

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ  
ВОСТОЧНОУКРАИНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. ВЛАДИМИРА ДАЛЯ  
КРАСНОДОНСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ ИНЖЕНЕРИИ И МЕНЕДЖМЕНТА  
КАФЕДРА ИНЖЕНЕРНЫХ ДИСЦИПЛИН

*Колесников В.А.*

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

по дисциплине

**ТЕХНОЛОГИЯ МЕТАЛЛОВ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. ЧАСТЬ №. 3.**  
**ТИПЫ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ**

для студентов направления «Машиностроение»

Специальность: 7.090221 «Оборудование перерабатывающих и пищевых  
производств»

УТВЕРЖДЕНО

На заседании кафедры

«Инженерных дисциплин»

Протокол № 3 от 07.09.10 р.

КРАСНОДОН 2010

УДК 669.01 (075.8)

Конспект лекций по дисциплине «Технология металлов и материаловедение». Часть 3. Типы диаграмм состояния сплавов. Для студентов, которые обучаются по направлению «Машиностроение», специальность: 7.090221 «Оборудование перерабатывающих и пищевых производств». Конспект лекций на русском языке. Сост.: доц., к.т.н. Колесников В.А. Краснодар: изд-во ВНУ им. В.Даля, 2010. - 44 с.  
Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.  
Свідоцтво про публікацію електронного навчально-методичного видання.  
Електронний носій. Реєстраційний номер - 4507.

Изложены разделы, в которых подробно рассмотрены типы диаграмм, как двойных сплавов так и тройных. Приведены вопросы к разделам. Рис. Ист.

Сост.:

В.А. Колесников, доц., к.т.н.

Отв. за выпуск

В.А. Колесников, доц., к.т.н.

Рецензент:

Зав. каф.  
микро и наноэлектроники,  
совместитель каф. прикладного  
материаловедения, д.т.н., проф.

Г. Н. Кожемякин

## **1. КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ МАТЕРИАЛА РАССМОТРЕННОГО В ПРЕДЫДУЩИХ ЧАСТЯХ**

Уважаемые студенты в предыдущих двух лекциях курса «**Технология металлов и материаловедение**» Вы узнали, что свойства металлов определяются особенностями их строения: распределением и характером движения электронов в атомах; расположением атомов и ионов в пространстве, размерами, формой и характером кристаллических образований. Также с особенностями атомного строения связан характер взаимодействия металлов, их способность создавать различные соединения, состоящие из нескольких металлов (сплавы), металлы с неметаллами (например, карбиды, сульфиды и т.д.).

Под атомно-кристаллической структурой понимают взаимное расположение атомов, существующее в кристалле. Кристалл состоит из атомов (ионов), расположенных в определенном порядке, который периодически повторяется в трех измерениях.

**Кристаллическая решетка** представляет собой воображаемую пространственную сетку, в узлах которой располагаются атомы (ионы), образующие металл (твердое кристаллическое тело). Для реального металла характерно наличие большого количества дефектов строения, нарушающих периодичность расположения атомов в кристаллической решетке. Различают три типа дефектов кристаллического строения: **точечные, линейные и поверхностные**. Наиболее важный вид линейных дефектов — дислокации (лат. *dislocation* — смещение).

**Сплав** — макроскопически однородная смесь двух или большего числа химических элементов с преобладанием металлических компонентов. Основной или единственной фазой сплава, как правило, является твёрдый раствор легирующих элементов в металле, являющемся основой сплава. Под сплавом подразумевается вещество, полученное сплавлением двух или более. Элементами сплава могут быть металлы и неметаллы. Эти элементы

называются **компонентами** сплава. Сплавы имеют металлические свойства, например: металлический блеск, высокие электропроводность и теплопроводность. Иногда компонентами сплава могут быть не только химические элементы, но и химические соединения, обладающие металлическими свойствами. **Кристаллическое строение сплава** более сложное, чем чистого металла, и зависит от взаимодействия его компонентов при кристаллизации. Компоненты в твердом сплаве могут образовывать **твердый раствор, химическое соединение и механическую смесь**.

В металловедении **системами** являются металлы и металлические сплавы. Чистый металл представляет из себя простую однокомпонентную систему, сплав – сложную. Система – группа тел выделяемых для наблюдения и изучения.

**Компоненты** – вещества, образующие систему. В качестве компонентов выступают чистые вещества и химические соединения, если они не диссоциируют на составные части в исследуемом интервале температур.

**Фаза** – однородная часть системы, отделенная от других частей системы поверхностного раздела, при переходе через которую структура и свойства резко меняются.

**Вариантность** (С) (число степеней свободы) – это число внутренних и внешних факторов (температура, давление, концентрация), которые можно изменять без изменения фаз в системе.

Если вариантность  $C = 1$  (моновариантная система), то возможно изменение одного из факторов в некоторых пределах, без изменения числа фаз.

Если вариантность  $C = 0$  (нонвариантная система), то внешние факторы изменять нельзя без изменения числа фаз в системе.

Существует математическая связь между числом компонентов (К), числом фаз (Ф) и вариантностью системы (С). Это правило фаз или закон Гиббса

$$C = K - \Phi + 2 \quad (1.1)$$

Если принять, что все превращения происходят при постоянном давлении, то число переменных уменьшится

$$C = K - \Phi + 1 \quad (1.2)$$

Где:  $C$  – число степеней свободы,  $K$  – число компонентов,  $\Phi$  – число фаз, 1 – учитывает возможность изменения температуры.

Рассмотрим условия, при которых из двухкомпонентной жидкости выделяются твердые фазы. Учитывая, что давление постоянно, используем правило фаз в виде уравнения (2). Если система состоит только из одной жидкой фазы, то  $C = 2 + 1 - 1 = 2$ . Это означает, что в известных пределах можно произвольно изменять и температуру, и состав жидкости, оставляя систему однофазной. Таким образом, на диаграмме равновесия (в координатах состав - температура) однофазной двухкомпонентной системе соответствует плоскость.

Если из жидкости при ее охлаждении выделяется одна твердая фаза, то  $C = 1$ , и, следовательно, это моновариантное равновесие изображается линией. Такие линии ограничивают фазовые поля, т.е. области существования фаз, например, твердой или жидкой. Очевидно, точка пересечения двух линий соответствует одновременному существованию трех фаз - двух твердых и одной жидкой. Такое равновесие является невариантным ( $C = 0$ ), и изменение любого параметра (температуры или состава) приведет к исчезновению одной из фаз.

Процесс кристаллизации сплавов и связанные с ним закономерности строения сплавов изучают по диаграммам состояния. Диаграммы состояния - это графические изображения, показывающие в условиях равновесия фазовый состав и структуру сплавов в зависимости от температуры и химической концентрации компонентов.

Под равновесным состоянием сплава понимают такое состояние, при котором все фазовые превращения в сплаве полностью в соответствии с диаграммой состояния. Такое состояние наступает при медленном охлаждении сплава. По диаграммам состояния можно определить число фаз в сплавах, относительное количество каждой фазы, ее состав и природу: компоненты, твердый раствор, химическое соединение, определить температуры плавления, затвердевания и аллотропических превращений в сплавах.

Диаграммы состояния строят на основании результатов термического анализа, при котором для сплавов различного состава вычерчивают кривые охлаждения в координатах «температура – время». На кривых охлаждения каждого сплава фиксируют температуры фазовых превращений (критические точки). Затем критические точки различных сплавов переносят на диаграмму состояния, которую строят в координатах «температура – концентрация».

Точки, соответствующие температурам начала и конца кристаллизации, температурам фазовых превращений, соединяют плавными кривыми.

Диаграмма состояния может быть построена по данным кривых охлаждения сплавов различного состава.

При построении диаграмм состояния сплавов на оси абсцисс указывают химический состав или концентрацию сплава в процентах. Для этого горизонтальную линию определенной длины делят на сто одинаковых частей и каждое деление принимают за 1 % одного из компонентов сплава.

Построение кривых охлаждения является одним из методов физико-химического анализа и называется термическим анализом. Академиком Н.С. Курнаковым еще в 1904 г. был создан прибор для автоматической записи кривых охлаждения. В настоящее время физико-химический анализ наряду с использованием кривых охлаждения, микроскопическими методами и измерениями твердости включает рентгеноструктурные и рентгеноспектральные исследования.

## 2. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДЛЯ СПЛАВОВ, ОБРАЗУЮЩИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СМЕСИ ИЗ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ (I РОДА)

Оба компонента в жидком состоянии неограниченно растворимы, а в твердом состоянии нерастворимы и не образуют химических соединений.

Компоненты: вещества А и В ( $k = 2$ ).

Фазы: жидкость L, кристаллы А и кристаллы В (максимальное значение  $f = 3$ ).

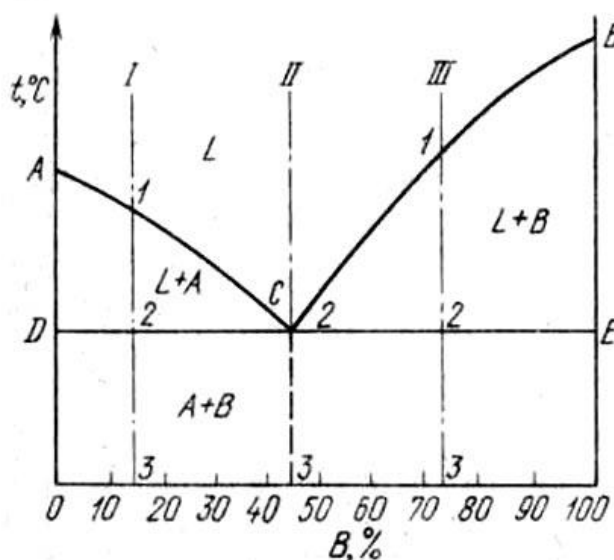


Рис. 2.1. Диаграмма состояния для сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов (I рода)

Линия ACB является линией ликвидус (начало кристаллизации), линия DCE — линией солидус (конец кристаллизации). На линии AC начинают (при охлаждении) выделяться кристаллы А, а на линии СВ — кристаллы В. На линии DCE из жидкости концентрации С одновременно выделяются кристаллы А и В.

Если взять какой-нибудь сплав, например сплав I, то кривая охлаждения для него будет иметь вид, показанный на рис. 2.2а. На этой кривой участок 0

— 1 соответствует охлаждению жидкого сплава, участок 1—2 — выделению кристаллов А, участок 2 — 2' — совместному выделению кристаллов А и В к участок 2' — 3 — охлаждению твердого тела. На рис. 2 - 4 схематически показано строение сплава в разные моменты кристаллизации. Из жидкости (рис. 2.2б) выделяются кристаллы Л, затем оставшаяся жидкость кристаллизуется с одновременным выделением кристаллов А к В. Рис. 2.2в показывает структуру уже закристаллизовавшегося металла; видны первичные выделения кристаллов А и механическая смесь кристаллов А + В, которые кристаллизовались одновременно.

Механическая смесь двух (или более) видов кристаллов, одновременно кристаллизовавшихся из жидкости, называется эвтектикой. Кривая охлаждения сплава эвтектической концентрации показана на рис. 2.5.2.б. На кривой охлаждения отрезок 0—2 соответствует охлаждению жидкого сплава, отрезок 2—2' — кристаллизации эвтектики и 2' — 3 — охлаждению закристаллизовавшегося сплава.

Кривая охлаждения заэвтектического сплава (сплав I можно назвать доэвтектическим, сплав II — эвтектическим и сплав III — заэвтектическим) изображена на рис. 2.2в. На кривой охлаждения отрезок 0—1 соответствует охлаждению жидкости, отрезок 1 — 2 выделению кристаллов В, 2 — 2' — кристаллизации эвтектики 2' — 3 — охлаждению закристаллизовавшегося сплава.

Отдельные моменты охлаждения сплава показаны на схемах структур на том же рисунке. В отличие от кристаллов *L*, которые на рис. 2.2а изображались белыми, кристаллы В на рис. 2.2в черные.

На диаграмме состояний (см. рис. 2.1.) показаны области существования различных фаз. Ниже эвтектической горизонтали DCE находятся две фазы — кристаллы А и В. Левее эвтектической концентрации из жидкости выделяются вначале кристаллы А, а затем эвтектика. Поэтому структурное состояние доэвтектического сплав можно обозначить через А+ эвтектика (А



+ В) и заэвтектического В+ эвтектика (А + В), хотя и в том и в другом случае в сплаве две фазы: А и В.

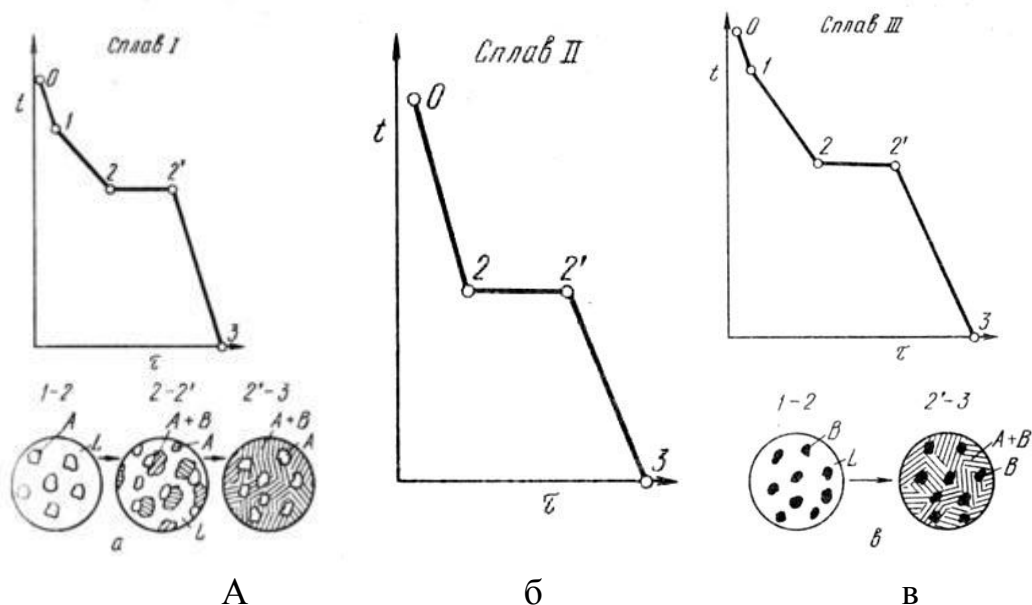


Рис. 2.2. Кривые охлаждения: доэвтектический сплав – а; эвтектический сплав – б; заэвтектический сплав – в;

### 3. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ЖИДКОМ И ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Весьма часто твердая фаза, выделяющаяся при охлаждении расплавов, состоит из кристаллов, образуемых обоими компонентами. Такая однородная система имеет переменный состав и называется твердым раствором. Твердые растворы – системы однофазные, подобно обычным жидким растворам, но в отличие от последних имеют кристаллическую структуру.

Неограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии обладают вещества, имеющие близкие значения атомных или ионных радиусов, энергии химической связи, сходное строение электронных оболочек и одинаковый тип кристаллической решетки (изоморфные вещества). Примерами таких систем могут служить Au–Ag, Cu–Au, Se–Ge, NaCl–NaBr и другие.

Приведем пример построения диаграммы состояния с неограниченной растворимостью. Оба компонента неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях и не образуют химических соединений.

Компоненты: А, В.

Фазы: L,  $\alpha$ .

Если два компонента неограниченно растворяются в жидком и твердом состояниях, то возможно существование только двух фаз — жидкого раствора L и твердого раствора  $\alpha$ . Следовательно, трех фаз быть не может, кристаллизация при постоянной температуре не наблюдается и горизонтальной линии на диаграмме нет.

Диаграмма, изображенная на рис. 3.1а, состоит из трех областей: жидкость, жидкость + твердый раствор и твердый раствор.

Линия AmB является линией ликвидус, а линия AnB — линией солидус. Процесс кристаллизации изображается кривой охлаждения сплава (рис. 3.1б).

Точка 1 соответствует началу кристаллизации, точка 2 — концу. Между точками 1 и 2 (т. е. между линиями ликвидус и солидус) сплав находится в двухфазном состоянии. При двух компонентах и двух фазах система моновариантна ( $c = k - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ ), т. е. если изменяется температура, то изменяется и концентрация компонентов в фазах; каждой температуре соответствуют строго определенные составы фаз. Концентрация и количество фаз у сплава, лежащего между линиями солидус и ликвидус, определяются правилом отрезков. Так, сплав K в точке a состоит из жидкой и твердой фаз. Состав жидкой фазы определится проекцией точки b, лежащей на линии ликвидус, а состав твердой фазы — проекцией точки c, лежащей на линии солидус. Количество жидкой и твердой фаз определяется из следующих соотношений: количество жидкой фазы  $ac/bc$ , количество твердой фазы  $ba/bc$ .

Во всем интервале кристаллизации (от точки 1 до точки 2) из жидкого сплава, имеющего исходную концентрацию K, выделяются кристаллы, более богатые тугоплавким компонентом. Состав первых кристаллов определится

проекцией  $s$ . Закончиться кристаллизация сплава  $K$  должна в точке 2, когда последняя капля жидкости, имеющая состав 1, затвердеет. Отрезок, показывающий количество твердой фазы, равнялся нулю в точке 1, когда только началась кристаллизация, и количеству всего сплава в точке 2, когда кристаллизация закончилась. Состав жидкости изменяется по кривой 1 — 1, а состав кристаллов — по кривой  $s$  — 2, и в момент окончания кристаллизации состав кристаллов такой же, как и состав исходной жидкости.

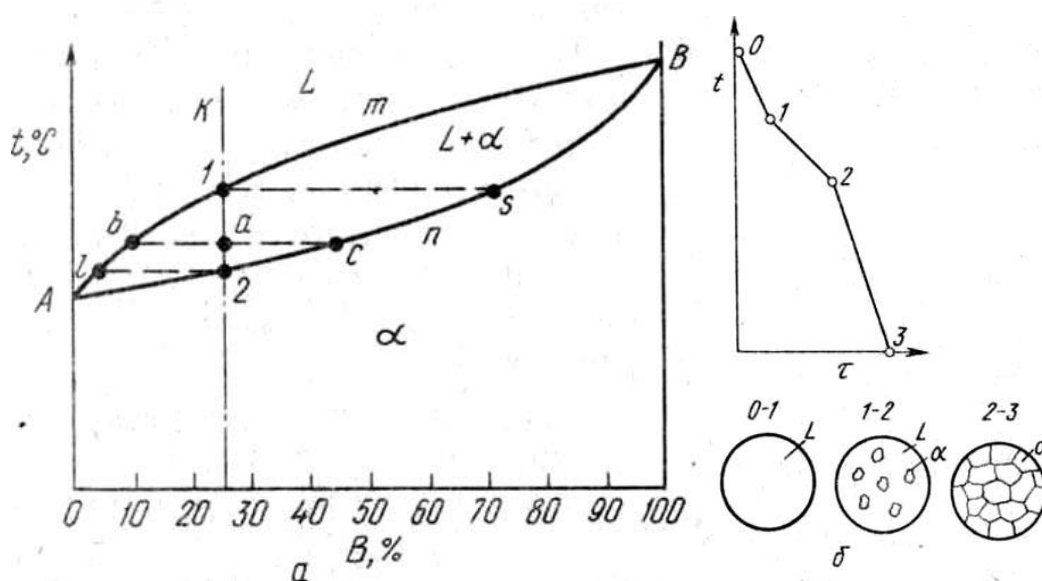


Рис. 3.1. Диаграммы состояния с неограниченной растворимостью – а; кривая охлаждения и этапы кристаллизации - б

Аналогичный вид имеет диаграмма состав–температура для двух жидкостей, неограниченно смешивающихся в жидком и парообразном состоянии.

Приведем пример диаграммы 2-го рода, которая соответствует сплавам, у которых компоненты и в жидком и в твердом состоянии образуют раствор. К ним относятся сплавы медь — никель, железо—никель и др. Диаграмма

состояния сплавов медь — никель приведена на рис. 3.2. Кривая 1 относится к чистой меди, точка кристаллизации которой  $1083\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а кривая 5 — к никелю, точка кристаллизации которого  $1452\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Кривая 2 характеризует кристаллизацию 20%-ного сплава никеля (или 80%-ного сплава меди).

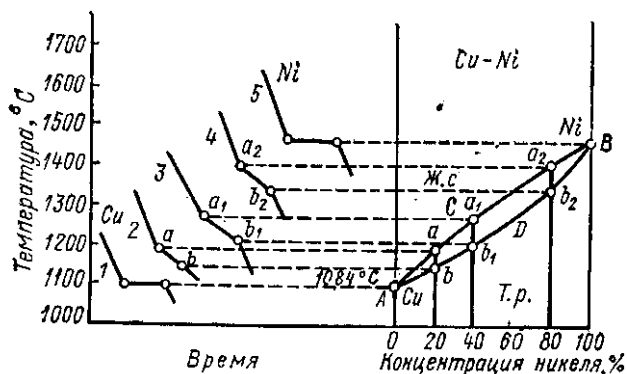


Рис. 3.2. Диаграмма состояния сплавов медь—никель

Началу кристаллизации этого сплава соответствует точка  $a$ , когда кристаллизуется решетка меди, в которой имеется 20% никеля. В точке  $b$  кристаллизация заканчивается. Аналогично кристаллизуется 40%-ный (кривая 3) и 80%-ный (кривая 4) сплавы никеля, однако точки начала ( $a_1$  и  $a_2$ ) и конца ( $b_1$  и  $b_2$ ) кристаллизации у первого сплава ниже, чем у второго. Перенеся все точки начала и конца кристаллизации меди и никеля и указанных выше сплавов на основную диаграмму (рис. 3.2 справа) и соединив эти точки, получим линию ликвидуса  $ACB$  и линию солидуса  $ADB$ . Выше линии  $ACB$  сплавы меди с никелем находятся в жидком состоянии, а ниже линии  $ADB$  — в твердом. В зоне между  $ACB$  и  $ADB$  имеются две фазы: жидкий сплав и кристаллы твердого раствора никеля в меди. Диаграмма 2-го рода отличается от диаграммы 1-го рода тем, что здесь образуется одна кристаллическая решетка, а значит, нет и эвтектического сплава, как это наблюдается у сплавов, образующих механическую смесь. Диаграмма 3-го рода, соответствующая сплавам, которые в результате затвердевания образуют химические соединения, в данном учебнике не рассматривается. В некоторых сплавах могут одновременно находиться механическая смесь,

твердый раствор и химическое соединение. Примером служат железоуглеродистые сплавы — сталь и чугун, подробно рассматриваемые в следующих разделах и главах.

#### ***4. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДЛЯ СПЛАВОВ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ (III РОДА)***

Оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограниченно в твердом и не образуют химических соединений.

Компоненты: А, В.

Фазы: L,  $\alpha$ ,  $\beta$ .

В сплавах такого рода возможно существование: жидкой фазы, твердого раствора компонента В в А, который мы будем называть  $\alpha$ -раствором, и твердого раствора компонента А в В, который обозначим через  $\beta$ . В этих сплавах возможно неинвариантное равновесие при одновременном сосуществовании трех фаз: L,  $\alpha$ ,  $\beta$ . В зависимости от того, какая реакция протекает в условиях существования трех фаз, могут быть два вида диаграмм: диаграмма с эвтектикой и диаграмма с перитектикой.

##### ***4.1. ДИАГРАММА С ЭВТЕКТИКОЙ***

В этой системе не образуются фазы, представляющие собой чистые компоненты. Из жидкости могут выделяться только твердые растворы  $\alpha$  или  $\beta$ . Следовательно, около вертикалей А и В, соответствующих чистым компонентам, находятся области существования твердых растворов  $\alpha$  или  $\beta$ . Предельная растворимость компонента В в А определяется линией DF, а предельная растворимость А в В — линией CG.

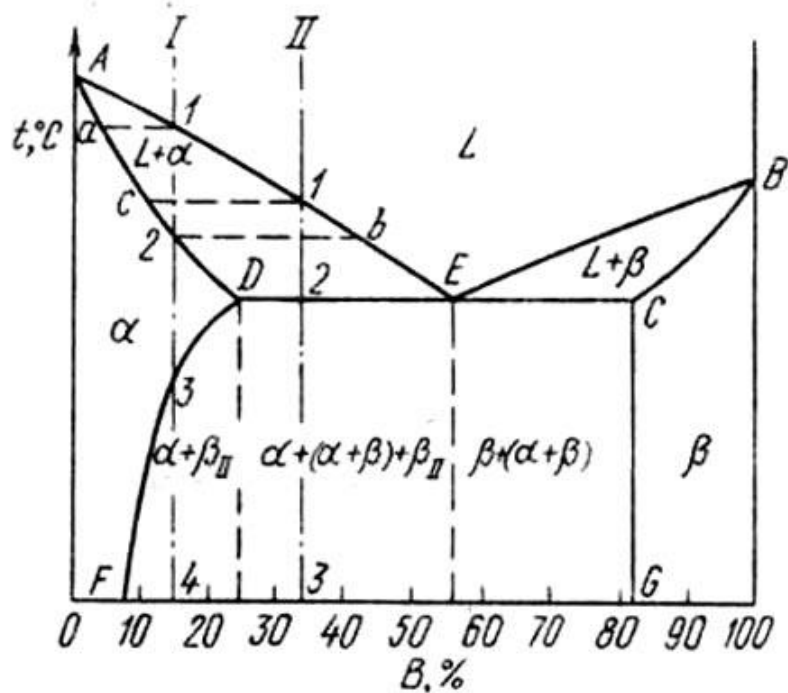
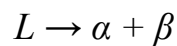


Рис. 4.1.1. Пример диаграммы с эвтектикой.

Сплавы, находящиеся между этими двумя линиями, находятся за пределами растворимости двухфазными, состоящими из  $\alpha + \beta$ . Окончание кристаллизации происходит по эвтектической реакции



Линия  $AEB$  является на этой диаграмме линией ликвидус, линия  $ADCB$  — линией, солидус. Зная правило фаз и правило отрезков, можно проследить за процессом кристаллизации любого сплава.

**Кристаллизация сплава I.** Выше точки  $I$  сплав находится в жидком состоянии. В точке  $I$  начинается процесс кристаллизации. Выделяются кристаллы твердого раствора  $\alpha$ , концентрация которого изменяется по кривой  $a - 2$ , а состав жидкости изменяется по кривой  $1 - b$ . В точке  $2$  кристаллизация закончится, и полученные кристаллы твердого раствора должны иметь (для равновесной кристаллизации) концентрацию исходной жидкости. Эти кристаллы не претерпевают изменений до точки  $3$ , лежащей на линии предельной растворимости. Ниже этой точки твердый раствор  $\alpha$  является пересыщенным и выделяет избыточные кристаллы. Такими

кристаллами являются кристаллы  $\beta$ -твердого раствора, что определяют, применяя правило рычага для сплава, лежащего внутри двухфазной области  $\alpha + \beta$  (т. е. для сплава ниже линии  $DF$ ).

Состав твердого раствора  $\alpha$  изменяется по кривой  $3 - F$ , вследствие выделения кристаллов  $\beta$  концентрации  $G$ . Количество кристаллов  $\beta$  при охлаждении увеличивается. Количество кристаллов  $\beta$ , выделившихся из сплава I, характеризуется отрезком от вертикали I до линии  $3 - F$ .

Кривая охлаждения и схемы структур этого сплава при различных температурах показаны на *рис. 4.1.1*.

Кристаллы  $\beta$ , выделившиеся из твердого раствора, называются вторичными кристаллами и часто обозначаются символом  $\beta_{II}$  в отличие от первичных  $\beta$  - кристаллов ( $\beta_I$ ), выделяющихся из жидкости. Процесс выделения вторичных кристаллов из твердой фазы носит название вторичной кристаллизации в отличие от процесса первичной кристаллизации, когда кристаллы (первичные) образуются в жидкой фазе.

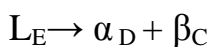
Нужно отметить, что сплав, концентрация которого лежит левее точки  $F$ , не будет иметь вторичных выделений  $\beta$  - кристаллов.

Так как линия  $CG$  в отличие от линии  $FD$  изображена на *рис.* вертикальной, т. е. растворимость компонента  $\alpha$  в  $\beta$  не зависит от температуры, то вторичных выделений  $\alpha$ -кристаллов нет, но они были бы, если бы линия  $CG$  была наклонена вправо, т. е. растворимость уменьшалась бы с понижением температуры.

Точка  $D$  для твердого раствора  $\alpha$  показывает максимальную растворимость компонента  $B$  в компоненте  $A$  при наиболее благоприятных условиях.

Кристаллизация сплава II. При кристаллизации этого сплава, в отличие от предыдущего, при достижении горизонтальной линии  $DEC$  наступает инвариантная реакция. В равновесии находятся три фазы — жидкость  $E$ ,  $\alpha$ -кристаллы состава точки  $D$  и  $\beta$ -кристаллы состава точки  $C$ . Индекс возле символа, обозначающего фазу, показывает состав фазы. Например,  $\alpha_D$

означает твердый раствор  $\alpha$  состава точки D. По достижении температуры, соответствующей горизонтали DEC, наступает эвтектическая реакция — из жидкости выделяются кристаллы обоих твердых растворов:



Реакция эта невариантна, так как при двух компонентах в реакции участвуют три фазы ( $c = k - f + + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ ).

Все три фазы, участвующие в реакции, имеют определенные составы (проекции точек E, D и C) и температура их превращения постоянна.

В результате кристаллизации сплава II, кроме первичных (выделившихся при охлаждении от точки 1 до точки 2) кристаллов  $\alpha$ , образуется еще эвтектика  $\alpha + \beta$ .

При дальнейшем охлаждении вследствие изменения растворимости  $\alpha$ -кристаллы выделяют вторичные кристаллы  $\beta_{II}$  при нормальной температуре  $\alpha$ -кристаллы (как первичные, так и входящие в эвтектику) будут иметь состав, отвечающий точке F.

Кривая охлаждения сплава II и структуры этого сплава показаны на *рис. 4.1.2б*.

Выделение вторичных кристаллов из эвтектических составляющих обычно не обнаруживается при микроскопическом исследовании, так как вторичные выделения объединяются с такой же (одноименной) фазой эвтектики.

Несмотря на многообразие структурных составляющих окончательно охлажденный сплав содержит только две фазы  $\alpha$  и  $\beta$ , и правило фаз, если его применить ниже линии DE покажет все количество  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз независимо от того, в какой структурной форме они находятся.



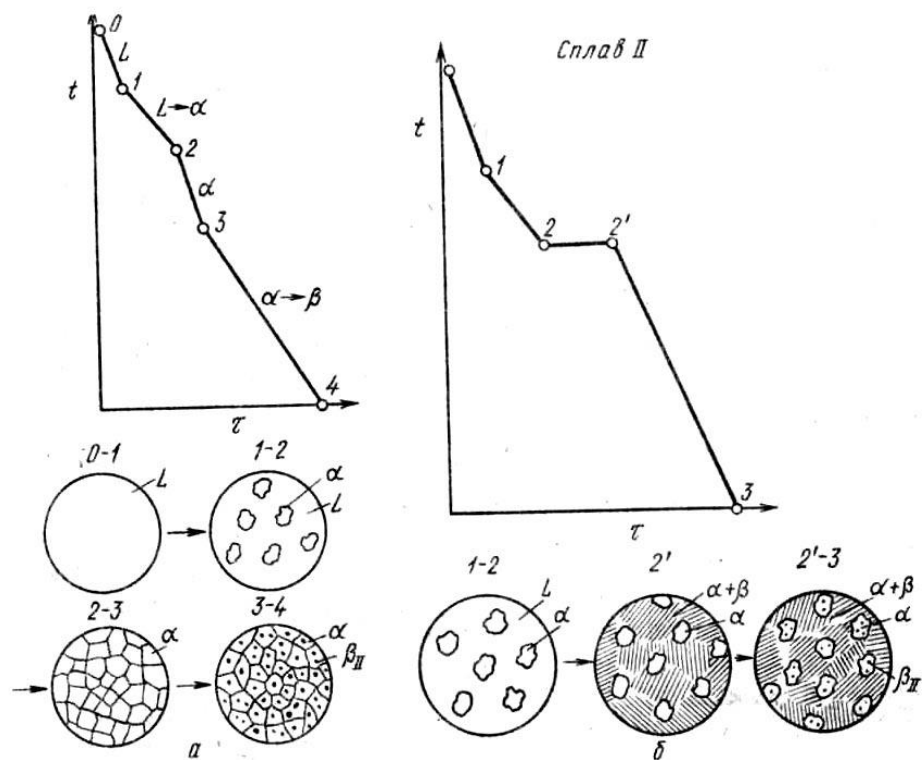


Рис. 4.1.2. Кривые охлаждения сплавов I и II и схемы структур

## 4.2. ДИАГРАММА С ПЕРИТЕКТИКОЙ

При эвтектическом превращении жидкость кристаллизуется с образованием двух твердых фаз. Возможен и другой тип неинвариантного превращения (трехфазного равновесия), когда жидкость реагирует с ранее выпавшими кристаллами и образует новый вид кристаллов  $L + \beta \rightarrow \alpha$

Реакция подобного типа называется перитектической. Диаграмма с перитектическим превращением показана на рис. 4.2.1а. На диаграмме показаны три однофазные области: жидкость L и ограниченные твердые растворы  $\alpha$  и  $\beta$ .

Линия ABC является линией ликвидус, линия APDB — линией солидус.

**Кристаллизация сплава I.** Кристаллизация начинается в точке 1, когда из жидкости выпадают кристаллы  $\beta$  - раствора состава точки b. Затем по мере снижения температуры жидкость меняет свою концентрацию по линии

ликвидус от точки  $I$  до точки  $C$ , а кристаллы  $\beta$  — по линии солидус от точки  $b$  до точки  $D$ . По достижении перитектической горизонтали  $CPD$  состав жидкости будет отвечать точке  $C$ , а состав кристаллов — точке  $D$ . Эти обе фазы реагируют и дают третью фазу  $\alpha$ , концентрация которой определяется точкой  $P$  — третьей точкой на горизонтали. Перитектическая реакция изображается следующим образом:

$L_C + \beta_D \rightarrow \alpha_P$  или в более общем случае  $L + \beta \rightarrow \alpha$  так как точки  $D$  и  $P$  показывают предельную концентрацию твердых растворов  $\beta$  и  $\alpha$  (для простоты линии предельной растворимости даны вертикальными). Количественное соотношение фаз при перитектической реакции, необходимое для образования  $\alpha$ -фазы, определяется по правилу отрезков соотношением

$$\underline{\text{Количество } \beta = CP}$$

$$\text{Количество } L = PD$$

В рассматриваемом же сплаве количество участвующих в перитектической реакции кристаллов  $\beta$  и жидкости определяется соотношением

$$\underline{\text{Количество } \beta = C2}$$

$$\text{Количество } L = 2D$$

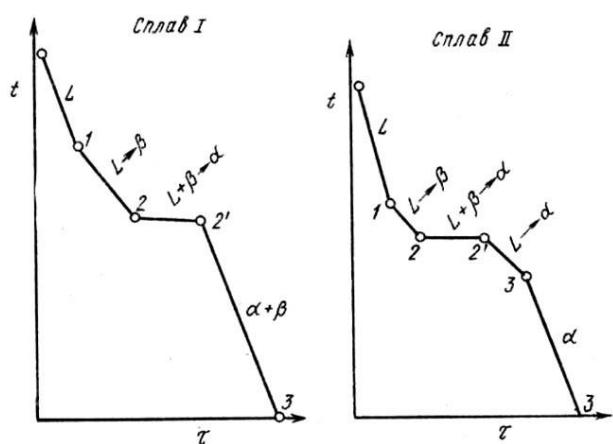
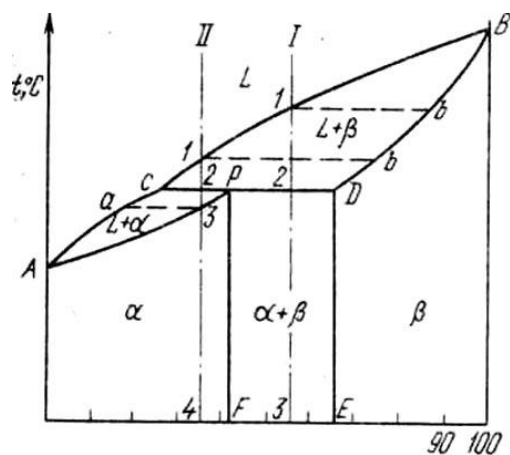
т. е. в данном сплаве имеется избыток  $\beta$ -фазы по сравнению с тем количеством, которое необходимо для образования  $\alpha$ -кристаллов. Поэтому по окончании реакции в избытке остаются  $\beta$ -кристаллы. Следовательно, в структуре будут продукты перитектической реакции (т. е.  $\alpha$ -кристаллы) и оставшиеся избыточные первичные  $\beta$ -кристаллы. Чем ближе точка 2 лежит к точке  $P$ , тем меньше в реакции остается избыточных  $\beta$ -кристаллов.

Для сплава, отвечающего по концентрации точке  $P$ , соотношение реагирующих при перитектическом превращении жидкости и  $\beta$ -кристаллов

таково, что оно как раз достаточно для образования  $\alpha$ -кристаллов предельной концентрации.

На *рис. 4.2.1б* показана кривая охлаждения сплава *I*. Для перитектической кристаллизации (средняя схема) характерно то, что новая  $\alpha$ -фаза появляется на границе реагирующей друг с другом жидкости и  $\beta$ -кристаллов. Для сплава *I* перитектической реакцией заканчивается процесс кристаллизации.

**Кристаллизация сплава II** (*рис. 4.2.1в*). Отличие кристаллизации этого сплава от кристаллизации сплава *I* состоит в том, что при перитектической температуре имеется избыток жидкой фазы по сравнению с тем количеством, которое необходимо для образования  $\alpha$ -кристаллов концентрации *P*. Поэтому перитектическое превращение заканчивается исчерпанием  $\beta$ -твердого раствора, и оставшаяся жидкость в интервале между точками *2'*— *3* кристаллизуется в  $\alpha$ -фазу. При этом концентрация жидкости изменяется по кривой *C* — *a*, а концентрация образующихся  $\alpha$ -кристаллов — по *P* — *3*.



а б в

Рис.4.2.1. Диаграмма с перитектикой, кривые охлаждения

**5. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДЛЯ СПЛАВОВ ОБРАЗУЮЩИХ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (IV РОДА)**

**5.1. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДЛЯ СПЛАВОВ ОБРАЗУЮЩИХ УСТОЙЧИВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Химическое соединение характеризуется определенным соотношением компонентов, а это отражается на диаграмме вертикальной линией, проходящей на оси абсцисс через точку, отвечающую соотношению компонентов в химическом соединении. Если компоненты  $A$  и  $B$  образуют химическое соединение  $A_nB_m$ , то, следовательно, на  $n + m$  его атомов

приходится  $n$  атомов  $A$  и  $m$  атомов  $B$ . Определенному атомному соотношению соответствует и определенное соотношение по массе.

Химическое соединение устойчиво, если его можно нагреть без разложения до расплавления, и неустойчиво, если при нагреве оно разлагается. В зависимости от этого могут быть два вида диаграмм. Кроме того, возможно образование нескольких химических соединений между двумя компонентами, а также растворимость на базе химического соединения — эти обстоятельства также находят отражение в диаграмме состояния.

Диаграмма с устойчивым химическим соединением

Предположим, что оба компонента образуют одно устойчивое соединение  $A_nB_m$ , причем и это соединение, и чистые компоненты не образуют в твердом состоянии растворов.

Компонентами системы являются вещества  $A$  и  $B$ , а твердыми фазами —  $A, A_nB_m$  и  $B$ . Из четырех возможных в этой системе фаз могут сосуществовать три  $L, A, A_nB_m$  или  $L, B, A_nB_m$ .

Это химическое соединение устойчиво, поэтому оно может быть нагрето без разложения до своей температуры плавления (точка  $C$ ). Химическое соединение плавится при постоянной температуре. Плавление химического соединения при постоянной температуре вполне соответствует правилу фаз. Химическое соединение можно рассматривать как однокомпонентную систему (один компонент — химическое соединение, тогда при плавлении  $c = k - f + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$

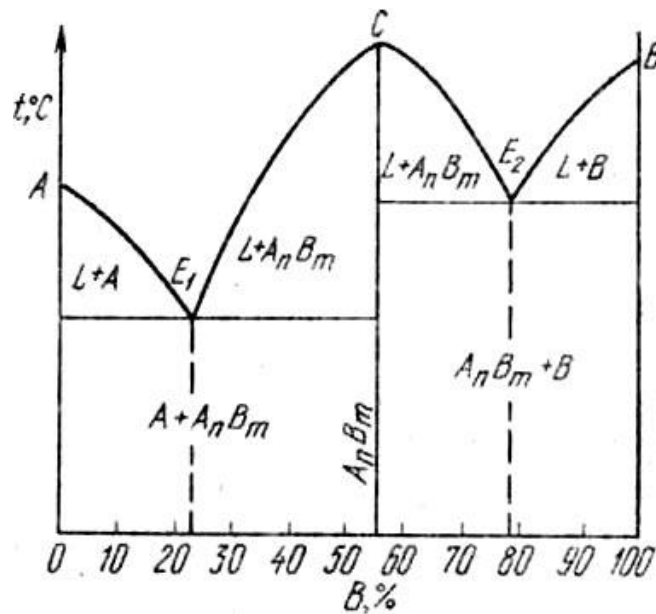


Рис. 5.1.1. Диаграмма состояния для сплавов образующих устойчивые химические соединения

## 5.2. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДЛЯ СПЛАВОВ ОБРАЗУЮЩИХ НЕУСТОЙЧИВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Химическое соединение характеризуется определенным соотношением компонентов, а это отражается на диаграмме вертикальной линией, проходящей на оси абсцисс через точку, отвечающую соотношению компонентов в химическом соединении. Если компоненты  $A$  и  $B$  образуют химическое соединение  $A_n B_m$ , то, следовательно, на  $n$  его атомов приходится  $n$  атомов  $A$  и  $m$  атомов  $B$ . Определенному атомному соотношению соответствует и определенное соотношение по массе.

Химическое соединение устойчиво, если его можно нагреть без разложения до расплавления, и неустойчиво, если при нагреве оно разлагается. В зависимости от этого могут быть два вида диаграмм. Кроме того, возможно образование нескольких химических соединений между двумя компонентами, а также растворимость на базе химического соединения — эти обстоятельства также находят отражение в диаграмме состояния.

В отличие от диаграммы с устойчивым химическим соединением на рис. приведена диаграмма состояний, где два компонента образуют неустойчивое химическое соединение, которое при нагреве до определенной температуры ( $t_1$ ) разлагается на жидкость и один из компонентов, т. е. не расплавляется полностью.

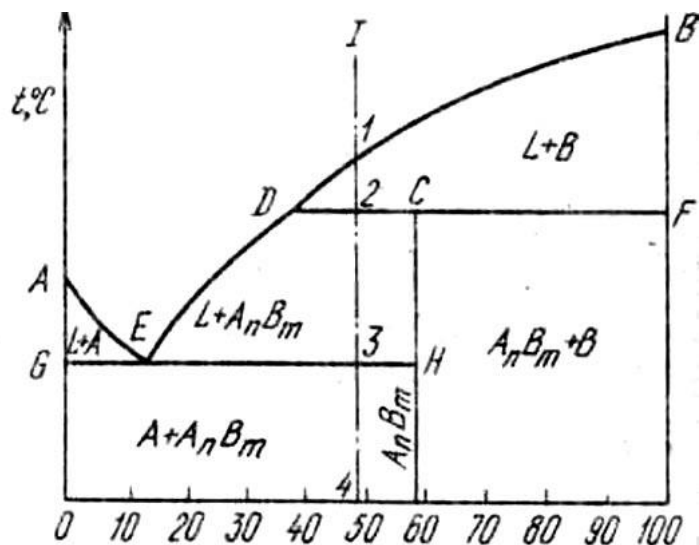
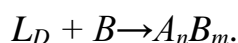


Рис. 5.2.1. Диаграмма состояния для сплавов образующих неустойчивые химические соединения

На линии  $DCF$  находятся в равновесии три фазы: жидкость концентрации  $D$ , кристаллы компонента  $B$  и кристаллы химического соединения  $A_nB_m$ .

При нагреве неустойчивое химическое соединение  $A_nB_m$  распадается на жидкость концентрации  $D$  и кристаллы  $B$ . При охлаждении, следовательно, произойдет обратная реакция:



Реакция эта подобна перитектической; жидкость реагирует с ранее выпавшими кристаллами, но образует не новый твердый раствор, как в случае перитектической реакции, а химическое соединение.

Процесс кристаллизации сплава  $I$  в равновесных условиях будет протекать следующим образом. В точке  $I$  начинается кристаллизация, выпадают кристаллы  $B$ , и концентрация жидкости изменяется по кривой  $I—D$ . В точке  $2$  при постоянной температуре образуется неустойчивое химическое соединение по уравнению, приведенному выше. По окончании реакции в избытке остается жидкость, которая кристаллизуется с выделением соединения  $A_nB_m$  до тех пор, пока концентрация жидкости не достигнет точки  $E$ . Тогда оставшаяся жидкость кристаллизуется в эвтектику, состоящую из кристаллов  $A$  и химического соединения. Следовательно, на кривой будем иметь две площадки: верхнюю, соответствующую образованию неустойчивого химического соединения, и нижнюю, соответствующую образованию эвтектики  $A + A_nB_m$ .

### **5.3. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДЛЯ СПЛАВОВ, ИСПЫТЫВАЮЩИХ ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

В приведенных выше диаграммах рассматривали первичные превращения, связанные с процессом кристаллизации жидкого сплава.

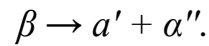
При вторичной кристаллизации вследствие изменения растворимости с изменением температуры выделяются вторичные кристаллы. Вторичная кристаллизация наблюдается и в том случае, если хотя бы один из компонентов претерпевает аллотропические превращения. Таким образом, превращения в твердом состоянии наблюдаются во всех тех случаях, при которых хотя бы один из компонентов обладает полиморфизмом (т. е. в диаграммах, где компонентами являются железо, олово, кобальт, марганец, титан, цирконий и некоторые другие элементы).

В рассматриваемых диаграммах с полиморфными превращениями верхняя часть диаграммы характеризует первичную кристаллизацию, нижняя — вторичную.



Если низкотемпературные модификации ограниченно растворимы друг в друге, а высокотемпературные — неограниченно, то получим сочетание диаграмм.

При температуре, соответствующей линии  $CED$ , происходит распад  $\beta$ -твердого раствора с одновременным выделением  $\alpha'$ - и  $\alpha''$ -твердых растворов:



Превращение протекает аналогично кристаллизации эвтектики, но исходным маточным раствором является не жидкость, а твердый раствор. В отличие от кристаллизации эвтектики из жидкости подобное превращение называется не эвтектическим, а эвтектоидным, а смесь полученных кристаллов — эвтектоидом.

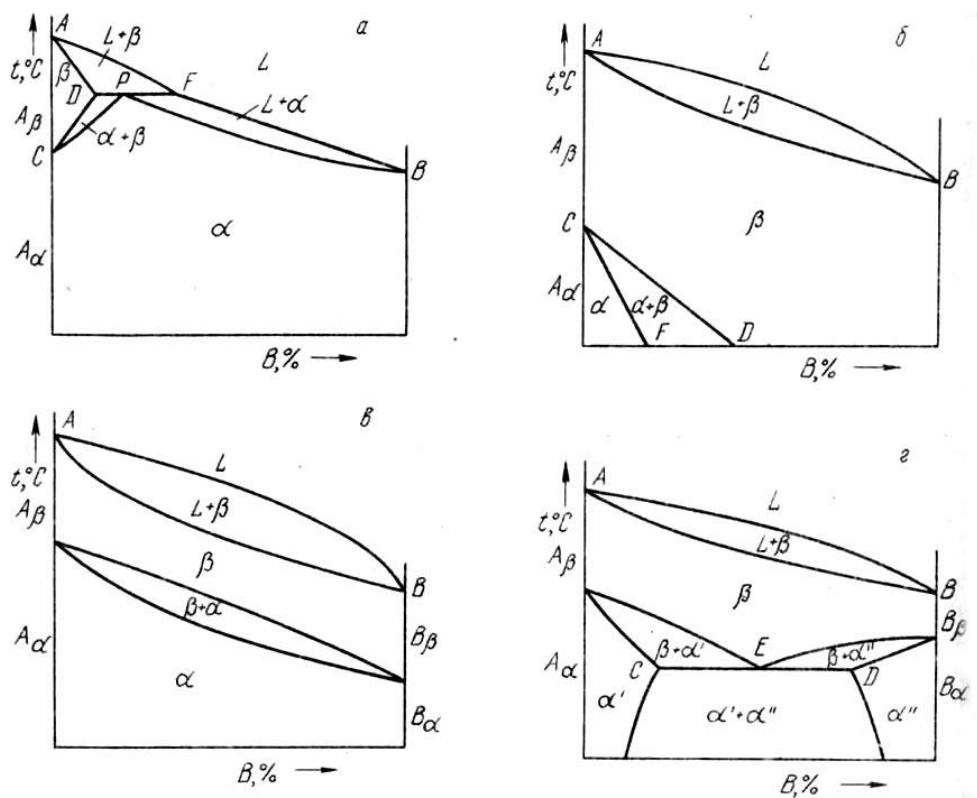


Рис. 2.8.4.1. Диаграмма состояния для сплавов, испытывающих полиморфные превращения

## 6. ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ

**Тройные системы**, трёхкомпонентные системы, физико-химические системы, состоящие из трёх компонентов. Примерами практически важных тройных систем являются металлические сплавы, а также сплавы солей, окислов (шлаки), сульфидов (штейны), системы из воды и 2 солей с общим ионом. Согласно правилу фаз, вариантность (число термодинамических степеней свободы) конденсированных тройных систем (не содержащих газообразной фазы) при постоянном давлении определяется выражением  $u = 4 - j$ , где  $j$  — число фаз системы. Чтобы получить представление о характере взаимодействия компонентов и практическом применении тройных систем, необходимо знать их *диаграммы состояния* и *диаграммы состав — свойство*.

**Диаграмма состав — свойство**, графическое изображение зависимости между составом физико-химической системы и численными значениями её физических или механических свойств (электропроводности, твёрдости, вязкости, показателя преломления и др.). Диаграмма состав — свойство, построенная при постоянной температуре, называется *изотермой свойства*, при переменной температуре — *политермой свойства*, при постоянном давлении — *изобарой свойства*, при переменном давлении — *полибарой свойства*.

Состояние тройной системы однозначно определяется (при постоянном давлении) 3 переменными: температурой  $T$  и концентрациями 2 компонентов (концентрация третьего компонента определяется из условия  $x + y + z = 100$ , где  $x, y, z$  — концентрации компонентов). Концентрации обычно выражают в процентах (атомных, молекулярных, по массе). Следовательно, для изображения диаграмм состояния тройной системы необходимо трёхмерное пространство: два измерения служат, чтобы показать изменения состава, а третье показывает изменение температуры фазовых превращений (или свойств). Температуру (или величину свойства) откладывают по

вертикальной оси; для указания состава тройной системы обычно применяют равносторонний треугольник, который называется концентрационным (рис.6.1). Его вершины  $A, B, C$  соответствуют чистым компонентам  $A, B, C$ . Каждая сторона треугольника разделена на 100 равных частей. Составы двойных систем  $A - B, B - C$  и  $A - C$  изображают точками на сторонах  $AB, BC$  и  $AC$ , а составы Т. с. — точками  $F$  внутри треугольника  $ABC$ . Способы определения состава в точке  $F$  основаны на геометрических свойствах равносторонних треугольников: например прямые  $Fa, Fb$  и  $Fc$ , параллельные соответственно сторонам  $BC, AC$  и  $AB$ , отсекают отрезки  $Ca, Ab$  и  $Bc$ , сумма которых равна стороне треугольника. Точке  $F$  на рис. 5.1 соответствует  $x\% A, y\% B$  и  $z\% C$ .

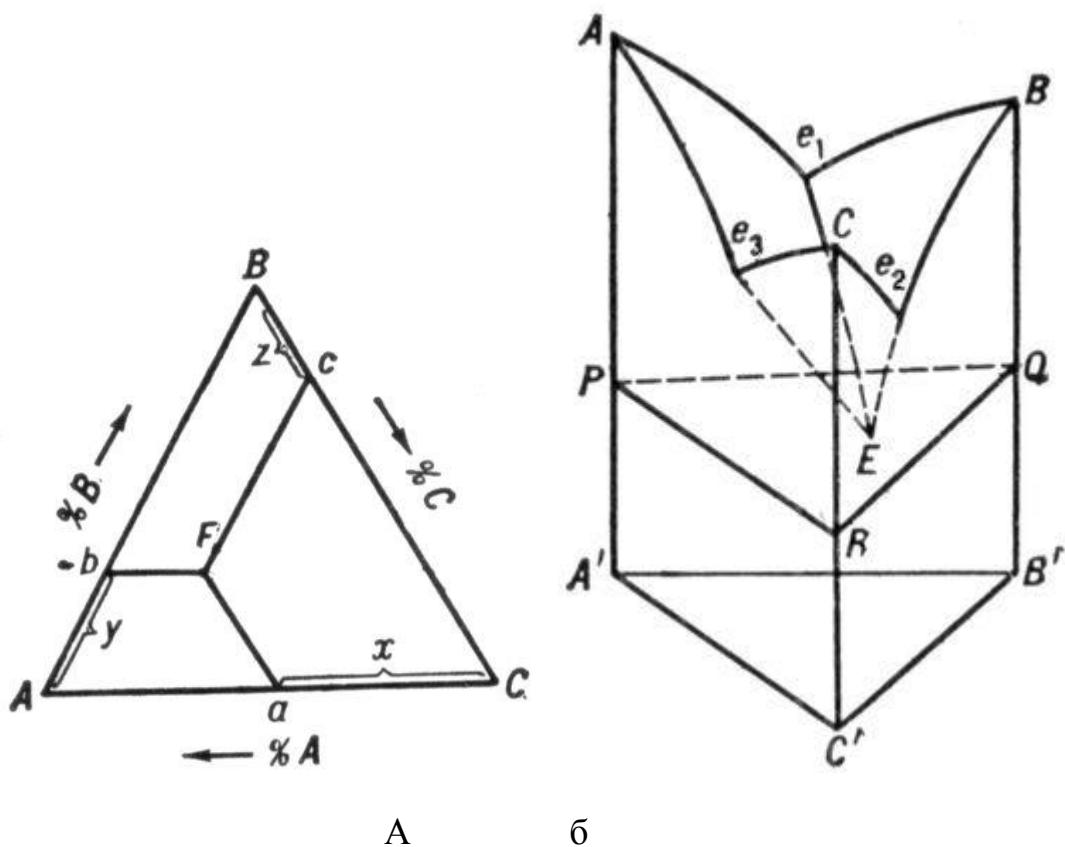


Рис. 6.1. Равносторонний концентрационный треугольник тройной системы – а; трехмерная диаграмма состояния в виде трехгранной призмы

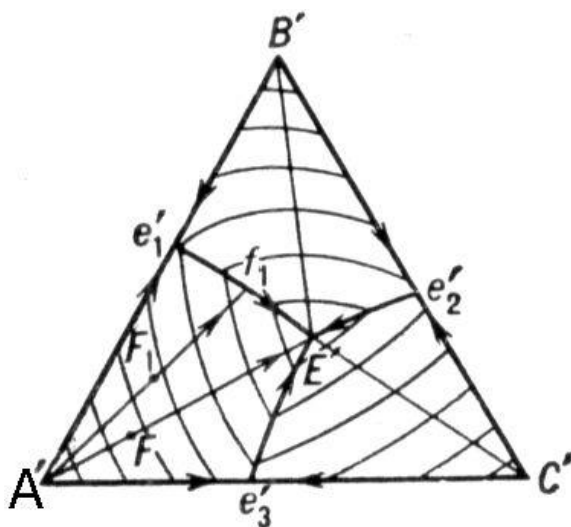
- б

Трёхмерные диаграммы состояния тройных систем представляют в виде трёхгранных призм, ограниченных сверху сложными поверхностями ликвидуса, являющимися геометрическим местом точек, каждая из которых соответствует температуре начала кристаллизации. На рис. 5.1б показан простейший пример диаграммы состояния тройной системы  $A - B - C$ , компоненты которой не образуют между собой химических соединений, неограниченно взаимно растворимы в жидком состоянии и не способны к полиморфным превращениям. Двойные системы  $A - B$ ,  $B - C$  и  $A - C$  с эвтектическими точками  $e_1$ ,  $e_2$  и  $e_3$  изображают на гранях призмы. Ликвидус состоит из поверхностей  $Ae_1Ee_3$  (начало кристаллизации  $A$ ),  $Be_1Ee_2$  (начало кристаллизации  $B$ ) и  $Ce_2Ee_3$  (начало кристаллизации  $C$ ). Плоскость  $PQR$ , проходящая через точку тройной эвтектики  $E$  параллельно основанию призмы, является солидусом тройной системы (геометрическим местом точек, соответствующих температурам конца кристаллизации).

В точке  $E$  число сосуществующих фаз, максимальное для тройной системы, равно 4 (жидкость и кристаллы  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ), а их равновесие невариантно (температура кристаллизации и состав фаз постоянны).

Пользоваться объёмным изображением диаграмм состояния тройных систем практически очень неудобно, поэтому применяют ортогональные проекции и сечения: горизонтальные — изотермические и вертикальные — политермические. На рис. 5.2. показана проекция диаграммы рис. 5.1б на плоскость треугольника  $A'B'C'$ . На ней 5.2 поверхности ликвидуса изображаются 3 полями кристаллизации  $A'e'_1E'e'_3$ ,  $B'e'_1E'e'_2$ ,  $C'e'_2E'e'_3$ , проекция солидуса, очевидно, совпадает с треугольником  $A'B'C'$ . Стрелки указывают направления понижения температур. Рассмотрим последовательность выделения твёрдых фаз в поле  $A'e'_1E'e'_3$ . Если точка  $F$  лежит на прямой  $A'E'$ , то из жидкой фазы при охлаждении выпадают кристаллы  $A$ , причём отношение концентраций  $B$  и  $C$  остаётся постоянным. В результате, когда состав тройной системы достигнет точки  $E'$ , начинается совместная кристаллизация компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$  при постоянной

температуре (так как при 4 фазах и постоянном давлении тройная система невариантна). Если точка  $F_1$  лежит в области  $A'e_1E'$ ; то сначала выпадают кристаллы А, затем, когда состав жидкой фазы дойдёт до точки  $f_1$ , по кривой  $e_1E'$  пойдёт совместная кристаллизация А и В, затвердевание закончится в точке  $E'$ . Итак, последовательность кристаллизации жидкой фазы состава  $F_1$  изображается в совокупности отрезком  $F_1f_1E'$ . Подобным же образом можно проследить ход кристаллизации любой жидкой фазы системы А — В — С. На той же проекции наносят изотермы начала кристаллизации (показаны тонкими линиями). Вертикальные сечения более сложны, чем диаграммы двойных систем. Исключение составляют так называемые квазибинарные сечения тех тройных систем, где образуются двойные и тройные соединения постоянного состава. Правила проведения таких сечений (сингулярная триангуляция тройной системы), впервые сформулированные в 1925 Н. С. Курнаковым, позволяют упростить рассмотрение сложных тройных систем.

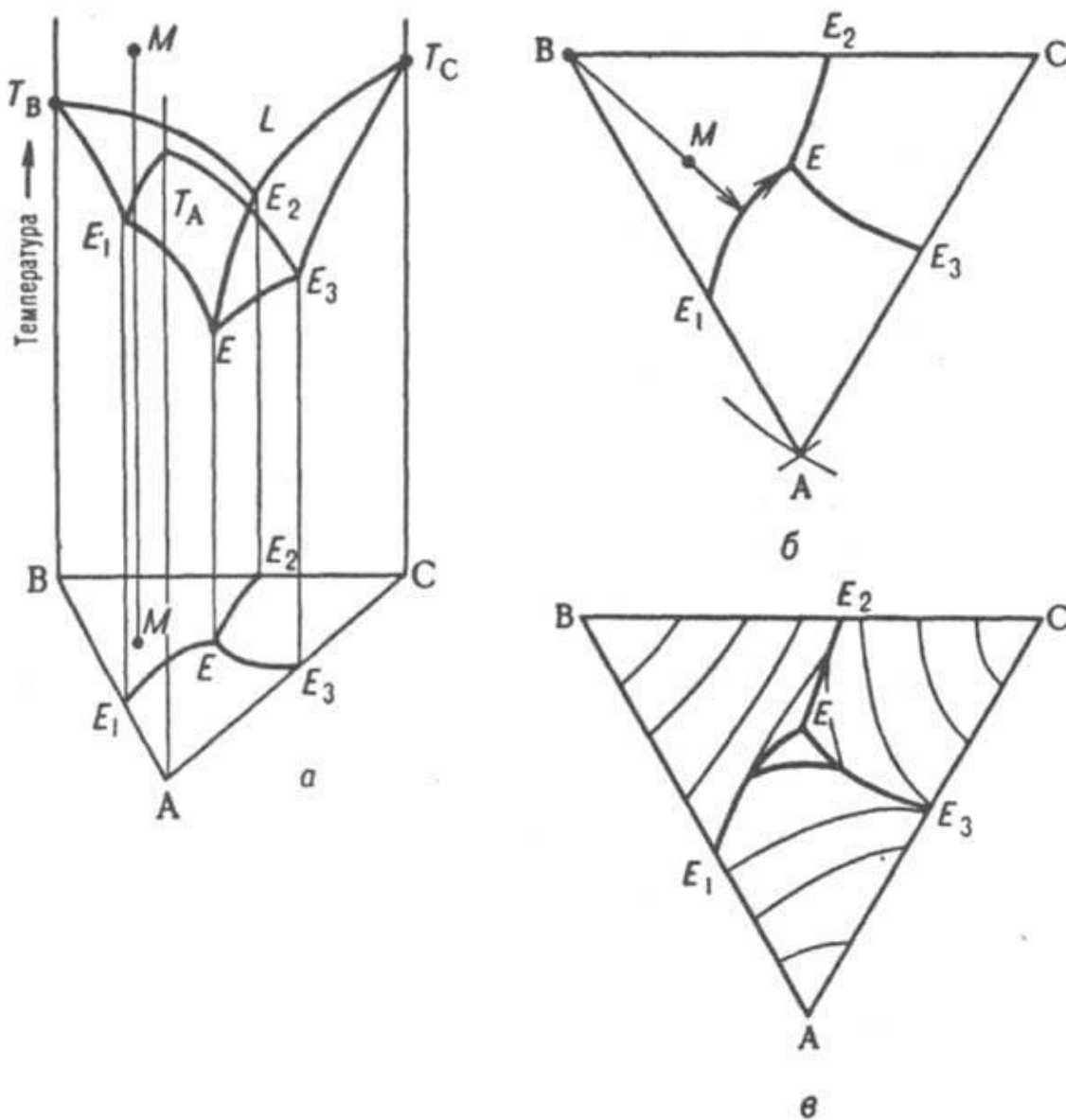


*Рис. 6.2. Проекция диаграммы рис. 2.9.1 б на плоскость треугольника  $A'B'C'$*

Состояния тройных систем однозначно определяются четырьмя независимыми параметрами:  $T$  (температурой),  $p$  (давлением) и молярными (массовыми) долями двух компонентов (доля третьего компонента

определяется из условия равенства единице суммы долей всех компонентов). Поэтому при построении диаграмм состояния тройных систем один из независимых параметров ( $p$  или  $T$ ) или два ( $p$  и  $T$ ) фиксируют и рассматривают пространственные изобарные или изотермические диаграммы или плоские изобарно-изотермические диаграммы, соответствующие одному из сечений пространственной диаграммы состояния. Каждому составу тройной смеси отвечает определенная точка на плоскости составов. Область возможных составов тройных систем наз. композиционным треугольником или треугольником составов. В системе прямоугольных координат он представляет собой прямоугольный равнобедренный треугольник, вершины которого отвечают компонентам  $A$ ,  $B$  и  $C$ , а стороны - двойным смесям  $AB$ ,  $BC$  и  $CA$ . Более распространено использование равностороннего композиционного треугольника. В этом случае все компоненты равноправны, а за начало координат можно с равным основанием принять любую из его вершин. Для построения пространственной изобарной или изотермической диаграммы состояния по координатной оси, перпендикулярной композиционному треугольнику, откладывают соотв.  $T$  или  $p$ . При этом фигуративные точки системы в целом и ее трехкомпонентных фаз оказываются расположенными внутри трехгранной призмы, грани которой изображают двойные системы, ребра -однокомпонентные системы. На рис. 5.3а изображена простейшая диаграмма плавкости тройной системы, компоненты которой  $A$ ,  $B$  и  $C$  не образуют друг с другом твердых растворов и (или) химическое соединение и не расслаиваются в жидком состоянии (неограниченно взаимно растворимы). Поверхность температур начала кристаллизации тройных расплавов (поверхность ликвидуса) состоит из трех полей  $-T_A E_1 E E_3$ ,  $T_B E_1 E E_2$  и  $T_C E_2 E E_3$ , отвечающих кристаллизации  $A$ ,  $B$  и  $C$  соотв. и разделенных тремя пограничными кривыми  $E_1 E$ ,  $E_2 E$  и  $E_3 E$ . Ортогональные проекции пограничных линий на композиции треугольник образуют так называемую плоскую диаграмму плавкости тройной системы (рис. 6.3б) с тремя полями кристаллизации компонентов  $A E_1 E E_3$ ,  $B E_1 E E_2$ ,

$CE_2EE_3$ . Более полную информацию о системе дает плоская диаграмма с нанесенными на ней изотермами проекциями кривых пересечения поверхности ликвидуса равноотстоящими плоскостями (рис. 5.3в). Рассмотрим с помощью диаграммы состояния процессы, происходящие при охлаждении жидкого расплава, первоначальное состояние которого изображается, например, фигуративной точкой  $M$ . Поскольку вертикальная прямая, проходящая через  $M$ , пересекает поле кристаллизации  $B$  (на плоской диаграмме проекция точки  $M$  находится в поле кристаллизации  $B$ ), первым начинает кристаллизоваться именно этот компонент.

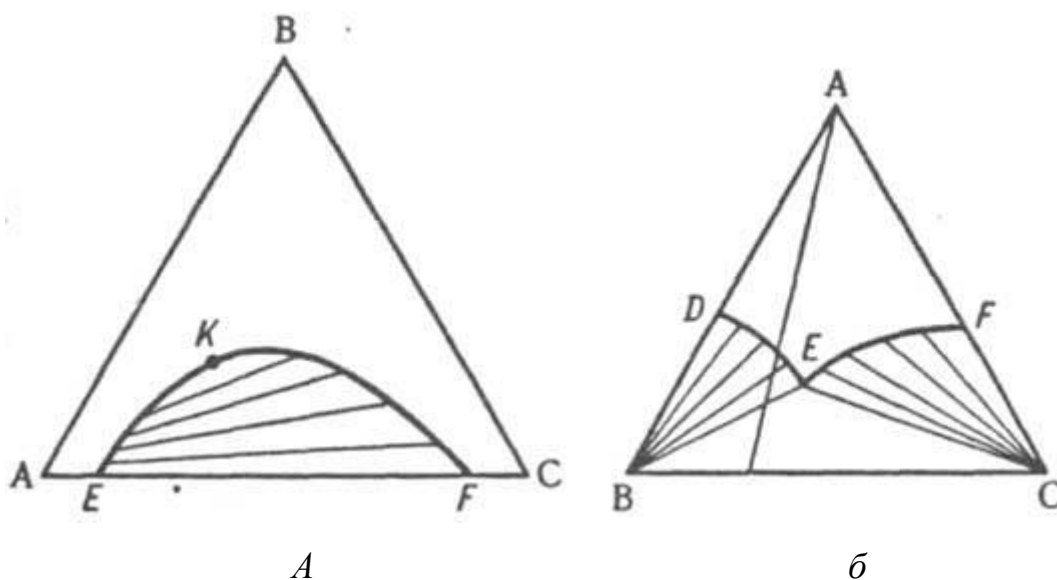


*Рис. 6.3. Диаграмма плавкости тройной системы эвтектического типа: а - пространственная диаграмма, б плоская диаграмма, в плоская диаграмма с нанесенными на ней изотермами.  $T_A$ ,  $T_B$ ,  $T_C$  температуры плавления компонентов А, В и С соотв., L область существования жидкой фазы;  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  эвтектич. точки двойных систем АВ, ВС и СА соотв., E тройная эвтектич. точка; M фигуративная точка системы.*

Первоначально однофазная и четырехвариантная (условно трехвариантная) система становится двухфазной и трехвариантной (условно дивариантной). Соотношение количеств А и С в расплаве при кристаллизации В не изменяется, поэтому состав жидкости в ходе кристаллизации В изменяется вдоль прямой (луча кристаллизации), проходящей через точки М и В в направлении удаления от вершины В. В точке пересечения луча кристаллизации с пограничной кривой  $E_1E$  начинает кристаллизоваться еще и А, система становится трехфазной (условно моновариантной). При дальнейшем охлаждении фигуративная точка жидкой фазы смещается вдоль пограничной линии  $E_1E$  по направлению к тройной эвтектической точке E, в которой происходит кристаллизация всех трех компонентов при постоянной температуре, завершающаяся полным затвердеванием системы. Эвтектическая температура отвечает условно нонвариантному равновесию всех четырех фаз. Кристаллизация тройной жидкой смеси любого состава в системе такого типа всегда заканчивается образованием тройной эвтектики, т. е. поверхностью солидуса рассматриваемой системы является горизонтальная плоскость, проходящая через точку E. Обычно рассматривают изотермическое сечение изобарной пространственной диаграммы, называемой изобарно-изотермической. Если при некоторой температуре все три компонента - жидкости, из которых две ограниченно смешиваются друг с другом, на диаграмме состояния, как и в случае двойных систем, имеется область сосуществования двух жидких фаз, ограниченная бинодалью EKF (рис. 6.4а). Если жидким является лишь один



из компонентов, например, вода в системе, содержащей еще две соли В и С с общим ионом, диаграмма растворимости (рис. 6.4б) состоит из четырех полей, отвечающих одной жидкой фазе L (поле ADEF), двухфазным состояниям (L + S<sub>B</sub>) (поле DEB) и (L + S<sub>C</sub>) (поле FEC) с йодами, проходящими соответственно через точки В и С, и условно инвариантному трехфазному состоянию (L + S<sub>B</sub> + S<sub>C</sub>) (поле BEC), в котором твердые В и С находятся в равновесии с насыщенным этими веществами раствором состава Е, который называется эвтоническим; отвечающая ему фигуративная точка называется эвтонической или эвтоникой.



*Рис. 6.4. Изобарно-изотермич. диаграмма состояния тройной системы ABC с ограниченной взаимной растворимостью компонентов A и C в жидком состоянии. EKF бинодаль, K - верхняя критич. точка растворимости.- а.*

*Изобарно-изотермич. диаграмма растворимости твердых В и С в жидком растворителе А. DE и EF - линии растворимости (кристаллизации), E - эвтонич точка (эвтоника)- б.*

Линии DE и FE - геометрическое место точек жидких фаз, находящихся в равновесии с твердыми В и С; они называются линиями

растворимости, или линиями кристаллизации, этих компонентов, т. к. в частном случае водных растворов при изотермическом испарении воды, сопровождающемся движением фигуративной точки жидкости вдоль луча испарения, выходящего из вершины А, по достижении фигуративной точкой одной из этих линий начинается кристаллизация соответствующего компонента. При образовании в тройной системе химических соединений (двойных солей, кристаллогидратов, интерметаллических соединений и т. п.), а также твердых растворов пространственные диаграммы состояния и их плоские сечения усложняются. Для тройных водно-солевых систем, содержащих соли с общими ионами, при построении изобарно-изотермических диаграмм состояния по координатным осям (в прямоугольной системе координат) иногда откладывают не массовые или молярные доли компонентов, а молярные концентрации солей или молярную долю одной из солей в общей солевой массе и число молей воды на 100 молей солевой массы. Разработаны специальные методы построения диаграмм состояния для тройных систем, между компонентами которых возможны реакции замещения (обмена) или вытеснения, а также для систем, содержащих четыре и более компонентов.

Приведем пример тройной диаграммы для системы железо-никель-хром (Fe-Ni-Cr) рис. 6.5.

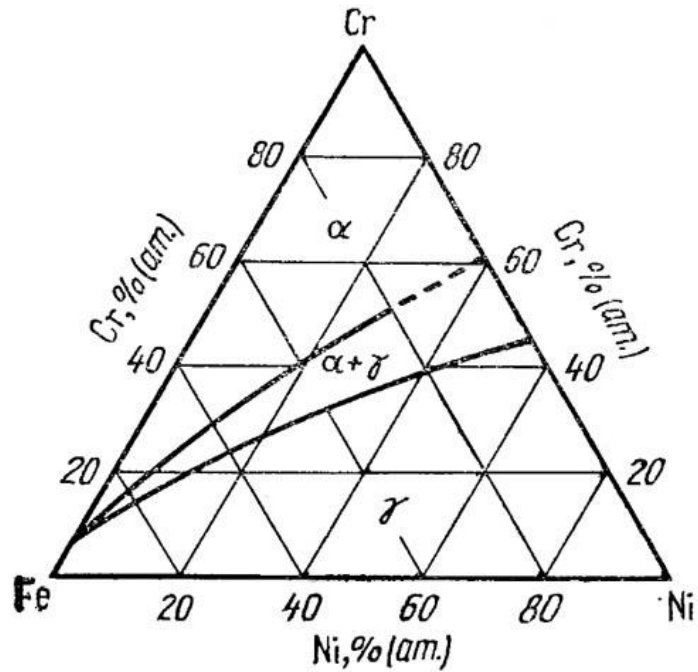


Рис. 6.5. Изотермический разрез системы железо-никель-хром при температуре 1300 К.

Со стороны двойной системы железо — никель наблюдается широкая область  $\gamma$  - твердых растворов; со стороны железо — хром — область твердых растворов а с о. ц. к. кристаллической решеткой.

При температурах ниже 950—960 °С обнаружено присутствие  $\sigma$ -фазы. Период решетки  $\alpha$ -твердого раствора в зависимости от состава изменяется в пределах 0,2862—0,288 нм;  $\gamma$ -фазы — в пределах 0,3576—0,3585 нм;  $\sigma$ -фазы от  $a = 0,863$  нм;  $c = 0,4559$  нм при  $c/a = 0,528$  до  $a = 0,8768$  нм;  $c = 0,4530$  нм при  $c/a = 0,517$ . Структура  $\sigma$ -фазы индцирована в структуре типа  $\beta$ -U.

На рис. 6.6 приведены изотермические разрезы системы при температурах 1700; 1600; 1373 и 923 К, построенные на основании термодинамических расчетов в приближении регулярных растворов.

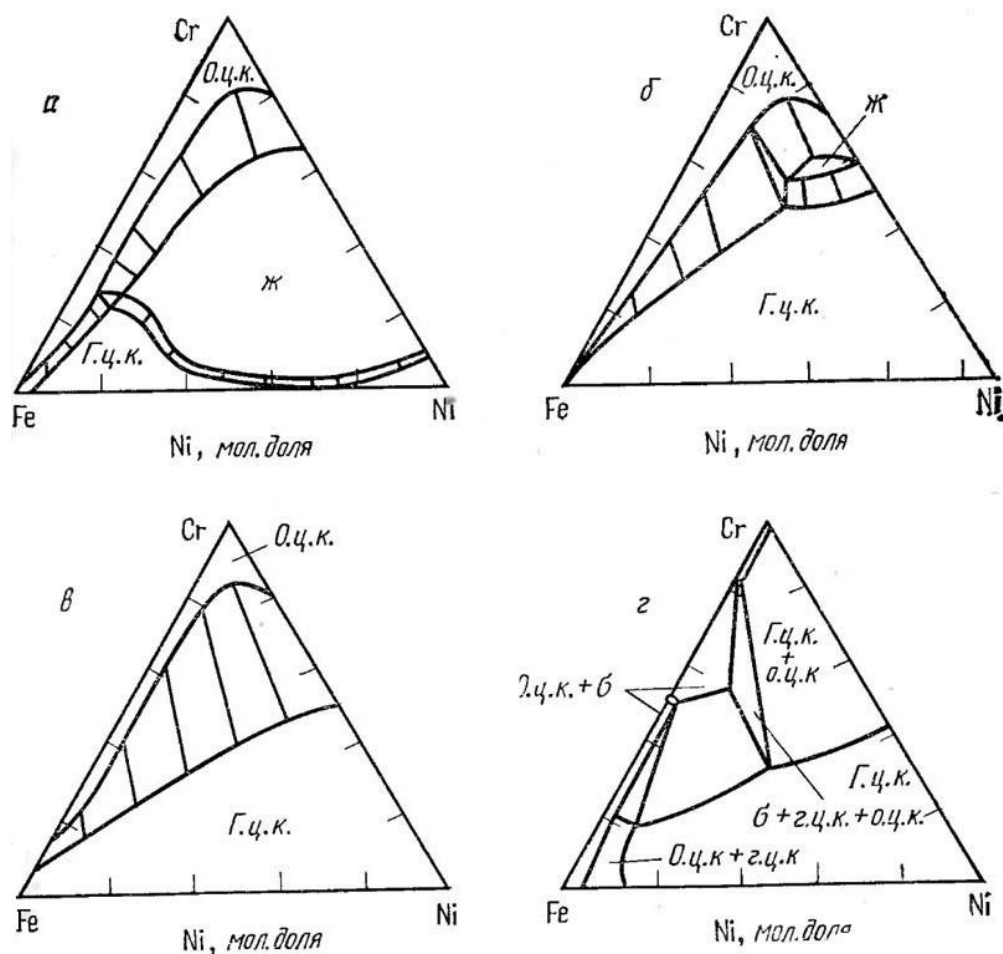


Рис. 6.6. Изотермические разрезы системы железо-никель-хром при температуре 1700, 1600, 1373, 923 К.

Экспериментальное построение полных диаграмм состояния тройных систем очень трудоёмко. Между тем для практических целей нередко достаточно построения боковых двойных систем и положения моновариантных кривых, инвариантных точек и областей распространения твёрдых растворов на основе компонентов тройных систем. В ряде случаев термодинамические расчёты простейших типов двойных и тройных диаграмм состояния дают результаты, близкие к экспериментальным данным. Для расчётов равновесий в тройной системе используют различные упрощённые модели; для решения сложных термодинамических уравнений разработаны специальные программы и применяется вычислительная техника. На рис. 6.7 приведено изображение экспериментально фрагмента

диаграммы состояния системы  $Er - Mn - O$ , полученного на циркуляционно-вакуумной установке,

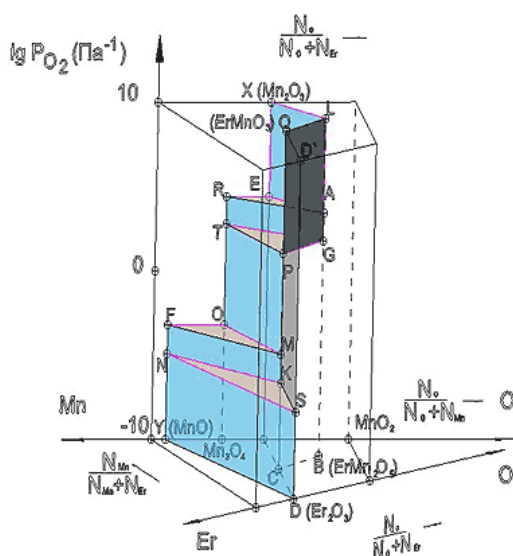


Рис. 6.7. Экспериментально полученный фрагмент диаграммы состояния системы  $Er-Mn-O$  при  $1173K$ , в координатах "состав - давление кислорода".

## 7. СВЯЗЬ МЕЖДУ ТИПОМ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И СВОЙСТВАМИ СПЛАВОВ

Как известно, вид диаграммы состояния зависит от того, какие фазы образуют оба компонента. Свойства сплава также зависят от того, какие соединения или какие фазы образовали компоненты сплава.

Поэтому очевидно, что между видом диаграммы состояния и свойствами сплава должна существовать определенная связь. На рис. 7.1 приведены четыре основных типа диаграмм состояний и соответствующие им закономерности изменения свойств сплава с изменением концентрации :

1. При образовании смесей (рис. 7.1а) свойства сплава изменяются по линейному закону (аддитивно). Следовательно, значение свойств сплава находятся в интервале между свойствами чистых компонентов.

2. При образовании твердых растворов (*рис. 7.1б*) свойств сплава изменяются по криволинейной зависимости, причем некоторые свойства, в первую очередь электросопротивление, могут значительно отличаться от свойств компонентов. Следовательно, при образовании механической смеси электросопротивление повышается незначительно, при образовании твердого раствора — весьма сильно. Поэтому распад твердого раствора на две (или более) фазы приводит к повышению электропроводности (закон Курнакова).

3. При образовании ограниченных твердых растворов (*рис. 7.1в*) свойства в интервале концентраций, отвечающем однофазным твердым растворам, изменяются по криволинейному, а в двухфазной области диаграммы — по прямолинейному закону, причем крайние точки на прямой являются свойствами чистых фаз, предельно насыщенных твердых растворов, образующих данную смесь.

4. При образовании химического соединения на диаграмме концентрация — свойства (*рис. 7.1г*) концентрация химического соединения отвечает максимуму (или минимуму) на кривой (в данном случае перелом прямой). Эта точка перелома, соответствующая химическому соединению, называется сингулярной (особой) точкой. По диаграмме состав — свойства находим стехиометрическое соотношение компонентов данного химического соединения определяя, какой концентрации отвечает сингулярная точка.

Точное изучение свойств в зависимости от изменения концентраций (т. е. построение диаграммы состав — свойства) является важным дополнением при изучении и построении диаграмм состояний.

Метод изучения изменений свойств в зависимости от изменения состава и построения диаграммы состав — свойства был положен Н. С. Курнаковым в основу разработанного им физико-химического анализа сплавов. В настоящее время физико-химический анализ является одним из основных методов изучения сплавов и его широко применяют в научных исследованиях новых сплавов при изучении структурных превращений и в других случаях.

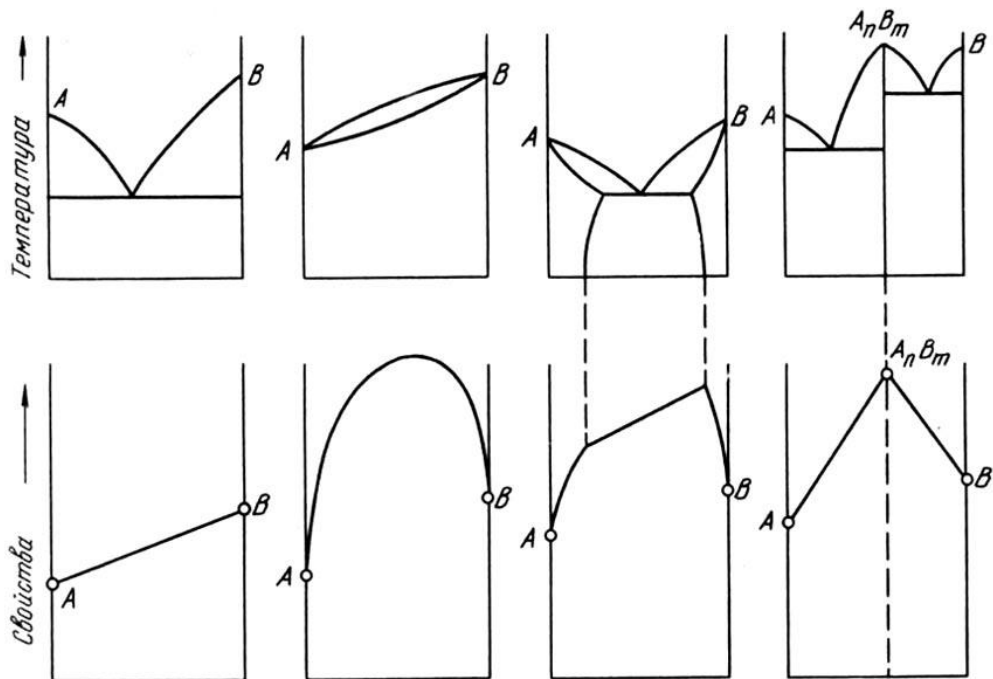


Рис.7.1. Связь между типом диаграммы состояния и свойствами сплавов

## 8. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какой процесс называют кристаллизацией сплавов?
2. Что такое вариантность системы?
3. Запишите математическую связь между числом компонентов ( $K$ ), числом фаз ( $\Phi$ ) и вариантностью системы ( $C$ ). Как называется этот закон?
4. Что такое диаграмма состояния? Как происходит построение диаграммы состояния?
5. Как действует правило фаз для диаграммы состояния?
6. Что такое кривая охлаждения?
7. Какую линию на диаграмме состояния называют линией ликвидус?

8. Какую линию на диаграмме состояния называют линией солидус?
9. Какие сплавы называют эвтектическими?
10. Какие сплавы называют доэвтектическими?
11. Какие сплавы называют заэвтектическими?
12. Какое явление называется транскристаллизацией?
13. Опишите процесс кристаллизации.
14. Что из себя представляет «кристалл Чернова»?
15. Зарисуйте схему процесса кристаллизации.
16. Зарисуйте схему строения слитка металла после затвердевания.  
Какие там существуют зоны?
17. Фамилии каких ученых Вы запомнили (встретили) прочтя конспект лекций.



## 9.ЛИТЕРАТУРА

1. Металловедение и термическая обработка стали. Справочник. Т.1, Т.2, Т.3 - М.: Металлургия, 1983. - 460 с.
2. Лахтин Ю.М. Материаловедение / [Учеб. для вузов]. Ю.М. Лахтин. М.: Машиностроение, 1980 - 493с.
3. В.С. Алексеев Материаловедение. Конспект лекций. [Электронный ресурс]. – Электронные данные. Режим доступа: <http://www.fictionbook.ru>.
4. Технология конструкционных материалов [Электронный ресурс]. – Электронные данные. Режим доступа: <http://elib.ispu.ru/library/lessons/tretjakova/index.html>.
5. Уникальные экспонаты музея военной академии РВСН имени Петра Великого. Памятники науки и техники [Электронный ресурс]. – Электронные данные. Режим доступа: [http://geraldika.net/06\\_2007\\_10.htm](http://geraldika.net/06_2007_10.htm).
6. Сергей Девятков. ProCast – виртуальное моделирование литейных технологий. Для тех, кто впереди. [Электронный ресурс].Сапр и графика – Электронные данные. Режим доступа: <http://www.sapr.ru/Article.aspx?id=17620>.
7. Лигатуры (мастер сплавы) на основе алюминия [Электронный ресурс]. – Электронные данные. Режим доступа: [http://www.lityo.com.ua/sas\\_1\\_7\\_1.html](http://www.lityo.com.ua/sas_1_7_1.html).
8. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справ. изд. / О. А. Банных, П. Б. С. П. Будберг, Алисова и др.. - М.: Металлургия, 1986. -440 с.
9. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. Под ред. Шухардина С. В. Наука. / 1979. - 248 с.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем (под ред. Н.П. Лякишева). В 3-х тт. М.: Машиностроение, 1996-2000.
11. Гуляев А.П. Металловедение. 5-е изд. / А.П. Гуляев. - М.: Металлургия, 1977. - 648 с.
12. Гуляев А.П. Металловедение. / А.П. Гуляев. -М.: Металлургия, 1986. - 541 с.
13. Металлографические исследования [Електронний ресурс]: База даних мікроструктур металів і сплавів. Режим доступу:

[http://www.microstructure.ru/ruqview2/forshura\\_4196.aspx?page=1](http://www.microstructure.ru/ruqview2/forshura_4196.aspx?page=1)

14. Справочник металлиста. в 5-и томах. том 2. Под ред. А. Г. Рахштадта и В. А. Брострема. - М.: Машиностроение, 1976.- 720 с.
15. Системы анализа изображений и моделирования структур [Электронный ресурс]. – Электронные данные. Режим доступа: <http://www.siams.com>.
16. Урал-М. Центр коллективного пользования. [Электронный ресурс]. – Электронные данные. Режим доступа: <http://ural-m.com/index.html>.
17. Химическая энциклопедия [Электронный ресурс]. – Электронные данные. Режим доступа: [http://www.chemport.ru/chemical\\_encyclopedia\\_article\\_1048.html](http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_1048.html).
18. Тройные диаграммы [Электронный ресурс] Энциклопедия. – Электронные данные. Режим доступа: <http://www.cultinfo.ru/fulltext/1/001/008/112/348.htm>.
19. J. Ramirez, X. Tong, Yili Lu, H.J. Diepers (Aachen), I. Steinbach (Aachen), A. Karma (NEU), and C. Beckermann Phase-Field Simulations with Convection [Электронный ресурс] Энциклопедия. – Электронные данные. Режим доступа: <http://www.icaen.uiowa.edu/~becker/solcast.html>.
20. Общая теория сплавов. Строение, кристаллизация и свойства сплавов. Диаграмма состояния [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://supermetalloved.narod.ru/14.pdf>.
21. Марочник сталей и сплавов [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.markmet.ru>.
22. Кауфман. Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. Пер. с англ. / под ред. И. Л. Аптекаря, А. Я. Шиняева. / Л. Кауфман., Х. Бернштейн. - М: Мир, 1972. - 328 С.
23. Аносов В.Я. Основы физико-химического анализа / Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. - М.: Наука, 1976. - 503 с.
24. Захаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем / А. М Захаров. — М. : Металлургия, 1978.—295 с.
25. Глазов В.М. Фазовые диаграммы простых веществ / Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. - М.: Наука, 1980. - 271 с.
26. Зломанов В.П. Р-Т-х диаграммы двухкомпонентных систем. - М.: МГУ, 1980. - 152 с.
27. Петров Д.А. Двойные и тройные системы / Д.А.Петров. - М.: Металлургия, 1986. - 256 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

	страницы
1. Краткое изложение материала рассмотренного в предыдущих частях .....	3
2. Диаграмма состояния для сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов (I рода).....	7
3. Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии.....	9
4. Диаграмма состояния для сплавов с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (III рода).....	13
4.1. Диаграмма с эвтектикой.....	13
4.2. Диаграмма с перитектикой.....	17
5. Диаграмма состояния для сплавов образующих химические соединения (IV рода).....	20
5.1. Диаграмма состояния для сплавов образующих устойчивые химические соединения.....	21
5.2. Диаграмма состояния для сплавов образующих неустойчивые химические соединения.....	22
5.3. Диаграмма состояния для сплавов, испытывающих полиморфные превращения.....	24
6. Тройные системы.....	26
7. Связь между типом диаграммы состояния и свойствами сплавов.....	37
8. Вопросы для самоконтроля.....	39
9. Литература.....	41

Навчальне видання

**КОНСПЕКТ З ДИСЦИПЛІНИ**  
**ТЕХНОЛОГІЯ МЕТАЛІВ ТА МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО**  
**ЧАСТИНА 3**  
**ТИПИ ДІАГРАМ СТАНУ СПЛАВІВ**

На російській мові  
для студентів напрямку:  
«Машинобудування»

Укладач:

Валерій Олександрович Колесніков

Редактор

Техн. редактор

Оригінал-макет Валерій Олександрович Колесніков

Підписано до друку \_\_\_\_\_

Формат 60841/16 × Папір друкар. Гарнітура Times.

Друк офсетний. Усл. печ. л. \_\_\_\_\_. Уч.-изд. л. \_\_\_\_\_.

Тираж \_\_\_ примірників. Видавництво № \_\_\_\_\_. Замовлення № \_\_\_\_\_. Ціна договірна.

Видавництво Східноукраїнського національного університету

імені Володимира Даля

**Адреса видавництва:** 91034, м. Луганськ, кв. Молодіжний, 20а

Телефон: 8 (0642) 41-34-12, факс. 8 (0642) 41-31-60

E-mail: [uni@snu.edu.ua](mailto:uni@snu.edu.ua) <http://www.snu.edu.ua>