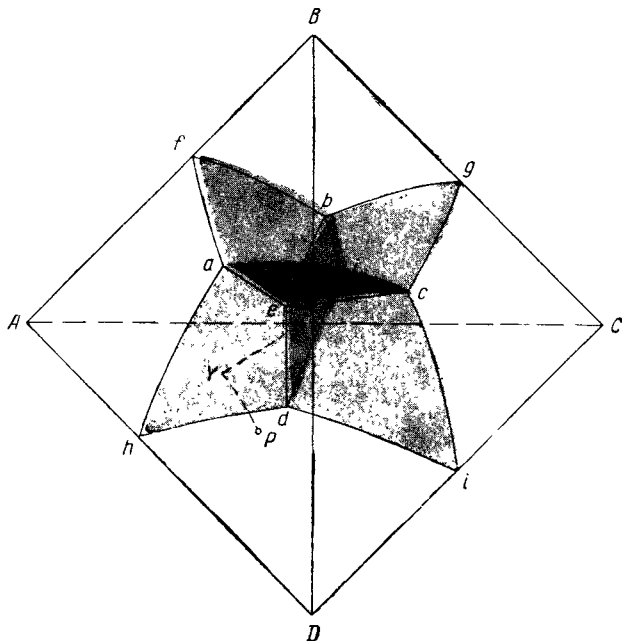


Рис. 234. Проекция ликвидус четверной эвтектической системы.

Пунктирная линия, исходящая из состава P , показывает изменение состава жидкой фазы при первичной кристаллизации фазы δ (от P до Y), вторичной кристаллизации $\alpha + \delta$ (от Y до Z), третичной кристаллизации $\alpha + \gamma + \delta$ (Z до e) и окончательном затвердевании оставшейся жидкости эвтектического состава I .

трехвариантного равновесия, таких как $haed$, представляющих состав жидкой фазы в трехфазных равновесиях с жидкостью. Сплав состава P выделяет сначала первичную фазу δ , причем состав жидкости удаляется от вершины D диаграммы до тех пор, пока он не дойдет до поверхности $haed$ в точке Y . Здесь α и δ затвердевают совместно, образуя двухфазную вторичную составляющую, после чего состав жидкости перемещается, удаляясь от ребра AD диаграммы по направлению к точке Z . Когда жидкость достигает точки Z , начнет выделяться третич-

ная составляющая $\alpha + \gamma + \delta$. Теперь состав жидкости, удаляясь от грани ACD , перемещается вдоль линии de . В четверной эвтектической точке e вся оставшаяся жидкость затвердевает, образуя четверную эвтектическую составляющую $\alpha + \beta + \gamma + \delta$. Следует ожидать, что в первичной, вторичной и третичной составляющих будет иметь место ликвация.

На рис. 235 представлена серия изоплет. Как и в предыдущих примерах, здесь для всей серии принято постоянное содержание B , равное 20%, а содержание D при переходе от одной диаграммы к другой изменяется с интервалом в 20%. Пятифазное равновесие в четверных системах протекает изотермически, и на тех трех сечениях, где это равновесие наблюдается, оно изображено горизонтальными линиями. Эти рисунки иллюстрируют правило, по которому можно определить фазы в соответствующих областях диаграммы. Полезность этого правила будет особенно очевидна в более сложных системах. Каждая четырехфазная область окружена трехфазными областями (за исключением мест, где четырехфазная область ограничивается эвтектической изотермой), каждая из которых содержит три фазы из четырех для данной четырехфазной области. Двухфазные области, аналогично, содержат только те фазы, которые имеются в соседних трехфазных областях. Это правило является частным применением общего принципа расположения областей, изложенного в гл. XVIII.

Пример пятифазного равновесия II класса

Возникновение пятифазного равновесия второго класса иллюстрируется рис. 236. Четыре компонента этой системы, как и в предыдущем примере, образуют четыре тройные эвтектические системы. Однако в отличие от предыдущего случая температура одной из тройных эвтектик (BCD) лежит ниже температуры пятифазного равновесия. Четырехфазные конодные тетраэдры возникают в последовательности: от грани ABD — $L + \alpha + \beta + \delta$ несколько выше T_1 (рис. 236, *a*); от грани ABC — $L + \alpha + \beta + \gamma$ несколько выше T_2 (рис. 236, *b*) и от грани ACD — $L + \alpha + \gamma + \delta$ несколько выше T_3 (рис. 236, *в*). Эти тетраэдры сливаются при T_4 и образуют конодный гексаэдр пятифазного равновесия II класса, представляющий равновесие между L , α , β , γ и δ (рис. 236, *г*). Гексаэдр делится на два новых конодных тетраэдра, один из которых ($\alpha + \beta + \gamma + \delta$) сохраняется до низких температур, а другой заканчивается на плоскости тройной эвтектической реакции системы BCD при температуре, лежащей между T_5 и T_6 .

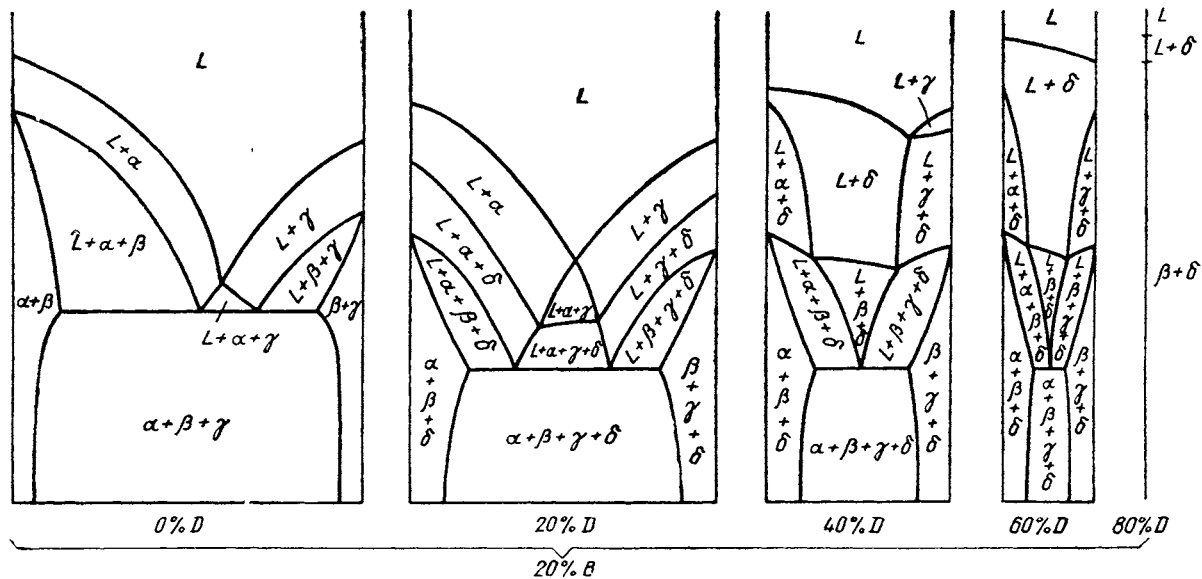


Рис. 235. Изоплеты четверной эвтектической диаграммы на рис 232

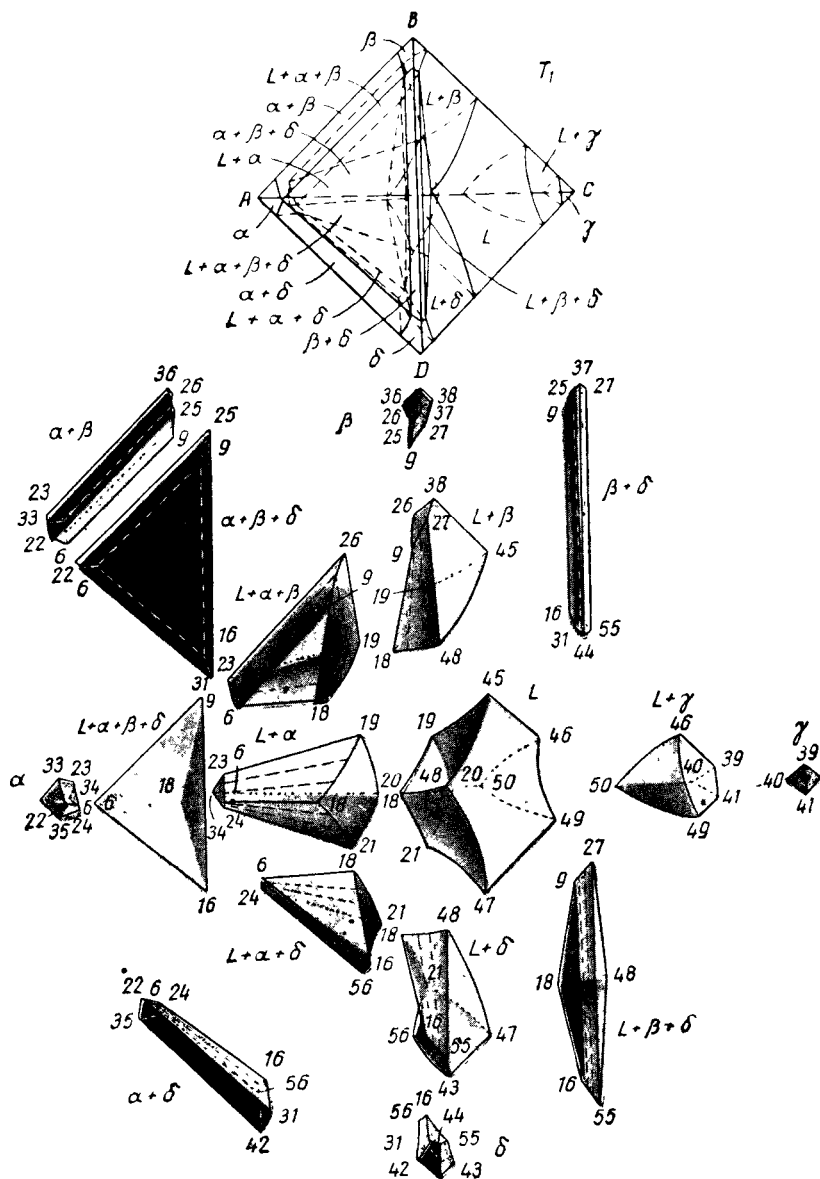


Рис. 236, а. Шесть изотерм четверной системы с пятифазным равновесием II класса.

Четырехфазные тетраэдры, исходящие от тройных эвтектик трех систем ABD , ABC и ACD , соединяются при T_4 , образуя пятифазный гексаэдр $L + \alpha + \beta + \gamma + \delta$. Ниже T_4 имеются только два четырехфазных равновесия, одно из которых оканчивается на тройной эвтектике системы BCD между T_5 и T_6 , а другое ($\alpha + \beta + \gamma + \delta$) — сохраняется до более низких температур

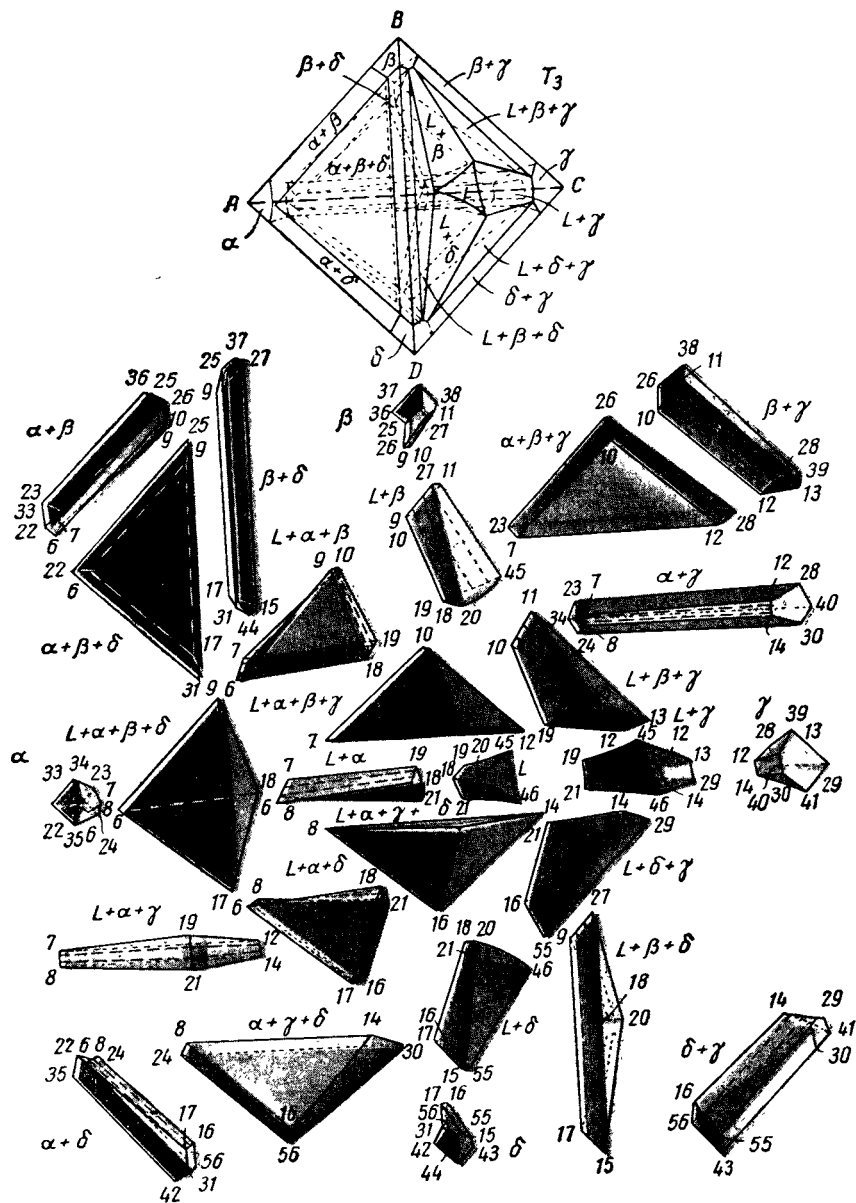


Рис. 236, в

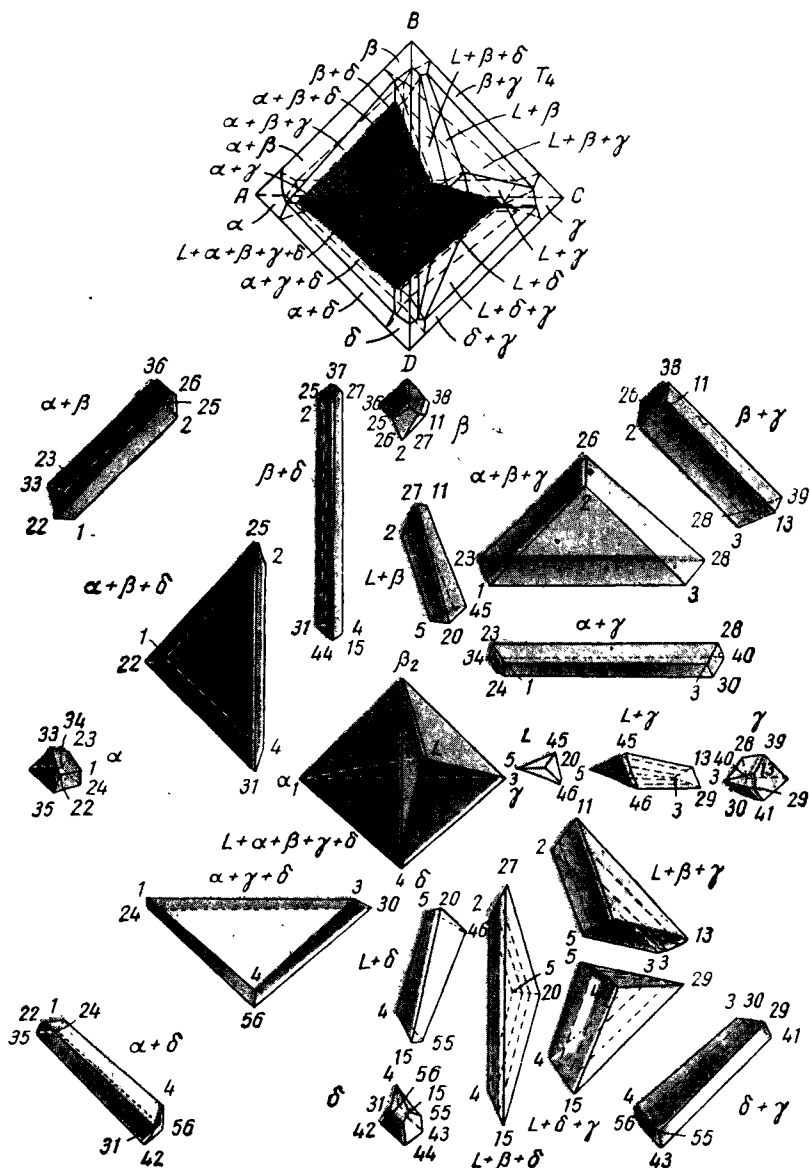


Рис. 236, г

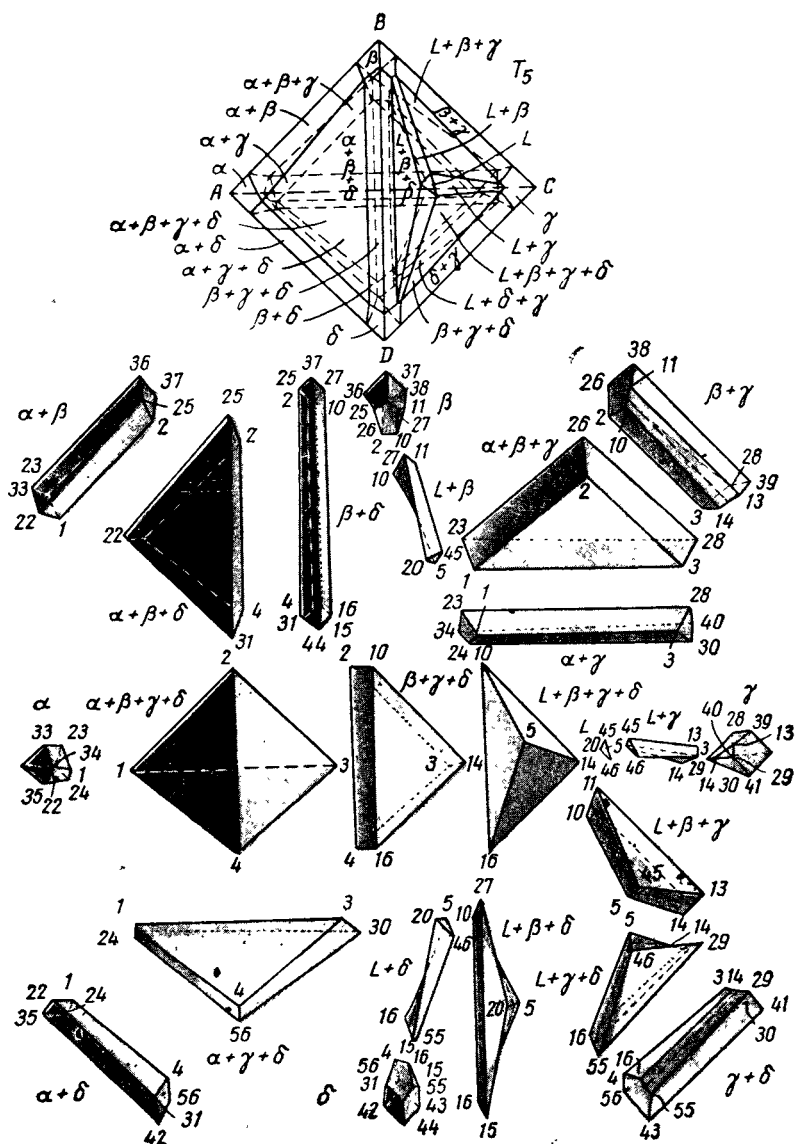


Рис. 236, д

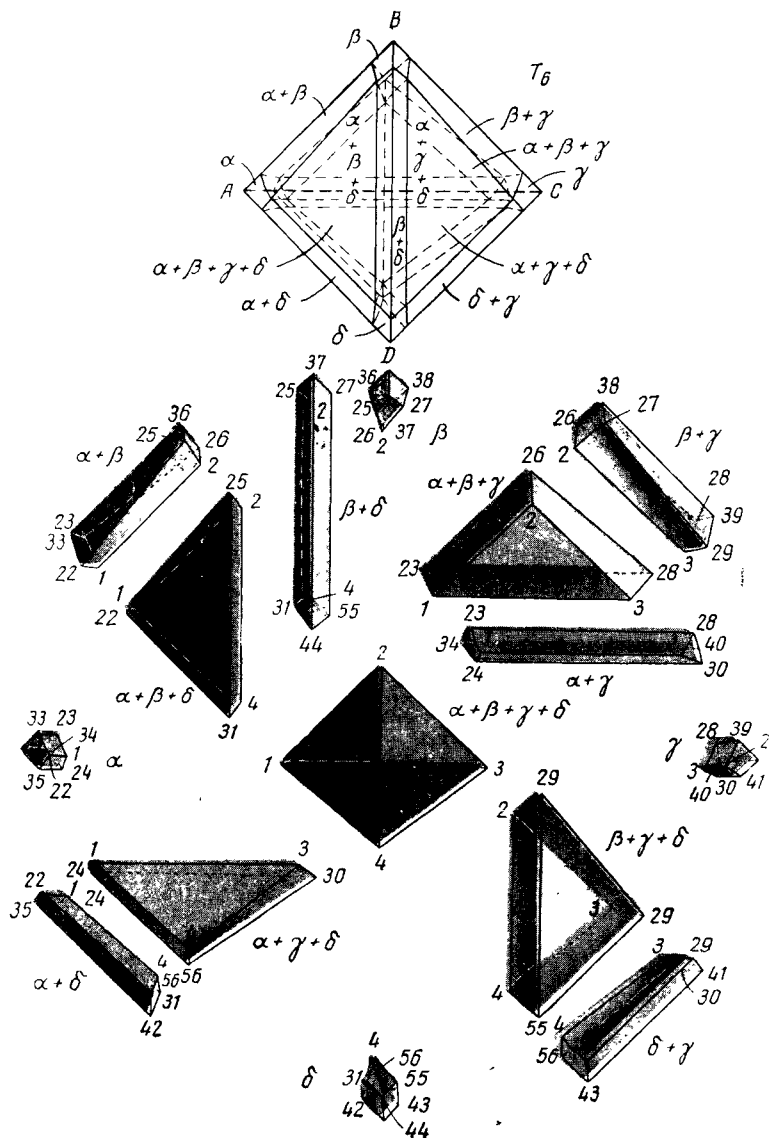
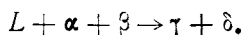


Рис. 236, e

При пятифазной реакции II класса количества трех исходных фаз убывают, а двух других — возрастают:



Как и при четырехфазной реакции II класса, в тройных системах превращение этого типа является одновременно эвтектической и перитектической реакцией. Поэтому следует ожидать, что при не очень медленных охлаждениях или нагревах эта реакция будет оставаться в значительной степени незавершенной.

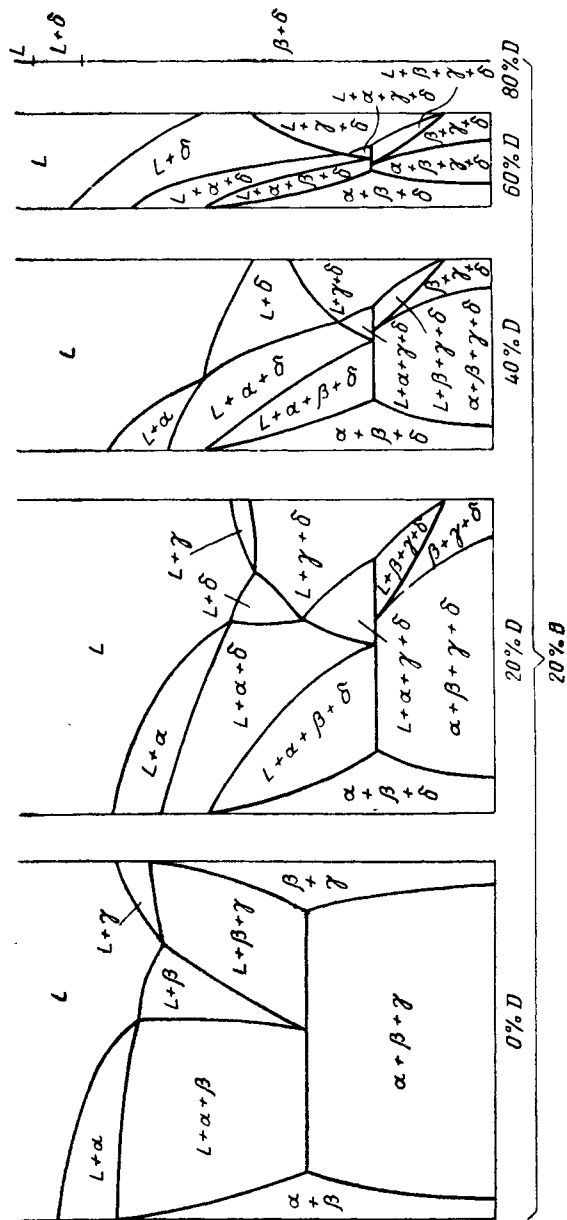
На рис. 237 даны некоторые примеры двухмерных изоплет. Сечения выбраны так, чтобы показать форму изотермы пятифазной реакции II класса. К плоскости этой реакции приближается снизу четырехфазная область $L + \beta + \gamma + \delta$; три другие четырехфазные области опускаются со стороны высоких температур (изоплеты пересекают только две из них).

Другие конфигурации в четверных системах

Было приведено достаточное число примеров, иллюстрирующих основные конфигурации диаграмм четверных систем. Пятифазные равновесия третьего и четвертого классов не требуют детального обсуждения, так как они просто противоположны двум предыдущим. Методы изображения различных видов максимумов и минимумов, а также квазибинарных и квазитройных сечений могут быть созданы без затруднений — по аналогии с двойными и тройными системами. Очевидно, что комбинируя различные варианты двойных, тройных и четверных равновесий, упомянутых выше, можно получить огромное число типов четверных диаграмм.

Пятерное равновесие

Для пятикомпонентной системы пространственное представление всех составов на одном графике невозможно, так как оно потребовало бы четырехмерного пространства. Это обстоятельство делает невозможным построение изотермических сечений и очень затрудняет применение изоплет пятерных диаграмм, у которых три или четыре концентрационных параметра сохраняются постоянными. Очевидно, что даже для самого общего обозрения всей пятерной системы потребовалось бы огромное число таких сечений. Существующие построения ограничиваются лишь узкими интервалами составов.



Из правила фаз следует, что в произвольно выбранной пятикомпонентной изобаре может существовать в равновесии не более шести фаз. Пятерная эвтектика имеет формулу

$$L \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma + \delta + \eta.$$

В пятерных системах следует ожидать существования пяти видов шестифазного изотермического равновесия. Кроме приведенного выше, возможны четыре.

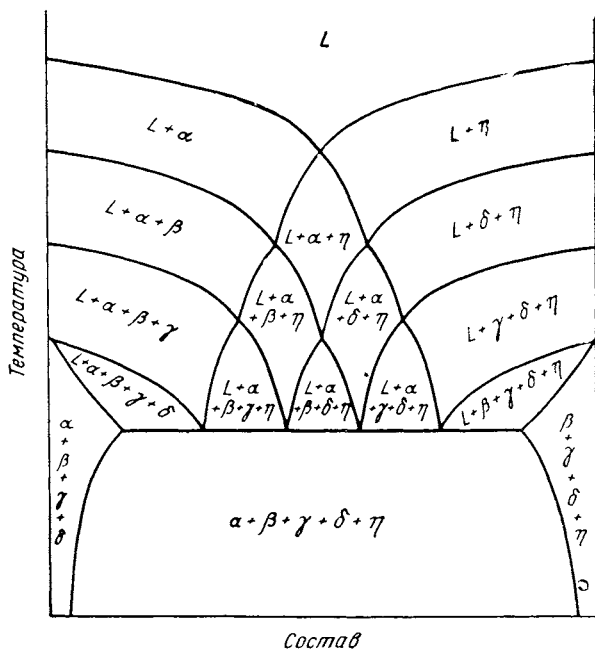


Рис 238 Изоплета пятерной эвтектической системы

$$\begin{aligned} L & \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma + \delta + \eta; \\ L & \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma + \delta + \eta; \\ L + \alpha & \rightleftharpoons \beta + \gamma + \delta + \eta; \\ L + \alpha + \beta & \rightleftharpoons \gamma + \delta + \eta. \end{aligned}$$

На рис. 238 приведено схематическое сечение пятерной эвтектической диаграммы. Оно показывает, что произвольно выбранный сплав может иметь до пяти стадий затвердевания. На каждой последующей стадии добавляется составляющая, содержащая добавочную фазу — до пяти фаз при температуре пятерной эвтектики.

Системы высших порядков

Хотя диаграммы высшего порядка с переменными составами практически бесполезны, интересно оценить характер строения многокомпонентных диаграмм. Из предыдущего обзора одно-, двух-, трех- и четырехкомпонентных систем можно заключить, что:

1. Число классов одновариантной реакции всегда равно числу компонентов; например, в десятикомпонентных системах возможны 10 классов изотермических реакций.

2. Область, представляющая равновесие x -фаз, должна всегда граничить с областями, представляющими $x-1$ и $x+1$ фазу.

3. Никаких структурных отличий, кроме характера ликвидации и пределов растворимости, не возникает при изменении числа компонентов в однофазном, двухфазном и т. д. сплаве.

Многокомпонентные сплавы, которые в основном состоят из двух компонентов, а прочие компоненты содержат в количествах, недостаточных для образования новых фаз, могут рассматриваться как видоизмененные двойные сплавы. При экспериментальном построении двойных диаграмм фактически так и поступают, так как абсолютно чистые металлы для изучения диаграмм равновесия не могут быть получены (или сохранены).

ДИАГРАММЫ ДАВЛЕНИЕ — ТЕМПЕРАТУРА

При рассмотрении систем с газовой фазой нельзя ограничиваться постоянным давлением, как это делается при построении диаграмм температура — состав. Если бы пользование трехмерными диаграммами не было связано с трудностями, идеальным средством изображения равновесий с участием газовой фазы были бы диаграммы давление — температура — состав (PTX), подобные показанной на рис. 7 и 22. Часто достаточно пользоваться диаграммами давление — температура (PT), в которых состав не принимается во внимание. Особое преимущество этих диаграмм — их применимость к системам с любым числом компонентов.

PT -диаграмму двойной системы можно получить из пространственной диаграммы PTX , если спроектировать на плоскость давление — температура все точки и линии, изображающие безвариантное и одновариантное равновесия на пространственной диаграмме (см. рис. 239). Все линии, находящиеся на однокомпонентных гранях пространственной диаграммы, переносятся на проекцию PT непосредственно, так как они одновариантны. Из внутренней (двухкомпонентной) области пространственной диаграммы на диаграмму PT переносятся только те коноды, которые связывают три или большее число сопряженных фаз, поскольку трехфазное равновесие в двойных системах одновариантно. В связи с тем, что все коноды одновременно изобарические и изотермические, они проектируются на плоскость PT в виде точек. Любая поверхность пространственной фигуры, образуемая конодами, становится поэтому линией на диаграмме PT . На рис. 239 между точками O_A и O_B имеется «линейчатая» поверхность, образованная конодами, связывающими сопряженные составы газа, жидкости и твердой фазы. Она появляется на диаграмме PT в виде линии $G+L+\alpha$. Двухмерная диаграмма PT для двухкомпонентной системы с изоморфным равновесием показана на рис. 240. Каждая линия обозначена в соответствии с относящимся к ней равновесием, причем «однокомпонентные» линии означают двухфазное

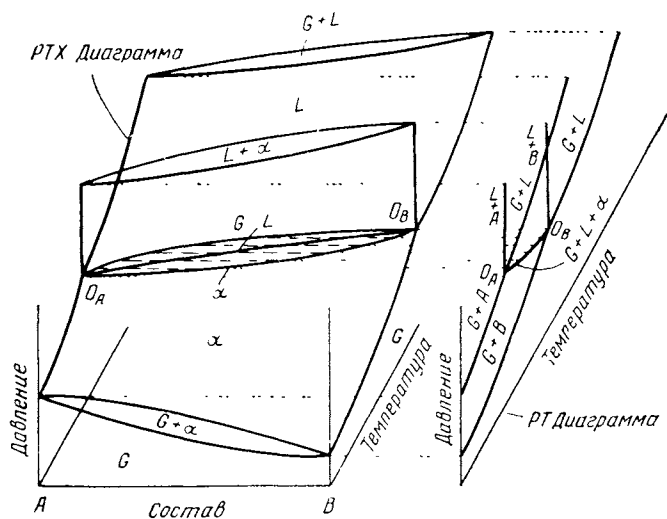


Рис 239 Диаграмма *РТХ* изоморфной двойной системы показывающая, как получается *РТ*-диаграмма при проецировании всех одновариантных и безвариантных равновесий на плоскость *РТ*

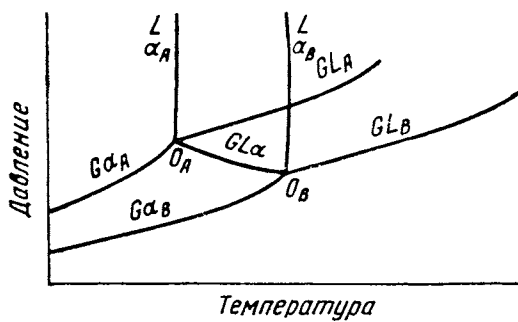


Рис 240 *РТ*-диаграмма изоморфной двойной системы на рис 1

равновесие, а «двухкомпонентные» — трехфазное. Площади между линиями не могут быть названы однозначно, потому что на этих площадях перекрывают друг друга несколько двух- и трехвариантных равновесий. Безвариантное равновесие характеризуется в этом примере только однокомпонентными трехфазными («тройными») точками O_A и O_B .

Эту диаграмму можно использовать для определения фазовых превращений, происходящих при нагреве или охлаждении при любом давлении, или же фазовых превращений, происхо-

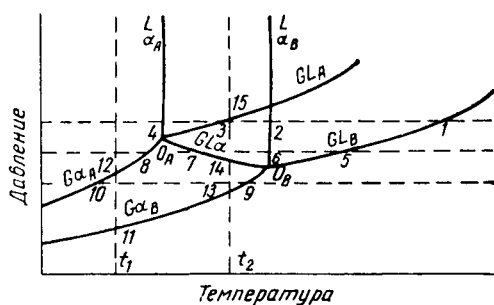


Рис. 241

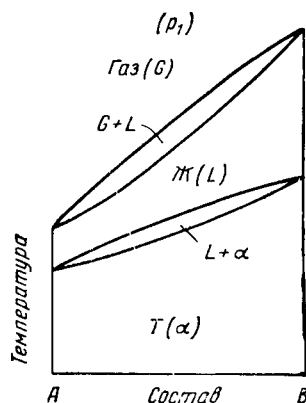


Рис. 242. Сечение температура — состав при давлении p_1 , полученное из PT -диаграммы рис. 241

дящих при повышении или понижении давления при постоянной температуре. Применяемый для этой цели метод иллюстрируется рис. 241. Допустим, что давление фиксируется при p_1 . При охлаждении от весьма высокой температуры компонент B начинает конденсироваться в жидкость (температура, соответствующая точке 1); конденсация для всех составов от A до B будет происходить между 1 и 3. При температуре 2 начнет затвердевать чистый B ; сплавы же, содержащие A и B , будут затвердевать между 2 и 4. При температурах ниже 4 все сплавы будут твердыми. Это описание превращений в общем аналогично тому, что дает двухкомпонентная диаграмма TX изоморфной системы (например, рис. 242). Однако предлагаемая схема не дает указаний на составы сопряженных жидких и твердых фаз при температурах, лежащих между 2 и 4, сопряженных газообразных и жидких фаз для интервала температур между 1 и 3.

При более низком давлении p_2 (рис. 241) имеет место одновариантное равновесие между газом, жидкостью и α . Конденсация газовой фазы начинается при температуре точки 5, где становится жидким чистый компонент B . Между 5 и 7 начинается конденсация сплавов с возрастающим содержанием A . Чистый B затвердевает при температуре точки 6, а сплавы с возрастающим содержанием A начинают затвердевать при все более низких температурах, вплоть до 7. В сплавах промежуточного состава при температуре 7 жидкая фаза распадается ($L \rightarrow G + \alpha$). Ниже этой температуры могут существовать только твердая фаза и пар. Теперь газ конденсируется непо-

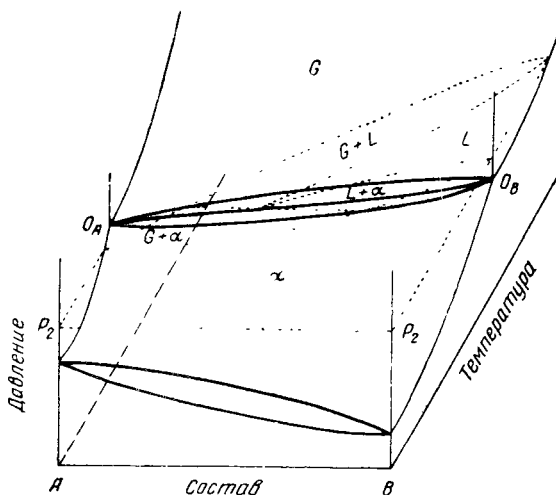


Рис. 243. Получение сечения TX , приведенного на рис. 245

средственно в твердую фазу при температурах, падающих до 8, по мере того как состав сплава приближается к чистому A .

Преобразования станут более понятными, если рассмотреть сечение TX при давлении p_2 (рис. 245). Связь этого сечения с диаграммой PTX показана на рис. 243, а с диаграммой PT показана на рис. 244. Пересечение каждой линии диаграммы PT (рис. 244) с горизонтальной прямой p_2 обозначает температуру одновариантного равновесия на диаграмме TX . Состав, при котором каждое одновариантное равновесие должно быть нанесено на диаграмму TX , можно определить по обозначениям на диаграмме PT . Все двухфазные равновесия являются однокомпонентными и поэтому попадают на правый или

на левый край диаграммы TX (точки 5, 7 и 8). Трехфазные равновесия двухкомпонентны и должны быть поэтому изображены единственной трехфазной конодой (точка 7 на диаграмме PT и линия 7 на диаграмме TX). Для заверше-

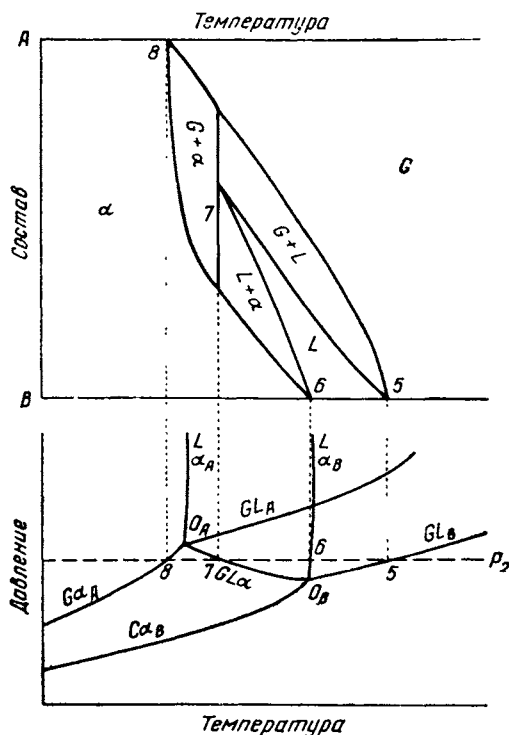


Рис. 244. Сечение TX при давлении p_2 , показанное точечными пунктирными на рис. 243, получено непосредственно из PT -диаграммы путем нанесения температур одновариантного равновесия, полученных пересечением штрихового пунктира p_2 с жирными линиями на PT -диаграмме

ния диаграммы TX три точки на горизонтальной прямой, произвольно выбранные для обозначения составов трех сопряженных фаз G , L и α , соединены с соответствующими однокомпонентными точками. На рис. 245 можно наблюдать, что жидкая фаза претерпевает превращение эвтектического типа, при котором образуются одновременно газ и одна твердая фаза

(см. табл. 2, случай δ , стр. 121). В большинстве изоморфных сплавов эта реакция может иметь место при таких малых давлениях, что ее даже при самом высоком вакууме удастся реализовать лишь на поверхности металла. Это объясняется гидростатическим давлением металла, которое превышает p_2 всюду, кроме самой поверхности. Однако при реакции этого типа поверхность сплава, затвердевшего в вакууме, может

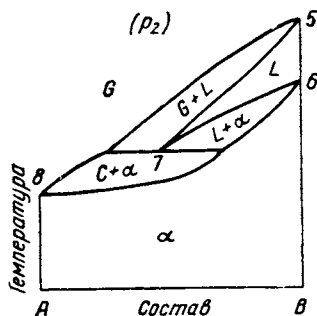


Рис. 245 Сечение TX при p_2 , полученное из рис. 241, 243 и 244

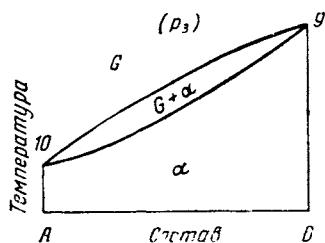


Рис. 246 Сечение TX при p_3 , полученное из PT -диаграммы на рис. 241

полностью лишиться более летучего компонента A . Системы некоторых других типов, у которых этот вид реакции протекает при более высоких давлениях, будут описаны ниже. Естественно, что значение таких превращений при низком давлении особенно велико при анализе поверхностных явлений.

При еще более низком давлении p_3 на рис. 241 жидкая фаза полностью отсутствует, и сплавы любого состава при равновесном нагревании образуют непосредственно газовую фазу (сублимируют), а при равновесном охлаждении — конденсируются непосредственно в твердую фазу (см. рис. 246). При нагреве эти эффекты, как и описанный выше, должны иметь место только на самой поверхности металлического образца, где только и может быть достигнуто низкое давление. Конденсация пара при тех незначительных давлениях, при которых эти явления обычно имеют место, дает весьма незначительные количества твердого металла. Однако в особых условиях эти эффекты могут стать заметными.

Приведенный выше анализ PT -диаграмм позволяет сделать два особенно интересных вывода об их характеристиках. Во-первых, общая форма диаграммы PT может быть установ-

лена на основании весьма малого количества данных о металлической системе. В вышеприведенном случае было необходимо знать только приблизительные координаты тройных точек для компонентов A и B и убедиться в том, что система является изоморфной. Для качественного правильного представления о диаграмме других сведений не требуется, хотя для точного нанесения всех кривых потребовалось бы длительное и часто очень сложное лабораторное исследование. Второй характеристикой, представляющей особый интерес, является то, что форма диаграммы TX для каждого данного давления может быть получена непосредственно из диаграммы PT . Составы фаз, конечно, не могут быть получены из PT -диаграммы, но расположение нескольких фаз по их составу дается такой схематической диаграммой TX правильно. Таким образом, можно получить диаграмму TX , которая способна дать ответ на многие практические вопросы и которую можно превратить в полуколичественную при помощи весьма немногих добавочных данных, например измерением точных температур одновариантных реакций и определением составов трех сопряженных фаз, участвующих в этих реакциях.

Диаграммы давление — состав (PX)

На рис. 241 вертикальными пунктирными линиями отмечены два изотермические сечения, обозначенные t_1 и t_2 . Диаграммы давление — состав (PX) могут быть получены таким же образом, как и диаграммы TX , т. е. нанесением нумерованных пересечений изотермических линий и одновариантных кривых диаграммы PT на координаты диаграммы PX и соединением этих точек единственно возможным способом с границами двухвариантных областей (рис. 247 и 248). Результатирующие диаграммы PX очень похожи на соответствующие диаграммы TX , но имеют обратное расположение различных областей. Диаграммы PX редко применяют в металлургии, так как условия, сочетающие постоянную температуру и переменное давление, встречаются не часто. Построение и интерпретация диаграмм PX настолько близки к таковым для диаграмм TX , что нет необходимости подвергать их специальному обсуждению.

Безвариантное равновесие в двойных системах

На рис. 249 приведена PT -диаграмма двойной эвтектической системы, соответствующая диаграмме PTX , показанной на рис. 22. Как и в предыдущем примере, для каждого компонен-

та показаны три тройные кривые, исходящие из двух тройных точек O_A и O_B . Кроме того, имеются четыре двухкомпонентные одновариантные кривые, или четверные кривые $La\beta$, $Ga\beta$, $GL\alpha$ и $GL\beta$, которые соединяются в четверной точке Q . Эта точка представляет безвариантное равновесие между че-

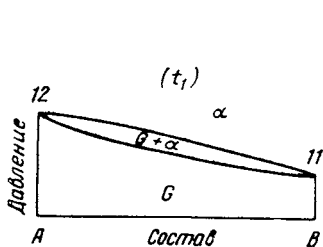


Рис. 247. Сечение PX при t_1 , полученное из PT -диаграммы на рис. 241

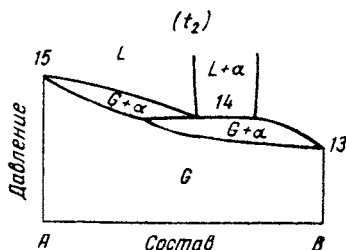


Рис. 248. Сечение PX при t_2 , полученное из PT -диаграммы на рис. 241

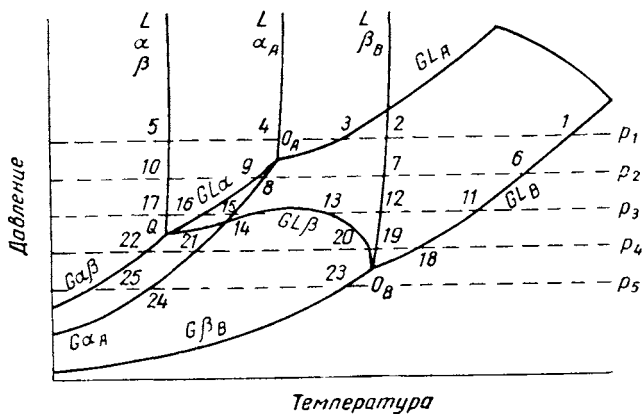


Рис. 249. PT -диаграмма двойной системы эвтектического типа

тырьмя фазами G , L , α и β ; для этого равновесия давление и температура, а также составы всех четырех сопряженных фаз определенные.

От каждой четверной точки исходят четыре четверные кривые, каждая из которых представляет равновесие между определенными тремя фазами из четырех, участвующих в безвариантном равновесии. Четверная кривая, изображающая рав-

новесие между жидкостью и двумя твердыми фазами (эвтектическая реакция), обычно направлена почти вертикально (рис. 249). Если оба компонента при затвердевании сжимаются, эта кривая с ростом давления отклоняется в сторону понижения температуры. Кривая $G\alpha\beta$ всегда с понижением давления отклоняется в сторону низкой температуры; часто ее наклон бывает таким, что при давлении, равном нулю, она заканчивается при температуре абсолютного нуля. В эвтектических системах эта кривая всегда лежит выше обеих однокомпонентных кривых сублимации, потому что она представляет собой суммарное давление пара обеих сосуществующих фаз. Две четверные кривые $GL\alpha$ и $GL\beta$ соединяют четверную точку с двумя тройными точками O_A и O_B . Одна из этих кривых монотонно поднимается от четверной точки Q до наивысшей из двух тройных точек Q_A^1 . Другая кривая часто проходит через максимум давления между четверной точкой и нижней тройной точкой O_B (рис. 249).

Имеется термодинамическое правило, определяющее последовательность расположения четверных кривых, исходящих из четверной точки, в зависимости от состава четырех фаз. Пронумеруем фазы цифрами 1, 2, 3 и 4 в порядке возрастающего или убывающего содержания в них компонента B ; на рис. 22 это соответствует порядку фаз: $\alpha = 1$, $G = 2$, $L = 3$ и $\beta = 4$. Затем обозначим четверные кривые цифрами I, II, III и IV, причем I означает равновесие, в котором не участвует первая фаза, и т. д. Пронумерованные таким образом четверные кривые должны располагаться по или против часовой стрелки в следующем порядке: I; II' (продолжение II); III; IV' (продолжение IV); I' (продолжение I); II; III' (продолжение III) и

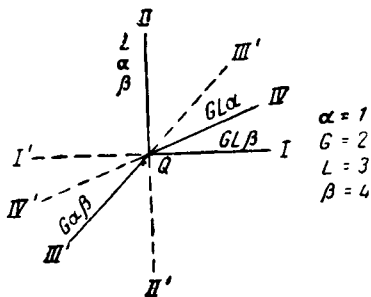


Рис. 250 Схема расположения четверных кривых относительно четверной точки Q на рис. 249

¹ Исключением из этого правила будет случай, когда четверная точка лежит на максимуме давления. Этот специальный случай встречается сравнительно редко и здесь не обсуждается. Подробности см. R. Vogel Handbuch der Metallphysik, II Die heterogenen Gleichgewichte, 199—200. Leipzig, 1937.

IV — см рис. 250. Это правило исключает возможность пересечения четверных кривых под углом больше 180° . Обращение приведенного выше расчета позволяет установить чередование составов четырех сопряженных фаз для каждой четверной точки на диаграмме PT .

Пример пяти различных конфигураций сечений TX для давлений от p_1 до p_5 на рис. 249 показан на рис. 251—255. Первая из них, соответствующая p_1 , представляет собой известную эвтектическую диаграмму. Ниже тройной точки компонента A

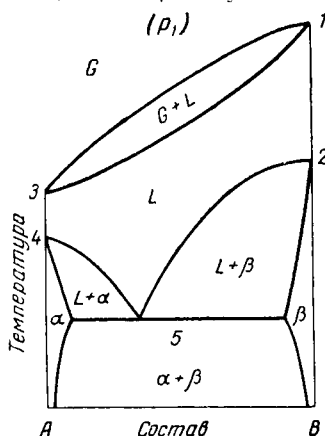


Рис. 251 Сечение TX при p_1 , полученное из PT -диаграммы на рис. 249

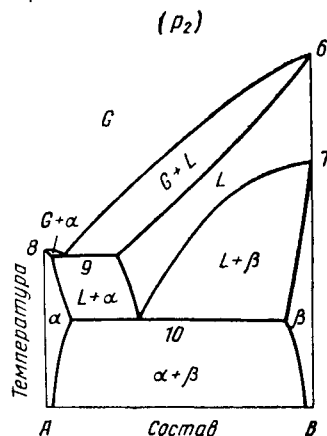


Рис. 252 Сечение TX при p_2 , полученное из PT -диаграммы на рис. 249

при p_2 одна жидкая фаза появляется только у сплавов, богатых B , тогда как сплавы, богатые A , не могут быть полностью расплавлены в равновесных условиях, так как этому мешает сублимация (рис. 252).

При несколько более низком давлении p_3 соответствующая горизонтальная линия пересекает четверную кривую $GL\beta$ в двух местах, ниже ее максимума, в результате чего на диаграмме TX равновесие $GL\beta$ появляется дважды (рис. 253). Поэтому сплавы, богатые компонентом B , имеют двойное плавление и двойное кипение. Плавление происходит сначала при равновесии $La\beta$ (линия 17); эта жидкость «кипит» или, фактически, распадается на газ и β на нижней линии $GL\beta$ (линия 14). При верхнем равновесии $GL\beta$ (линия 13) жидкость появляется снова (плавление) и, наконец, полностью (неконгруэнтно) выкипает. Наглядный пример такого положения найден у смесей соль — вода; при низких температурах эти сме-

си состоят из льда и кристаллической соли; при комнатной температуре — из воды и кристаллической соли; при температурах, лежащих над «точкой кипения», — из пара и кристаллической соли; при достаточно высокой температуре — из жидкой соли и при очень высокой температуре — только из па-

Рис 253 Сечение TX при p_3 , полученное из PT -диаграммы на рис. 249

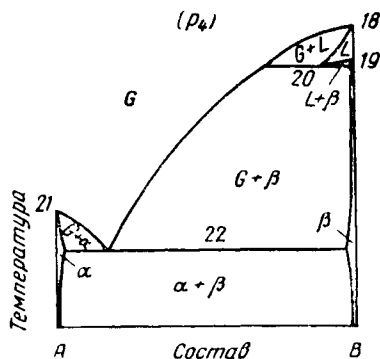
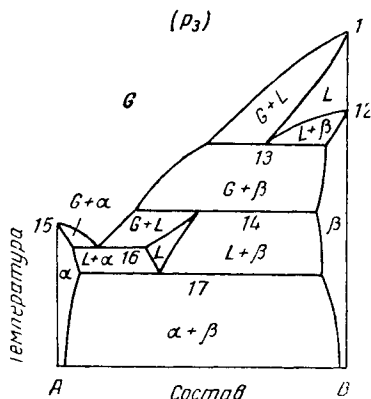


Рис 254 Сечение TX при p_4 , полученное из PT -диаграммы на рис. 249

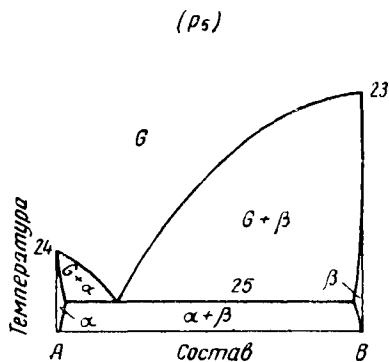


Рис 255. Сечение TX при p_5 , полученное из PT -диаграммы на рис. 249

ра. Аналогичных явлений следует ожидать у тех систем металл—водород, в которых не образуются гидриды. Пусть A —водород, а B —металл; тогда верхняя область жидкости (рис. 253) будет соответствовать расплавленному металлу с растворенным в нем водородом. Нижняя область жидкости, которая появится только при очень низких температурах и

близко к стороне A диаграммы, будет представлять жидкий водород. Если жидкий металл, содержащий в растворе водород, охладить, то процесс первичного затвердевания закончится выделением газа, который будет по составу близким к чистому водороду, так как линия $GL\beta$ будет простирается почти через всю диаграмму. Вторичное плавление при низкой температуре не будет наблюдаться, потому что комнатная температура в этом случае лежит значительно выше нижней точки кипения.

Нечто похожее можно найти на TX -сечении при p_4 (рис. 254) ниже четверной точки. Однако при столь низком давлении при низких температурах жидкая фаза не появится. Сплавы, богатые B , будут при затвердевании выделять газ так же, как и при более высоком давлении. Наконец, привесьюма низком давлении p_5 (рис. 255) жидкая фаза в равновесных условиях вообще не появляется. При охлаждении сама газовая фаза выделяет двухфазный сплав $L + \beta$. Реакция этого типа в металлических системах ограничена настолько низкими температурами, что реальные случаи ее появления неизвестны; однако весьма близкое к этому поведение обнаружено при получении мышьяка из паров, когда оксиды металлических примесей конденсируются вместе с мышьяком.

Изменяя давление и температуру на диаграмме PT можно получить и некоторые другие конфигурации диаграммы TX . Однако приведенные выше примеры включают все случаи, хорошо известные в металлических системах; поскольку же другие сечения TX получить нетрудно, дальнейшее рассмотрение этой диаграммы нецелесообразно.

Некоторые другие четверные точки в двухкомпонентных системах

Все четверные точки, относящиеся к равновесиям эвтектического класса эвтектоиды, монотектики) имеют расположение четверных кривых такое же, как на рис. 249 и 250, а именно: одна «вертикальная» кривая, одна кривая, направленная к низким температурам и две — к высоким температурам. На рис. 256 приводится пример PT -диаграммы, из которой может быть получена простая эвтектоидная диаграмма, подобная рис. 44. Здесь четверная точка Q представляет равновесие между газом, α , β и γ . Далее будет показано, что анализ поведения этой системы при низких давлениях требует, чтобы распад γ -фазы (аналогично распаду жидкой фазы в предыдущем примере) сопровождался выделением газа.

Моноотектическая система, показанная на рис. 59, может быть получена из PT -диаграммы, приведенной на рис. 257. На этой диаграмме появляются две четверные точки: Q_1 , соответствующая эвтектической реакции при низких температурах, и Q_2 , соответствующая моноотектической реакции при высоких температурах.

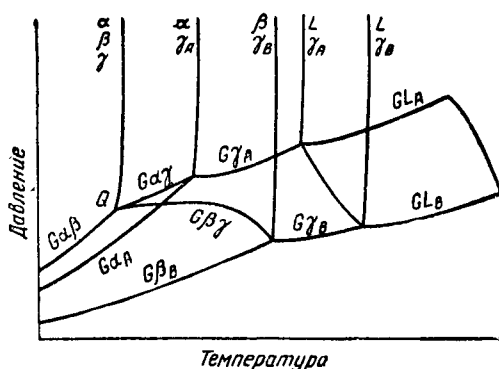


Рис. 256. PT -диаграмма системы с двойным эвтектондным равновесием при Q

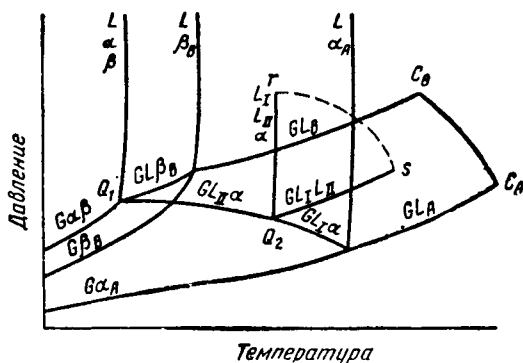


Рис. 257. PT -диаграмма системы с двойным моноотектическим равновесием при Q_2

Три фазы — газ, жидкость II и α являются общими для обеих точек, и четверная кривая, соединяющая четверные точки, представляет равновесие между этими фазами. Кривая $GL_L L_{II}$ показана оканчивающейся в критической точке (точка s); возможны также и другие конфигурации. Кривая

L_1L_{II} и также показана оканчивающейся в критической точке (r). В тех случаях, когда это имеет место, область L_1-L_{II} имеет критическую кривую, соответствующую пунктирной линии rs .

При перитектической реакции, как например на рис. 69, положение четверных кривых обратное: одна из них «вертикальная», две направлены к низким температурам, и только од-

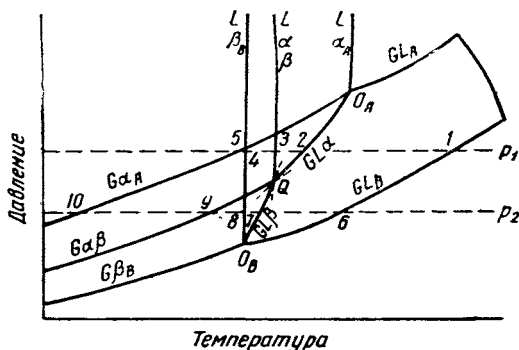


Рис. 258 PT -диаграмма системы с двойным перитектическим равновесием при Q

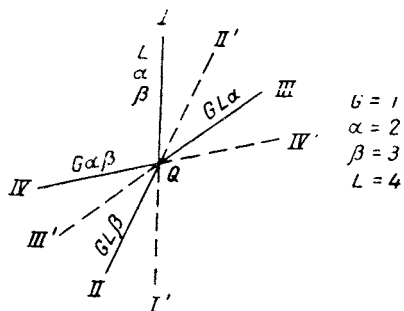


Рис. 259 Схема расположения четверных кривых относительно четверной точки Q на рис. 258

на — к высоким (рис. 258). Приложение правила последовательности четверных кривых для перитектического случая иллюстрируется рис. 259. Все трехфазные равновесия перитектического класса, как например перитектоиды и синтеттики, имеют аналогичное расположение кривых. На рис. 260 и 261 показаны две конфигурации TX -диаграммы для этой системы при низких давлениях. На обоих сечениях имеется «перитектический» распад твердой фазы на газ и жидкость. Реакция,

сходная с верхним трехфазным равновесием на рис. 261, по-видимому, существует в системе палладий — водород, в которой твердая фаза, богатая палладием, плавится с выделением газа.

Промежуточные фазы могут быть конгруентными во всем интервале давлений и температур и иметь собственные тройные точки и тройные кривые, как это показано на рис. 262,

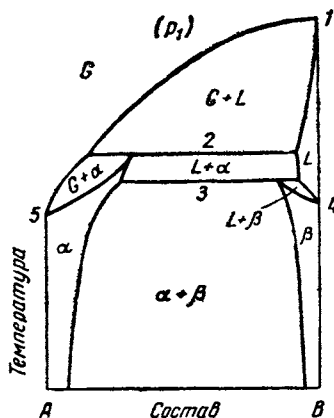


Рис. 260. Сечение TX при t_1 , полученное из PT -диаграммы на рис. 258

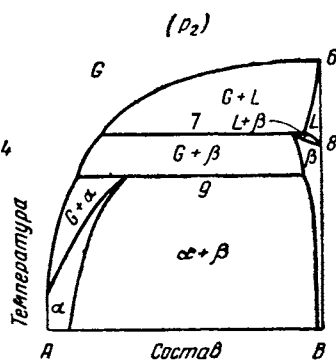


Рис. 261. Сечение TX при p_2 , полученное из PT -диаграммы на рис. 258

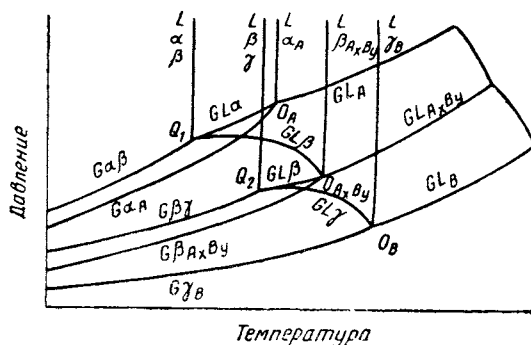


Рис. 262. PT -диаграмма системы с полностью конгруентной промежуточной фазой $AxBy$

они могут быть также при всех температурах и давлениях не конгруентными, как например β -фаза на рис. 263 (рис. 69 получен из этой диаграммы PT). Промежуточная фаза может

быть также конгруентна в одном интервале и неконгруентна в другом. Предполагается, что последний случай, показанный на рис. 264, осуществляется в системах металл — кислород и особенно медь — кислород.

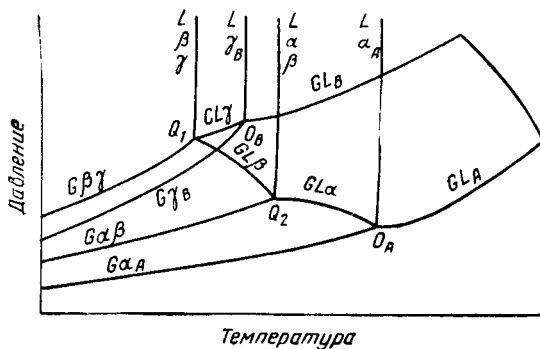


Рис. 263. PT-диаграмма системы с перитектическим двойным равновесием Q_2 и эвтектическим двойным равновесием Q_1

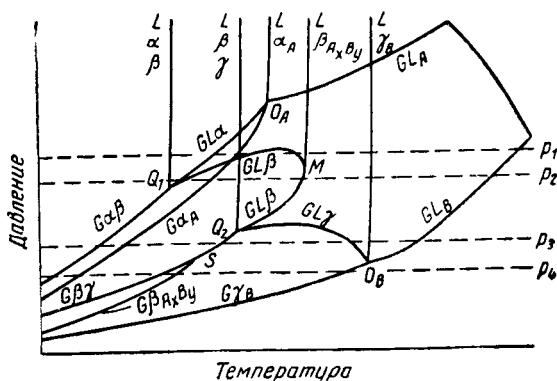


Рис. 264. PT-диаграмма системы с промежуточной фазой, неконгруентной в интервале давлений и температур между максимумом температуры сублимации S и минимумом температуры плавления M

Тройная точка отсутствует, если промежуточная фаза является конгруентной только при давлении выше некоторого минимума, соответствующего минимальной точке плавления M . При меньших давлениях она плавится с распадом и

сублимирует также с распадом, вплоть до давления, соответствующего максимальной температуре сублимации S ; при еще более низком давлении наблюдается конгруэнтная сублимация. Эти соотношения показаны на изобарных сечениях рис. 265, взятых при четырех давлениях, указанных на рис. 264. Максимальная точка сублимации может находиться где угодно на кривой $G\gamma$ или ниже M на кривой $GL\beta$.

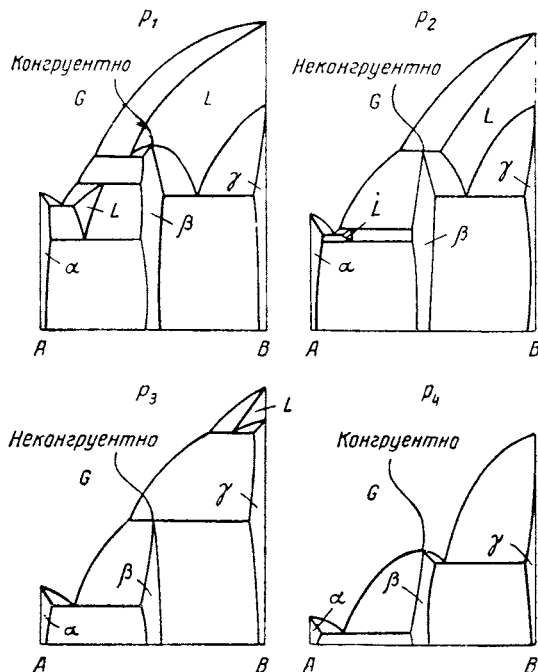


Рис. 265. Сечение температура-концентрация, полученные из РТ-диаграммы на рис. 264

РТ-диаграммы тройные и высших порядков

В связи с тем, что переменная концентрация не учитывается диаграммами РТ, число компонентов в системе принципиально ничем не ограничивается. Однако при возрастании числа компонентов диаграмма становится крайне сложной и трудно читаемой. Даже изображение простой тройной эвтектической системы сравнительно сложно (рис. 266). Здесь имеются три тройные точки и три группы тройных кривых, соответ-

вующие трем компонентам; три двухкомпонентные (эвтектические) четверные точки с соответствующими четверными кривыми и одна трехкомпонентная пятерная точка p , из которой исходят пять пятерных кривых; три из этих кривых соединяют пятерную точку с тремя четверными точками. Эти три

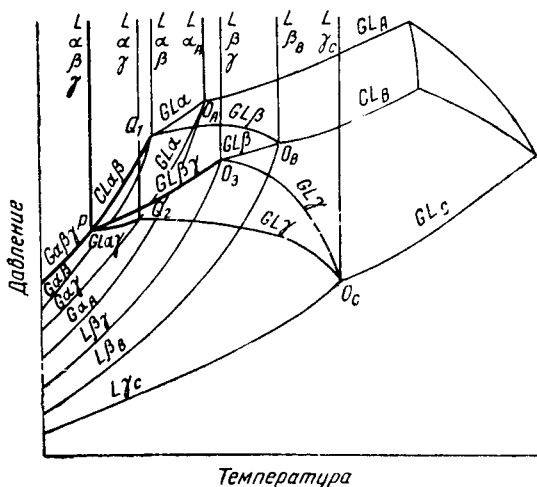


Рис. 266. PT -диаграмма тройной эвтектической системы класса I

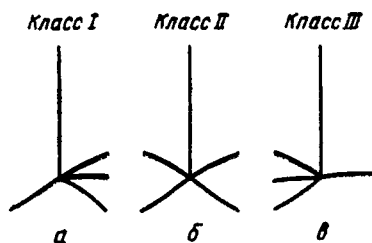


Рис. 267. Схема расположения пятерных кривых относительно пятерной точки (как например, P на рис. 266) для трех классов тройного одновариантного равновесия

кривые направлены от пятерной точки в сторону повышения температуры; четвертая пятерная кривая ($G\alpha\beta\gamma$) идет в сторону низких температур. Такое расположение типично для всех трехкомпонентных равновесий I класса (рис. 267, a , см. также рис. 198, u). Пятерные точки, представляющие равновесие II класса, имеют две кривые, направленные к высоким,

и две — к низким температурам (рис. 267, б) тогда как равновесие III класса (рис. 267, в) дает картину, противоположную равновесию I класса (см. также рис. 198, и, к и л).

Сложные *РТ*-диаграммы читаются так же, как и двухкомпонентные. Получить из них тройные диаграммы температура — состав нетрудно, в чем можно убедиться, сравнив рис. 266 (в области высокого давления) с соответствующим рис. 153.

В системах высших порядков число фаз, участвующих в одно- и безвариантных равновесиях, велико. Четырехкомпонентные системы имеют четыре вида шестерных точек с шестью шестерными кривыми каждая; пятикомпонентные системы — пять видов семерных точек с семью семерными кривыми и т. д. Впрочем до настоящего времени ни в одной сложной системе равновесие не подвергалось исследованию в координатах давление — температура, и соответствующие диаграммы пока отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ РАВНОВЕСИЯ

То сравнительно небольшое число диаграмм фазового равновесия металлических систем, которым мы в настоящее время располагаем, есть результат кропотливого труда множества опытных исследователей всего мира за истекшие три четверти столетия. По этому вопросу имеется огромная литература, объем которой (а одновременно и точность содержащихся в ней данных) непрерывно возрастает. Немногие (а может быть и ни одну) из известных диаграмм нельзя считать полной и окончательной. Повторные исследования с помощью усовершенствованной аппаратуры и экспериментальной техники часто приводят к пересмотру диаграмм. Многие из этих усовершенствований созданы путем изменения небольшого числа основных экспериментальных методов с целью приспособить их к специфическим требованиям исследования той или иной конкретной металлической системы. Поэтому нельзя предложить ни «лучших» методов исследования (ни один метод не является «лучшим» для всех систем), ни стандартной техники эксперимента для каждого данного метода. Однако представляется возможным дать обзор основных методов и установить некоторые общие принципы исследований¹. Для более полного руководства следует обращаться к исследовательской литературе, поскольку специальные вопросы методики построения диаграмм равновесия почти так же многочисленны, как и сами металлические системы.

При определении диаграмм температура — состав обычно необходимы сведения двух видов: 1) общий план диаграмм, включая число, расположение и конкретную природу фаз и одновариантных равновесий, в которых эти фазы участвуют, и 2) температуры и составы по всем граничным линиям (по-

¹ Детальный обзор экспериментальных методов см у В. Юм-Розери, Дж. Христиан, В. Пирсон, *Диаграммы равновесия металлических систем*, Металлургиздат, 1956. Некоторые полезные методики см. также у I. E. Purgе, *Experimental Metallurgy*, № 4, 1953.

верхностям), в особенности в местах соединения границ одной с другой. Одни экспериментальные методы пригодны для разработки общего плана, другие — для определения условий конкретных равновесий, а третьи — для этих обоих целей вместе. Так, метод диффузии в месте сварки металлов-компонентов можно применять для нахождения числа и порядка расположения фаз в системе; металлографический или рентгеноструктурный методы могут быть использованы для установления границ между областями, содержащими только твердые фазы; термический анализ позволяет точно определить линии ликвидус и в то же время дает указание на общее расположение фаз и одновариантных равновесий в системе.

Чтобы точно установить положение граничных линий, необходимо создать условия равновесия и вместе с тем обеспечить точные измерения температуры и химического состава изучаемого сплава. В предыдущих главах подчеркивалось, что условия истинного равновесия редко достигаются в пределах доступного периода времени. Чтобы обойти эту трудность, обычно представляется возможным приблизиться к равновесию с двух сторон, установив тем самым пределы, между которыми должно иметь место истинное равновесие. Чем больше время, в течение которого происходит это приближение к равновесию с каждой стороны, тем уже будет интервал неопределенности. Например, температура ликвидус сплава, определяемая при охлаждении, обычно занижается по сравнению с истинным значением, тогда как наблюдения при нагреве дадут несколько завышенную температуру. Если скорости нагрева и охлаждения уменьшаются, то перенагрев и переохлаждение будут выражены менее резко, и интервал неопределенности уменьшится. Этим основным принципом можно и даже необходимо руководствоваться при всех определениях фазовых равновесий.

Измерение температуры само по себе является важной методической проблемой. Имеются превосходные книги о пирометрии¹, в которых рассматривается проблема точности измерения температуры. Однако при выборе метода необходимо также рассмотреть возможность искажения наблюдаемого равновесия в процессе измерения температуры. Любой прибор, который приходит в соприкосновение с исследуемым образцом, должен быть при измеряемой температуре химически инертным, так, чтобы измерения не сопровождалось внесени-

¹ См. например, W. P. Wood, J. M. Cork, *Pyrometry*, N. Y., 1941. *Pyrometric Practice*, Natl Bur Standards Tech. Papers 170; R. B. Sosman, *Pyrometry of solids and Surfaces*, Cleveland, 1940.

ем сколько-нибудь существенных загрязнений. Это требование трудно соблюдать, когда температуры очень высоки или металлы весьма активны химически; однако его нарушение является причиной многих неясностей в отношении строения систем с тугоплавкими металлами. Кроме того, важно, чтобы элемент, измеряющий температуру, находился в хорошем термическом контакте с образцом и чтобы он был не слишком велик по сравнению с образцом во избежание отвода значительного количества тепла.

При определении диаграмм фазового равновесия крайне существенна точность химического анализа. Существует, конечно, множество справочников по методам анализа¹, но часто приходится сталкиваться с отсутствием достаточно хорошо стандартизованных методов химического анализа, пригодных для исследования новых металлических систем. Это вызывает необходимость разработки и стандартизации новых аналитических методов, а эта задача бывает часто более трудоемкой, чем само исследование диаграммы. Эту часть работы по возможности следует поручать опытному химику-аналитику. Надежные химические анализы бывают часто хуже, чем работа без анализа, так как аналитические ошибки могут быть очень большими и превышают погрешность расчета состава сплава по шихте. Там, где имеется расхождение между химическим анализом и таким расчетом, остается руководствоваться здравым смыслом. Химическому анализу можно доверять, если он получен при квалифицированном применении хорошо стандартизованного метода; в противном случае, если нет основания ожидать изменения состава сплава в процессе изготовления образца, лучше полагаться на расчет. Во всяком случае недостаточное совпадение химического анализа с расчетом нужно рассматривать как признак недостаточной надежности результатов.

Независимо от точности аналитического метода или опытности аналитика результат определения состава сплава зависит от состава образца, взятого для анализа. В некоторых литых материалах ликвация может легко вызвать колебания состава от точки к точке в несколько процентов. Образец для анализа должен быть взят так, чтобы получить средний (или представительный) анализ. Энергичная деформация металла, чередующаяся с гомогенизирующей термической обработкой, позволяет иногда выравнять состав и упростить проблему от-

¹ См. например, Scott's Standard Methods of Chemical Analysis N 4, 1939, F. P. Traudwell, W. J. Hall, Analytical Chemistry, New York, 1924.

бора пробы. Иногда наблюдают, что состав сплава изменяется при переплавке или термической обработке из-за избирательного окисления или испарения одного или нескольких компонентов; должны быть, конечно, приняты меры для того, чтобы избежать этих изменений состава. Но, если это не удастся, необходимо повторить отбор проб и анализы.

Не меньшее значение имеет обеспечение чистоты и исходного состава материала, подлежащего исследованию. Разумеется, что для исследования диаграмм равновесия следует применять самые чистые из доступных металлов. В каких именно пределах допустимы загрязнения можно установить только опытным путем на конкретной металлической системе; некоторые примеси оказывают существенное влияние даже при содержании 0,001%, тогда как большие количества других примесей оказываются безвредными. Все же пользоваться металлами высокой чистоты удается редко и только в тех случаях, когда имеется возможность сохранить чистоту материала при изготовлении и обработке экспериментальных сплавов.

Все, что входит в соприкосновение с образцами, в особенности, когда металл расплавлен, может стать источником загрязнения. Тигли следует подбирать чрезвычайно тщательно; можно применять для них только те материалы, которые не растворимы в сплаве и не реагируют с ним химически. Признаки воздействия сплава на тигель обычно служат основанием для забракования результатов эксперимента; однако отсутствие таких признаков еще не гарантирует отсутствия загрязнения. Если нельзя достать подходящий тигель, прибегают к покрытию обычных тиглей каким-либо инертным материалом. Если и эта мера не удается, иногда применяют экспериментальный сплав в качестве собственного «тигля» (жертвуя при этом в значительной степени точностью регулирования температуры); для этого верхнюю часть образца разогревают небольшим факелом или другим концентрированным излучением тепла, в результате чего на поверхности образуется лужица расплавленного металла. Для изучения строения сплавов при температурах, лежащих ниже точки плавления, те сплавы, достаточную чистоту которых при расплавлении сохранить не удастся или которые не могут быть расплавлены полностью до жидкого состояния, иногда изготавливают путем смешения металлических компонентов в виде порошков. Из этой смеси прессуют брикеты, которые подвергают длительной термической обработке для образования сплава путем диффузии в твердом состоянии.

Часто упускают из виду возможность сильного загрязнения вследствие воздействия атмосферы. В отдельных случаях наблюдали понижение температуры ликвидус на несколько сот градусов в результате одного лишь поглощения составляющих воздуха. Обычно влияние атмосферы много слабее и проявляется лишь в избирательном окислении одного или нескольких компонентов сплава, приводящем к изменению его состава. Защитой от загрязнения газами служат иногда покров флюса (для сплавов с обычными температурами плавления — бура, а для легкоплавких металлов — масло), а иногда инертные атмосферы (обычно аргон или гелий). Вакуумная плавка и термическая обработка не применяются, за исключением случаев, когда упругость пара всех компонентов сплава очень низкая. Потери от испарения могут быть сведены к минимуму применением инертных газов под положительным давлением или соответствующих покровных флюсов.

Прежде чем перейти непосредственно к рассмотрению основных экспериментальных методов следует кратко остановиться на вопросе о надежности лабораторных определений. Ни одну диаграмму равновесия нельзя считать полностью надежной, если при ее разработке не были применены по меньшей мере два метода. Но даже и в этом случае диаграмма не может быть признана верной, если она противоречит правилу фаз или какому-либо другому правилу построения диаграмм, вытекающему из термодинамических соображений. Если имеют место нарушения этих правил, то можно уверенно сделать вывод об ошибочности или самих экспериментальных наблюдений, или их интерпретации.

Термический анализ

В настоящее время наиболее распространенным методом исследования фазовых равновесий является термический анализ. Принцип его крайне прост. Если температуру тела, не претерпевающего фазовых превращений, определить как функцию времени при охлаждении в некотором интервале, то полученная таким образом кривая охлаждения должна быть плавной линией (рис. 268).

Проявление фазового превращения, которое сопровождается выделением тепла, как например теплоты кристаллизации жидкого металла, вызывает задержку в охлаждении. Так, при прохождении через точку затвердевания чистого металла происходит температурная остановка (рис. 269); температура поддерживается вблизи точки затвердевания за счет выделе-

ния скрытой теплоты затвердевания, после чего снова восстанавливается нормальное охлаждение.

Ранее уже упоминалось, что началу затвердевания обычно предшествует переохлаждение. При этом кривая охлаждения сохраняет свой естественный ход до температуры, лежащей



Рис. 268. Кривая охлаждения без фазовых превращений

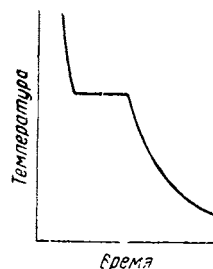


Рис. 269. Идеальная кривая затвердевания чистого металла

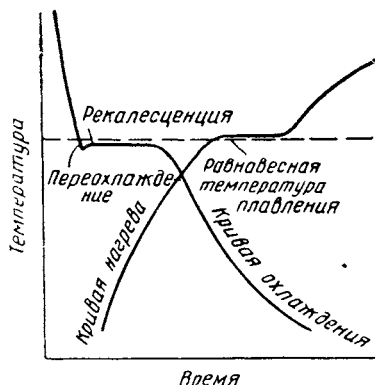


Рис. 270. Реальные кривые охлаждения и нагрева чистого металла

ниже равновесной точки затвердевания (рис. 270, кривая охлаждения). Когда, наконец, начинается кристаллизация, она протекает так быстро, что выделение скрытой теплоты снова повышает температуру — почти до равновесной точки затвердевания. Этот подъем температуры называется рекалесценцией. В то же время в конце температурной остановки переход к нормальной скорости охлаждения не всегда бывает внезапным. Скругление соответствующего участка кривой может определяться наличием в металле примесей, неправильной наладкой экспериментальной аппаратуры или же с обеими этими причинами. При нагреве плавлению предшествует очень слабый перенагрев, а температурная остановка, соответствующая плавлению, лежит лишь немного выше равновесной температуры плавления (рис. 270, кривая нагрева). Температурный интервал, внутри которого находится равновесная точка затвердевания, должен лежать между горизонтальными участками кривых охлаждения и нагрева. Если скорости охлаждения и нагрева очень малы, т. е. порядка 0,5—0,1 градус в минуту, этот температурный интервал обычно может быть уменьшен до долей градуса.

Двухвариантные превращения, например такие, как затвердевание сплавов, образующих непрерывные твердые растворы, вызывают изменение наклона кривой охлаждения или нагревания (рис. 271), т. е. замедление охлаждения или нагрева вместо температурной остановки. Переохлаждение и

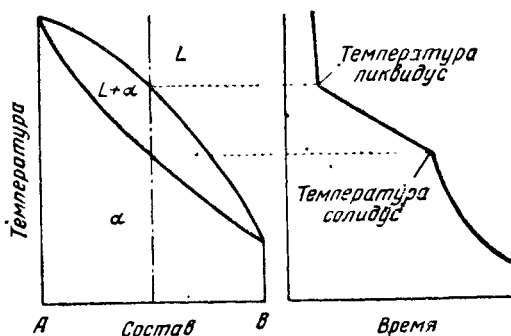


Рис. 271 Идеальная кривая затвердевания сплава с образованием твердого раствора

влияние ликвации сильно искажают кривую охлаждения этого типа (рис. 272). Рекалесценция, следующая за переохлаждением,

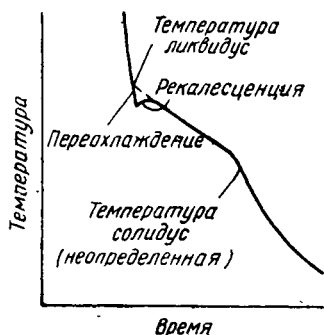


Рис. 272. Реальная кривая затвердевания сплава с образованием твердого раствора

может заставить кривую вернуться к «идеальному» ходу, так что «истинная» температура ликвидус может быть найдена экстраполяцией неизотермической задержки до пересечения с начальным участком кривой охлаждения. Эту операцию, отнюдь, нельзя считать вполне точной, однако определенная таким способом точка ликвидус будет ближе к истинной, чем точка первого перелома кривой охлаждения. Возвращение хода кривой охлаждения к нормальному, отмечающее температуру солидус, является далеко не отчетливым из-за влияния ликвации. Для на-

хождения температуры солидус следует применять другие методы; следует отметить, что кривые нагрева предварительно гомогенизованных образцов выявляют солидус более отчетливо, чем кривые охлаждения.

Одновариантное равновесие, будучи изотермическим, должно давать горизонтальную остановку. Кривая охлаждения E на рис. 273 типична для эвтектических сплавов.

Переохлаждение и рекалесценция часто бывают выражены очень сильно; горизонтальная часть кривой лежит несколько ниже истинной эвтектической температуры и обычно постепенно переходит в конечный участок кривой охлаждения. Для до- и заэвтектических сплавов типичны кривые, сочетающие

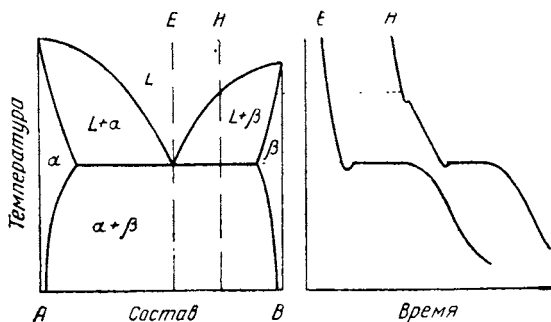


Рис. 273. Реальные кривые затвердевания эвтектического E и заэвтектического H сплавов

характеристики кривых для систем с твердыми растворами и с эвтектикой. При тождественных условиях опыта эвтектическая остановка у таких сплавов всегда короче, чем у эвтектического сплава, так как при эвтектической температуре в них остается меньшее количество эвтектической жидкости. У перитектических сплавов изотермическая остановка часто бывает очень короткой, а скругленная часть кривой, соединяющая остановку с частью кривой нормального охлаждения, растягивается по времени и по температуре. Кривые охлаждения подобной формы обнаружены и у всех других видов одновариантного превращения. При эвтектоидном превращении переохлаждение обычно выражено сильнее, чем при эвтектической или монотектической реакции и, пожалуй, даже сильнее, чем у всех превращений перитектического типа. Двухвариантные фазовые превращения в твердом состоянии (например, связанные с кривыми растворимости) редко дают ощутимые эффекты на кривых нагрева или охлаждения; для их определения обычно применяют другие методы.

Сплавы с тремя компонентами и большим их числом имеют более сложные кривые охлаждения. Например, произвольно

выбранный сплав в тройной системе с эвтектикой дает кривую с двумя последовательными температурными замедлениями, соответствующими первичной (трехвариантной) кристаллизации (I), вторичной (двухвариантной) кристаллизации (II) и одной изотермической остановкой (III), соответствующей эвтектическому распаду (рис. 274).

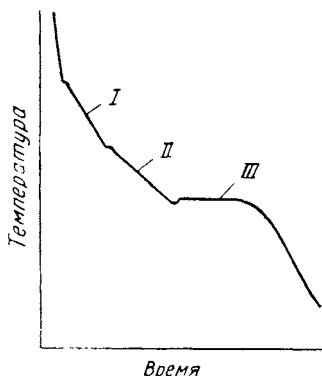


Рис. 274. Кривая охлаждения сплава в системе с тройной эвтектикой

Таким образом, можно сделать вывод, что термический анализ применим для определения кривых ликвидус¹ и большинства изотермических реакций. Там же, где склонность к переохлаждению или перегреву чрезмерно велика, или же теплота, поглощаемая или выделяемая при фазовых превращениях, мала, этот метод не дает удовлетворительных результатов. Для определения кривых ликвидус при значительных переохлаждениях вместо термического обычно можно применять другой метод жидкой пробы, который будет описан ниже. Для определения одновариантных реакций применяют более чувствитель-

ные специальные методы.

Термический анализ часто применяют для предварительного обозрения и характеристики металлической системы. Кривые охлаждения для серии образцов во всем диапазоне концентраций дают в качестве грубого приближения систему линий ликвидус¹, форма которых может указать на наличие эвтектик, перитектик и промежуточных фаз с конгруэнтным плавлением. Одновременно с этим будет выявлено большинство изотермических реакций в твердом состоянии. Монотектика и синтектика обнаруживаются по температурным остановкам и по несмешиваемости жидкостей.

Среди нескольких ускоренных методов, которые нашли применение при общих предварительных исследованиях, заслуживают особого упоминания два способа определения составов двойных и тройных эвтектик при минимальном числе экспериментов. Первый метод иллюстрируется рис. 275. Если

¹ Здесь автор, так же как и в дальнейшем, говорит о кривых плавления, противопоставляя их кривым фазовых превращений в твердом состоянии. Поэтому лучше было бы говорить не о кривых ликвидус, а о кривых ликвидус и солидус *Прим. ред.*

принять, что продолжительность эвтектической остановки является линейной функцией состава сплава, то доэвтектические сплавы дадут остановки, длительность которых будет пропорциональной расстояниям по вертикали между прямыми ab и ae для соответствующих сплавов. Любые два доэвтектических сплава дают возможность получить линию ae , а любые два заэвтектических сплава — линию eb . Пересечение двух этих прямых в точке e соответствует эвтектическому составу. При этом методе для определения эвтектической точки необходимо по меньшей мере четыре измерения.

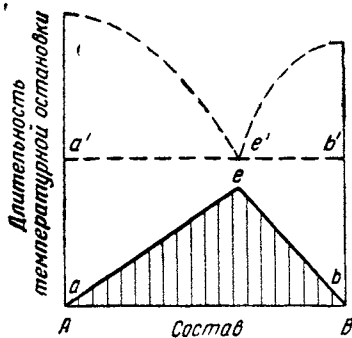


Рис. 275. Длительность температурной остановки при опытах с охлаждением, как функция состава сплава в идеальной системе с эвтектикой

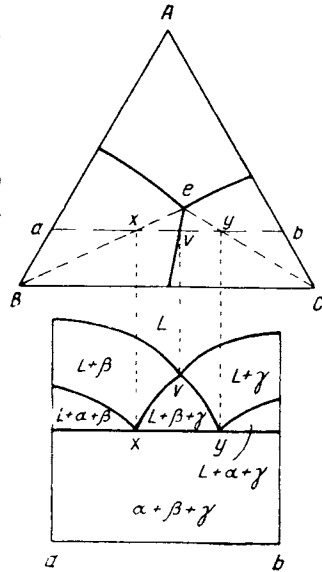


Рис. 276. Определение состава тройной эвтектики путем определения одного вертикального сечения и в предположении нерастворимости в твердом состоянии

Практика показывает, что этот метод дает лишь очень грубое приближение для эвтектического состава из-за искажающего действия ликвации.

Вариант этого метода для тройных систем показан на диаграммах рис. 276. На изоплоте ab (нижняя диаграмма) при помощи кривых охлаждения находят точки x и y . Это требует по меньшей мере восьми определений в предположении, что линии, пересекающиеся в x и y , — прямые; в противном случае необходимо большее число экспериментов. Если далее предположить, что коноды, выходящие из эвтектической точки и проходящие через x и y при их продолжении, попадают соответственно в вершины B и C , то можно провести две пря-

мые $B_{\alpha\epsilon}$ и $C_{\alpha\epsilon}$. Это — наинизшие коноды областей $L + \beta$ и $L + \gamma$, и их пересечение дает точку e . Однако предположение, что продолжения конод должны пройти через вершины тройной диаграммы, редко оправдывается. Точные результаты можно получить, применяя две параллельные изоплеты, дающие по две точки для каждой коноды (рис. 277). Для нахождения точек четверной эвтектики применим тот же принцип; при этом для решения задачи в первом приближении потребуется минимум 48 отдельных определений.

Экспериментальная аппаратура для термического анализа может быть и очень простой, и сравнительно сложной. Кривые охлаждения легкоплавких сплавов могут быть получены при помощи термометра, часов и устройства для расплавления сплава. Когда расплавление закончено, нагрев выключают, и термометр устанавливают так, что его шарик находится в середине расплава. Затем, или через одинаковые промежутки времени записывается температура, или время, требующееся для одинакового понижения температуры (5 или 10°). Эти данные наносят в координатах время — температура, в результате чего получается стандартная кривая охлаждения.

Некоторые исследователи предпочитают изображать данные в виде кривой «обратной скорости», где время, требуемое для понижения температуры на каждый градус или на определенное число градусов, наносится в функции температуры. Этот метод позволяет более отчетливо выявить температурные остановки (рис. 278).

Для усовершенствования этих примитивных приспособлений, которые должны максимально снизить переохлаждение и соответственно повысить точность, применяют перемешивание, вносят зародыши, а также снижают скорость охлаждения. Охлаждение можно замедлить простой тепловой изоляцией тигля. Толстостенная тигельная печь с хорошей крышкой обычно обеспечивает очень медленное охлаждение в области низких температур. Один из наиболее эффективных способов уменьшения переохлаждения металлов — механическое перемешивание, которое продолжают до тех пор, пока не будет достигнута температура ликвидус. В некоторых случаях в расплав вносят мелкие твердые частички исследуемого сплава в твердом состоянии непосредственно перед достижением температуры ликвидус; однако это средство в применении к металлам менее эффективно, чем для систем органической химии.

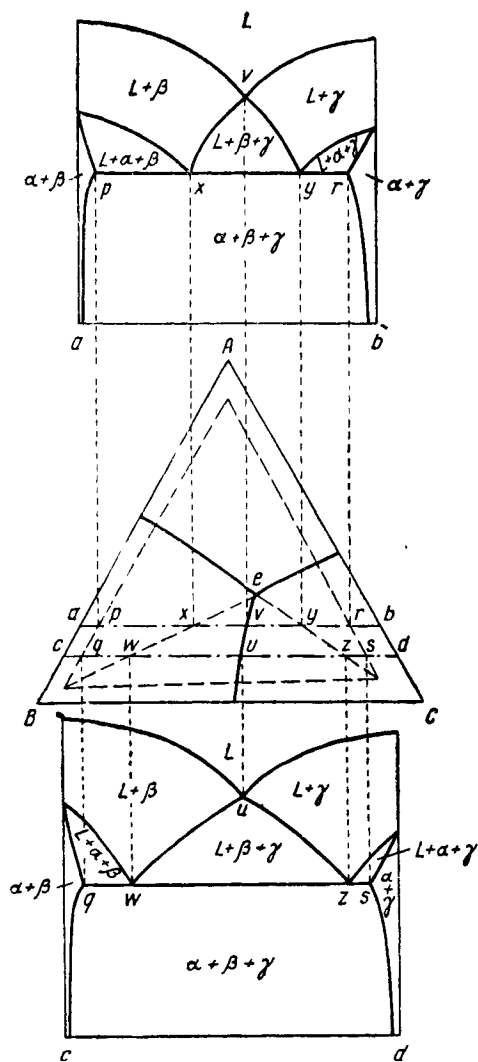


Рис. 277. Модификация рис. 276; построение при помощи двух изоплет без каких-либо допущений относительно растворимости в твердом состоянии

Хотя стеклянные термометры и обладают высокой точностью, при исследовании диаграмм состояния ими обычно не пользуются из-за чрезвычайно узкого температурного интервала применения и опасности разрушения при сжатии затвердевающего сплава. При температурах до 1500° чаще всего

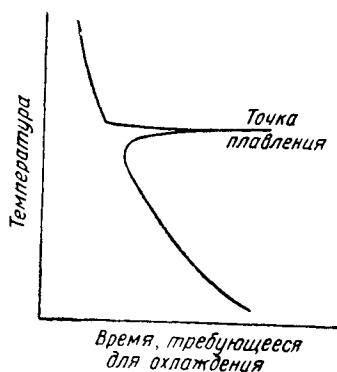


Рис. 278. Кривая охлаждения с обратной величиной скорости по горизонтальной оси

используют термопары. Имеются специальные материалы для термопар, которые можно применять и при значительно более высоких температурах, однако оптические и радиационные пирометры обладают не меньшей точностью и большей простотой в обращении. Всегда необходимо принимать меры для защиты термопары от жидкого металла или от повреждения флюсами и специальными атмосферами. Если применяют оптические или радиационные приборы, должны соблюдаться условия излучения черного тела, так как поправки на коэффициенты излучения известны лишь для небольшого числа сплавов.

Измерение температуры желательно всегда производить точно в центре образца; это не необходимо, так как показания температуры будут одинаковыми и при центральном и при эксцентричном положении термопары, однако при ее центрировании отклонения от плавного хода на кривой охлаждения обнаруживаются более отчетливо. Весьма желательно применение непрерывной автоматической записи температуры, так как это позволяет избежать утомительной работы по периодической записи температуры при визуальном наблюдении в течение длительных промежутков времени. Однако необходимо часто производить калибровку прибора.

При термическом анализе имеют все преимущества нагрев и охлаждение с регулируемой скоростью. Такой метод изменения температуры позволяет оценить степень переохлаждения и перенагрева при температуре превращения, а также дает возможность превратить температурную кривую в прямую, на которой все фазовые превращения будут проявляться как отклонения от ее прямолинейности. Имеются устройства нескольких типов для регулирования скорости изменения температуры. Один весьма эффективный метод, позволяющий поль-

зоваться почти любым автоматическим регулятором температуры, был описан Смитом¹ (рис. 279). Тигель *C*, содержащий образец металла *M*, должен быть изготовлен из хорошего теплоизолятора, например из пористого огнеупора, и футерован алундовым цементом, предохраняющим металл от проса-

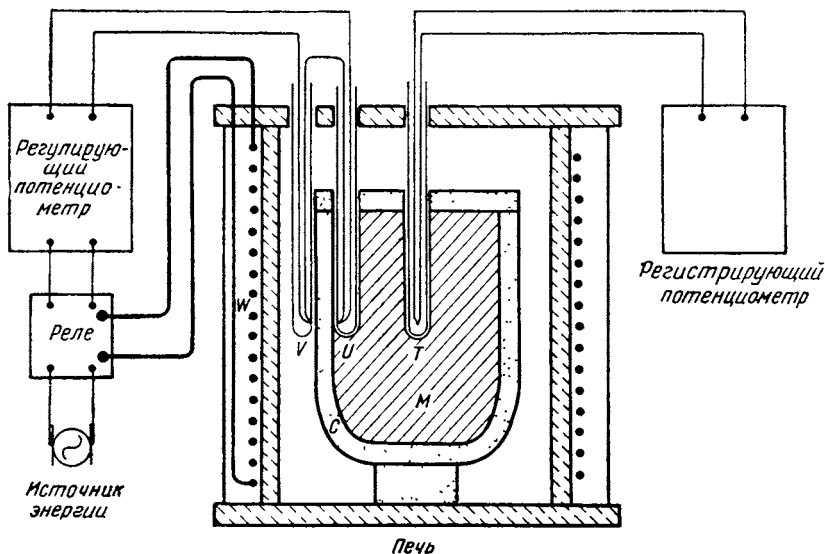


Рис. 279. Схема экспериментальной установки для получения регулируемой скорости охлаждения или нагрева при помощи температурного регулятора, установленного на постоянную разность температур

чивания. Дифференциальная термопара устанавливается так, что один ее спай прикасается к внутренней поверхности *U* стенки тигля, а другой — к соответствующей точке *V* наружной поверхности тигля. Эта термопара подключена к автоматическому регулятору температуры, который регулирует мощность нагревающей обмотки *W*. При такой схеме разность температур между *U* и *V* поддерживается постоянной, и скорость охлаждения или нагрева определяется скоростью теплоотвода в направлении температурного градиента *UV*. Задавая температурную разность между *U* и *V* установкой температурного регулятора, можно получить любую скорость нагрева и охлаждения (не превышающую естественную ско-

¹ C S Smith Trans Am. Inst Mining Engrs, 137, 236—245 (1940)

рость охлаждения или нагрева установки без регулятора). Кривая нагрева или охлаждения регистрируется автоматическим самопишущим прибором, связанным с термопарой Т. При отсутствии термических остановок и замедлений кривая приблизительно прямолинейна¹, и поскольку скорость отвода или подачи тепла постоянна, установка может быть калибрована так, чтобы давать количественные измерения скрытых теплот и теплоемкостей. Точные измерения такого вида требуют дополнительных предосторожностей против нерегулярных потерь тепла с конвекцией, а также тепловыделения, связанного с окислением и другими побочными реакциями. Прочие подробности можно найти в статье Смита.

Другим применением дифференциальной термопары при термическом анализе является определение точной разницы между точками плавления двух сплавов, которые плавятся или превращаются приблизительно при одинаковых температурах. Напомним, что двойные диаграммы с перитектикой и эвтектикой в пределе становятся идентичными. Только когда температура трехфазной реакции выше, чем точка плавления чистого компонента, можно утверждать, что реакция перитектическая; в противоположном случае реакция эвтектическая. Если один спай дифференциальной термопары поместить в чистый металл, а другой — в сплав, можно получить весьма точное указание относительно знака и величины разности температур и таким образом различить оба возможных варианта².

Метод жидкой пробы

Один из наиболее старых приемов исследования фазовых равновесий — метод жидкой пробы. Точки ликвидус определяют, выдерживая образец при постоянной температуре, лежащей в области сосуществования жидкой и твердой фаз, до тех пор пока не установится равновесие; при этом вся кристаллическая часть сплава оседает или всплывает, после этого сливают жидкую пробу для анализа. При работе с водными растворами твердую часть сплава можно отделить от жидкости фильтрованием и также подвергнуть анализу для получения точки на кривой солидус. Эту операцию можно, естественно, повторить при различных температурах и получить полную кривую.

¹ Отклонения от линейности могут быть вызваны изменением теплопроводности тигля с температурой.

² J. Dardel, *Light Metals* p. 220—222 (1946).

Использование метода жидкой пробы для металлических систем связано с неудобствами, так как температуры высоки, а твердая фаза часто растет в виде непрерывной дендритной сетки и из-за этого плохо отделяется от жидкости. Однако в некоторых случаях этот метод применим и притом с определенными преимуществами. Рассмотрим, например, доэвтектическую жидкость в системе $Al-Si$ (рис. 25, А). Первичная кристаллизация β -фазы (богатой кремнием) приводит в этом случае к выделению обособленных идиоморфных частиц (рис. 30, Б). Эти частицы быстро всплывают, и их можно удалить с поверхности сплава осторожным счерпыванием. Первичная кристаллизация склонна к сильному переохлаждению; поэтому обычные методы термического анализа неприменимы для определения границ ликвидус. Метод же жидкой пробы может дать весьма точные результаты.

Определение границ растворимости в жидком состоянии

Если имеются надежные методы химического анализа, то определить границы фазовых областей с двумя и более жидкостями чрезвычайно просто. Необходимо лишь выдержать сплав в течение длительного времени при различных температурах и после того, как при каждой температуре установится равновесие, взять пробы для анализа от каждого слоя. Это можно сделать при ступенчатом повышении и понижении температуры с тем, чтобы приблизиться к равновесию с двух сторон.

Если даже надлежащие аналитические методы отсутствуют, нахождение границ разрыва растворимости все же возможно. Исследуемые металлы расплавляют в цилиндрическом тигле с гладкой и правильной внутренней поверхностью. Оба металла перед расплавлением тщательно взвешивают и принимают меры против изменения состава сплава из-за окисления, испарения или уноса в флюс. При заданной температуре устанавливается равновесие, после чего тигель, содержащий два слоя жидкости, быстро охлаждают, пока сплав не затвердеет. Слиток извлекают из тигля и разрезают по месту соединения слоев, после чего каждый слой взвешивают. Полученные веса должны быть пропорциональны длинам плеч конодного рычага с точкой опоры, лежащей при среднем составе сплава X (рис. 280), и концами, расположенными на двух границах двухфазного поля L_I и L_{II} . Абсолютная длина коноды $L_I L_{II}$ должна быть определена вторым экспериментом, при котором берутся оба металла в другой пропорции. Сплав состава с тем же общим весом приводят в состояние

равновесия при той же температуре, охлаждают и разрезают на два слоя, которые взвешивают. Теперь разница в весе слоя 1 (или 2) в двух образцах будет пропорциональна известной разнице средних составов обоих образцов, XU . В результате получаем отношение, которое вместе с весом каждого слоя в каждом из двух опытов позволяет получить истинные длины плеча рычага в весовых процентах компонентов и, следовательно, истинные составы сопряженных жидкостей. Повторяя определения при разных температурах, можно этим методом точно определить границу области с двумя жидкостями.

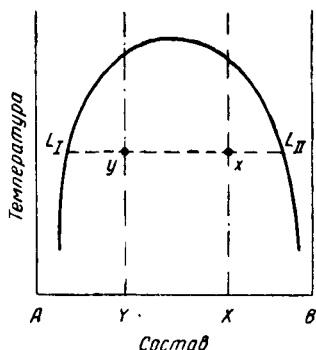


Рис. 280. К методу определения положения границ растворимости двух жидкостей

Метод излома после граничного оплавления

Чрезвычайно чувствительный и вместе с тем простой метод нахождения точек солидус и эвтектических температур — определение в

процессе медленного нагрева температуры, при которой образец, имеющий форму стержня, ломается при легкой статической нагрузке. Для этого никакой специальной аппаратуры не требуется. Иногда бывает достаточно закрепить образец в муфельной печи, положив его на кирпич и накрыв другим кирпичом, так что один конец стержня остается свободным. На этот конец кладут груз, а в месте выхода образца из кирпичей помещают спай термопары. Печь медленно нагревают. Когда образец внезапно ломается, записывают температуру, которая и является температурой солидус. Можно получить лучшее регулирование температуры, если применить ванну с перемешиваемым маслом или солью или же печь с циркуляцией воздуха. Результаты опыта будут лучше воспроизводимыми, если применить специальное устройство для зажима и нагружения образца¹. Нетрудно также получить непрерывную запись температуры при помощи самописца и наладить установку так, чтобы термопара при разрушении стержня давала отчетливую отметку на диаграмме самописца. Это усовершенствование позволяет использовать очень малые скорости нагрева.

¹ W. S. Pellini, F. N. Rhines, Trans. Am Inst Mining Met Engrs 152. 65—74, 1943.

Чтобы избежать излома при температуре, лежащей ниже истинной температуры солидус, рекомендуется перед испытанием сплав полностью гомогенизировать. Однако если при испытании нагрев ведется медленно, гомогенизация может оказаться не обязательной. Иногда опыт не удается из-за того, что жидкая фаза не располагается по границам зерен; в этом случае температура разрушения нескольких образцов, испытываемых параллельно, колеблется в широких пределах. В таких случаях от этого метода следует отказаться. Если же все испытанные образцы (включая по меньшей мере три образца от каждого состава) разрушаются при температуре, колеблющейся в пределах меньше одного градуса, и если излом является явно межзерненным, то результаты могут считаться надежными.

Дилатометрия

Фазовые превращения сопровождаются обычно изменениями объема. Если длина стержня из испытываемого сплава непрерывно регистрируется в функции температуры, то на кривой температура — длина можно обнаружить переломы и

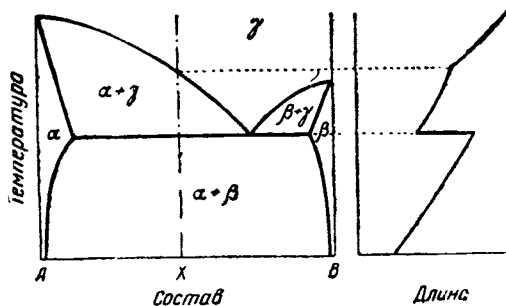


Рис. 281. Применение дилатометрического метода для определения границ фазовых областей в твердом состоянии

остановки (рис. 281), соответствующие границам областей равновесия и изотермическим реакциям в твердом состоянии. При дилатометрических исследованиях часто наблюдается сильное переохлаждение и перенагрев, которые при превращениях в твердом состоянии особенно резко выражены. Однако этот метод позволяет проводить нагревание и охлаждение с очень низкой скоростью, и эта погрешность может быть сведена к минимуму.

Применяя рычажные системы¹ различных видов, изменение длины можно получить в значительно увеличенном масштабе. Эта возможность придает дилатометрии весьма высокую чувствительность, позволяющую обнаруживать такие превращения в твердом состоянии, в которых участвуют очень малые количества вещества.

Простейший дилатометр обычно состоит из кварцевой трубки, один конец которой запаян, и устройства для жесткого прижима лежащего внутри трубки образца к закрытому концу последней. В другой конец образца упирается кварцевый стержень. Кварц применяют для этой цели из-за весьма низкого коэффициента термического расширения. Изменения длины регистрирует индикатор, корпус которого связан с трубкой, а чувствительный рычаг упирается в выступающий конец кварцевого стержня. Часть трубки, в которой находится образец, помещают в соответствующую печь для нагрева. Большую чувствительность можно получить, заменив индикатор оптическим рычагом². В некоторых случаях для этой цели используют интерферометры. Эти усовершенствования применяют главным образом при дифференциальной дилатометрии, при которой длину образца сравнивают с длиной стержня, изготовленного из металла с приблизительно тем же термическим расширением, но не претерпевающего фазовых превращений в изучаемом температурном интервале.

Металлографические методы

Имеется много путей применения металлографической техники для исследования фазовых равновесий. Независимо от того, каким методом строится диаграмма равновесия, результаты следует подтвердить металлографически, что обычно и делается. Главное достоинство металлографии заключается в том, что это прямой метод; мы склонны больше доверять тому, что мы видим, нежели тому, что мы можем вывести из кривых охлаждения, дилатометрических кривых и др. Главными же недостатками металлографического метода являются: 1) трудность исследования сплавов при высокой температуре и 2) необходимость значительной квалификации и зрелого опыта для его правильного применения. Трудность наблюдения микроструктур при высоких температурах в значительной

¹ Включая и оптические. *Прим. ред.*

² R. F. Mehl, C. Wells, Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 125: 429—472 (1937).

степени лишает металлографический метод его «непосредственности», так как «закаленные» образцы не всегда сохраняют свою высокотемпературную структуру.

Одно из наиболее распространенных применений метода — определение двухвариантных равновесий, показанное на рис. 282. Образцы сплава X выдерживают в течение длительного времени каждый при определенной температуре, лежа-

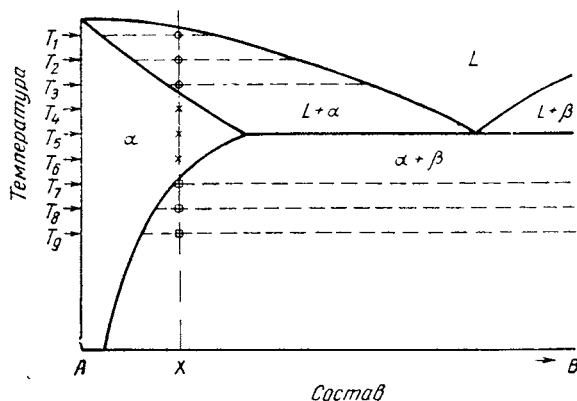


Рис. 282. Применение металлографического метода для определения кривых солидус и растворимости

щей между T_1 и T_9 . По окончании выдержки образцы быстро охлаждают, чтобы сохранить их структуру, соответствующую высоким температурам, а затем исследуют металлографически. В примере, приведенном на рис. 282, в структуре образцов, нагретых при T_7 , T_8 и T_9 , будут две фазы α и β ; образцы, нагретые до T_4 , T_5 и T_6 , будут состоять только из фазы α ; образцы же, закаленные от T_1 , T_2 и T_3 , обнаружат наличие оплавления. Из этих наблюдений можно сделать заключение, что для состава X кривая растворимости лежит между T_6 и T_7 , а солидус — между T_3 и T_4 . Если температуры нагрева близки одна другой, то неточность в определении температур превращения может быть сведена к очень малым величинам. Повторяя эту обработку для серии сплавов с постепенно изменяющимся составом, можно получить полностью линии растворимости и солидус. Полезно приближаться к равновесию с двух сторон. Например, одна партия образцов, предназначенных для определения границ растворимости, может быть предварительно гомогенизирована при T_5 и затем

перенесена на конечную температуру, тогда как другие образцы могут быть перед окончательной обработкой нагреты ниже T_0 с тем, чтобы получить двухфазную структуру. Таким образом, одна группа образцов приближается к равновесию путем выделения β -фазы, в то время как в другой группе β -фаза переводится в твердый раствор.

Металлографический метод хорошо пригоден для первоначального общего исследования диаграммы. Одна из схем, которая уже была обсуждена, основывается на применении диффузионных пар (см. рис. 97 и 152). Таким путем может быть установлено общее число фаз, которое имеется при данной температуре, во всем интервале составов. Подобным образом, в принципе, могут быть определены фазы, появляющиеся в тройной системе: для этого можно применять тройной диффузионный образец, образованный контактом трех компонентов в одной общей точке. При этом необходимы довольно большие длительности диффузии; кроме того, здесь имеется опасность или не заметить в структуре весьма тонкий слой, или принять два (и более) слоя одинакового вида за один. В общем, метод лучше всего подходит для проверки последовательности появления фаз при изменении состава.

Другой метод состоит в исследовании литых и термообработанных сплавов с малыми интервалами состава. Трудоемкость этого метода окупается не только возможностью получить предварительное обозрение системы, но, в особенности, возможностью окончательной проверки выводов, полученных другими методами исследования.

Рентгеноструктурные методы

Имеются два существенно различных пути приложения рентгенографии для исследования равновесий. Один состоит в идентификации кристаллических фаз, а другой в определении границ двухвариантных равновесий в твердом состоянии.

Кристалл каждого типа при падении на него пучка рентгеновых лучей дает характерную дифракционную картину. Кристаллы различных видов можно различить по числу и последовательности линий дифракции. Кристаллы одного типа, отличающиеся друг от друга размерами решетки, можно отличить по расстояниям между линиями дифракции. Поэтому имеется возможность идентифицировать каждую твердую фазу в многофазном сплаве путем сравнения дифракционной картины данного сплава с известными стандартными картинами индивидуальных фаз. Имеются таблицы, дающие

характеристические отражения для всех металлов и многих промежуточных фаз¹. Применение этого метода ограничивается взаимным наложением отражений в многофазных сплавах, делающим идентификацию фаз ненадежной, а также необходимостью иметь сравнительно большое количество фазы, чтобы обнаружить ее дифракционную картину. Фазу, содержащуюся в количестве, меньшем 10%, трудно идентифицировать, а фазу, присутствующую в количестве менее 1%, трудно обнаружить.

Измерение параметра решетки применяют для нахождения линий растворимости и других границ двухвариантных областей. Метод основывается на том факте, что размеры кристаллической решетки твердых растворов изменяются с их составом. Если параметр решетки сплава, принадлежащего к первичным твердым растворам, измеряется методами рентгеновской дифракции, можно обнаружить, что параметр α -фазы непрерывно изменяется в пределах области α , но остается постоянным в области $\alpha + \beta$ (рис. 283). Этому и следует ожидать, так как состав α -фазы в двухфазной области при любой заданной температуре определяется только границей растворимости. Если сначала определить параметр решетки α -фазы в функции состава, а затем сделать одно измерение параметра

α -фазы в сплаве, который был приведен к равновесию в двухфазной области, то можно получить состав α -фазы на кривой растворимости при этой температуре. Нагревая сплавы $\alpha + \beta$ до различных температур и измеряя параметр после каждой термической обработки², можно получить ряд точек кривой растворимости. В приложении к двойным системам метод прост и в то же время очень точен.

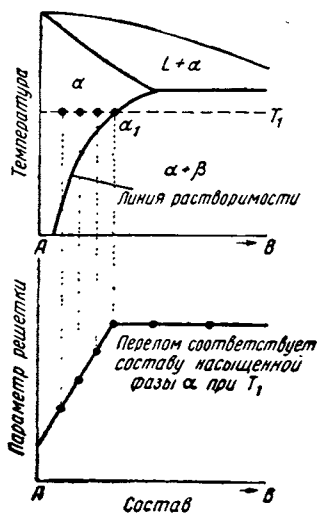


Рис. 283. Применение рентгеновского определения параметра решетки для определения кривой растворимости

¹ X-ray Diffraction Data Card File ASTM, Philadelphia, 1953.

² Имеется в виду закалка. Прим. ред.

Здесь не рассматривается техника рентгеноструктурного исследования; она требует специальных знаний и опыта; имеются прекрасные книги, освещающие этот предмет¹.

Метод электросопротивления

Другим экспериментальным методом определения двух-вариантных границ и одновариантных изотерм в сплавах, находящихся в твердом состоянии, является измерение электри-

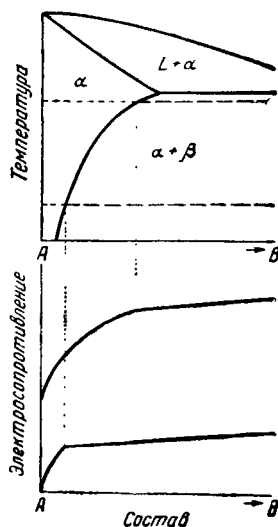


Рис. 284. Применение измерения сопротивления в функции состава для определения кривой растворимости

ческого сопротивления (или проводимости). Как и параметр кристаллической решетки, электросопротивление — свойство, заметно изменяющееся с изменением состава твердых растворов (см. рис. 17 и 41). Однако в противоположность параметру решетки сопротивление, измеренное в многофазной смеси, не является характерным для какой-либо из сопряженных фаз, но приближается к среднему сопротивлению, вычисленному по правилу смешения.

При экспериментировании сопротивление серии сплавов измеряется при соответствующей температуре или после закалки с длительной выдержкой при этой температуре. Предпочтительно вести измерение при соответствующей температуре; это обычно можно сделать без особых затруднений. Величина измеренного сопротивления наносится в функции состава при постоянной температуре (рис. 284) или в функции температуры при постоянном составе (рис. 285). В обоих случаях переломы на кривых указывают на переход через двухвариантные границы диаграммы. При каждом одновариантном превращении кривая температура — сопротивление дает «остановку».

Для этих измерений применяется сравнительно простая аппаратура. Образцом должна служить проволока, стержень

¹ См., например, C. S. Barrett, *Structure of Metals*, № 44, 1952.

или полоска; он должен быть хорошо обработан и как можно лучше гомогенизирован. Зажимы для подвода тока располагаются на концах образца, а зажимы для измерения падения напряжения — на некотором расстоянии от концов. Если из-

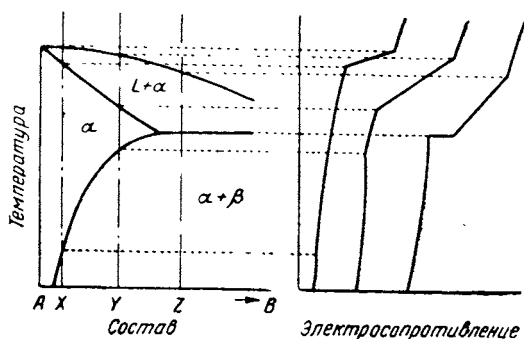


Рис. 285. Применение измерения электросопротивления в функции температуры для определения кривых солидус, растворимости и линий трехфазного равновесия

мерения проводятся при повышенных температурах, необходимо принимать специальные меры для обеспечения хорошего электрического контакта и избежания загрязнения металла образца металлом проводов.

Для поддержания постоянной силы тока в образце необходима хорошая аккумуляторная батарея. При помощи потенциометра¹ измеряют поочередно падение напряжения в эталонном сопротивлении, включенном последовательно с образцом, и падение сопротивления на образце. Из первого результата вычисляют силу тока, а затем по силе тока и разности потенциалов, измеренной на образце, определяют электросопротивление сплава. Для измерения удельного электросопротивления необходимо знать точную длину и поперечное сечение образца. Однако для исследования фазовых равновесий достаточно сравнить сопротивление образца с другими образцами исследуемой серии, для чего достаточно иметь образцы идентичной формы и размеров (размеры образцов при этом несущественны). Необходимо избегать на-

¹ Измерения можно производить также на мостах Томсона или Матиссена и другими методами. Прим. ред.

грева образца из-за слишком большой величины тока или слишком длительного его пропуска. Как и при других методах исследования, необходимо обеспечивать фазовое равновесие и приближаться к температуре равновесия с двух сторон.

Прочие методы

Почти все физические свойства¹, реагирующие на фазовые превращения, могут быть использованы для построения диаграмм равновесия. Иногда для этой цели определяют механические свойства, однако последние чувствительны не только к фазовым изменениям, но и к такому множеству других факторов, что их применение крайне ограничено. Разработаны электрохимические методы, дающие весьма удовлетворительные результаты при определении двух- и трехвариантных границ в некоторых двойных и тройных сплавах¹. Однако пользование этими методами для изучения новых систем требует весьма высокой квалификации и опыта.

¹ Среди них особенно следует подчеркнуть магнитные свойства, внутреннее трение, теплоемкость, т. э. д. с *Прим. ред.*

² R. H. Brown, W. Z. Fink, M. S. Hunter, Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs, 143, 115—123, 1941.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Перевод атомных, весовых и объемных процентов в двойных и тройных системах¹

При изучении структуры и свойств ряда сплавов или неметаллических соединений часто бывает целесообразно выражать состав не в весовых процентах, которыми обычно пользуются при изготовлении и химическом анализе материала, а в атомных. Первые можно перевести во вторые по формулам:

$$y = \frac{100 \frac{x}{A}}{\frac{x}{A} + \frac{100-x}{B}} \quad \text{или} \quad \frac{100x}{x + \frac{A}{B}(100-x)}; \quad (1)$$

$$x = \frac{100 yA}{yA(100-y)B} \quad \text{или} \quad \frac{100y}{y + \frac{B}{A}(100-y)}; \quad (2)$$

где x и y — весовые и атомные проценты элемента с атомным весом A соответственно, а $(100-x)$ и $(100-y)$ — весовые и атомные проценты элемента с атомным весом B соответственно.

Хотя вычисления по этим формулам просты, в тех случаях, когда необходимо сделать много переводов, они трудоемки. В 1931 г. Уотерман² построил номограмму для таких переводов, однако, применяя ее, нельзя получить точность, превышающую 1% при содержании компонента около 50%. Эландер³ предложил графический метод более простой, чем метод Уотермана, и обеспечивающий одинаково высокую точность при всех содержаниях. Точность этого метода может достигать 0,5% от общего количества и зависит от размеров и точности применяемой координатной бумаги. Позднее Герман⁴ предложил применять счетную линейку для этих переводов. При этом используется простое уравнение

$$\frac{x}{100-x} = \frac{A}{B} \left(\frac{y}{100-y} \right).$$

¹ C. S. Smith, AIMME, Contrib. № 60, 133

² Waterman, Ind. and Eng. Chem., 1931, 23, 003

³ Olander, Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed., 1932, 4, 438.

⁴ Herman, Metallwirtschaft, 1933, 13, 104

Счетная линейка Германа имеет неподвижную шкалу с атомными весами элементов, нанесенными в логарифмическом масштабе. Поэтому расстояние между ними пропорционально $\lg\left(\frac{A}{B}\right)$. На движке линейки на-

несены значения $\lg \frac{x}{(100-x)}$, причем градуировка выполнена с двумя пределами по x — от 3 до 75 на одной стороне и от 0,3 до 23 — на противоположной. Это позволяет делать перевод из весовых в атомные проценты или обратно для любой пары элементов с точностью около 0,1% от общей величины вблизи 100%; ошибка возрастает до 0,3% вблизи 50%

Функция $\lg \frac{x}{(100-x)}$ равна $-\lg[(100/x)-1]$.

Последняя получается при помощи трех операций с использованием таблиц обратных величин и десятичных логарифмов. Можно еще больше упростить расчет, составив таблицу величин $\lg \frac{x}{(100-x)}$ для x , изменяющегося от 0,1 до 99,9 через 0,1; интерполяция обеспечивает точность до 0,01% от общего количества при всех значениях x (табл. 1). Чтобы избежать отрицательных характеристик, применяется $\lg \frac{1000x}{(100-x)}$, т. е.

$\left[\lg \frac{x}{(100-x)} + 3 \right]$. Весьма тщательное выполнение расчетов позволяет считать таблицу вполне надежной. Величины $\frac{1000x}{(100-x)}$ были сна-

чала вычислены при помощи пятизначных логарифмов, но в таблице дается только то число знаков, которое достаточно для интерполяции x с точностью 0,01%. Для этого потребовалось четыре десятичных знака в большей части таблицы и меньшее число знаков в области резкого изменения функции. Табличные разности следует добавлять к последним двум цифрам ближайшего нижнего числа, что особенно необходимо иметь в виду в случаях, когда число десятичных знаков основной функции изменяется.

Табл. 2 дает значения $\lg\left(\frac{A}{B}\right)$ для большинства пар элементов, которые имеют наибольшее значение при изучении металлических систем. Очевидно, не трудно вычислить эту величину для любой другой системы или скорректировать имеющиеся в таблице значения в случае пересмотра атомных весов. Эта таблица не настолько надежна, как табл. 1, и поэтому рекомендуется при анализе конкретных систем проводить проверочный расчет. Представляется возможным вычислить указанное выше отношение также и для определения атомного состава солей, подставляя радикал вместо A , а также молекулярные концентрации в смесях солей или других соединений с известным молекулярным весом.

Таблицами пользуются, как и обычными логарифмическими таблицами, для простого умножения или деления. Величину $\lg \frac{1000x}{(100-x)}$, соответствующую содержанию в весовых или атомных процентах (в зависимости от требуемого перевода), находят в табл. 1. Величина $\lg\left(\frac{A}{B}\right)$ (из табл. 2)

прибавляется к этой цифре, если перевод делается из атомных в весовые проценты или вычитается из этой цифры при переводе из весовых процентов в атомные. В результате получается новая величина $\frac{1000 x}{(100 - x)}$, соответствующая искомому проценту, который находится по табл. 1. При расчете отношения $\frac{A}{B}$ за A принимают тот элемент, процентное содержание которого определяется при переводе; B — другой элемент, обычно содержащийся в большем количестве. Если $\lg$ вместо прибавления вычитать (или вместо вычитания прибавлять), то компонентам A и B следует придавать противоположный смысл.

При переводе содержаний меньших 0,3%, лучше пользоваться простым отношением $x = \left(\frac{A}{B}\right) y$, так как в этом случае величины разностей $100 - x$ и $100 - y$ становятся практически бесполезными.

Пример I. Сплав Al-Zn содержит 10,17% Zn. Каков атомный процент цинка?

Решение. из табл. 1 $\lg \frac{1000 x}{100 - x}$ для $x = 10,17$ равен 2,0539. Из табл. 2

$\lg \frac{\text{вес (атомн.) Zn}}{\text{вес (атомн.) Al}}$ равен 0,3846. Вычитая, поскольку мы делаем перевод из весовых в атомные проценты, получим 1,6693.

1,669(3) — это $\lg \frac{1000 x}{100 - x}$ для $x = 4,44$.

Таким образом, 10,17% (вес.) % Zn соответствует 4,44 % (атомн.) Zn в алюминиевом сплаве.

Пример II. Каков весовой процент Si в соединении Cu_5Si ?

Решение: $\text{Cu}_5\text{Si} = 16,67$ % (атомн.)

$\lg \frac{1000 x}{100 - x}$ для $x = 16,67$ равен 2,3011

$\lg \frac{\text{вес (атомн.) S}}{\text{вес (атомн.) Cu}}$ равен 1,6648

Складывая, поскольку мы переводим атомные проценты в весовые, получаем 1,9459

$1,9459 = \lg \frac{1000 x}{100 - x}$ для $x = 8,11$.

Таким образом, Cu_5Si содержит 8,11% (вес.) Si.

Перевод в тройных системах

Табл. 1 не представляет ценности для перевода процентов в трехкомпонентных системах, так как в этом случае необходимо вычислять средний атомный вес двух элементов для каждого состава, что является столь же длительной операцией, как и расчет обычным способом.

В тех случаях, когда большой точности не требуется, как например при переводе состава на тройных диаграммах равновесия, с успехом могут применяться графические методы. Юм-Розери¹ предложил оригинальный метод, основанный на применении пропорционального циркуля и параллельной линейки, который является весьма подходящим для рассматриваемой задачи. Автор настоящей статьи разработал другой метод, сочетающий методы Эландера² и Уотермана³ и не требующий специальных приспособлений.

Эландер воспользовался теоремой пересечений Менелая, приложение которой для графического перевода в двойных системах можно видеть из рис. 286. Рис. 287 показывает, что линия Ae , выходящая из вершины равностороннего треугольника, представляющего состав тройной системы, является геометрическим местом составов всех сплавов с заданным отноше-

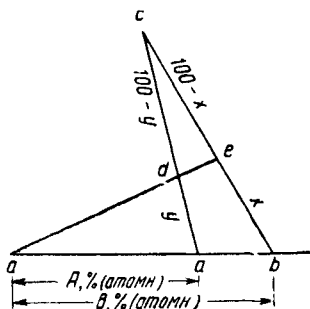


Рис. 286

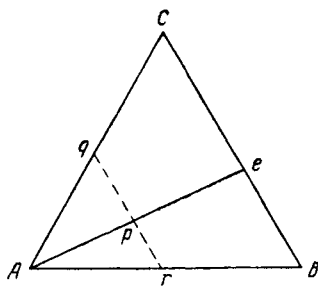


Рис. 287

нием концентраций $\left(\frac{Be^2}{eC}\right)$ двух компонентов из трех. Точка p представ-

ляет собой один из частных составов, а прямая Ape — все сплавы с тем же постоянным отношением концентраций компонентов B и C . На рис. 286 точка C выбирается произвольно и для рассматриваемой задачи мы можем поместить ее так, что угол obc будет равен 60° , а отрезок cb равен стороне равностороннего треугольника, представляющего тройную систему. Если выбрать масштаб нанесения атомных весов так, чтобы ob было равно bc , то ob станет второй стороной равностороннего треугольника. Отрезок oe на рис. 286 станет равным отрезку Ae на рис. 287 и послужит двойной цели: 1) проектированию состава p на сторону BC треугольника (рис. 287), т. е. нахождению отношения весовых концентраций двух компонентов (B и C) в сплаве и 2) одновременному определению отношения атомных концентраций B и C по пересечению отрезка oe с отрезком ca (рис. 286). Если это последнее отношение перенести на сторону равностороннего треугольника при помощи прямой, параллельной ob , и полученную точку соединить с противоположной вершиной, то результирующая прямая будет представлять собой все сплавы с полученным правильным атомным отношением B и C . Аналогичная операция с другой парой компонентов дает прямую для второго атомного отношения. Точка пересечения этих прямых, очевидно, соответствует составу сплава, выраженному в атомных процентах трех элементов:

¹ Hume Rothery, Inst. of Metals, London, 1933, page 643.

² См. сноски на стр. 351.

$$\frac{be}{ec} = \frac{ad}{dc} \times \frac{ob}{oa},$$

$$\frac{x}{100-x} = \frac{y}{100-y} \times \frac{\text{ат. вес. } B}{\text{ат. вес. } A},$$

где x и y — весовые и атомные проценты компонента B .

На рис. 287 $\frac{rp}{pq} = \frac{Be}{eC}.$

Применение метода демонстрируется на рис. 288. Для перевода на стороне

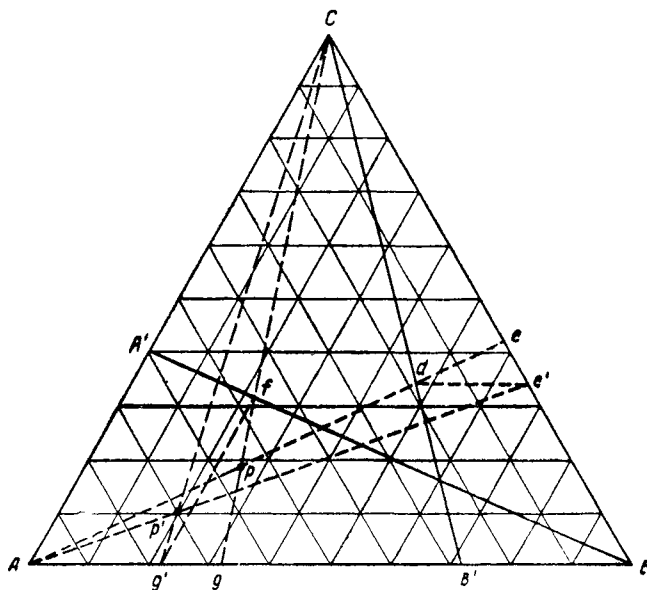


Рис. 288

BC , т. е. используя отношение концентраций компонентов B и C , проводим линию CB' так, чтобы точка B' делила сторону AB (теперь — атомную шкалу для B и C) в отношении атомных весов B и C ¹ так, что $AB' = AB$ (ат. вес B) / (ат. вес C). Через любую точку p , для которой необходимо осу-

¹ Точка B' находится не обязательно между A и B , однако проще выполнять все операции в пределах треугольника и поэтому шкала атомных весов должна начинаться со стороны элемента с меньшим атомным весом. Заметим, что точка B на стороне AB , когда эта сторона рассматривается как шкала атомных весов, соответствует атомному весу элемента C , тогда как точка B' представляет атомный вес компонента B . Точка A соответствует атомному весу, равному нулю в случае перевода отношений B и C , когда же рассматривается пара элементов B и A , эта точка становится атомным весом B на шкале CA . Следует помнить, что согласно рис. 286 весовые проценты элемента изображаются линией, соединяющей точку c с атомным весом рассматриваемого (пересчитываемого) элемента, а атомные проценты — линией, соединяющей точку e с другим атомным весом.

свести перевод весовых процентов в атомные, проводится линия $Arde$. Тогда e будет соответствовать весовому отношению двух компонентов B и C , а d — их атомному отношению. Проведем de' параллельно AB и затем прямую Ae' , которая и будет представлять собой состав всех сплавов с тем же атомным отношением компонентов B и C , что и сплав с весовым отношением, определяемым точкой p . Выбрав вторую пару компонентов, например A и B , проводим прямую BA' , помещая A' так, чтобы

$$CA' = CA \times \frac{(\text{ат. вес } A)}{(\text{ат. вес } B)}$$

Пересечение Sp с BA' даст точку f , перенеся которую на сторону AB , получим g' . Cg' представляет все составы с тем же атомным соотношением A и B , что и в сплаве p . Эта прямая пересечет другую прямую постоянного атомного отношения Ae' , в точке p' , соответствующей искомому атомному составу сплава, весовой состав которого дается точкой p .

На практике, если применяется бумага с достаточно плотной треугольной координатной сеткой, прямые $Arde$ и de' не чертятся; делается лишь отметка точки d , а перенос в точку e' производится на глаз. Прямые Ae' и Cg' вычерчиваются лишь частично, в той степени, как это необходимо для нахождения точки их пересечения. Нанесение точек B' и A' требует незначительного времени и после того, как прямые CB' и BA' проведены, они используются для любого числа переводов в данной системе.

Перевод из атомных процентов в весовые может быть также легко выполнен или при помощи тех же операций в обратной последовательности или же путем нанесения точек B' и A' так, что $AB' = AB \times \frac{(\text{ат. вес } C)}{(\text{ат. вес } B)}$.

$$\text{и} \quad CA' = CA \times \frac{\text{ат. вес } B}{\text{ат. вес } A}.$$

Дальнейшие операции выполняются, как на рис. 288.

Весовые проценты можно перевести в объемные тем же методом, если точки B' и A' наносятся так, что

$$AB' = AB \times \frac{\text{плотность } B}{\text{плотность } A} \quad \text{и} \quad CA' = CA \times \frac{\text{плотность } A}{\text{плотность } B}.$$

Перевод в объемные проценты

Табл. I можно использовать для перевода атомных или весовых процентов в объемные для любой двойной системы. Это основывается на соотношении $\frac{x}{(100-x)} = (\text{плотность } A)/(\text{плотность } B [(z(100-z))])$, где z — объемный процент элемента A . Очевидно, если нам известна для данной системы величина $\lg \left[\frac{(\text{плотность } A)}{(\text{плотность } B)} \right]$, то ее можно применить способом, аналогичным применению $\lg \left(\frac{A}{B} \right)$ для атомного пересчета и получить непосредственно объемные проценты. Если переводятся атомные проценты в объемные, то пользуются величиной $\lg \left[\frac{(\text{плотность } A)}{(\text{плотность } B)} \times \frac{(\text{ат. вес } B)}{(\text{ат. вес } A)} \right]$. Логарифм отношения плотностей следует прибавить, если

делается перевод из объемных процентов в весовые или атомные, и вычитать, если перевод в объемные проценты.

Пример II. Каков объемный процент меди в сплаве медь-железо, содержащем 4,82% меди по весу?

Решение: из табл. 1.

$$\lg \frac{1000x}{100 - x} \text{ для } x = 4,82$$

равен 0,7045

$$\lg \frac{\text{плотность Cu}}{\text{плотность Fe}} = \lg \left(\frac{8,94}{7,86} \right) = 0,0559.$$

Вычитая, имеем 0,6486

Из табл. 2.

$$0,649 = \frac{1000x}{100 - x} \text{ для } x = 4,26.$$

Итак, 4,82 весовых процентов меди, равных 4,26 объемных процентов меди в сплаве медь-железо.

Ввиду недостаточной надежности имеющихся данных о плотности элементов найдено целесообразным не вычислять таблицы логарифмов отношения плотностей с тем, чтобы эти вычисления делались самими исследователями.

Некоторые термодинамические соображения

Уравнение Клаузиуса — Клапейрона

Количественное выражение теоремы Лешателье дается уравнением Клаузиуса — Клапейрона, которое может быть написано в следующем виде:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T\Delta v},$$

где $\frac{dp}{dT}$ — изменение давления p при изменении температуры T , представляет собой наклон любой линии равновесия, как например, *твердая фаза — жидкость*, *твердая фаза — газ* или *жидкость — газ* на рис. 2; Q — это теплота, поглощаемая или выделяемая граммом вещества во время соответствующего фазового превращения; T — абсолютная температура, Δv — изменение удельного объема, сопровождающее фазовое превращение.

Это уравнение можно применить, в частности, для того, чтобы показать, что три кривые двухфазного равновесия на рис. 2 должны встретиться в точке O под такими углами, что продолжение (пунктирное) кривой *твердая фаза — газ* будет лежать над кривой *жидкость — газ*, а продолжение (пунктирное) кривой *жидкость — газ* будет лежать над кривой *твердая фаза — газ*. Правильность этого положения следует из того известного факта, что теплота сублимации (перехода твердой фазы в газ) всегда больше, чем теплота испарения жидкости. Изменения объема Δv при переходе от твердого состояния в газ и из жидкости в газ при данной температуре почти одинаковы; если оба эти процесса сравниваются вблизи температуры точки O , то различие температур T следует считать бесконечно малым. Отсюда следует, что наклоны обеих кривых $\frac{Q}{(T\Delta v)}$ зависят

главным образом от теплот превращения. Поэтому, согласно уравнению Клаузиуса — Клапейрона, наклон кривой *твердая фаза — газ* должен быть в точке O больше, чем кривой *жидкость — газ*, а продолжение каждой кривой должно лежать выше реального участка другой кривой.

Приложение второго закона термодинамики

Другое, более полное приближение, которое весьма полезно при построении диаграмм равновесия систем с двумя и большим числом компонентов, дает непосредственное приложение второго закона термодинамики. При этом целесообразно пользоваться понятием свободной энергии. Каждая фаза однокомпонентной системы при данных давлении и температуре имеет одно единственное значение величины свободной энергии; в системах

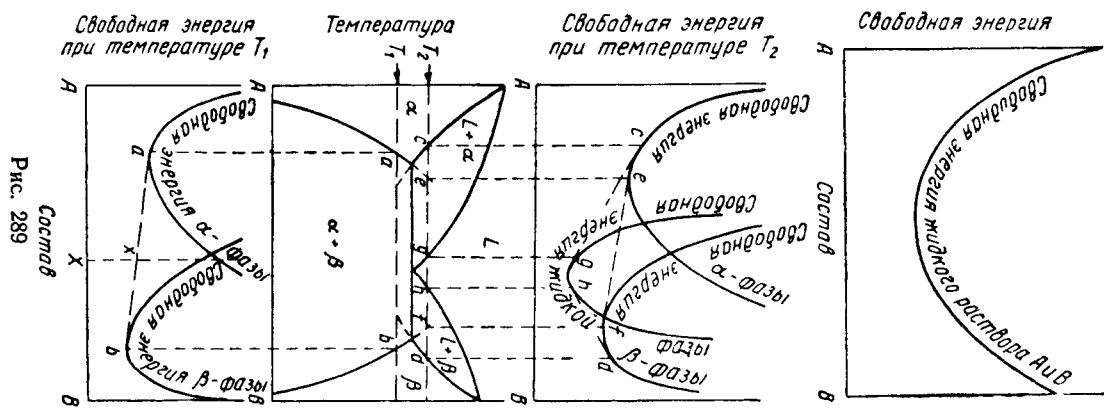


Рис. 289

с двумя и более компонентами свободная энергия фазы изменяется так же и с ее составом, причем так, что при данных давлении и температуре кривая *свободная энергия* — *состав* всегда имеет минимум (см. рис. 289). Далее, второй закон термодинамики приводит к заключению, что условие равновесия в системе, состоящей из одной или нескольких фаз при данных температуре, давлении и составе, соответствует условию минимума свободной энергии. Для двухкомпонентной системы, содержащей две твердые фазы при заданной температуре T_1 и атмосферном давлении, можно провести две кривые свободной энергии (см. нижнюю диаграмму на рис. 289). Поскольку свободные энергии аддитивны, минимум свободной энергии для какого-либо промежуточного состава будет лежать на касательной к двум кривым свободной энергии. Тогда наименьшие значения свободной энергии всех сплавов системы AB будут лежать: на α -кривой, в интервале от чистого A до сплава a ; на касательной между составами a и b ; и на β -кривой для составов от b до B . Сплав состава X будет иметь свободную энергию, отмеченную буквой x , которая лежит ниже кривых свободной энергии как α -, так β -фазы и поэтому соответствует условию наибольшей устойчивости сплава X . Согласно этому условию сплав должен состоять из смеси α и β в пропорции, определяемой правилом рычага. Точки a и b обозначают соответственно составы α - и β -фазы, которые могут сосуществовать при температуре T_1 в двойной эвтектической системе, изображенной на рис. 289 (средняя диаграмма).

Рассмотрим теперь кривые свободной энергии, соответствующие температуре T_2 (верхняя диаграмма рис. 289). Здесь добавлена третья кривая свободной энергии, принадлежащая жидкой фазе. Она простирается ниже обеих кривых для твердых фаз, потому что при этой температуре и промежуточных составах стабильной является жидкость. Равновесие между фазами α и β здесь, очевидно, невозможно, так как прямая ef , касательная к кривым для α и β , лежит ниже линии $cghd$. Вместо этого имеют место: 1) равновесие между α и жидкой фазой от c до g ; 2) стабильная жидкость от g до h и 3) равновесие между жидкой фазой и фазой β от h до d . Диаграмма показывает, что из геометрических соображений необходимо, чтобы точка c всегда лежала левее e , а d — правее f , поскольку кривая свободной энергии жидкости опускается ниже прямой ef . Поэтому границы области $\alpha + \beta$ на диаграмме равновесия (средняя диаграмма рис. 289) должны всегда проводиться так, чтобы при их продолжении они попадали соответственно в области $L + \alpha$ и $L + \beta$.

¹ Более детальное рассмотрение этого вопроса см. A. Findlay, The Phase Rule, 455—471, N. Y 1951

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

A_1 , A_3 , A_c — линии (диаграмма Fe—C) 71
Аллотропия 24
Алюминий — кремний
 микроструктура эвтектическая 49
 заэвтектическая 53
 доэвтектическая 51
 модифицированная эвтектика 61
 диаграмма равновесия 48
Алюминий — магний, диаграмма равновесия 46
Алюминий — олово
 микроструктура эвтектики 49
 диаграмма равновесия 48
Алюминий — серебро, диаграмма равновесия 111
Анализ химический 318
Атмосфера инертного газа 330
Атмосферное давление 24
Атомные проценты, перевод в весовые 9,351
Аустенит 76

Б

Безвариантное равновесие 17, 45, 313
Бейнит 76

В

Вакуумная плавка 330
Вертикальное сечение (см. изоплеты)
Весовые проценты, формулы перевода 9,351
Видманштеттова структура 57
Висмут, тройные точки (РТ-диаграмма) 19
Висмут — кадмий — свинец — олово, микроструктура эвтектики 293
Висмут — свинец

 микроструктура эвтектики 49
 диаграмма равновесия 48
Водород — металл, равновесия 317
Водород — палладий 122, 321
Время — температура превращения, диаграмма 76
Вторичная составляющая 52
Второй закон термодинамики, применение к диаграммам равновесия 14, 46, 358
Выделение из пересыщенного твердого раствора 57, 197

Г

Газ, выделение при затвердевании 318
 при плавлении 320
Газовая фаза 25
Гамма (γ) петля 96
Гелий, как защитная атмосфера 330
Гетерогенное равновесие, определение 10
Гомогенизация 36, 56
 двойных сплавов 36, 56, 82, 107
 тройных сплавов 144, 196
Граница (кривая) растворимости 43, 71
 определение
 методом электросопротивления 348
 электрохимическим методом 350
 металлографическим методом 344
 рентгеноструктурным методом 346
 математическое выражение 46
Графитизация Fe-C-сплавов 83

Д

Давление пара метастабильной фазы 20

Давление — состав (*PX*-диаграммы) 313
 Давление — температура (*PT*-диаграммы) 13, 16
 двойные эвтектические 314
 эвтектоидные 318
 промежуточные фазы 321
 вывод из диаграмм *PTX* 307
 экспериментальное определение 313
 интерпретация 309
 обозначения 307
 тройные эвтектические 324
 изоморфные 27, 307
 Давление — температура — состав (*PTX*-диаграммы) 45
 Двойные диаграммы
 правила построения сложных диаграмм 122
 Двойные точки кипения 316
 Двойные точки плавления 316
 Двухвариантное равновесие
 в однокомпонентных системах 20
 в двухкомпонентных системах 29
 в трехкомпонентных системах 146, 235
 в четырехкомпонентных системах 254
 Двухфазные равновесия
 в двойных системах 118
 в тройных системах 234
 в четверных системах 253
 Дендритная структура 35
 Диаграммы фазового равновесия 7
 Дилатометрия 343
 дифференциальная 344
 интерференционная 344
 Дисперсионно-твердеющие сплавы 58
 Диффузия
 в двойных сплавах 68, 128
 в изоморфных системах 39
 появление двухфазных структур 65
 образование пористости 129
 получаемые структуры 62, 128
 в тройных системах 179
 применение для исследования систем 346
 скорость 33

Домонотектические сплавы 90
 Доперитектоидные сплавы 111
 Доэвтектические сплавы 50
 Доэвтектические сплавы 72

Ж

Железо, тройные точки (*PT*-диаграмма) 24
 Железо — углерод, метастабильная диаграмма 71
 распад Fe_3C 10, 82
 стабильная диаграмма 82
 Железо — хром 96
 Жидкая проба 340

З

Загрязнение при плавке 328, 329
 Закалка твердых растворов 56, 160
 Замонотектические сплавы 90
 Затвердевание двойных сплавов
 доэвтектических 50
 заэвтектических 50
 изоморфных 31
 монотектических 88
 перитектических 100
 синтектических 115
 по диаграмме *PT* 309
 Реальное, (неравновесное) 33
 Затвердевание тройных сплавов
 класс I 191
 класс II 203
 класс III 213
 изоморфных 140
 при трехфазном равновесии 153
 Затвердевание четверных сплавов
 изоморфных 262
 класс I 284
 класс II 295
 при двухфазном равновесии 262
 при трехфазном равновесии 273
 при четырехфазном равновесии 275
 Затвердевание пяттерных сплавов 303
 Защитная атмосфера из аргона 330
 Заэвтектические сплавы 50
 Заэвтектоидные сплавы 72

И

- Игольчатая эвтектическая микроструктура 49
- Игольчатая эвтектидная микроструктура 76
- Идентификация фаз рентгеновским методом 347
- Изоморфная микроструктура 54
- Изобарные сечения 28
- Изоморфные сплавы двойные 26
 - диаграммы *PT* и *PTX* 27, 307
 - максимумы и минимумы 41
 - свойства 39
 - тройные 130
 - четверные 261
- Изоплеты (вертикальные сечения) тройные:
 - изоморфные системы 136
 - трехфазное равновесие 174
 - четырёхфазное равновесие класса I 189
 - класс II 210
 - класс III 218
 - четверные 253, 259
 - пятифазное равновесие, класс I 296
 - четырёхфазное равновесие 275
 - изоморфные системы 263
 - трехфазное равновесие 274
 - треугольные сечения 259, 263
 - пятёрные 303
- Изотермы
 - тройные 133
 - четверные 251
- Интерметаллические соединения 94
- Интерпретация
 - сложных проекций ликвидус 248
 - сложных диаграмм равновесия 126, 241

К

- Кадмий — висмут — свинец — олово, микроструктура эвтектики 293
- Квазибинарные сечения
 - в тройных системах 221, 232
 - в четверных системах 303
- Квазитройные сечения
 - в четверных системах 259, 303

- Кипения температура 7, 22
- Кислород — медь 322
- Кислород — серебро 120
- Класс I, четырехфазное равновесие в тройных системах 183, 235, 324
 - пятифазное равновесие в четверных системах 258, 284
- Класс II, четырехфазное равновесие в тройных системах 202, 235, 324
 - пятифазное равновесие в четверных системах 258, 295
- Класс III, четырехфазное равновесие в тройных системах 213, 235
 - пятифазное равновесие в четверных системах 258
- Клаузиуса — Клапейрона уравнение 13, 358
- Количество фазы 18
- Компонент
 - определение 11
 - промежуточного состава 95, 221
- Конгруентное плавление в двойных сплавах 42, 94
 - в тройных сплавах 144, 234
 - превращение в двойных сплавах 94, 323
 - в тройных сплавах 221, 234
- Конденсация пара 309, 318
- Конода
 - критическая 169
 - двухвариантная 30
 - одновариантная 44
 - трехвариантная в тройной системе 132, 235
 - четырёхвариантная в четверной системе 254, 261
- Конодный гексаэдр 254
- Кривая испарения 18
- Кривая плавления (*PT*-диаграммы) 19
- Кривые нагрева 331
- Кривые охлаждения 331
 - «обратная скорость» 338
 - для тройных сплавов 334
- Критическая конода в тройных системах 169
- Критические кривые в тройных системах 172, 235
- Критические точки
 - в однокомпонентных системах 18
 - в двойных системах 92
 - в тройных системах 172, 235

Л

- Лешателье теорема 13, 319, 358
- Ликвация
 - в двойных сплавах 33, 52, 74
 - влияние скорости затвердевания 33
 - влияние переохлаждения 33
 - в тройных сплавах 142
- Ликвидус
 - двойной 8
 - определение отбором жидкой пробы 340
 - тройной 134
 - четверной 261
- Проекция в тройных системах 136, 227, 244
- проекция в четверных системах 273, 294
- измерение температуры 331

М

- Магний — алюминий 46
- Магний — кремний 95
- Максимумы
 - в двойных системах 41
 - в системе железо — хром 96
 - в тройных системах 144, 173
 - в четверных системах 303
- Максимальная точка сублимации 322
- Мартенсит (Fe — C-сплавы) 76
- Медь — золото —, упорядочение 97
- Медь — кислород 322
- Медь никель
 - гомогенизация 35
 - диаграмма равновесия 8
 - микроструктура в литом состоянии 35
 - пережог 38
- Медь — свинец
 - обрабатываемость 89
 - микроструктура монотектического сплава 89
 - микроструктура замонотектического сплава 89
 - диаграмма равновесия 89
- Медь — серебро
 - микроструктура эвтектики 49
 - микроструктура доэвтектического сплава 54
 - гомогенизация 56
 - пережог 60

- Видманштеттова структура 57
- диаграмма равновесия 48
- Медь — цинк
 - микроструктура диффузионной пары 129
 - диаграмма равновесия 129
- Металлографический метод 344
- Метастабильное равновесие в системе Fe — C 10, 19, 82
- Метатектическое превращение 110
- Минимумы
 - в двойных системах 41
 - в системе железо — хром 96
 - в тройных системах 144, 173
 - в четверных системах 303
- Минимум температуры плавления 322
- Многокомпонентные системы 251
- Модели тройных диаграмм 240
- Модифицирование эвтектик 61
- Монотектика
 - изотерма и точка 87, 333
 - превращение 87
 - предельные случаи 92
 - микроструктура 89
 - на диаграмме PT 319
 - в тройных системах 172
- Мышьяк
 - сублимация 22, 318
 - тройная точка 21
- Ms-линия (Fe — C-сплавы) 76

Н

- Натрий — цинк 116
- Неконгруентность
 - плавление 94, 99
 - превращение 47, 94, 110
 - промежуточная фаза на PT-диаграмме 322
- Неограниченная растворимость 26
- Непрерывная (геометрически) фаза; связь с физическими свойствами 65
- Нерастворимые компоненты 93
- Никель — медь 8

О

- Обезуглероживание железа 85
- Обрабатываемость свинцовистых сплавов 89
- Объемные изменения 343

- Объемные проценты, перевод в весовые и обратно 351
- Ограниченная растворимость
в жидком состоянии 87
в твердом состоянии 43
- Одновариантное равновесие
в однокомпонентных системах 18
в двухкомпонентных системах 44, 100
в трехкомпонентных системах 183, 235
в четырехкомпонентных системах 253
в пятикомпонентных системах 305
в многокомпонентных системах 306
- Однокомпонентные диаграммы 16, 24
- Однофазное равновесие
в однокомпонентных системах 20
в двойных системах 118
в тройных системах 234
в четвертых системах 253
- Окисление, влияние на состав 330
- Олово — висмут — кадмий — свинец 293
- Олово — сурьма — свинец (см. сурьма — свинец — олово)
- Остановка температурная 331
- Отбор проб для анализа 328
- Отжиг твердых растворов 38
- Ошибки при построении двойных диаграмм 125
- П**
- Палладий — водород 122
- Парциальное давление паров металла 21, 312
- Первичная составляющая в микроструктуре 52
- Первичные твердые растворы 43
- Пережог (границное оплавление) 37
в двойных доэвтектических сплавах 60
в тройных сплавах класса II 212
в тройных эвтектических сплавах 197
- Перенагрев 331
- Переохлаждение 330
эвтектидных сплавов 85
влияние на ликвацию 34
уменьшение 338
- Пересечение границ областей 122
на двойных диаграммах равновесия 46
на тройных изотермах 153
- Перитектика 99
предельные случаи 108
определение температуры 333
двойные сплавы 99, 104
физические свойства 109
PT-диаграммы 320
тройная 213
четверная 259
- Перитектические оболочки 104
- Перитектоид 110
предельные случаи 113
- Перлит
колонии 71
межпластинное расстояние 75
микроструктура 48, 72
- Пирометрия 338
- Плавнение
защитные меры 329
потери с испарением 330
- Платина — серебро 104
- Поверхностное натяжение 11
- Подшипниковые сплавы свинцовистые 89
- Порошковая металлургия 329
- Последовательность полей на диаграммах равновесия 295
- Правило рычага
двойные равновесия 30
тройные равновесия 133, 147
- Правило фаз 11
- Предэвтектидная составляющая 73
- Принцип исключения сечений 232
- Промежуточные фазы 94, 228
физические свойства 98
на PT-диаграммах 322
концентрационные пределы 95
в тройных сплавах 221
- Пятерная эвтектика 305
- Пятерное равновесие 303
- Пятерные кривые и точки 325
- Пятифазное равновесие в четверных системах 254
класс I 258, 284
класс II 258, 295

класс III 258

класс IV 259

Р

Равновесие 10

экспериментальное осуществление 327

так же двухвариантное, метастабильное и т. д.

Равновесная температура превращения 10

Разделенная эвтектика 55

Разрыв растворимости в жидком состоянии 341

Распад фазы при плавлении 99, 311 320

Расширение при затвердевании 13

Реальное затвердевание (неравновесное) 33

Рекалесценция 34, 331

Рентгеноструктурный анализ 346

С

Свинец — висмут 48

Свинец — висмут — кадмий — олово, эвтектика 293

Свинец — сурьма — олово (см. сурьма — свинец — олово)

Свободная энергия

приложение к построению диаграмм 358

Семерные кривые и точки 325

Серебро — алюминий 111

Серебро — кислород 120

Серебро — медь (см. медь — серебро)

Серебро — платина 104

Сжатие при затвердевании 13

Синтектические сплавы

затвердевание 115

микроструктура 116

диаграмма равновесия 115

Синтетический анализ 328

Скорость охлаждения, регулирования 338

Соединения химические

двойные 94

тройные 221

Солидус 3

в тройных системах 133

в четверных системах 261

определение температуры 331, 340

Сопряжение фазы

в двойных системах 30

в тройных системах 149, 235

в четверных системах 222

Состав

шкала о двухкомпонентных системах 8, 9

изображение в тройных системах 130

изображение в четверных системах 251

Сплав Вуда (микроструктура) 284, 293

Степени свободы 11

Структурные элементы

двойной диаграммы 118

тройной диаграммы 235

Субкритическое изотермическое превращение (Fe—C-сплавы) 74

Сублимация 22

кривая 19

сплавов 312

температура 7

Сурьма — свинец — олово

затвердевание, класс I 192

» класс II 207

диаграмма равновесия 195, 209

Сфероидизация 57, 82, 197

Fe—C-сплавы 82

S-кривые 76

Т

Твердый раствор внедрения 26, 43

Твердый раствор замещения 26, 43

Твердый раствор

границы 43

затвердевание 31

органический 43

распад 57

первичный 43

Температура, измерение 327

Температура превращения в твердом состоянии, экспериментальное определение 343

Температура — состав (ТХ-диаграммы) 316

получение из РТ-диаграмм 310

Термическая обработка

аустенизация 76

гомогенизация 36, 56, 82

изотермическая 78

нормализация 79

отжиг 38, 78

отпуск 80

пережог 37, 60, 197, 212

растворение 56

- сфероидизация 57, 82, 197
 температурные пределы 60
 тройных сплавов 44, 160, 196, 212
- Термический анализ 330
- Тетраэдр концентрационный (четверные диаграммы) 251
- Тигли для приготовления опытных сплавов 329
- Трапедия тройного четырехфазного равновесия класса II 202
- Треугольник концентрационный (тройные диаграммы) 131
- Треугольник тройного четырехфазного равновесия
 класс I 183
 класс III 213
- Трехвариантное равновесие
 в двойных системах 28
 в тройных системах 132, 139 234
 в четверных системах 253
- Трехфазное равновесие
 в двойных системах 119
 в тройных системах 146, 161 235
 в четверных системах 253, 266
- Тройная эвтектика
 диаграмма равновесия 184, 236
 вертикальные сечения 189
 затвердевание 191
 изотермические сечения 188
 плоскость 183
 превращение 183
 термообработка 196
- Тройное перитектическое превращение 214, 236
- Тройное перитектоидное превращение 237
- Тройной эвтектоид 198, 199, 236
- Тройные диаграммы равновесия, правила построения 237
- Тройные изоморфные системы 130
- Тройные кривые
 угол пересечения 358
 однокомпонентные *PT*-диаграммы 18
- Тройные монотектические системы 199, 236
- Тройные промежуточные фазы 221
- Тройные соединения 221
- Тройные точки 17
 металлов (таблица) 21
 последовательность 24
- TTT* — диаграмма 77
- У**
- Упорядочение 97
 в тройных сплавах 223
 структура кристаллов 97
- Ф**
- Фазы 11
 правило фаз 11
 число фаз 11
- Физические свойства
 двойные сплавы эвтектического типа 65
 изоморфные сплавы 39
 многофазные сплавы 65
 перитектические сплавы 109
 промежуточные фазы 98
 структурно - чувствительные
 тройные сплавы 39, 181
- Флюсы при плавке 330
- Х**
- Хром — железо, диаграмма равновесия 96
- Хрупкость в горячем состоянии 37
- Ц**
- Цементация железа 83
- Цинк — медь 129
- Цинк — натрий 116
- Ч**
- Четверная кривая 314
- Четверная перитектика 259
- Четверная точка 314
- Четверная эвтектика
 Bi — Cd — Pb — Sn 293
 точка 284
 реакция 258
 изотермы 251
- Четверной перитектоид 259
- Четверной эвтектоид 258
- Четверные изоморфные системы 261
- Четверные системы равновесия: 251
 однофазные 253
 двухфазные 253

- трехфазные 253
- четырефазные 254
- пятифазные 254
- изоплеты 253
- изотермы 252
- квазибинарные сечения 303
- квазитройные сечения 259, 303
- максимумы и минимумы 303
- солидус 261
- Четырехвариантное равновесие
 - в тройных системах 138
 - в четверных системах 253
- Четырефазное равновесие 235
 - в тройных системах 235
 - в тройных системах класс I 183
 - в тройных системах класс II 202
 - в тройных системах класс III 213
 - в четверных системах 275
- Чистота металлов при исследовании диаграмм 329
- Ш**
- Шестифазное равновесие в пятерных системах 305
- Э**
- Эвтектическая составляющая
 - глобулярная 48
 - сетка 60
 - розетки 60
 - «китайский шрифт» 49
 - пластинчатая 49
- Эвтектическая температура, определение по излому 342
- Эвтектическая точка изотерма 44
- Эвтектические системы, предельные случаи 68
- Эвтектические сплавы двойные
 - механические свойства 65
 - микроструктура 48
 - модифицированная 61
 - диаграмма равновесия 43
 - физические свойства 65
 - диаграммы *PT* и *PTX* 45, 314
- Эвтектические сплавы
 - тройные 184, 193, 324
 - четверные 284
- Эвтектический состав, определение в двойной системе 334
- Эвтектоидная изотерма 71
- Эвтектоидная система, предельные случаи 85
- Эвтектоидная составляющая 74
- Эвтектоидная температура, определение 333
- Эвтектоидные сплавы двойные
 - PT*-диаграмма 318
 - механические свойства 86
 - микроструктура 71
 - частичное превращение 80
 - диаграмма равновесия 70
- Эвтектоидные сплавы
 - тройные 199
 - четверные 258
- Электросопротивление 348
- Электрохимический анализ 350
- Эмульсия из несмешивающихся жидкостей 90