

4. ТРИКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ

4.1. Зображення складів трикомпонентної системи. Правило важеля

Для побудови тривимірної діаграми стану трикомпонентної системи, у якій по координатах будуть відкладатися температура та мольні доли першого і другого компонентів, що входять до складу фаз, інші незалежні змінні (тиск і об'єми різних фаз) треба прийняти за постійні. При побудові такої діаграми стану використовують трикутник Гіббса–Розебома, за допомогою якого зручно описати склад трикомпонентної системи. У напрямку, перпендикулярному площині трикутника, відкладають температуру. Перерізи об'ємної діаграми площинами, які перпендикулярні до вісі температур дають плоскі діаграми, які описують можливі фазові перетворення при постійних тиску та температурі, тобто перетворення, що залежать тільки від зміни складу суміші при даних умовах. Трикутну діаграму, яка дозволяє відобразити склад трикомпонентних систем, зображено на рис. 4.1, а.

Вершини рівностороннього трикутника відповідають чистим речовинам А, В та С. На сторонах, що з'єднують вершини, відкладають склади двокомпонентних систем, які утворюються речовинами, розташованими у вершинах трикутника. Всі внутрішні точки трикутника відповідають складам трикомпонентних систем.

Гіббс для визначення складу за цим методом використовував перпендикуляри, опущені на кожну із сторін трикутника. Розебом замість перпендикулярів користувався лініями, які паралельні сторонам трикутника. Він розглядав відрізки трьох прямих, що проходять від даної точки до перетину з кожною з сторін трикутника. Ці відрізки зображені на рис. 4.1,а пунктиром. Сума побудованих таким чином відрізків є величиною постійною, не залежить від положення точки і дорівнює довжині сторони трикутника. Склад системи в точці р рис. 4.1,а визначається по проєкціям відрізків Розебома на відповідні сторони трикутника і збігається зі складом, визначеним за методикою Гіббса.

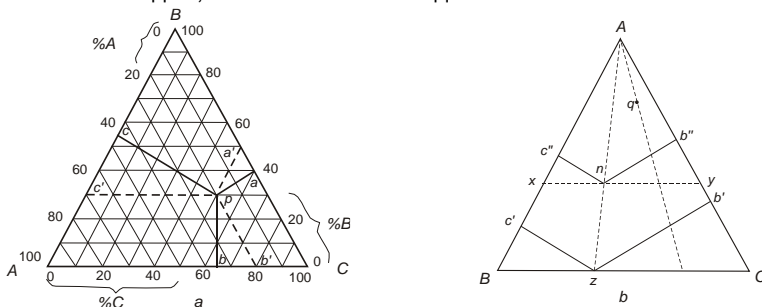


Рис. 4.1. Трикутник Гіббса–Розебома: а – засоби вираження складу

трикомпонентної системи; b – лінія $A-z$ – геометричне місце точок, в яких відношення кількостей B і C постійне; лінія $x-y$ – геометричне місце точок, яким відповідає постійний вміст речовини A

Слід зазначити, що лінії, які паралельні одній із сторін трикутника, представляють собою геометричні місця точок з однаковим складом одного з компонентів. Наприклад, точки, що лежать на прямій xu (рис. 4.1, б), відносяться до складів, в яких вміст речовин B і C змінюється, вміст же речовини A в усіх випадках однаковий і дорівнює у даному прикладі 40 %.

З іншої **сторони**, лінії, які проведені з вершини трикутника до перетину зі стороною, яка напроти (рис. 4.1, б), є геометричним місцем точок, що відповідають складам з постійним процентним співвідношенням двох компонентів. Так на лінії Az відношення вмістів компонентів B і C становить 60/40.

Правило важеля може бути застосовано до потрійної системи як і до подвійної. Якщо система розпадається на дві фази різного складу, то точка p , яка відображає загальний склад системи, лежить на прямій, що з'єднує точки складів кожної із фаз, причому відношення кількостей цих фаз обернено пропорційне відрізнякам прямої від точок складів кожної з фаз до точки сумарного складу системи. Тобто, якщо позначити кількість першої фази (точка M , рис. 4.2) через m , а другої фази (точка N) через n , то буде виконуватися рівняння:

$$\frac{n}{m} = \frac{MP}{PN} \quad (4.1)$$

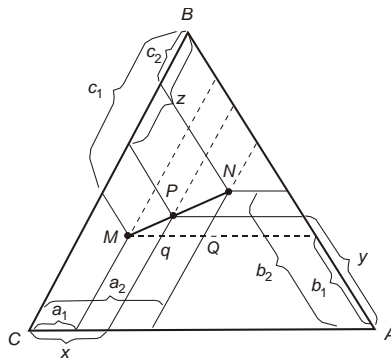


Рис. 4.2. Правило важеля в застосуванні до трикутної діаграми

4.2. Термодинамічний вивід рівноваги фаз у потрійній системі

Розглянемо рівновагу двох фаз (1 та 2) у потрійній системі $A-B-C$. Кількість ступенів свободи для цього випадку дорівнюватиме $f = 3 - 2 + 2 = 3$ (3 компоненти, 2 фази), а при постійному тиску на одну менше, тобто 2. Це означає, що можна змінювати дві концентрації, або температуру та одну з концентрацій і при цьому фази, які розглядаємо, будуть залишатися в стані рівноваги. Якщо довільно визначимо температуру й концентрацію одного з

компонентів в одній із фаз, кількість ступенів свободи перетвориться на 0 і положення коноди, яка з'єднує склади фаз, що перебувають у рівновазі, стане однозначним.

До такого ж висновку можна дійти, якщо проаналізувати математичний вираз умови рівноваги фаз, тобто систему рівнянь хімічних потенціалів кожного з компонентів у першій і другій фазах:

$$\begin{cases} p_1 = p_2 \\ T_1 = T_2 \\ \mu_1^A = \mu_2^A \\ \mu_1^B = \mu_2^B \\ \mu_1^C = \mu_2^C \end{cases} \quad (4.2)$$

Відкинемо температуру й тиск (ці незалежні змінні задамо довільно), а разом з цим і перші два рівняння системи (4.2). Залишиться система з трьох рівнянь і чотирьох незалежних змінних: концентрацій компонентів А і В у фазі 1 та концентрацій компонентів А і В у фазі 2. Концентрація компонента С не є незалежною змінною, бо може бути визначена за рівнянням:

$$c_C = 1 - c_A - c_B \quad (\text{або } c_C = 100 - c_A - c_B). \quad (4.3)$$

Для того, щоб система з трьох рівнянь мала рішення маємо зменшити кількість незалежних змінних на одиницю, тобто крім температури і тиску задатись довільно ще й однією з концентрацій компонентів у фазі 1 або 2.

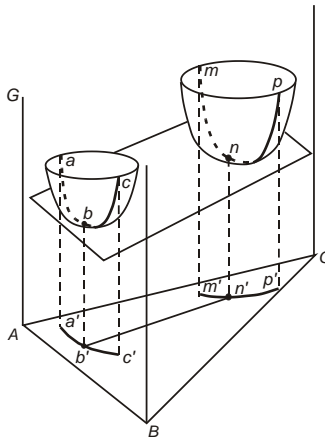


Рис. 4.3. Схематичне зображення дотичної площини до поверхонь термодинамічних потенціалів фаз, яка відповідає умовам їх рівноваги

Як і для двокомпонентної системи існує геометрична інтерпретація рівноваги двох фаз трикомпонентної системи – це спільна дотична площина до поверхонь, які відбивають залежність термодинамічного потенціалу Гіббса першої та другої фаз від концентрації компонентів (рис. 4.3). Зрозуміло, що до двох поверхонь може бути проведена нескінченна кількість дотичних площин, як і система з трьох рівнянь з чотирма змінними має нескінченну кількість розв'язків.

Але при довільному визначенні однієї з незалежних концентрацій буде існувати (якщо буде) тільки одна дотична площина. Вона дотикається до поверхонь термодинамічних потенціалів у точках, склад яких відповідає складу фаз, що перебувають у стані рівноваги, а лінія, що з'єднує ці точки, є рівноважною конодою. Змінюючи довільно обрану концентрацію, одержимо сукупність рівноважних конод, кінці яких утворюють лінії ізотерм – елементів ізотермічного перерізу діаграми фазових рівноваг потрібної системи А-В-С при постійному тиску.

Введемо в систему А-В-С ще одну фазу 3 і розглянемо рівноваги фаз 1 і 2 та 1 і 3. У кожному випадку рівноваги будемо мати окрему дотичну площину аналогічну зображеній на рис. 4.3. Рівновазі трьох фаз відповідатиме таке розташування поверхонь термодинамічних потенціалів фаз, що уможливиле проведення спільної дотичної площини до всіх трьох поверхонь. На поверхні ізобарно-ізотермічного потенціалу фази 1 будуть дві ізотерми, які перетинаються в точці, що відповідає складу фази 1, що бере участь в одночасних рівновагах як з фазою 2, так і з фазою 3, тобто це точка дотику спільної дотичної площини. Для рівноваги трьох фаз у трикомпонентній системі кількість ступенів свободи $f = 3 - 3 + 2 = 2$, або при постійному тиску $3 - 3 + 1 = 1$. Визначення тільки довільної температури вже достатньо для визначення складів усіх трьох фаз, що перебувають у рівновазі. З позицій рівнянь хімічних потенціалів маємо систему із шести рівнянь з шістьма незалежними змінними (3 фази, у кожній з яких по дві концентрації), яка у випадках, коли розв'язок існує обчислюється:

$$\begin{cases} \mu_1^A = \mu_3^A \\ \mu_1^B = \mu_3^B \\ \mu_1^C = \mu_3^C \\ \mu_1^A = \mu_2^A \\ \mu_1^B = \mu_2^B \\ \mu_1^C = \mu_2^C \end{cases} \quad (4.4)$$

Кожній точці перетину ізотерм на поверхні термодинамічного потенціалу фази 1 відповідає конкретна температура. Змінюючи температуру одержимо лінію, проекція якої на площину концентраційного трикутника є геометричним місцем складів фази 1, що перебуває в стані рівноваги як з фазою 2, так і з фазою 3. Це лінія моноваріантних (одна ступінь свободи) трифазних рівноваг у трикомпонентній системі.

Тільки чотирифазна рівновага в трикомпонентній системі характеризується нульовою кількістю ступенів свободи при постійному тиску $f = 3 - 4 + 1 = 0$, тобто чотирифазна рівновага є нонваріантною і виникає при постійній температурі. Вже не можна довільно задаватися температурою і визначати склади фаз, які беруть участь у фазовій рівновазі. І температура і склади всіх чотирьох фаз (всього 9 незалежних змінних) визначають із системи рівнянь:

$$\begin{cases} T_1 = T_2 = T_3 = T_4 \\ \mu_1^A = \mu_2^A = \mu_3^A = \mu_4^A \\ \mu_1^B = \mu_2^B = \mu_3^B = \mu_4^B \\ \mu_1^C = \mu_2^C = \mu_3^C = \mu_4^C \end{cases} \quad (4.5)$$

Додавання в систему А-В-С четвертої фази збільшує кількість і моноваріантних трифазних рівноваг. Аналогічно тому, як для рівноваги фаз 1, 2 і 3 будується лінія трифазних рівноваг, можуть бути побудовані лінії моноваріантних рівноваг фаз 1, 3, 4 та 1, 2, 4. Точка чотирифазної неінваріантної рівноваги геометрично являє собою точку перетину трьох моноваріантних трифазних ліній, які відповідають рівновагам фаз 1, 2, 3; 1, 3, 4 та 1, 2, 4 відповідно.

4.3. Системи простого евтектичного типу

На рис. 4.4 зображено просту об'ємну діаграму стану трикомпонентної системи під постійним тиском. Кожна з її бокових сторін являє собою плоску діаграму стану двокомпонентної системи. Точки, які розташовані всередині діаграми, відповідають трикомпонентним системам при різних температурах.

Об'ємна діаграма стану трикомпонентної системи побудована за тим же принципом, що й діаграми стану двокомпонентних систем. Поверхні Ароq, Вроq і Сроq представляють собою геометричні місця точок, які відповідають тим граничним співвідношенням складу та температури, при яких найменше зниження температури викликає виділення з розплаву деякої кількості кристалів А, В або С.

Перерізи об'ємної діаграми площинами, що відповідають визначеним температурам, дають плоскі трикутні діаграми, які відображають співвідношення між фазами при постійних тиску та температурі. Так, переріз діаграми горизонтальною площиною, що відповідає температурі T_1 дає трикутник АВС, зображений окремо на рис. 4.5, а. Всі точки, які лежать всередині контуру АСху, відповідають однорідному рідкому розплаву. Точки, що лежать всередині контуру Вху відповідають умовам, при яких частина речовини В виділяється у вигляді кристалів. У точці n маємо дві фази – кристали В і розплав складу m . Співвідношення між кількостями кристалів і розплаву визначається за правилом важеля:

$$\frac{\text{кількість кристалів речовини } B}{\text{кількість розплаву складу } m} = \frac{nm}{Bn}$$

Для об'ємної діаграми під постійним тиском кількість ступенів свободи $f = n + 1 - k$; для плоскої діаграми постійна ще й температура, тому $f = n - k$.

Таким чином, точці s об'ємної діаграми відповідає кількість ступенів свободи $f = 3 + 1 - 1 = 3$, тобто можна довільно змінювати склад двох компонентів і температуру. На плоскій діаграмі (рис. 4.5, а) точці s , як і точкам m всередині області, відповідає кількість ступенів свободи $f = 3 - 1 = 2$, тому що в межах плоскої діаграми можемо довільно обирати значення тільки двох змінних – величини складів двох компонентів.

У точці n на об'ємній діаграмі кількість ступенів свободи дорівнює $f = 3 + 1 - 2 = 2$, тобто можна довільно змінювати температуру і тільки одну з концентрацій. В точці n на плоскій діаграмі $f = 3 - 2 = 1$. Єдиною довільною змінною в цьому випадку є зміна складу розплаву по лінії $xу$, яка припускає вільний вибір тільки однієї концентрації.

Рис. 4.5, б являє собою переріз об'ємної діаграми площиною, що відповідає температурі T_3 , при якій частково викристалізуються всі три речовини А, В і С.

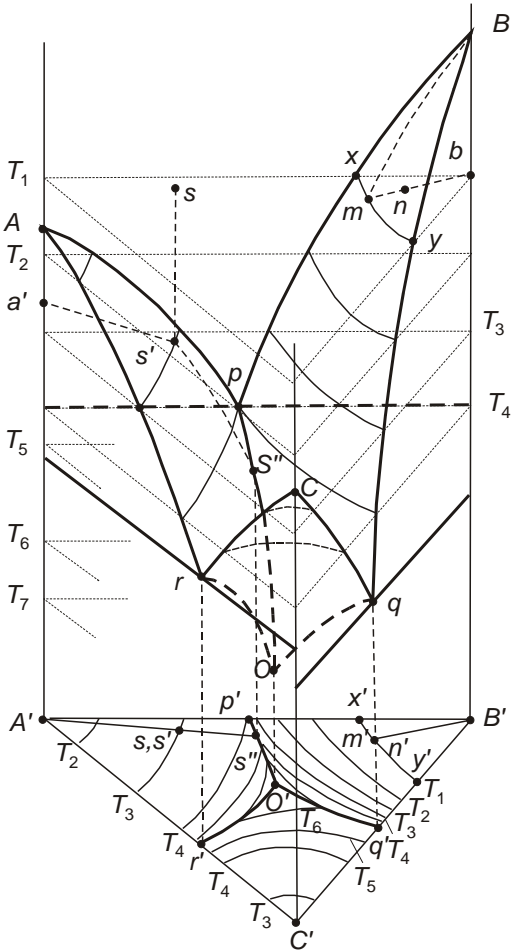


Рис. 4.4. Об'ємна діаграма стану трикомпонентної системи з однією потрійною евтектичною

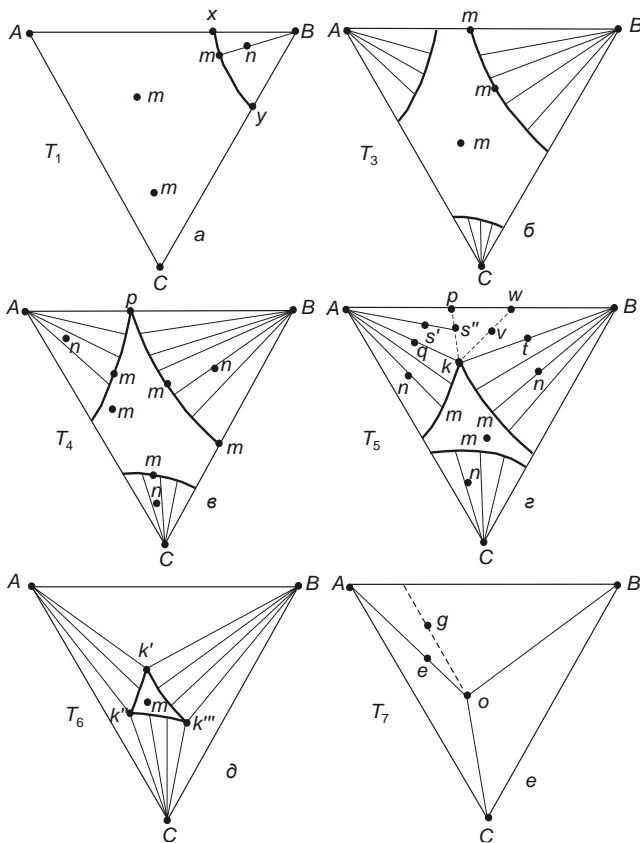


Рис. 4.5. Перерізи об'ємної трикутної діаграми площинами, які відповідають температурам: $T_1 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6 > T_7$

Діаграма на рис. 4.5, в являє собою переріз об'ємної діаграми площиною, яка проходить через точку p (температура T_4). Особливістю розглянутої діаграми є присутність розплаву складу p . Цей розплав перебуває в рівновазі і з кристалами речовини А, і з кристалами речовини В. Точка p – це евтектична точка діаграми двокомпонентної системи А-В.

Переріз об'ємної діаграми площиною, яка відповідає ще меншій температурі T_5 представлено на рис. 4.5, г. Як і на діаграмах рис. 4.5, б, в у точках m система являє собою одну фазу, у точках n розпадається на дві фази – кристали одного з компонентів і розплаву. Лінії, на яких розташовані точки t і q , представляють собою граничні лінії областей розпаду системи на дві фази. При охолодженні розплаву із складом k з нього виділяються одночасно кристали А і В, речовина ж С залишається в розплаві. Крива po на діаграмі рис. 4.4 показує як змінюється з температурою склад потрібного розплаву, який **перебуває в** рівновазі з кристалами А і В.

Будь-яка потрійна суміш, склад якої зображується точкою, що лежить всередині трикутника АВк, утворює при температурі T_5 трифазну систему з кристалів А, кристалів В і розплаву складу к. Співвідношення кількостей цих фаз у точці ν визначається за правилом важеля:

$$\frac{\text{кількість розплаву складу к}}{\text{загальна кількість кристалів А і В}} = \frac{\nu\nu}{\nu k}$$

Співвідношення між кількостями кристалів А і В також визначається за правилом важеля:

$$\frac{\text{кількість кристалів А}}{\text{кількість кристалів В}} = \frac{Bw}{wA}$$

Кількість ступенів свободи в точці ν на плоскій діаграмі дорівнює: $f = 3 - 3 = 0$, тобто в будь-якій точці всередині трикутника АВк кожна з трьох фаз може мати тільки один визначений склад.

Якщо перейти до перерізів об'ємної діаграми площинами, що відповідають ще більш низьким температурам, наприклад температурі T_6 , одержимо плоску трикутну діаграму вигляду, зображеного на рис. 4.5, д. Всередині контуру k'k''-k''' система складається тільки з рідкої фази. Всередині трикутників Ak'k'', Bk''-k''' і Sk'''k'' – дві фази. Всередині трикутників АВk', ВСk'' і САk''' – три фази.

Коли температура знижується до T_7 , тобто настільки, що площа перетину проходить через точку o , одержимо плоску діаграму, яка зображена на рис. 4.5, е. Точка o є потрібною евтектичною точкою. З розплаву цього складу одночасно виділяються кристали всіх трьох речовин і в тому кількісному співвідношенні, в якому ці речовини перебувають у рідкому розплаві. Тому склад розплаву не змінюється в процесі кристалізації, а кристалізація розплаву відбувається при постійній температурі.

Розглянемо яку-небудь точку всередині трикутника АВо – точку g . Коли температура системи, яка охолоджується, дорівнюватиме T_7 , система складу g розпадається на три фази: кристали А, кристали В і розплав складу o . Подальший відвід тепла від системи викликає виділення теплоти кристалізації евтектичної суміші, і температура системи залишається постійною до кінця кристалізації.

Якщо на одній діаграмі зобразити перерізи, проведені при різних температурах, одержимо проекцію об'ємної діаграми (рис. 4.6). Ізотерми позначені на діаграмі тонкими лініями. Сітка ізотерм дозволяє визначити, при якій температурі починається кристалізація розплаву того чи іншого складу. Стрілки на лініях op , oq і or вказують напрямок зниження температури.

Зміна складу при кристалізації підпорядкована визначеній закономірності: при виділенні кристалів того чи іншого компонента розчин збіднюється на цей компонент, а тому фігуративна точка розплаву віддаляється від точки, що відповідає складу кристалів.

Припустимо, що загальний склад системи відбивається фігуративною точкою u . При зниженні температури нижче ізотерми T_u починається виділення кристалів В. Склад розплаву, що залишається, змінюється по прямій, яка проходить через точки В і u . Продовжуючи охолодження, викликаємо одночасну кристалізацію речовин В і

A, унаслідок чого розплав збагачується на компонент С. Точка, що відповідає складу розплаву, який перебуває в стані рівноваги з кристалами А і В, рухається по лінії po в напрямку до точки o . Коли склад розплаву збігається в точці o з точкою евтектики, температура переставє знижуватися і розплав, що залишився, повністю кристалізується з одночасним утворенням кристалів А, В і С.

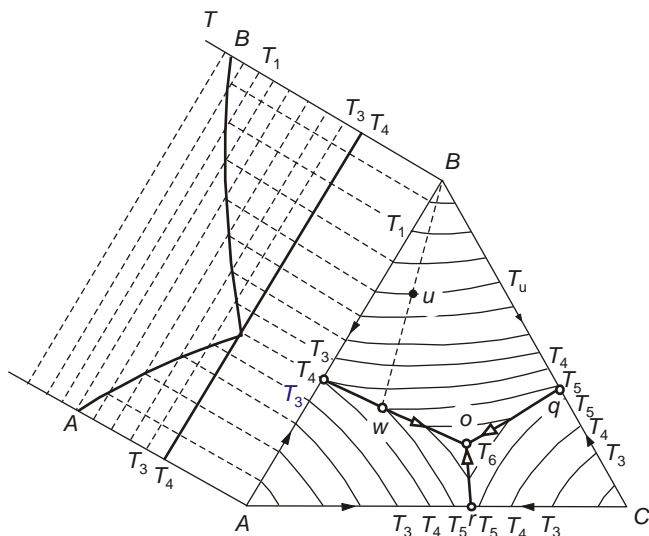


Рис. 4.6. Проекція об'ємної трикутної діаграми стану на її основу

4.4. Системи з хімічними сполуками, що плавляться конгруентно та інконгруентно

Розглянемо систему А-В-С, в якій два компоненти, наприклад А і В, утворюють хімічну сполуку A_nB_m . Проекцію діаграми такої системи на площину концентраційного трикутника зображено на рис. 4.7.

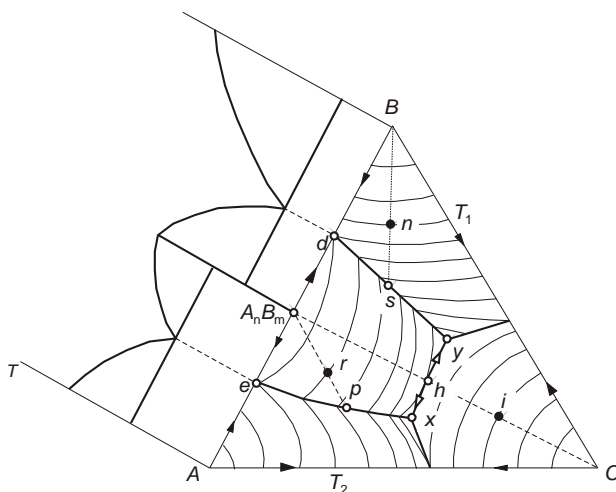


Рис. 4.7. Проекція об'ємної діаграми стану трикомпонентної системи з однією подвійною хімічною сполукою, яка плавиться конгруентно

Точка подвійної евтектики d ($L \rightleftharpoons A_nB_m + B$) є початком лінії dy , яка описує склади розплавів, що перебувають у стані рівноваги з кристалами A_nB_m і B . Розплави, які рівноважні з кристалами A_nB_m і A , описуються точками лінії ex . Дана потрібна система утворює дві потрібні евтектичні суміші: одну – складу x і другу – складу y . У процесі охолодження сплаву складу n система залишається рідкою й однофазною до температури T_1 . При подальшому зниженні температури відбувається виділення кристалів речовини B , а фігуративна точка розплаву віддаляється від вершини B по прямій Bs . У точці s починається сумісне виділення кристалів A_nB_m і B , склад же розплаву наближається по лінії dy до точки y . В евтектичній точці y відбувається одночасне виділення кристалів A_nB_m , B і C , до того ж температура залишається постійною до кінця кристалізації.

При охолодженні розплаву складу r в першу чергу виділяються кристали A_nB_m , які починають з'являтися при температурі T_2 . Коли в процесі охолодження склад розплаву досягає точки p , починається одночасне виділення кристалів A_nB_m і A . Склад розплаву при цьому зміщується по лінії px . В евтектичній точці x виділяються одночасно і при постійній температурі три типи кристалів: A , C і A_nB_m .

Діаграму рис. 4.7 можна розглядати як сполучення двох діаграм типу рис. 4.6 для систем A, C і A_nB_m і B, C і A_nB_m .

Діаграму, яка описує поверхню початку кристалізації у випадку утворення однієї подвійної хімічної сполуки, що плавиться інконгруентно, зображено на рис. 4.8. Область $орух$ відповідає складам, при охолодженні яких у першу чергу виділяється хімічна сполука A_nC_m ; склад A_nC_m зображується точкою, що лежить за межами вказаної області.

При охолодженні розплавів складів a , b , і k порядок виділення кристалів повністю збігається з тим, що був розглянутий раніше (рис. 4.7). Кристалізація розплаву складу s починається з виділення кристалів C ; в точці s' починається одночасне виділення

кристалів С і В. В точці p виділення кристалів С припиняється і починається одночасне виділення кристалів В і A_nC_m , оскільки при температурі, що відповідає точці p , хімічна сполука вже стійка. З виділенням A_nC_m розплав збіднюється на компонент С, тому для утворення сполуки A_nC_m у розплаві мають розчинитися кристали С, які кристалізувалися раніше. Сполука A_nC_m виділяється разом з компонентом В. Процес продовжується до повного зникнення компонента, якого відносно мало, тобто у нашому випадку – компонента А. Кристалізація розплаву закінчується в точці o . Після твердіння система буде складатися з решти кристалів С та кристалів В і A_nC_m .

Якщо фігуративна точка всієї системи розташована на прямій В- A_nC_m (наприклад точка e), то співвідношення кількостей А і С у вихідній системі таке ж, як і у сполуці A_nC_m . Завдяки цьому обидва компоненти А і С повністю вичерпуються при утворенні хімічної сполуки A_nC_m , і жоден з них не залишається у вільному стані.

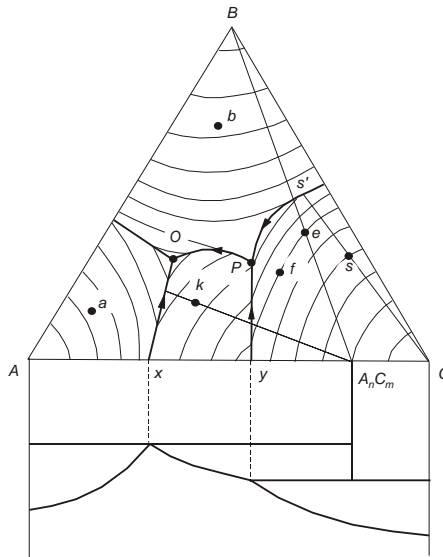


Рис. 4.8. Діаграми стану трикомпонентної системи з однією подвійною хімічною сполукою, яка плавиться інкогунтно

4.5. Системи з необмеженою розчинністю у твердому й рідкому станах. Діаграма плавкості потрійної системи Fe-Mn-Ni

Потрійні системи з необмеженою розчинністю компонентів у твердому та рідкому станах належать до найпростіших і зустрічаються досить рідко. Умови утворення неперервних твердих розчинів між трьома компонентами А, В і С аналогічні умовам утворенням подвійних твердих розчинів. Будова об'ємної діаграми стану визначається характером діаграм стану подвійних систем на її бокових сторонах. За умови відсутності на кривих ліквідусу та солідусу в подвійних системах А-В, В-С і А-С екстремальних точок (максимуму або мінімуму) діаграма стану потрійної сис-

теми А-В-С з неперервними рядами рідких P- і твердих α -розчинів має нескладний вигляд (рис. 4.9, а).

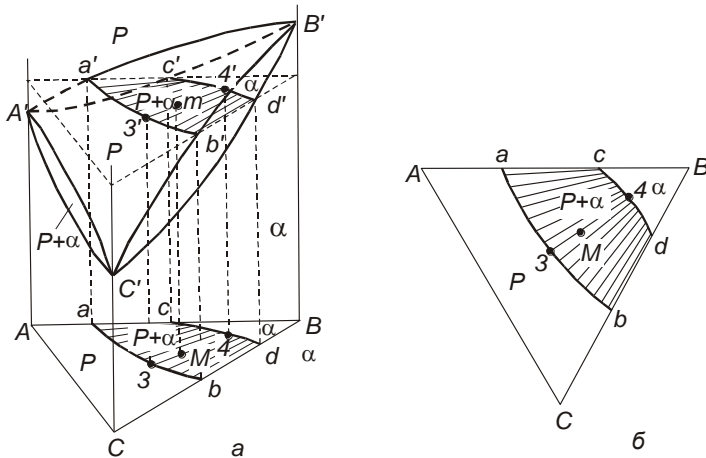


Рис. 4.9. Об'ємна діаграма плавкості потрійної системи з необмеженою розчинністю у твердому та рідкому станах; (а) ізотермічний переріз цієї діаграми при температурі температури плавлення компонентів А і С

Кристалізація сплаву починається з виділення кристалів, збагачених найбільш тугоплавким компонентом В. При подальшому зниженні температури склад кристалів α -фази не залишається постійним, а змінюється за просторовою кривою на поверхні ліквідусу, а склад рідини, що кристалізується – за просторовою кривою на поверхні солідусу.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи з необмеженою розчинністю представлено на рис. 4.9, б. На перерізі розрізняють ізотерму поверхні ліквідусу ab та ізотерму поверхні солідусу cd . Ізотерми ліквідусу і солідусу, побудовані при одній температурі зображують також і склади рідини P і α -кристалів, які перебувають у рівновазі один з одним у сплавах двофазної області $P+\alpha$. Повністю побудований ізотермічний переріз (ізотерми ліквідусу та солідусу плюс коноди) дозволяє вказати не тільки склади рівноважних фаз у будь-якому потрійному сплаві, але й визначити (за допомогою правила важеля) їх відносні кількості, якщо сплав міститься у двофазній області. На практиці зазвичай будують декілька ізотермічних перерізів при всіх необхідних температурах.

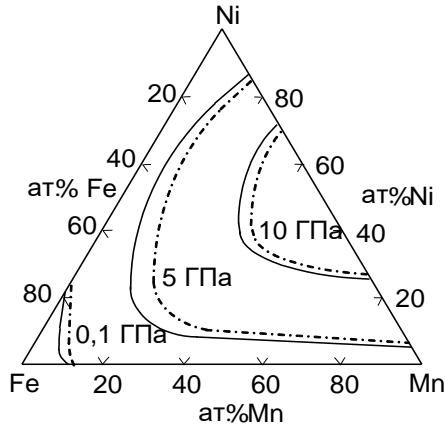


Рис. 4.10. Ізотермо-ізобаричні перерізи діаграми плавкості системи Fe-Mn-Ni при температурі 1773 К і тисках 0,1 МПа, 5 і 10 ГПа
 _____ солідус, - - - - - ліквідус

На рис. 4.10 зображено як під впливом тиску змінюється ізотермічний переріз (1773 К) діаграми плавкості потрійної системи Fe-Mn-Ni – системи, яку при деяких спрощеннях можна розглядати як систему з необмеженою розчинністю у твердому і рідкому станах. Форма ізотермічних перерізів обумовлена тим, що діаграма плавкості подвійної системи Mn-Ni має глибокий мінімум, в якому лінії ліквідусу та солідусу дотикаються одна до одної.

4.6. Системи з обмеженою розчинністю в рідкому стані

Рідкі трикомпонентні системи можуть складатися з речовин як взаємно необмежено розчинних, так і з обмежено розчинних. В останньому випадку на об'ємній трикутній діаграмі з'являються області таких сполучень складу та температури при постійному тиску, в яких відбувається розшарування, тобто розпад на дві фази. Загальний вигляд трикомпонентної діаграми з областю розшарування приведено на рис. 4.11. Області розшарування можуть мати різні форми. На рис. 4.11, а дано приклад системи, область розшарування якої має максимум e . Вище за критичну температуру розчинення T_1 три компоненти взаємно необмежено розчиняються один в одному.

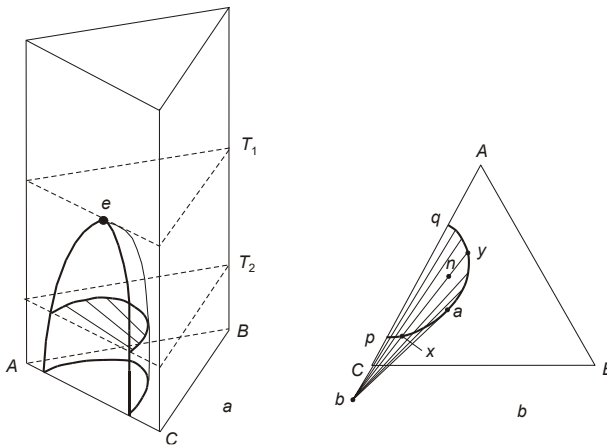


Рис. 4.11. Діаграма стану рідкої трикомпонентної системи з областю розшарування; а) об'ємна діаграма, б) переріз об'ємної діаграми площиною, що відповідає температурі

Переріз об'ємної діаграми площиною, яка відповідає температурі T_2 зображено на рис. 4.11, б. Область концентрацій, що не можуть бути реалізовані заштриховано нодами. Розташування нод підкоряється на діаграмах такого типу приблизному правилу: продовження нод перетинаються в одній точці. Відрізок pq є однією з нод, а тому точка b лежить на продовженні однієї із сторін трикутника.

Якщо провести пряму через точку b і фігуративну точку всієї системи, можна знайти склади фаз, що утворюються при розшаруванні. Співвідношення між кількостями фаз **визначається** за правилом важеля, як звичайно.

Точка a , в якій склади співіснуючих фаз однакові, є критичною точкою при T_2 . Через точку a проходить дотична, яка проведена з точки b . У критичній точці система являє собою одну фазу.

Критичні точки, що залежать від T , можуть відповідати як максимуму, так і мінімуму границі області розшарування. Вони можуть бути розташовані як на одній з бокових поверхонь (як точка e), так і всередині трикутної об'ємної діаграми.

4.7. Поліморфні перетворення в потрійних системах

Найпростішу діаграму стану потрійної системи А-В-С з поліморфним компонентом В, який має α - і β -модифікації, показано на рис. 4.12. Нонваріантна рівновага $\alpha \rightleftharpoons \beta$ у компоненті В спостерігається при температурі V_1 (T_{V1}). При додаванні компонентів А і С ця рівновага стає біваріантною ($f = 3 - 2 + 1 = 2$), тому поліморфне перетворення $\beta \rightarrow \alpha$ (або $\alpha \rightarrow \beta$) у твердих розчинах на основі компонента В відбувається в інтервалі температур між поверхнями $aV1b$ і $cV1d$.

Поверхні $aB1b$ і $cB1d$ – це поверхні біваріантної рівноваги α - і β -твердих розчинів на основі низько- і високотемпературних модифікацій компонента В. Якщо мати на увазі фазові перетворення при охолодженні сплавів, то поверхні $aB1b$ і $cB1d$ можна назвати відповідно поверхнями початку й кінця поліморфного перетворення $\beta \rightarrow \alpha$. Відповідно до рис. 4.12, компоненти А і С знижують температури початку й кінця цього перетворення.

Криві ab і cd на площині концентраційного трикутника представляють собою ізотерми початку й кінця поліморфного перетворення $\beta \rightarrow \alpha$. Аналогічні ізотерми поверхонь $aB1b$ і $cB1d$ можна показати при більш високих температурах, якщо побудувати той чи інший ізотермічний переріз. Очевидно, ізотерми поверхонь початку й кінця поліморфного перетворення $\beta \rightarrow \alpha$ мають ті ж властивості, що й ізотерми ліквідусу та солідусу, ізотерми розчинності тощо.

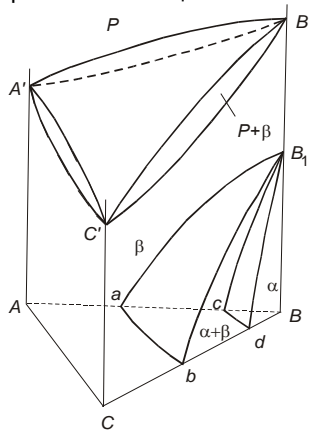


Рис. 4.12. Діаграма стану трикомпонентної системи з поліморфним компонентом В

У сплавах області Vcd поліморфне перетворення $\beta \rightarrow \alpha$ при охолодженні до кімнатної температури проходить до кінця, тобто вся високотемпературна β -фаза перетворюється в низькотемпературну α -фазу. Під час цього перетворення склади β - і α -фаз змінюються за двома просторовими кривими на поверхнях $aB1b$ і $cB1d$, які нагадують пару сполучених кривих на поверхнях ліквідусу та солідусу при кристалізації потрійних сплавів-розчинників.

У сплавах області $abdc$ поліморфне перетворення $\beta \rightarrow \alpha$ при охолодженні до кімнатної температури до кінця не відбувається, оскільки їх фігуративні точки на площині концентраційного трикутника розташовані між ізотермами ab і cd . Нарешті, у сплавах області $AaBc$ взагалі не спостерігається поліморфного перетворення.

Існування поліморфізму компонентів може викликати утворення евтектоїдної, монотектоїдної і перитектоїдної рівноваг. Але на відміну від подвійних систем (див. розд. 3) у потрійних системах перелічені рівноваги можуть бути моваріантними та нонваріантними.

4.8. Діаграми плавкості потрійних систем Fe-Ni-C, Fe-Co-C, Mn-Ni-C під атмосферним та високим тиском

Діаграми плавкості потрійних систем Fe-Ni-C, Fe-Co-C, Mn-Ni-C під високим тиском характеризуються наявністю як неваріантної перитектичної, так і неваріантної евтектичної рівноваги.

Для опису термодинамічного потенціалу Гіббса ГЦК-твердого розчину вуглецю в металевих сплавах і ε -фазі використана модель з двома підґратками:

$$\begin{aligned} {}^oG_m^{\gamma(\varepsilon)} = & y_{Me_1}^1 y_C^2 {}^oG_{Me_1:C}^{\gamma(\varepsilon)} + y_{Me_1}^1 y_{Va}^2 {}^oG_{Me_1:Va}^{\gamma(\varepsilon)} + y_{Me_2}^1 y_C^2 {}^oG_{Me_2:C}^{\gamma(\varepsilon)} + \\ & + y_{Me_2}^1 y_{Va}^2 {}^oG_{Me_2:Va}^{\gamma(\varepsilon)} + RT[y_{Me_1}^1 \ln y_{Me_1}^1 + y_{Me_2}^1 \ln y_{Me_2}^1 + \\ & + c y_{Va}^2 \ln y_{Va}^2 + c y_C^2 \ln y_C^2] + \Delta {}^E G_m^{\gamma(\varepsilon)} + \int_0^p V_m^{\gamma(\varepsilon)} dp, \end{aligned} \quad (4.6)$$

де змінна y_i^j (з $i = C, Co, Ni, Fe, Mn, Va$ та $j = 1, 2$) – доля компонента i у ґратці j . Тут і далі індекс Me_1 відноситься до Co або Ni , а Me_2 – до Fe або Mn . Зміна y пов'язана з атомною концентрацією x_i співвідношенням:

$$\begin{aligned} y_C^2 = & x_C / [c(1 - x_C)]; \quad y_{Va}^2 = 1 - y_C^2; \\ y_{Me_1}^1 = & x_{Me_1} / (1 - x_C); \quad y_{Me_2}^1 = 1 - y_{Me_1}^1. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Параметр ${}^oG_{i:Va}$ – потенціал Гіббса компонента i , а ${}^oG_{i:C}$ – потенціал Гіббса гіпотетичної фази з ГЦК (гексагональною) ґраткою, в якій усі міжвузловини зайняті атомами вуглецю. Константа c дорівнює 1 для γ -твердого розчину і 0,5 для ε -фази на основі мангану. Величина надлишкового термодинамічного потенціалу Гіббса (ТПГ) визначалась у вигляді:

$$\begin{aligned} {}^E G_m^{\gamma(\varepsilon)} = & y_{Me_1}^1 y_{Me_2}^1 (y_C^2 L_{Me_1, Me_2:C}^{\gamma(\varepsilon)} + y_{Va}^2 L_{Me_1, Me_2:Va}^{\gamma(\varepsilon)}) \\ & + y_C^2 y_{Va}^2 (y_{Me_1}^1 L_{Me_1:C, Va}^{\gamma(\varepsilon)} + y_{Me_2}^1 L_{Me_2:C, Va}^{\gamma(\varepsilon)}) \end{aligned}, \quad (4.8)$$

де параметри взаємодії $L_{l,n}^{\gamma(\varepsilon)}$ описані поліномами Редліха–Кістера:

$$L_{l,n}^{\gamma(\varepsilon)} = \sum_{k=0}^m k L_{l,n}^{\gamma(\varepsilon)} (y_l - y_n)^k. \quad (4.9)$$

У рівняннях, що наведені вище, комою розділяються індекси компонентів, які взаємодіють в одній підґратці, а двокрапкою – у різних.

Оскільки всі дослідження вказують на те, що область існування ОЦК-фази у сплавах заліза з вуглецем, нікелем і кобальтом зникає вже під тиском 0,5 ГПа, ця фаза не розглядалася.

Термодинамічний потенціал Гіббса цементиту в системах Fe-Co-C і Fe-Ni-C описано в наближенні регулярного розчину карбідів Fe_3C і Co_3C (або Ni_3C):

$$\begin{aligned} {}^oG_m^{cem} = & y_{Me_1} {}^oG_{Me_1:C}^{cem} + y_{Fe} {}^oG_{Fe:C}^{cem} + y_{Me_1} y_{Fe} L_{Fe, Me_1:C}^{cem} \\ & + 3RT[y_{Me_1} \ln y_{Me_1} + y_{Fe} \ln y_{Fe}] + \int_0^p V_m^{cem} dp. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Для розрахунку фазових рівноваг за участю карбиду Fe_7C_3 використано припущення, що було зроблено на основі експериментальних даних, про відсутність розчинності в ньому кобальту, нікелю і вуглецю. ТПГ карбиду Fe_7C_3 описано виразом:

$${}^oG_m^{Fe_7C_3} = 7 {}^oG_{Fe}^\gamma + 3 {}^oG_C^g + C + BT + \int_0^p V_m^{Fe_7C_3} dp. \quad (4.11)$$

ТПГ карбиду $(Mn, Ni)_7C_3$ описано таким чином:

$$\begin{aligned} {}^oG_m^{Me_7C_3} &= y_{Ni} {}^oG_{Ni:C}^{Me_7C_3} + y_{Mn} {}^oG_{Mn:C}^{Me_7C_3} + y_{Ni} y_{Mn} L_{Ni, Mn}^{Me_7C_3} : C \\ &+ \frac{3}{7} RT [y_{Ni} \ln y_{Ni} + y_{Mn} \ln y_{Mn}] + \int_0^p V_m^{Me_7C_3} dp. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Для рідких розчинів застосовано модель регулярних розчинів:

$$\begin{aligned} {}^oG_m^L &= x_C {}^oG_C^L + x_{Me_1} {}^oG_{Me_1}^L + x_{Me_2} {}^oG_{Me_2}^L + RT [x_{Me_1} \ln x_{Me_1} \\ &+ x_{Me_2} \ln x_{Me_2} + x_C \ln x_C] + x_C x_{Me_1} L_{C, Me_1}^L + x_C x_{Me_2} L_{C, Me_2}^L \\ &+ x_{Me_1} x_{Me_2} L_{Me_1, Me_2}^L + x_C x_{Me_1} x_{Me_2} L_{C, Me_1, Me_2}^L + \int_0^p V_m^L dp. \end{aligned} \quad (4.13)$$

У цьому рівнянні x – звичайна атомна концентрація, а концентраційна залежність параметрів взаємодії $L_{C, Me_1}^L, L_{C, Me_2}^L, L_{Me_1, Me_2}^L, L_{C, Me_1, Me_2}^L$ має вигляд поліномів Редліха-Кістера.

Аналогічно описано ТПГ γ -твердого розчину потрійної системи Fe-Mn-Ni (розд. 4.5).

Для опису концентраційної залежності мольного об'єму рідкої фази обрано модель:

$$\begin{aligned} V_m^L &= x_C V_C^L + x_{Me_1} V_{Me_1}^L + x_{Me_2} V_{Me_2}^L + \\ &+ x_C x_{Me_1} \text{mix} V_{C, Me_1}^L + x_C x_{Me_2} \text{mix} V_{C, Me_2}^L \\ &+ x_{Me_1} x_{Me_2} \text{mix} V_{Me_1, Me_2}^L + x_C x_{Me_1} x_{Me_2} \text{mix} V_{C, Me_1, Me_2}^L. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Однак такий вираз не дозволяє описати відомі експериментальні дані про залежність об'єму від концентрації для твердих розчинів вуглецю у сплавах заліза, кобальту і мангану, у зв'язку з чим використано залежність іншого вигляду:

$$\begin{aligned} V_m^{\gamma(\varepsilon)} &= x_{Me_1} V_{Me_1:Va}^{\gamma(\varepsilon)} + x_C x_{Me_1} / (1 - x_C) V_{Me_1:C}^{\gamma(\varepsilon)} + \\ &+ x_{Me_2} V_{Me_2:Va}^{\gamma(\varepsilon)} + x_C x_{Me_2} / (1 - x_C) V_{Me_2:C}^{\gamma(\varepsilon)} + \\ &+ x_{Me_1} x_{Me_2} \text{mix} V_{Me_1, Me_2}^{\gamma(\varepsilon)} + x_C x_{Me_1} x_{Me_2} \text{mix} V_{C, Me_1, Me_2}^{\gamma(\varepsilon)}, \end{aligned} \quad (4.15)$$

де $V_{Me_1:Va}^{\gamma(\varepsilon)}$; $V_{Me_2:Va}^{\gamma(\varepsilon)}$ – мольні об'єми чистих металів відповідних поліморфних модифікацій, $V_{Me_1:C}^{\gamma(\varepsilon)}$; $V_{Me_2:C}^{\gamma(\varepsilon)}$ – мольні об'єми металів з міжвузловинами, що

повністю зайняті атомами вуглецю, $^{mix}V_{Me_1, Me_2}^{\gamma(\epsilon)}$ і $^{mix}V_{Me_1, Me_2 : C}^{\gamma(\epsilon)}$ – подвійний та потрійний об'єми змішування.

Мольний об'єм карбіду $(Mn, Ni)_7C_3$ визначено таким чином:

$$V_m^{Me_7C_3} = y_{Ni} V_{Ni : C}^{Me_7C_3} + y_{Mn} V_{Mn : C}^{Me_7C_3} + y_{Ni} y_{Mn} ^{mix}V_{Ni, Mn : C}^{Me_7C_3} \quad (4.16)$$

Мольні об'єми компонентів описані з припущеннями, які були вказані у розд. 2.3, а зміна ТПГ фаз з тиском описана рівнянням (2.7).

При визначенні параметрів стабільності та взаємодії в моделях фаз були враховані як термодинамічна інформація, відома з літератури, так і результати експериментальних досліджень фазових рівноваг. Розрахунок виконано методом послідовних наближень, в якому критеріями були: задовільний результат експертної оцінки термодинамічної інформації та добра відповідність результатів розрахунків і результатів експериментальних досліджень фазових рівноваг.

Результати розрахунку діаграми плавкості системи Mn-Ni-C представлено на рис. 4.13, 4.14.

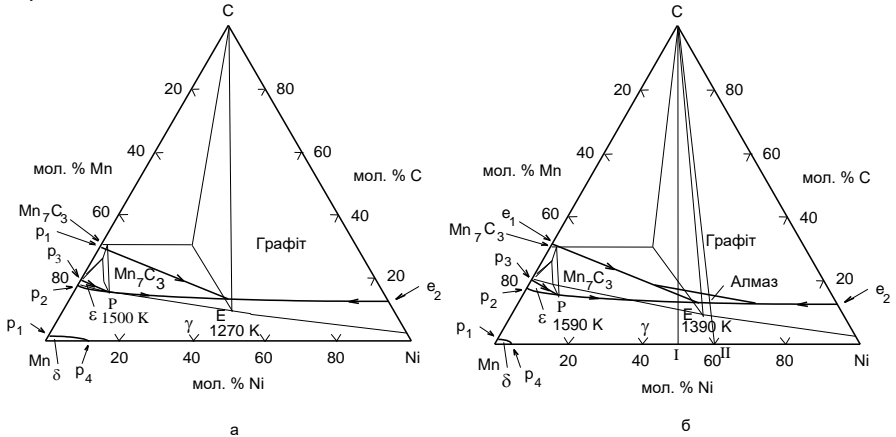
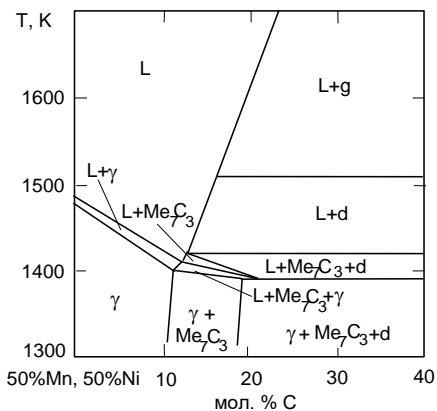
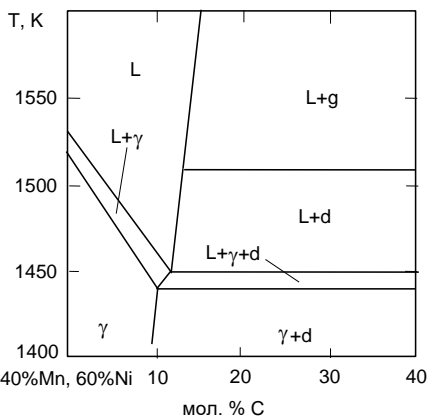


Рис. 4.13. Діаграма плавкості потрійної системи Mn-Ni-C при а) 0,1 МПа, б) 4,7 Гпа

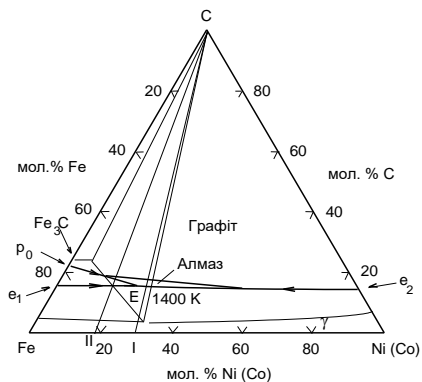


а

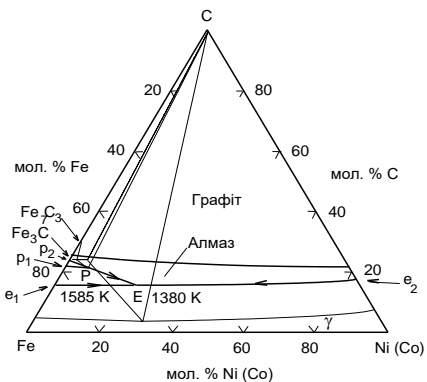


б

Рис. 4.14. Політермічні перерізи I і II діаграми плавкості системи Mn-Ni-C при 4,7 ГПа а) C – 50 ат. % Mn, 50 ат. % Ni; б) C – 40 ат. % Mn, 60 ат. % Ni



а



б

Рис. 4.15. Діаграма плавкості систем Fe-Ni-C, Fe-Co-C при а) 4,7 ГПа, б) 6 ГПа

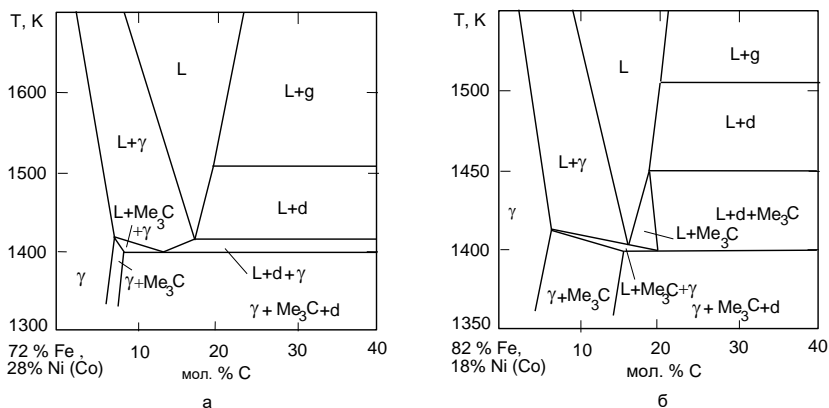


Рис. 4.16. Політермічні перерізи I і II діаграм плавкості систем Fe-Ni-C і Fe-Co-C при 4,7 ГПа
а) С – 72 ат. % Fe, 28 ат. % Co (Ni),
б) С – 82 ат. % Fe, 18 ат. % Co (Ni)

Будова діаграми плавкості потрійної системи Mn-Ni-C не змінюється під тиском, змінюються лише кількісні параметри фазових рівноваг. При 4,7 ГПа температура неваріантної чотирифазної евтектичної рівноваги $L \rightleftharpoons \gamma + Mn_7C_3 + C$ становить 1390 К, а температура неваріантної чотирифазної перитектичної рівноваги $L + \epsilon \rightleftharpoons \gamma + Mn_7C_3 - 1590$ К. Збільшення тиску до 6 ГПа викликає збільшення температури вищезгаданих рівноваг: евтектичної – до 1410 К, перитектичної – до 1620 К. Вже при тиску 4,7 ГПа в інтервалі температур 1420–1510 К існує стабільна рівновага розплаву з алмазом, у той час як у подвійних системах Mn-C і Ni-C при цих параметрах рідка фаза відсутня.

Результати розрахунку діаграм стану систем Fe-Ni-C і Fe-Co-C приведені на рис. 4.15, 4.16. У межах похибки експериментального визначення складів та температур (± 2 %, ± 10 К відповідно) діаграми плавкості систем Fe-Ni-C і Fe-Co-C збігаються. Стабілізація карбідів Fe_3C при 0,1 ГПа і Fe_7C_3 при 5,9 ГПа викликає суттєву зміну топології діаграм плавкості цих систем під тиском.

Трифазні реакції $L + C \rightleftharpoons Fe_7C_3$ і $L + Fe_7C_3 \rightleftharpoons Fe_3C$ потрійних систем Fe-Ni-C і Fe-Co-C приводять до неваріантної чотирифазної перитектичної рівноваги $L + Me_7C_3 \rightleftharpoons Me_3C + C$, температура якої при 6 ГПа становить 1585 К. При зменшенні температури моноваріантні трифазні перитектична ($L + C \rightleftharpoons Me_3C$) і евтектична ($L \rightleftharpoons Me_3C + \gamma$, $L \rightleftharpoons \gamma + C$) рівноваги утворюють неваріантну чотирифазну евтектичну рівновагу $L \rightleftharpoons Me_3C + \gamma + C$ з температурою 1380 К. Зменшення тиску від 6 до 4,7 ГПа збільшує температуру потрійної евтектики до 1400 К. При 4,7 ГПа чотирифазна неваріантна перитектична рівновага $L + Me_7C_3 \rightleftharpoons Me_3C + C$ не реалізується, оскільки під таким тиском не стабільний карбід Me_7C_3 . В інтервалі температур 1410–1510 К існує стабільний алмазний ліквідус, тобто стабільна рівновага алмазу з рідкою фазою. Тому при

вказаних тиску та температурі є можливим одержання алмазів при відносно невеликих p , T -параметрах.

Системи Mn-Ni-C, Fe-Ni-C і Fe-Co-C об'єднує загальна риса – існування потрійної евтектики за участю одного з карбідів та вуглецю. Температура такої евтектики під визначеним тиском значно менше температур евтектик у подвійних системах, які утворюють вищезгадані потрійні.

4.9. Квазібінарні перерізи потрійних систем. Системи $\text{Li}_3\text{N-BN}$, $\text{NH}_3\text{-BN}$ під високим тиском

Розглянемо політермічний переріз $C-A_nB_m$ діаграми стану потрійної системи $A-B-C$ з однією проміжною подвійною фазою A_nB_m , яка плавиться конгруентно. Такий переріз поділяє систему $A-B-C$ на дві більш прості: $A-A_nB_m-C$ і $B-A_nB_m-C$, кожна з яких характеризується своєю власною чотирифазною нонваріантною рівновагою. Кожну з таких систем можна зображати на правильному концентраційному трикутнику і вивчати незалежно від іншої. Політермічний переріз $C - A_nB_m$ (рис. 4.17) за своїми властивостями не відрізняється від аналогічної діаграми стану подвійної системи евтектичного типу, тому потрійні сплави, розташовані на цьому перерізі, будуть кристалізуватися як подвійні. При первинній кристалізації проміжної фази A_nB_m постійного складу коноди не обертаються навкруги фігуративної точки сплаву (як при кристалізації сплавів-розчинів, див. розд. 4.5), а весь час розташовані в одній вертикальній площині, яка проходить через фігуративну точку сплаву та проміжної фази (у нашому прикладі – у площині політермічного перерізу $C-A_nB_m$).

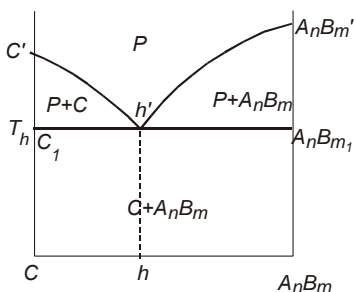


Рис. 4.18. Квазібінарний переріз $C-A_nB_m$ потрійної системи $A-B-C$

У потрійній системі Li-B-N квазібінарний переріз проходить через фігуративні точки двох проміжних сполук: нітриду бору BN і нітриду літію Li_3N (рис. 4.18). Поліморфна модифікація високого тиску потрійної сполуки Li_3BN_2 плавиться інконгруентно, температура нонваріантної трифазної перитектичної рівноваги $P+\text{BN} \rightleftharpoons \text{Li}_3\text{BN}_2$ при 5,3 ГПа становить 1620 К. Вище цієї температури існує стабільна рівновага кубічного нітриду бору з рідкою фазою. Перитектична рівновага визначає найменші можливі параметри одержання sBN у системі $\text{Li}_3\text{N-BN}$. При 1120 К реалізується ще одна нонваріантна рівновага, але вже евтектичного типу: $P \rightleftharpoons \text{Li}_3\text{N} + \text{Li}_3\text{BN}_2$.

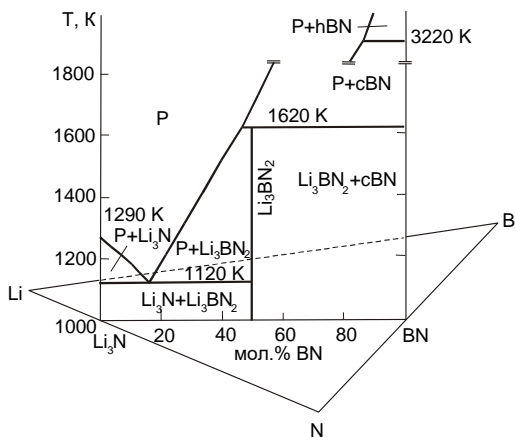


Рис. 4.18. Квазібінарний переріз Li_3N -BN потрійної системи Li-B-N при 5,3 ГПа

Може розглядатися як квазібінарний політермічний переріз NH_3 -BN потрійної системи H-B-N (рис. 4.19). Під високим тиском аміак являє собою надкритичний флюїд, в якому розчинюються поліморфні модифікації кубічного нітриду бору. Значно більша (у порівнянні з cBN) гранична розчинність гексагональної графітоподібної модифікації нітриду бору свідчить про більшу стабільність кубічної модифікації. Відповідно до фазової діаграми нітриду бору (див. рис. 2.10) у діапазоні тисків і температур, представлених на рис. 4.19, стабільним є кубічний нітрид бору.

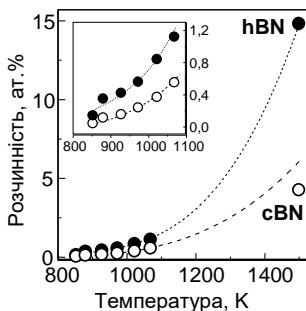


Рис. 4.19. Гранична розчинність нітриду бору в надкритичному аміаку