

НИТУ МИСиС.

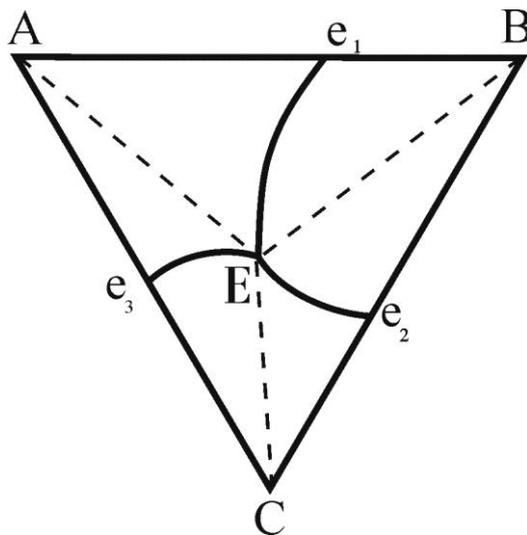
Кафедра физического материаловедения.

Малютина Е.С

Трехкомпонентные диаграммы фазового равновесия.

Часть 1.

Методическое пособие по курсам «Фазовое равновесие и структурообразование»,  
«Металлография».



**К пособию прилагается тренажер-задачник для самостоятельного изучения  
трехкомпонентных диаграмм.**

Москва ,2019 год.

## Введение.

Промышленные сплавы, в основном, являются многокомпонентными (по крайней мере двухкомпонентными или трех- и более компонентными) сплавами. Изучение фазовых превращений и структурообразование в трехкомпонентных сплавах является достаточно сложным процессом по сравнению с двухкомпонентными конденсированными системами.

Знание тройных систем необходимо для изыскания новых сплавов с более высокими свойствами, для выбора режимов горячей механической обработки сплавов, для исследования физико-химических процессов, для оценки жидкотекучести и температуры заливки сплавов, а также для решения других материаловедческих задач.

Данное пособие предназначено для самостоятельной подготовки и тренинга студентов, изучающих трехкомпонентные системы с использованием прилагаемого к данному пособию электронного тренажера-задачника.

### 1. Изображение трехкомпонентных диаграмм фазового равновесия.

Для изображения *двухкомпонентной* диаграммы необходимы две оси координат: состав сплава откладывается по оси абсцисс, а температура – по оси ординат. В *трехкомпонентной* системе состав сплавов, фаз и структурных составляющих определяется с помощью равностороннего треугольника, который называют концентрационным треугольником. Температура в данном случае откладывается по оси перпендикулярной плоскости концентрационного треугольника. Таким образом, для изображения тройной системы применяют пространственную модель, представляющую собой трехгранную призму. Существуют и другие способы изображения тройной системы, которые в данном пособии рассматриваться не будут.

На рис. 1 изображены координатные оси тройной диаграммы, компонентами которой являются чистые вещества А, В и С.

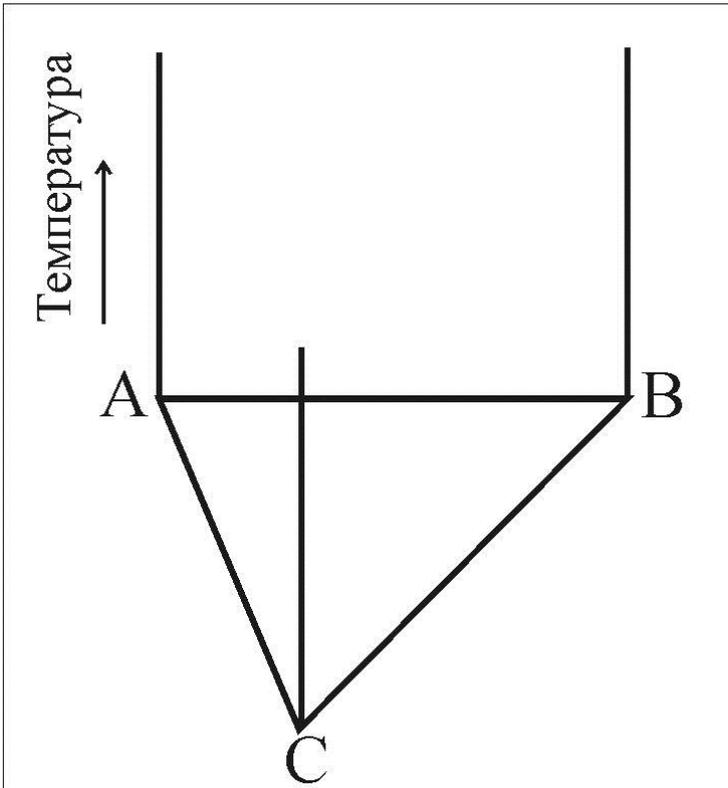


Рис. 1. Пространственное изображение трехкомпонентной системы.

## II. Определение состава в тройной системе.

Существуют несколько способов определения химического состава точки, находящейся внутри концентрационного треугольника. В данном пособии будет рассмотрен самый простой способ, а именно, из фигуративной точки  $X$ , состав которой необходимо определить, на любую из сторон треугольника проводят линии параллельные сторонам концентрационного треугольника (рис.2). Выбранная для определения химического состава сторона разбивается на три отрезка, соответствующих концентрации компонентов А, В и С в точке  $X$ . Так, отрезок  $vV$  равен процентному содержанию компонента С, отрезок  $Cc$  - процентному содержанию компонента В, отрезок  $cv$  - процентному содержанию компонента А.

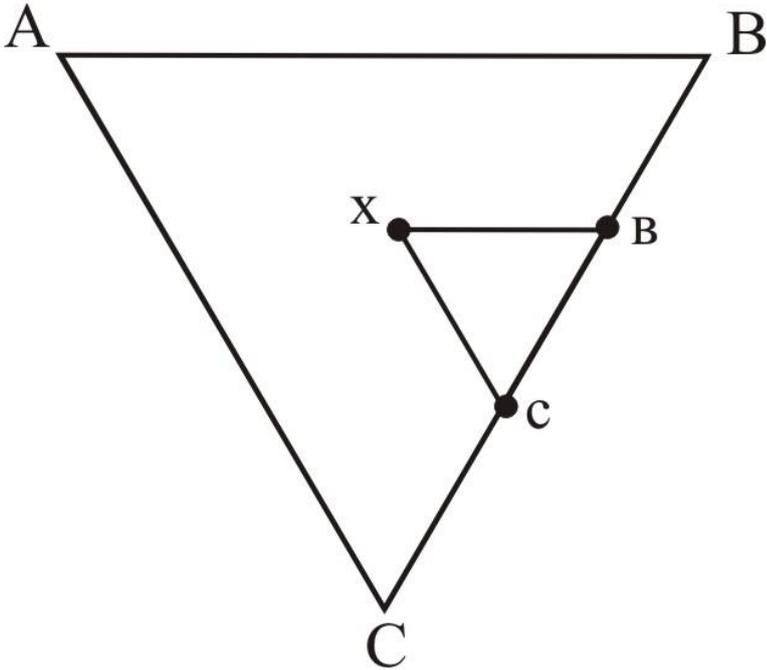


Рис.2. Определение химического состава в точке X

Определим численно химический состав в точке X на приведенном ниже концентрационном треугольнике. Как видно из рис.3, содержание компонентов C и B составляет по 20% , а концентрация A равна 60%.

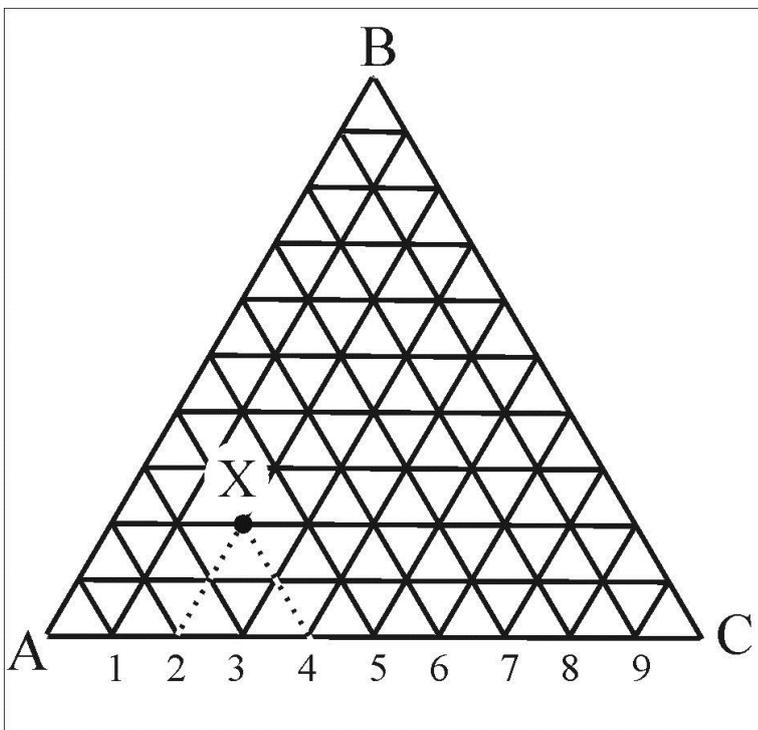


Рис. 3. Численное определение химического состава в точке X.

### III. Некоторые особенности концентрационного треугольника.

#### *Свойства линий, расположенных параллельно одной из сторон треугольника.*

Все сплавы, лежащие на линии параллельной стороне треугольника, имеют одинаковое содержание компонента, находящимся в вершине треугольника лежащей напротив рассматриваемой прямой.

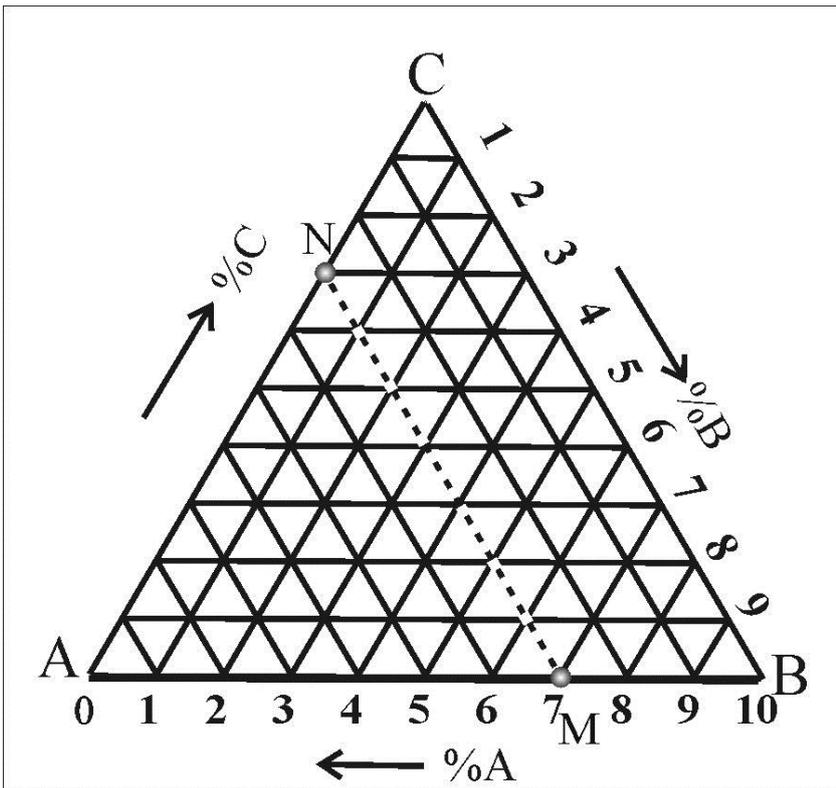


Рис.4 Свойства линии NM, расположенной параллельно CB.

Из рис.4 видно, что все сплавы, лежащие на линии MN имеют одинаковое, равное 30%, содержание компонента A, что легко проверить, проведя линии параллельные сторонам концентрационного треугольника из любой точки, принадлежащей линии MN.

#### *Свойства линии, проходящей через угол концентрационного треугольника.*

Все сплавы, фигуративные точки которых лежат на любой линии, проходящей через одну из вершин треугольника, содержат постоянное соотношение тех двух компонентов, которые находятся в двух остальных вершинах. Например, все сплавы, лежащие на секущей BR (рис.5), имеют отношение содержаний компонентов A и C, равное

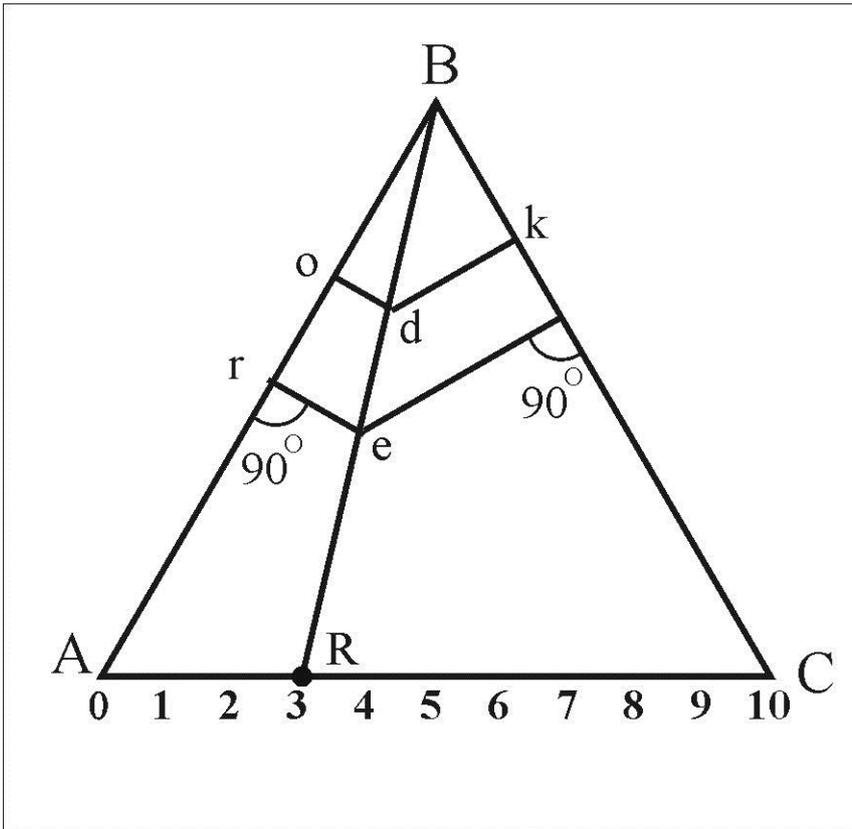


Рис.5. Изображение сплавов с постоянным отношением содержания компонентов А и С, равным 7/3.

7/3, т.е.  $(\%A/\%C) = kd / do = em / er = \text{const}$ , что следует из подобия треугольников. Абсолютные содержания компонентов А, В и С в сплавах е и d меняются, но отношение компонентов А и С остается постоянным.

#### IV. Определение количества или доли фаз и структурных составляющих в трехкомпонентных сплавах.

Для определения количества или доли фаз и структурных составляющих в трехкомпонентных сплавах, находящихся в двухфазном состоянии, необходимо пользоваться правилом рычага, которое хорошо известно студентам из двухкомпонентных диаграмм фазового равновесия. Пусть тройной сплав X состоит из фазы  $\alpha$  и фазы  $\beta$ . Химические составы этих фаз определяются точками **a** и **b** соответственно (рис.6). В этом случае масса фаз определяется по формулам:

$$m_{\alpha} = (x_b / a_b) m_{\text{спл}} ; \quad m_{\beta} = (x_a / a_b) m_{\text{спл}}$$

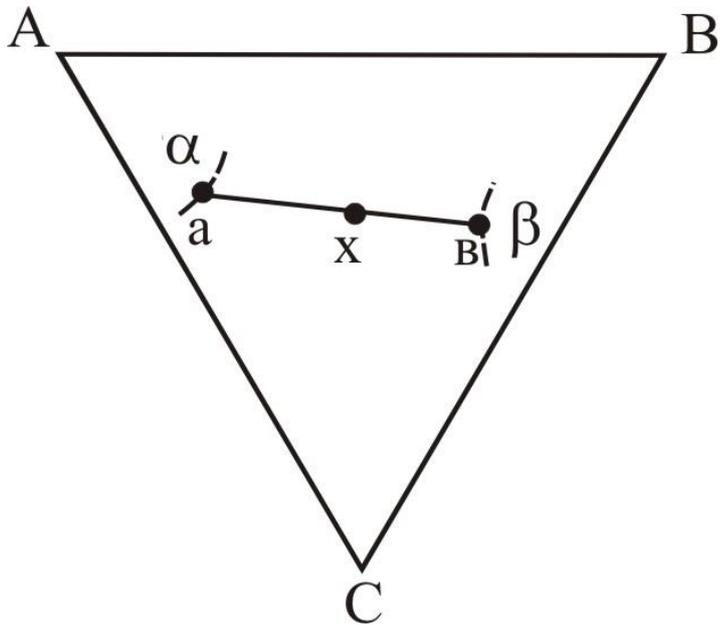


Рис.6. Определение количества фаз по правилу рычага.

Количество фазы можно выразить в процентах от массы сплава, приняв массу сплава за 100% ( $m_{\text{спл}}=100\%$ ).

Если трехкомпонентный сплав состоит из трех фаз ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ), состава  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ , то их количество в сплаве определяется по правилу центра тяжести треугольника (рис.7):

$$m_{\alpha} = (x_o/a_o) m_{\text{спл}}; \quad m_{\beta} = (x_e/e_b) m_{\text{спл}}; \quad m_{\gamma} = m_{\text{спл}} - m_{\alpha} - m_{\beta}$$

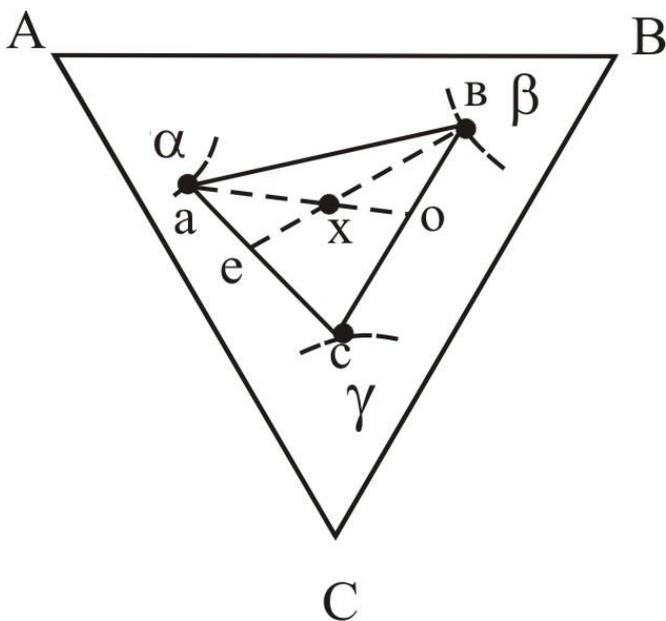


Рис.7. Определение массы фаз  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  по правилу центра тяжести треугольника.

НИТУ МИСиС.

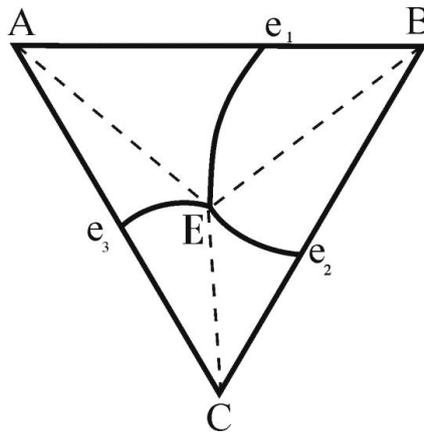
Кафедра физического материаловедения.

Малютина Е.С.,

Трехкомпонентные диаграммы фазового равновесия.

Часть 2.

Методическое пособие по курсам «Фазовое равновесие и структурообразование»,  
«Основы металловедения».



**К пособию прилагается тренажер-задачник для самостоятельного изучения  
трехкомпонентных диаграмм.**

Москва ,2019 год.

### V. Изображение диаграммы на плоскости.

Рассмотрим трехкомпонентную диаграмму с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии и тройной эвтектической реакцией. Пример пространственного изображения такой диаграммы приведен на рис.8

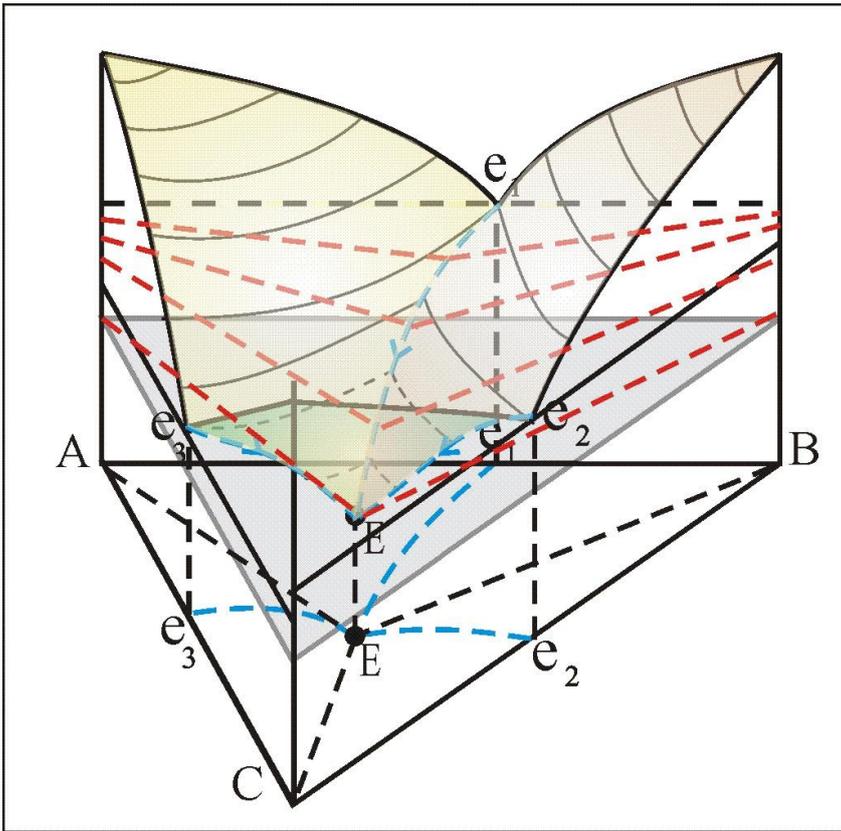


Рис.8. Пространственное изображение диаграммы.

Как видно из рис. 8, такой чертеж диаграммы слишком насыщен разного рода линиями и поверхностями (при этом, на данном рисунке не изображены еще две поверхности!). Поэтому, при исследовании сложных систем, пространственную диаграмму стремятся изобразить на плоскости, проектируя все поверхности диаграммы на концентрационный треугольник, а также изображая фрагменты диаграммы путем построения вертикальных и горизонтальных разрезов.

На рис.9 представлена проекция реальной тройной системы  $\text{Bi-Pb-Sn}$ . На проекции показаны температуры, при которых начинаются процессы кристаллизации. Линии, изображающие температуры, называются изотермами. Изотермы получают путем горизонтальных сечений поверхности ликвидуса.

Как видно из рисунка, температуры понижаются от вершин и сторон треугольника к точке тройной эвтектики E.

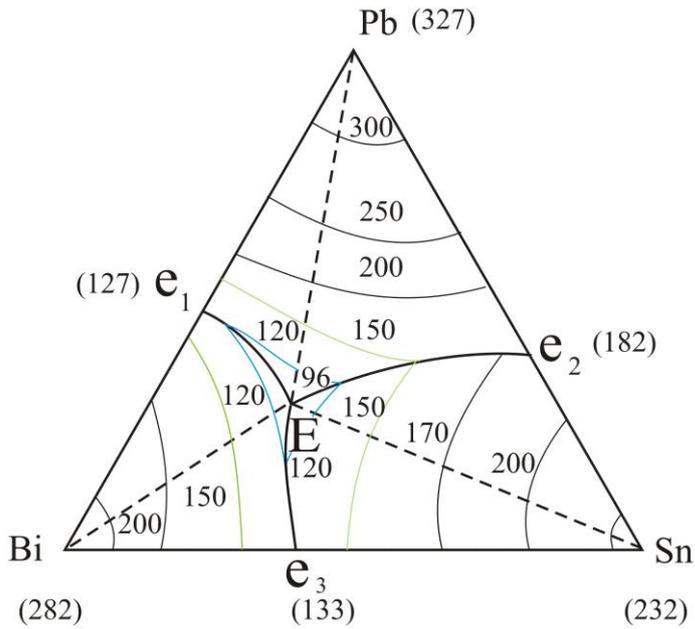


Рис.9. Проекция системы Bi- Pb -Sn с изотермами начала кристаллизации.

Так, сплавы, находящиеся в области Bi-e<sub>3</sub>-E-e<sub>1</sub> начнут кристаллизоваться с выделением из жидкого расплава первичных кристаллов Bi. Чтобы выделить в концентрационном треугольнике области поверхностей ликвидуса свинца и олова воспользуемся рис.10.

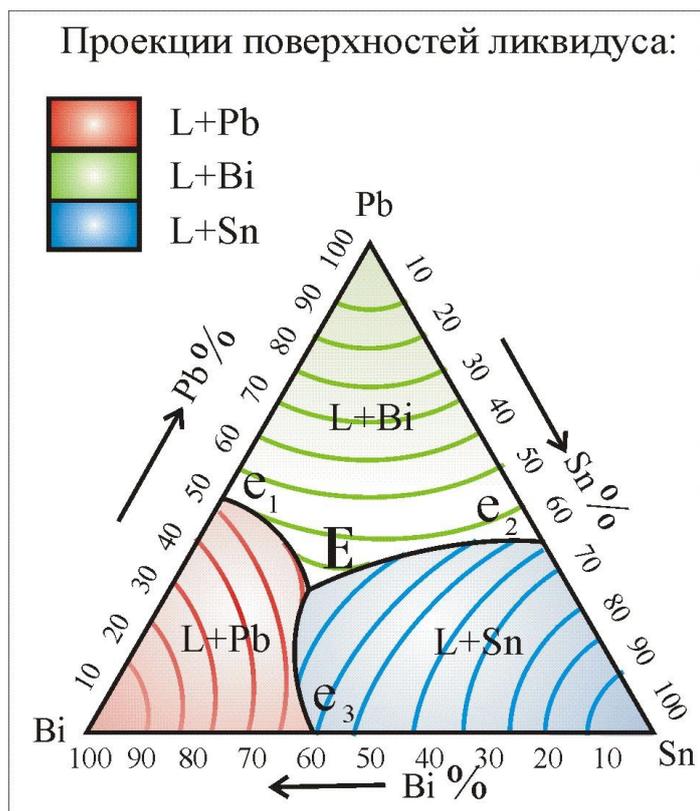


Рис.10. Проекция поверхностей ликвидуса на концентрационный треугольник.

Как видно из рис.10, первичные кристаллы висмута выделяются в сплавах, принадлежащих красной области треугольника, первичные олова – синей и первичные свинца – зеленой области. Поверхности ликвидуса пересекаются друг с другом по линиям двойных эвтектик  $e_1E$ ,  $e_2E$  и  $e_3E$ . Если тройной сплав попадает на одну из линий двойных эвтектик – в нем не выделяются первичные кристаллы. Процесс кристаллизации в этих сплавах начинается с образования одной из трех двойных эвтектик, имеющих в этой диаграмме. Для определения сплавов, в которых образуются эти эвтектики, воспользуемся рис.11. На сторонах треугольника построены двухкомпонентные диаграммы, в которых протекают следующие двойные эвтектические реакции:  $L = \text{Bi} + \text{Sn}$ ;  $L = \text{Bi} + \text{Pb}$  и  $L = \text{Bi} + \text{Pb}$ .

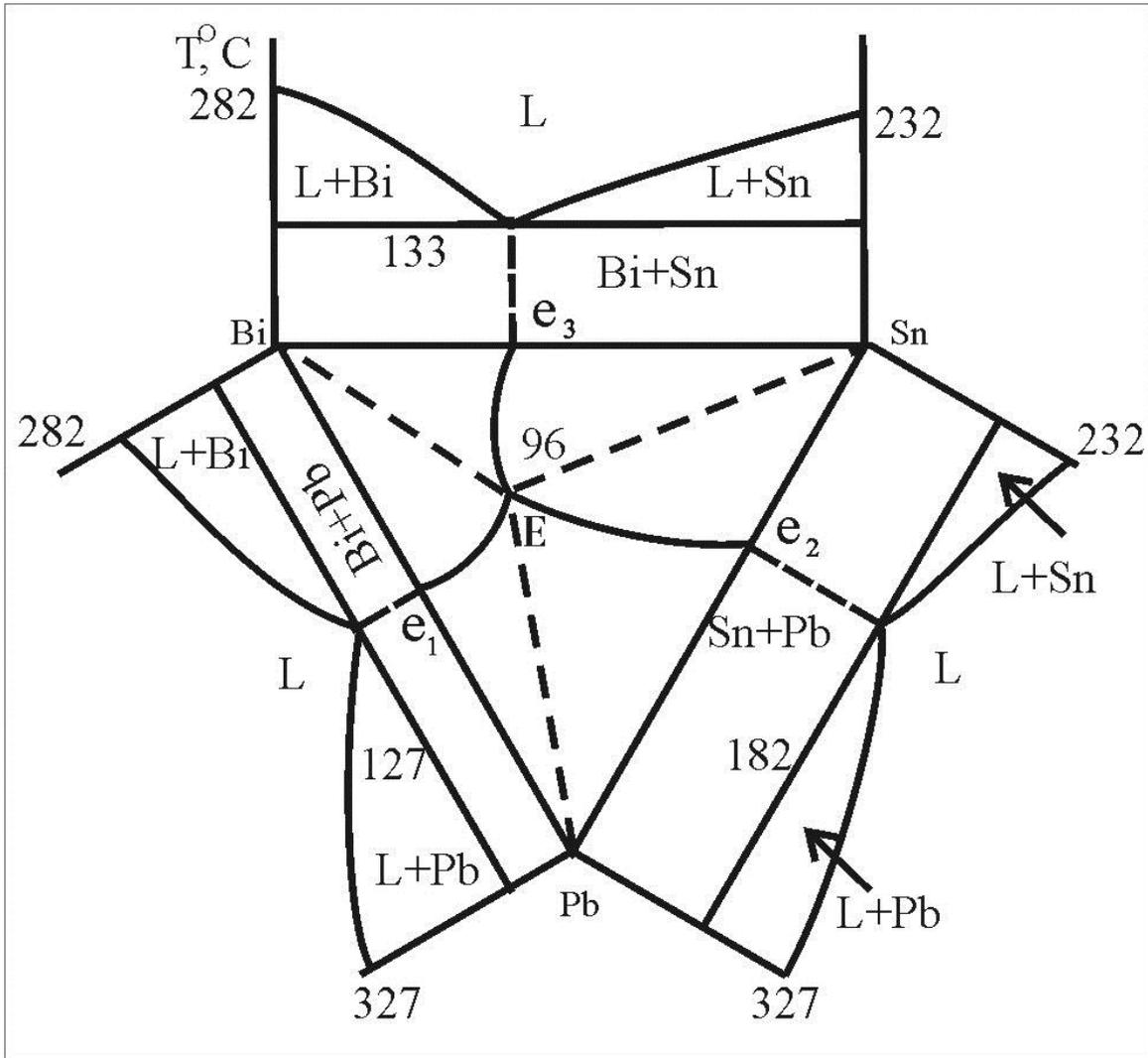


Рис.11. Двойные эвтектики в системе висмут-свинец-олово.

Трехкомпонентные сплавы, в которых протекают указанные выше эвтектические реакции, показаны на рис.12.

Если сплав попадает на одну из пунктирных линий ( $E\text{-Bi}$ ,  $E\text{-Pb}$  и  $E\text{-Sn}$ ), по которым пересекаются разные поверхности начала кристаллизации двойных эвтектик, в нем не будет двойной эвтектики; в структуре при низкой температуре будут присутствовать первичные кристаллы и тройная эвтектика.

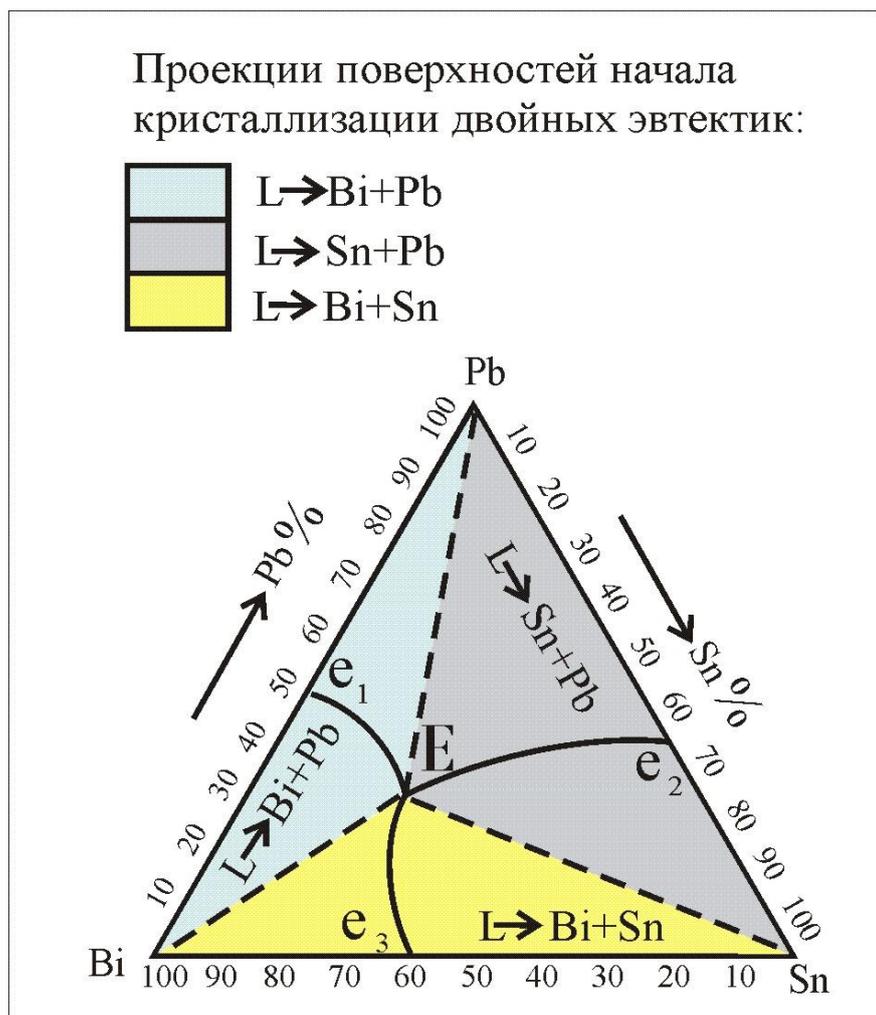


Рис.12. Проекция поверхностей начала кристаллизации двойных эвтектик.

Поверхности начала кристаллизации двойных эвтектик выделены желтым, голубым и серым цветами. Поверхность конца кристаллизации всех двойных эвтектик в этой диаграмме совпадает с поверхностью тройной эвтектики.

Кроме трех поверхностей ликвидуса и трех поверхностей начала кристаллизации двойных эвтектик в данной диаграмме имеется горизонтальная поверхность тройной эвтектической реакции, во время которой из жидкости состава точки E выделяются мелкодисперсные кристаллы трех фаз – висмута, свинца и олова. Расчет числа степеней свободы  $C$  по формуле  $C = k - \phi + 1$  дает для двойных эвтектических реакций  $C = 1$ . В трехкомпонентных сплавах, где протекают двойные эвтектические и перитектические реакции, число степеней свободы  $C=1$ , что означает изменение химического состава в данном случае жидкой фазы во время реакции, причем сами реакции протекают в интервале температур. Последнее приводит к появлению поверхностей начала и конца соответствующих двойных реакций, проектирующихся в определенные части концентрационного треугольника, что необходимо

учитывать при построении политермических (вертикальных) сечений. Тройная эвтектическая реакция протекает при условии  $C=0$ , т.е. при постоянной температуре.

## VI. Фазовые и структурные превращения в сплавах системы.

Проиллюстрируем процесс фазовых и структурных превращений в одном из сплавов этой диаграммы на примере сплава состава точки X. Кривая термического анализа и структура сплава на разных этапах охлаждения приведены на рис.13.

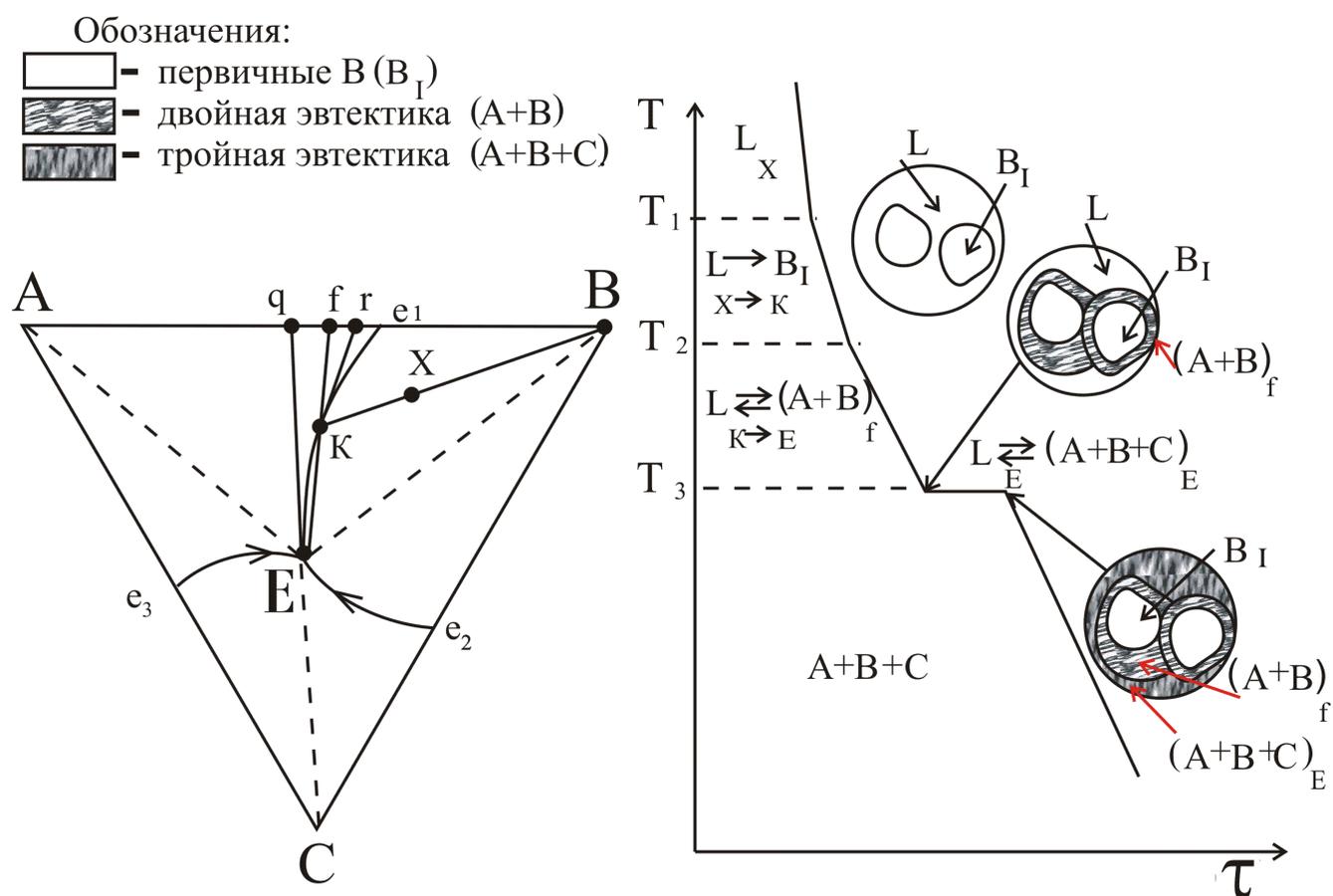


Рис.13. Кривая термического анализа и микроструктура сплава X.

Выделение первичных кристаллов В в сплаве X начинается при температуре  $T_1$  и продолжается до температуры  $T_2$ . Температура  $T_1$  находится на поверхности ликвидуса, а  $T_2$  на

поверхности начала кристаллизации двойной эвтектики (A+B), средний состав которой  $f$  определяется путем соединения точек  $K$  и  $E$  и продолжения этой линии до пересечения со стороной концентрационного треугольника. Состав этой двойной эвтектики может лежать только на стороне  $AB$ , так как на этой стороне содержание компонента  $C$  равно нулю. Точки  $r$  и  $q$  описывают начальный и конечный составы двойной эвтектики, соответственно. Точка  $r$  получена построением касательной к линии двойной эвтектики  $Ee_1$  в точке  $k$ , а точка  $q$  – построением касательной к той же линии двойной эвтектики, но в точке  $E$ . Двойная эвтектика кристаллизуется в температурном интервале  $T_2 - T_3$ . Тройная эвтектика формируется при постоянной температуре  $T_3$  (число степеней свободы в этом случае равно нулю).

Рассчитаем количество структурных составляющих сплава  $X$  при низкой температуре (см. рис.14).

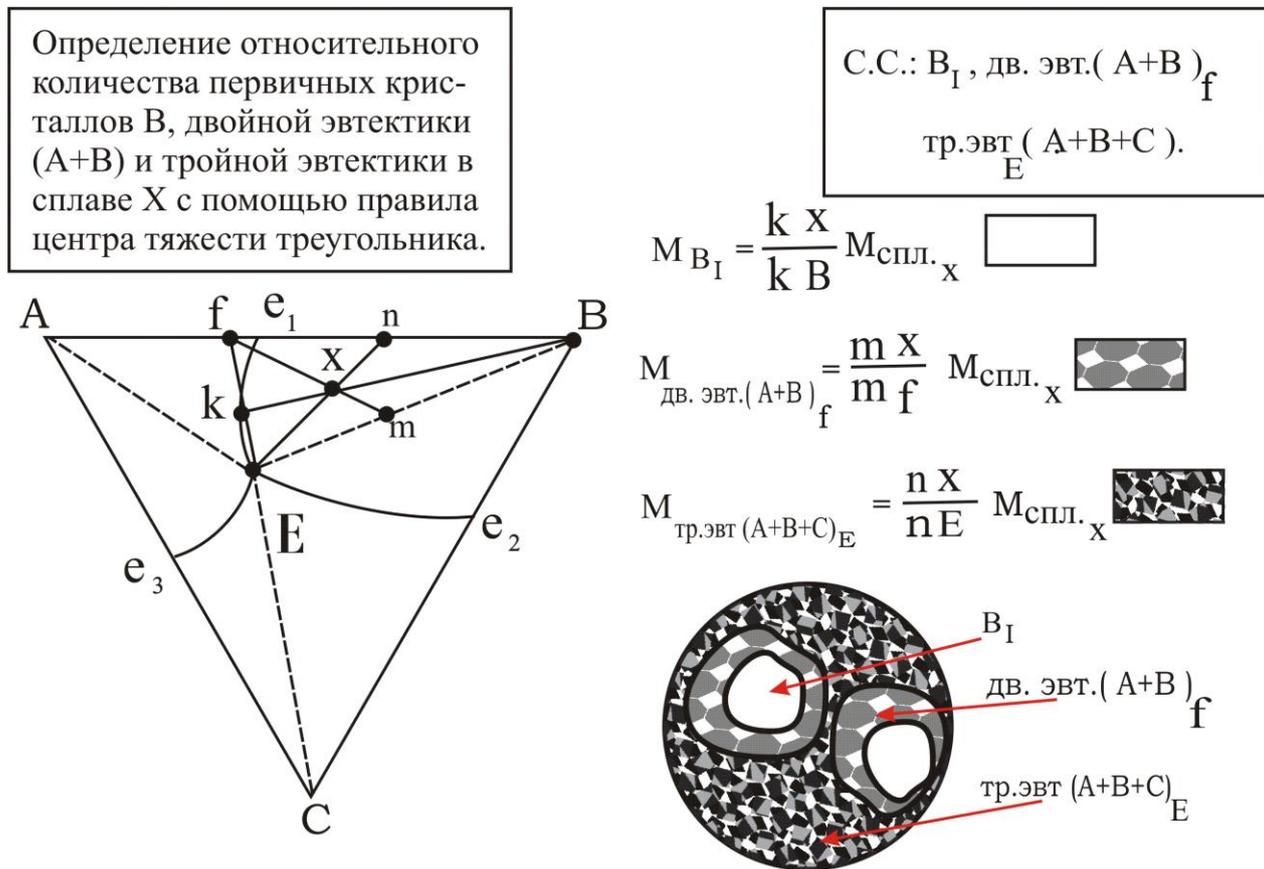


Рис.14. Расчет структурных составляющих в сплаве  $X$  при низкой температуре.

### VII. Горизонтальные сечения диаграммы.

Расчет фазовых или структурных составляющих при более высоких температурах можно проводить по правилу рычага или центра тяжести треугольника на горизонтальных (изотермических) сечениях диаграммы. Для построения горизонтальных сечений в данной диаграмме необходимо знать

семь температур – температуры плавления компонентов и температуры двойных и тройной эвтектик. Зададим эти температуры на рис.15.

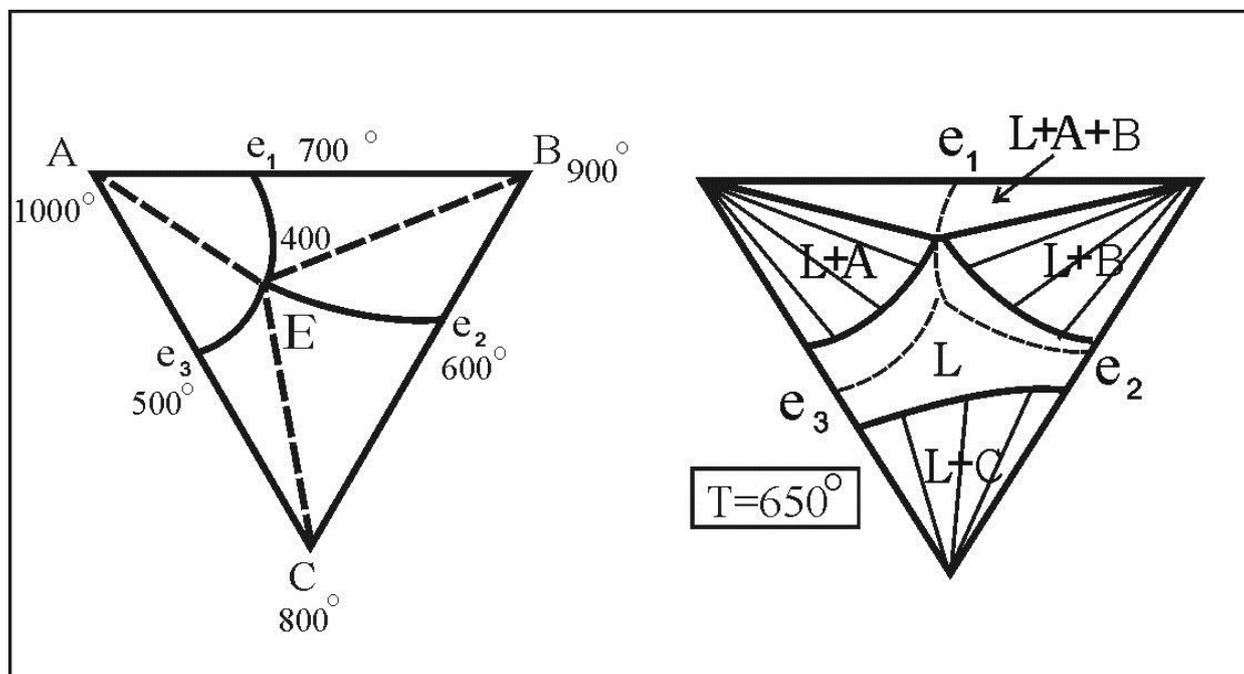


Рис.15.Проекция диаграммы с указанием температур и сечение при температуре 650°.

Чтобы правильно строить горизонтальные разрезы диаграммы полезно рисовать на сторонах концентрационного треугольника двойные диаграммы и наносить на них след горизонтальной плоскости сечения. Тогда фазовая ситуация на сторонах концентрационного треугольника будет известна. Сделаем это для диаграммы, где температуры в численном виде не указаны (рис.16). На сторонах Bi-Pb и Sn-Pb след горизонтального сечения (красная линия) последовательно пересекает двухфазные области равновесия жидкости с различными твердыми фазами и однофазные области, в которых находится жидкий расплав. В такой же последовательности на сторонах концентрационного треугольника будут располагаться границы фазовых областей. Наличие трехфазной области  $L+Bi+Sn$  связано с тем, что сечение проведено при температуре выше температуры кристаллизации тройной эвтектики, следовательно, в любом тройном сплаве при температуре сечения должна быть жидкая фаза, которая при более низкой температуре превратится в тройную эвтектику.

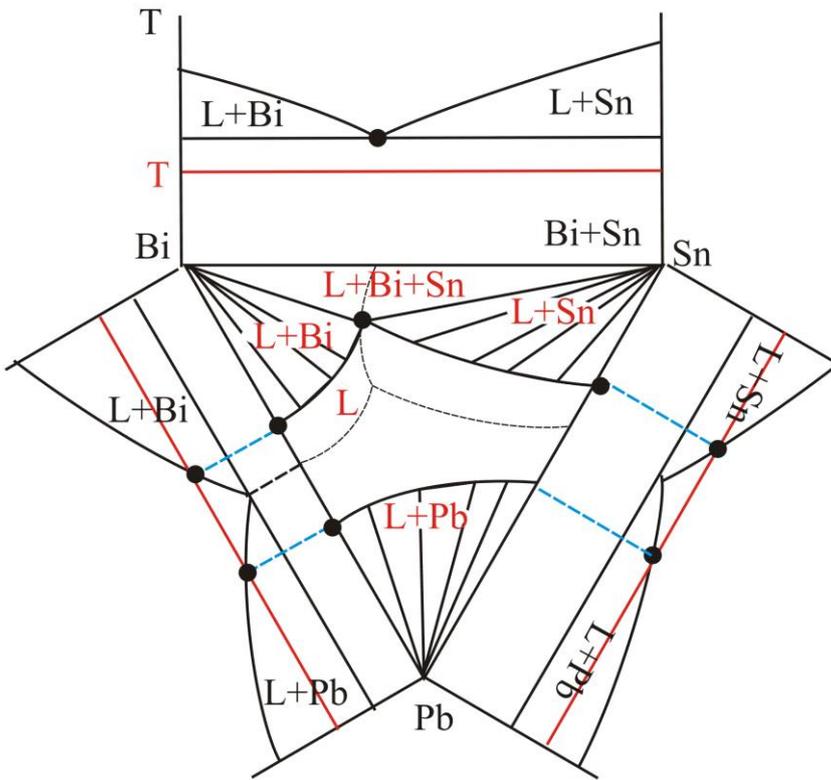


Рис.16. След горизонтальной плоскости сечения обозначен красными линиями.

Если при температуре сечения сплава находится в двухфазных областях, расчет количества жидкой и какой-либо из твердых фаз следует проводить по правилу рычага. При нахождении сплава в трехфазной области – правилом центра тяжести треугольника.

### VIII. Вертикальные сечения диаграммы.

При построении вертикальных (политермических) сечений нельзя пользоваться правилом рычага или правилом центра тяжести треугольника, т.к. коноды чаще всего не находятся в плоскости сечения. Вертикальные сечения дают информацию о последовательности фазовых и структурных превращений в сплавах сечения, позволяют строить кривые термического анализа и прогнозировать структуру сплавов при разных температурах.

Для построения вертикального сечения сначала необходимо выполнить ряд формальных действий: пронумеровать точки пересечения следа вертикальной плоскости сечения с линиями проекции диаграммы (точки 1,2,3.), развернуть сечение по температуре ( как это показано на рис.17).

Затем, зная какие поверхности присутствуют в данной диаграмме, строить линии пересечения с ними вертикальной плоскости сечения. Пример построения политермического сечения приведет на рис.17.

Вертикальный разрез при постоянном содержании компонента С.

- Поверхности ликвидуса
- Поверхности начала крист. дв. эвт.
- Поверхность тр. эвт.

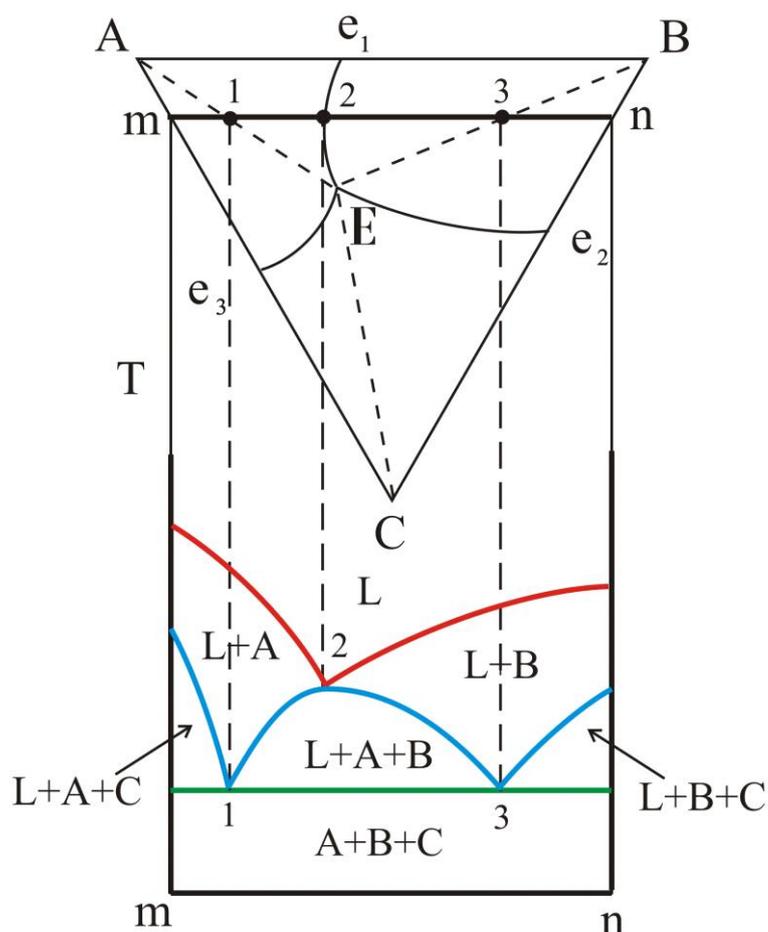


Рис.17. Политермическое сечение mn.

Плоскость тройной эвтектики горизонтальна, так как тройная эвтектическая реакция протекает при постоянной температуре. Разные поверхности начала кристаллизации двойных эвтектик пересекаются друг и другом при температуре тройной эвтектики (точки 1 и 3). Поверхности ликвидуса пересекаются друг с другом на линии двойной эвтектики (точка 2).

IX. Определение состава сплава по заданному количеству структурных составляющих.

Методами количественной металлографии можно определить объемные и массовые доли структурных составляющих. По этим исходным данным с помощью геометрических построений можно найти фигуративную точку сплава. Решим такую задачу для диаграммы висмут-свинец-олово. На рис. 18 приведены исходные данные.

Определение химического состава сплава по заданному количеству структурных составляющих.

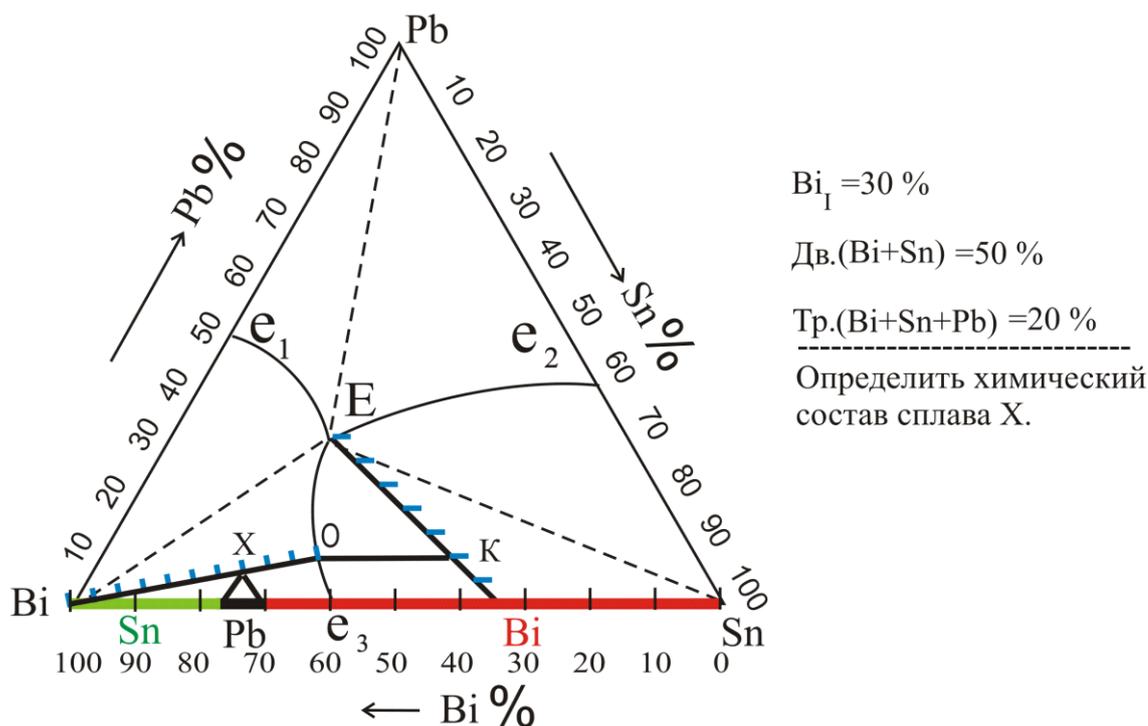


Рис.18.Схема определения химического состава сплава по заданному количеству структурных составляющих.

Для определения искомой точки X сначала перейдем от процентного выражения количества структурных составляющих к частям. Допустим, что весь сплав составляет 10 условных частей. Тогда количество первичных кристаллов Bi составит 3 части, двойной эвтектики (Bi+Sn) 2 части и количество тройной эвтектики 5 условных частей. Из точки тройной эвтектики E проведем произвольную прямую, но обязательно на сторону двойной эвтектики (в данном случае на сторону Bi-Sn). Получим прямую EC. Эту прямую разделим на 7 частей. От точки C отложим 2 части, что соответствует количеству тройной эвтектики. Из полученной точки K проведем прямую параллельную стороне Bi-Sn до пересечения с линией двойной эвтектики Ee<sub>3</sub>. Получили точку O. Эта точка определяет суммарное количество двойной и тройной эвтектик (7 частей). Точку O соединим с вершиной Bi. Так как количество Bi равно 3 частям, а суммарное количество эвтектик равно 7 частям, разделим прямую BiO на 10 частей.

От точки  $O$  отложим 3 части и получим искомую точку состава сплава  $X$ . Для определения химического состава в точке  $X$  проведем линии параллельные сторонам концентрационного треугольника. Процентное содержание  $Vi$  определяется величиной красного отрезка,  $Pb$  - черного отрезка и  $Sn$  величиной зеленого отрезка.

Список литературы:

1. А.М.Захаров «Диаграммы состояния двойных и тройных систем». М., Metallurgy, 1964г.
2. А.С.Лилеев, Е.С.Малютина «Фазовые равновесия и структурообразование» Задачник. М., Издательский Дом МИСиС. 2009г.
3. В.Л.Столяров, Е.С.Малютина, В.Ю.Веденский «Фазовые равновесия и структурообразование»- М.:Изд. Дом НИТУ «МИСиС», 2018.-266 стр.