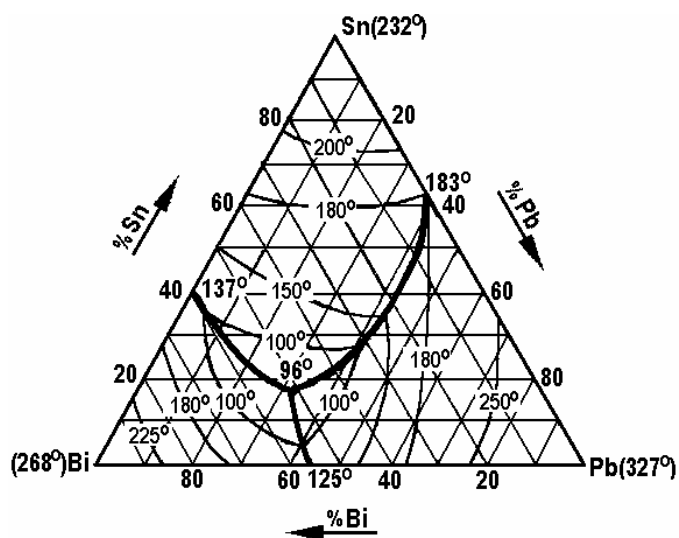


ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ

Министерство образования и науки Российской Федерации
ГОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ

Методические указания
для студентов 3 курса специальности 210200
технологической специализации



Тамбов
Издательство ТГТУ
2006

УДК 536.7(07)
ББК В375я73
М613

Рецензент
Кандидат физико-математических наук
В.П. Плотников

Составители:
А.М. Минаев,
В.А. Пручкин

М613 Основы термодинамики фазовых равновесий двойных и тройных сплавов : методические указания / сост. : А.М. Минаев, В.А. Пручкин. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. – 44 с. – 50 экз.

Представлены задачи по статистической термодинамике твердого тела, геометрической термодинамике двойных и тройных сплавов. Рассмотрены примеры решения типовых задач.

Предназначены для студентов специальности 210200 технологической специализации.

УДК 536.7(07)

ББК В375я73

© ГОУ ВПО Тамбовский государственный
технический университет (ТГТУ), 2006

Учебное издание

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ

Методические указания

Составители: МИНАЕВ Александр Михайлович,
ПРУЧКИН Владимир Аркадьевич

Редактор З.Г. Чернова

Компьютерное макетирование Е.В. Кораблевой

Подписано в печать 31.08.2006

Формат 60 × 84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman.
2,65 уч.-изд. л. Тираж 50 экз. Заказ № 407

Издательско-полиграфический центр ТГТУ
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

Методические указания являются практическими рекомендациями к решению задач по курсу "Основы термодинамики фазовых равновесий двойных и тройных сплавов".

На практические и индивидуальные занятия вынесены следующие темы:

1. Статистическая термодинамика твердого тела.
2. Основные термодинамические функции.
3. Геометрическая термодинамика фазовых равновесий в двойных сплавах.
4. Тройные системы сплавов.

К каждой теме даются пояснения, необходимые для решения практических задач, рассматриваются примеры их типовых решений. В методических указаниях к каждому занятию приводятся индивидуальные задания, которые должны выполнить студенты в процессе изучения дисциплины.

Занятие 1

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Для решения задач по статистической термодинамике студенты должны уверенно ориентироваться в термодинамических функциях, с помощью которых описывается состояние твердого тела. Важнейшими из них являются: внутренняя энергия, свободная энергия Гиббса (и Гельмгольца), температура, энтропия. Особое внимание необходимо обратить на физическое содержание и статистический характер этих параметров.

Кристаллическое тело в статистической физике (термодинамике) представляется системой колеблющихся с определенной частотой ω атомов, расположенных в пространстве закономерным порядком. В наиболее распространенной модели твердого тела (по Дебаю) все атомы взаимно связаны друг с другом, поэтому и колебания в кристалле описываются бегущими и стоячими волнами. Бегущая волна в экспоненциальной форме описывается как

$$\Psi_1 = A \exp(ikx - i\omega t). \quad (1)$$

Такая же волна, но бегущая в противоположном направлении, описывается уравнением

$$\Psi_2 = A \exp(ikx + i\omega t),$$

где ω – круговая частота; $\kappa = 2\pi n/Na$ – волновой вектор; $n = 0, 1, 2, 3, \dots; N$ – число атомов в линейной цепочке; a – расстояние между атомами.

При сложении (суперпозиции) этих волн образуется новая – так называемая стоячая волна, которая имеет определенную энергию, но переносить ее по кристаллу не может.

Минимальная энергия колебания равна $\hbar\omega$ (\hbar – постоянная Планка) и называется фононом.

Частотный спектр решетки определяется выражением

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{f}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|, \quad (2)$$

где f – жесткость атомных связей; m – масса атома; k – волновой вектор.

Скорость распространения волны (переноса энергии) не остается постоянной и определяется групповой скоростью $\frac{d\omega}{dk}$. При некоторых значениях $k = \pm \frac{\pi}{a}$ эта скорость $\frac{d\omega}{dk}$ стремится к нулю. Такая ситуация реализуется, если в кристалле образуется стоячая волна.

Волновой вектор k имеет размерность (см^{-1}) обратной длины, а пространство волновых векторов часто называют обратным пространством. Так как колебания с разными волновыми векторами распространяются в кристаллической решетке, то ее трансляционную симметрию удобно выражать также обратными величинами – векторами обратного пространства (обратной решетки). Минимальный вектор обратной решетки в первой зоне Бриллюэна $G = \frac{2\pi}{a}$. Стоячая волна образуется в кристалле, когда $k = \pm \frac{\pi}{a} = \pm \frac{G}{2}$. В сплошной среде волновой

вектор выражается как $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, где λ – длина волны.

Индивидуальные задания к занятию 1

Заданы две бегущие волны (табл. 1) с известными длинами волн λ_1 и λ_2 (рис. 1). Определить значения волновых векторов k_1 и k_2 и направление распространения этих волн (относительно друг друга). В каком направлении будет передаваться энергия при суперпозиции этих волн? Сравнить их групповые скорости. Решения выполнить в общем виде.

1. Взаимодействие волн в кристалле

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
λ_1	$10a$	$\frac{10}{3}a$	$4a$	$4a$	$2a$	$\frac{22}{10}a$	$2a$	$10a$	$6a$	$8a$	$5a$
λ_2	$\frac{10}{3}a$	$\frac{5}{2}a$	$4a$	$6a$	$4a$	$22a$	$2a$	$5a$	$3a$	$2a$	$4a$
Вариант	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
λ_1	$3a$	$3a$	$7a$	$10a$	$8a$	$\frac{5}{2}a$	$6a$	$14a$	$\frac{22}{10}a$	$\frac{10}{3}a$	$7a$
λ_2	$2a$	$3a$	$14a$	$\frac{10}{4}a$	$\frac{5}{2}a$	$4a$	$\frac{10}{4}a$	$\frac{5}{2}a$	$8a$	$4a$	$\frac{10}{3}a$

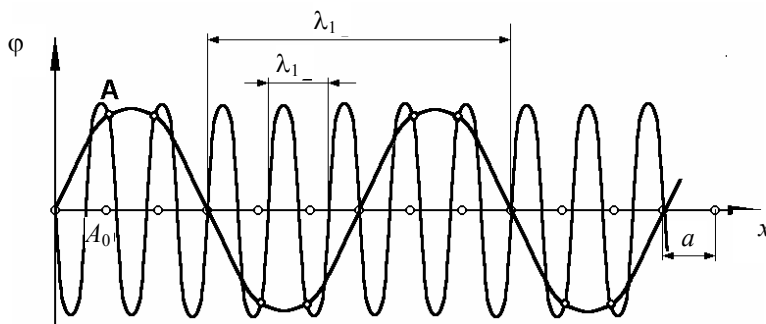


Рис. 1. Акустические колебания в цепочке атомов с длинами волн λ_1 и λ_2

Пример решения. На рис. 1 изображены две волны, распространяющиеся в линейной цепочке атомов, с длинами волн $\lambda_1 = 6a$ и $\lambda_2 = \frac{6}{5}a$.

Волновой вектор можно представить как $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, поэтому $k_1 = \frac{\pi}{3a}$, $k_2 = \frac{5\pi}{3a}$. При стремлении любого атома цепочки к положению равновесия (например, атома A в положение A_0) мода (волна) с волновым вектором k_1 перемещается вправо, а волна с перемещается влево, т.е. изображенные на рис. 1 волны движутся в противоположных направлениях.

При суперпозиции волн

$$k_1 + k_2 = k = \frac{\pi}{3a} + \frac{5\pi}{3a} = \frac{2\pi}{a}.$$

Из этого видно, что результирующий вектор равен вектору обратной решетки $G = \frac{2\pi}{a}$. Покажем положение этих векторов на дисперсионной кривой $\omega(k)$ на рис. 2.

Из графика $\omega(k)$ видно, что групповая скорость волны k_1 равна групповой скорости волны k_2 , так как угол наклона α_1 касательной в точке 1 равен углу α_2 наклона касательной в точке 2. Исходя из свойств зон Бриллюэна, любую волну можно представить как $k = K + G$. Это означает, что если к любому волновому вектору прибавить или отнять вектор обратной решетки, то получим то же самое колебание (волна $k_3 = k_2 - G$ идентична колебанию k_2 на рис. 2).

При некоторых значениях $k = \frac{n\pi}{a}$ при $n = 0, 2, 4, \dots$ частота колебаний $\omega \Rightarrow 0$ (как суперпозиция колебаний k в рассмотренной задаче). Это означает, что все атомы движутся в фазе или, другими словами, что кристаллическое тело перемещается как единое целое (групповая скорость в этом случае имеет конечное значение).

$$G = \frac{2\pi}{a}$$

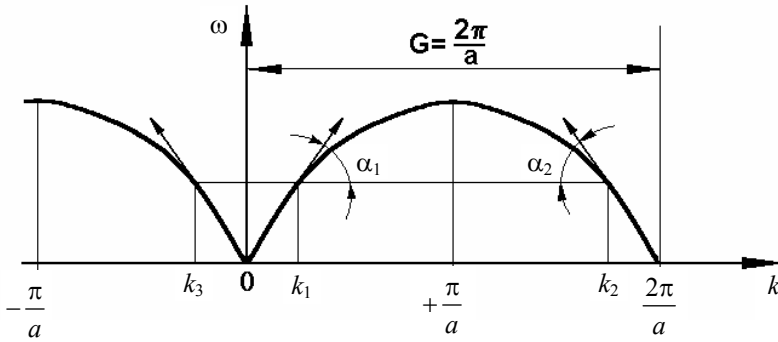


Рис. 2. Дисперсионная кривая
Занятие 2

ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Решение задач по этой теме связано с определением внутренней энергии, энтропии, свободной энергии и температуры статистическими методами и методами классической термодинамики.

Статистическая интерпретация температуры вытекает из известного распределения Больцмана

$$\bar{\eta}_n = \exp\left(\frac{-\varepsilon_n}{k_B T}\right),$$

где $\bar{\eta}_n$ – среднее число колеблющихся атомов, имеющих энергию $\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_E$; $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ – уровень возбуждения; k_B – постоянная Больцмана; T – температура; ω_E – частота колебаний атомов по Эйнштейну.

Это распределение удобнее анализировать в другом виде:

$$\ln \bar{\eta}_n = \frac{-\varepsilon_n}{k_B T}, \quad (3)$$

из которого $T = \frac{-\varepsilon_n}{k_B \ln \bar{\eta}_n}$. Если уравнение (3) изобразить графически (см. рис. 3), то станет ясно, что температура $T = \text{tg } \alpha$ и характеризует статистическое распределение атомов-осцилляторов по энергетическим уровням "n" системы, находящейся в равновесном состоянии.

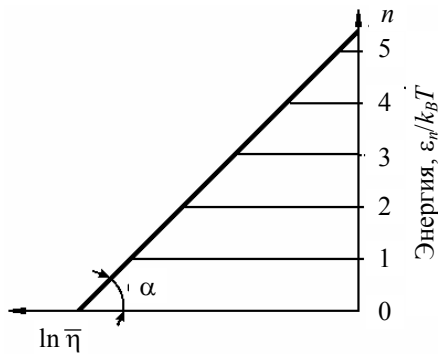


Рис. 3. Графическое изображение распределения атомов по энергии (схема)

Из графика на рис. 3 видно так же, что изменить температуру системы можно лишь двумя способами:

- 1) за счет изменения "заселенности" энергетических уровней;
- 2) за счет изменения частоты колебаний у всех атомов сразу ($\omega_E + \Delta\omega$).

Из распределения Больцмана (рис. 3) очевидно, что внутренняя энергия твердого тела определится как

$$E = \sum_n \bar{\eta}_n \varepsilon_n. \quad (4)$$

Изменение энергии системы выразится уравнением

$$dE = \left| \sum_n d\bar{\eta}_n \varepsilon_n \right| + \left| \sum_n d\varepsilon_n \bar{\eta}_n \right|. \quad (5)$$

В выражении (5) первое слагаемое есть тепло, а второе – работа (свободная энергия). Для изменения энергии существует только два канала: изменение заселенности $d\bar{\eta}_n$ энергетических уровней (энтропийный, веро-

ятностный процесс) и изменение частоты колебаний атомов или расстояния между энергетическими уровнями de_n . В термодинамике твердого состояния выражение (5) для энергии чаще записывают в виде

$$dE = dF + d(TS),$$

где dE – изменение полной (внутренней) энергии; dF – изменение свободной энергии Гельмгольца; $d(TS)$ – изменение тепловой энергии; T – температура; S – энтропия.

Энтропия S и свободная энергия F являются важнейшими функциями, определяющими состояние твердого тела и направление фазовых превращений, протекающих в нем.

В статистической формуле Больцмана $S = k_B \ln W$ энтропия пропорциональна логарифму вероятности данного состояния системы. W – есть термодинамическая (не математическая!) вероятность или число способов (изотермических микросостояний), которыми может быть осуществлено данное (макро)состояние. Значение W можно определить как число сочетаний из N элементов по n , т.е.:

$$W = C_N^n = \frac{N!}{(N-n)!n!};$$

тогда
$$\ln W = N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n \quad (6)$$

и энтропия будет равна

$$S = k_B [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n].$$

При образовании сплава – механической смеси зависимость энтропии от концентрации имеет линейный характер, так как энтропия обладает свойством аддитивности.

В сплавах – твердых растворах – (α) зависимость энтропии будет другой $S_\alpha = k_B \ln W_\alpha$.

Если кристалл содержит N узлов, количество n – атомов A и $(N-n)$ – атомов B , то термодинамическая вероятность при образовании раствора

$$W_\alpha = \frac{N!}{(N-n)!n!}.$$

Выразим содержание компонентов в атомных долях: атомная доля компонента A равна $N_A = \frac{n}{N}$, атомная доля компонента B это $N_B = (1 - N_A) = \frac{(N-n)}{N}$.

После преобразования получим

$$\ln W = N[(1 - N_A) \ln(1 - N_A) - N_A \ln N_A]$$

и изменение энтропии при образовании раствора будет

$$S_\alpha = k_B \ln W = -k_B N [N_A \ln N_A + (1 - N_A) \ln(1 - N_A)].$$

Так определяется *конфигурационная энтропия*.

Другой составляющей S является *колебательная энтропия*.

Ранее было показано, что в кристалле атомы имеют разную энергию согласно (3): $\overline{\eta_0}$ – атомов имеют энергию ϵ_0 ; $\overline{\eta_1}$ – ϵ_1 ; $\overline{\eta_n}$ имеют ϵ_n . Иными словами, атомы в кристалле имеют разную энергию, это как бы раствор из энергетически разнородных атомов. Поэтому колебательную энтропию можно выразить как

$$S_\kappa = k_B \ln \frac{N!}{\eta_0! \eta_1! \dots \eta_n!}.$$

Используя приближение Стирлинга, преобразуем это уравнение

$$S_\kappa = -k_B \sum_{i=0}^n \eta_i \ln \frac{\overline{\eta_i}}{N_0}.$$

Для высоких температур, когда ω не зависит от температуры, колебательная энтропия будет

$$S_\kappa = 3Nk_B \left(\ln \frac{k_B T}{\hbar \omega} + 1 \right).$$

Если атомы изменили частоту колебаний от ω до ω' (твердое тело поместили в силовое поле), то изменение энтропии будет равно

$$\Delta S = 3Nk_B \ln \left(\frac{\omega}{\omega'} \right).$$

Индивидуальные задания к занятию 2

2.1. Газ имеет начальный объем V_0 при T_1 ; расширяется в пустоту изотермически до $V_1 = 2V_0$. Определить изменение энтропии методом классической термодинамики.

2.2. Газ состоит из N молекул и находится по одну сторону перегородки, разделяющей сосуд пополам. Перегородку убирают, и газ изотермически расширяется в пустоту. Определить энтропию начального и конечного состояния системы и изменение энтропии.

2.3. Кристалл имеет N узлов в решетке, при нагреве от $T = 0$ до T_1 образовалось n -вакансий. Определить изменение конфигурационной энтропии S_k .

2.4. Кристалл металла A содержит N узлов. Определить изменение энтропии при образовании твердого раствора металла B в A . Количество атомов A пусть равно r или в атомных долях $N_A = \frac{r}{N}$, а количество атомов

B равно $(N - r)$ или в атомных долях $N_B = \frac{(N - r)}{N} = (1 - N_A)$.

2.5. Сосуд разделен перегородкой пополам. В каждой половине находится по $N/2$ разных молекул (в одной половине атомы A , в другой – атомы B). Перегородку убирают – происходит диффузионное "смешивание" двух газов при $T = \text{const}$. Определить изменение энтропии.

2.6. При воздействии силового поля на кристалл частота колебаний атомов увеличилась от ω_0 до ω_1 . Определить изменение колебательной энтропии и знак ΔS .

2.7. Определить колебательную энтропию кристалла, имеющего N_0 атомов (ячеек кристалла) и находящегося в равновесном состоянии при $T = \text{const}$.

Указание: разрешенные энергии атомов $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$. Энергию ε_0 могут иметь $\overline{\eta}_0$ атомов, энергию $\varepsilon_1 - \overline{\eta}_1, \dots, \varepsilon_n - \overline{\eta}_n$.

2.8. Спекание порошковой заготовки состава 50 % ат. Fe + 50 % ат. Ni. Определить изменение конфигурационной энтропии при образовании гомогенного раствора.

2.9. Как изменится свободная энергия и энтропия, если кристалл поместить в электрическое поле (после установления равновесия с окружающей средой)?

2.10. Как и за счет чего изменяется энтропия кристалла при нагреве?

2.11. Чему равна колебательная энтропия кристалла при $T = 0$ К (а полная энтропия)?

2.12. Определить конфигурационную энтропию при образовании раствора 20 % Zn в меди.

2.13. Определить конфигурационную энтропию при образовании твердого раствора 5 % Zn, 2 % Ni в меди.

2.14. Как изменится концентрация вакансий в меди, если образуется твердый раствор цинка в меди (при равной температуре)?

2.15. Оценить равновесную концентрацию вакансий в чистом металле. Как изменится конфигурационная энтропия по сравнению с бездефектным кристаллом.

Занятие 3

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ДВОЙНЫХ СПЛАВАХ

При анализе фазовых равновесий чаще пользуются понятием "свободная энергия" системы F , а не энтропией S . Обе эти функции связаны друг с другом. Каждую из них нельзя изменить отдельно по своему желанию. Если энтропия растёт, то свободная энергия системы должна снижаться. Любая система, находящаяся в равновесии, стремится к минимуму свободной энергии (к максимальному значению энтропии). С повышением температуры свободная энергия уменьшается.

В равновесных диаграммах состояния фазами обычно являются жидкие и твердые растворы и химические соединения. В изотермических условиях зависимость свободной энергии от химического состава представляет кривую, обращенную выпуклостью вниз (рис. 4). Величина кривизны этой зависимости определяется характером взаимодействия атомов компонентов в этой фазе.

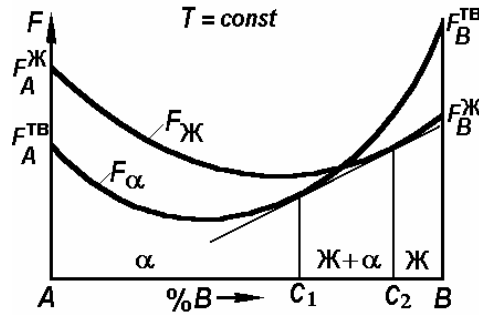


Рис. 4. Зависимость свободных энергий жидкой $F_{ж}$ и твердой $F_{тв}$ фаз от химического состава: C_1 и C_2 – концентрации твердой и жидкой фаз, находящихся в равновесии

Так в стехиометрических химических соединениях значения F круто возрастают при небольшом отклонении химсостава от его формулы $A_m B_n$.

То же характерно для случая, когда из-за крайне низкой растворимости в твердом состоянии фазой является чистый компонент. В последнем случае вместе кривой $F_{тв} = f(C)$ на этом графике указывают точкой равновесное значение свободной энергии твердой фазы – компонента.

Условие равновесия фаз определяется равенством их химических потенциалов μ :

$$\mu_{ж} = \mu_{\alpha} \quad (8)$$

Химический потенциал $\mu = \left(\frac{\delta F}{\delta C} \right)_{T=\text{const}}$ – это первая производная от любой энергии (здесь от свободной энергии) по концентрации при постоянной температуре T .

Поэтому, чтобы найти концентрации фаз, находящихся в равновесии, необходимо провести общую касательную к кривым свободных энергий. Проекция точек касания (8) на ось концентраций покажут искомые концентрации фаз C_1 и C_2 .

Пример 1. Построить зависимость свободных энергий фаз при указанных температурах (рис. 5). Найти равновесные концентрации фаз.

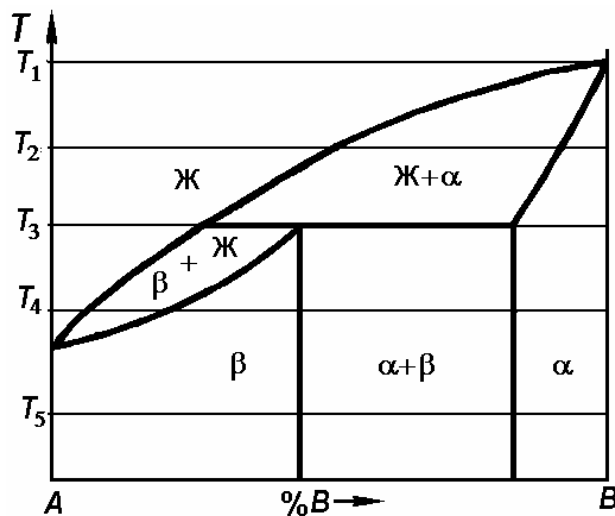


Рис. 5. Диаграмма состояния с трехфазным равновесием

Решение. Последовательность решения задачи показана на рис. 6.

Сначала необходимо отметить точки пересечения линий $T_i = \text{const}$ с фазовыми линиями двойной диаграммы и, спроецировав их на ось концентраций, пронумеровать их.

На график в координатах $F - \%B$ на ось концентраций нанести точки C_i , соответствующие каждой изомерме $T_i = \text{const}$. Через точки провести вверх вертикальные пунктирные линии. Между точками указать фазовый состав.

Определить качественно соотношение величины свободных энергий всех фаз, которые есть на двойной диаграмме, для каждой фазовой области.

Подсказки: 1. Написанная в каждом отрезке $(C_i - C_{i+1})$ одиночная фаза с равновесной диаграммы состояния имеет минимальную свободную энергию (Пример: фаза α на рис. 4 на отрезке $0 - C_1$). Кривые $F(C)$ для других фаз должны на этом участке лежать выше.

2. Если в отрезке две фазы, надо начертить прямую, пересекающую под произвольным углом пунктирные границы участка; она будет касательной в точках пересечения к кривым свободных энергий фаз, находящимся в равновесии.

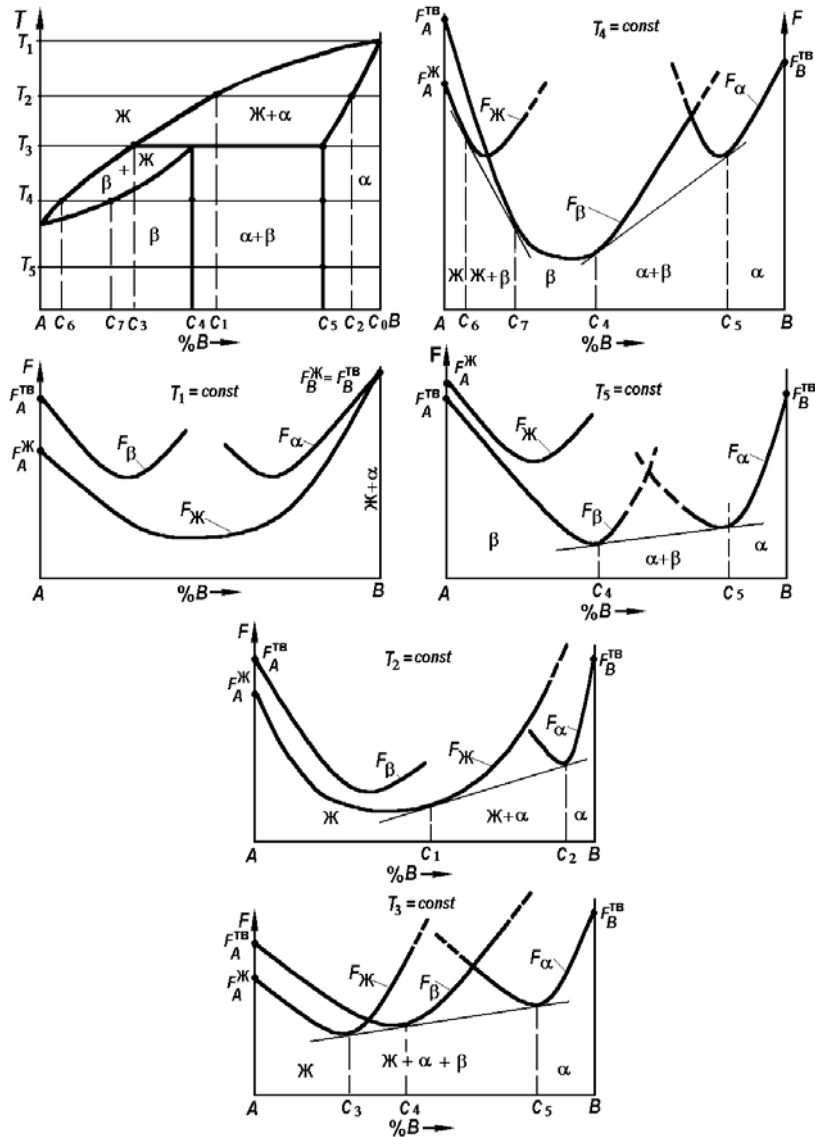


Рис. 6. Условия термодинамического равновесия фаз при температурах T_1, T_2, T_3, T_4 и T_5

3. Если в отрезке три фазы (на этом участке изотерма $T_i = \text{const}$ совпадает с линией эвтектического, перитектрического и др. превращений) – надо чертить поперечную пунктирам линию, которая будет касательной к кривым свободной энергии трех фаз (как отрезок $C_3 - C_4 - C_5$ на рис. 6 при $T_3 = \text{const}$).

Следующий (и последний) шаг – нарисовать (схематически) кривые свободных энергий всех фаз. Следует заметить, что кривая $F(C)$ не должна иметь перегибов и переломов.

Подсказка: Для ограниченных твердых растворов кривая $F(C)$ начинается от компонента-растворителя и обрывается, не доходя до второго чистого компонента.

Пример 2. Обратная задача (чаще всего она встречается при синтезе новой двойной диаграммы состояния, а потому важнее для практики термодинамических исследований):

По кривым $F(C)$ для разных $T_i = \text{const}$ ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$) с равным интервалом по температуре между ними построить диаграмму состояния в координатах $T - C$.

Решение. Порядок решения задачи показан на рис. 7.

Сначала наносим на график с координатами температура – концентрация линии температурных изотерм и переносим на эти линии точки с концентрациями фаз, равновесных при данной температуре (рис. 7, а).

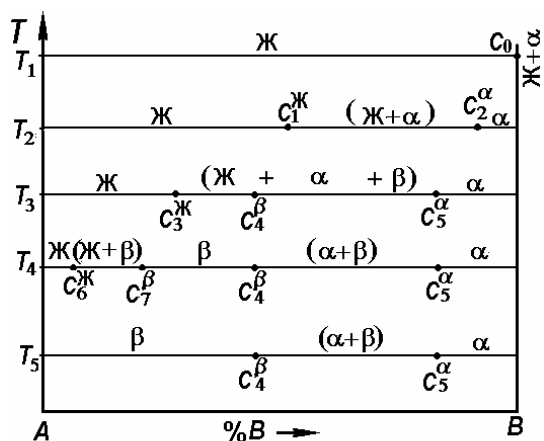
Вписываем в отрезки между точками равновесные фазы (Пример: между расположенными рядом на изотерме T_2 точками $C_1^{\text{Ж}}$ и C_2^{α} будут равновесные фазы Ж и α , рис. 7, а).

Соединяем прямой линией лежащие при разных температурах точки, которые разделяют одинаковые фазовые области. Так же соединяем прямой точки трехфазного равновесия, лежащие при постоянной температуре (рис. 7, б).

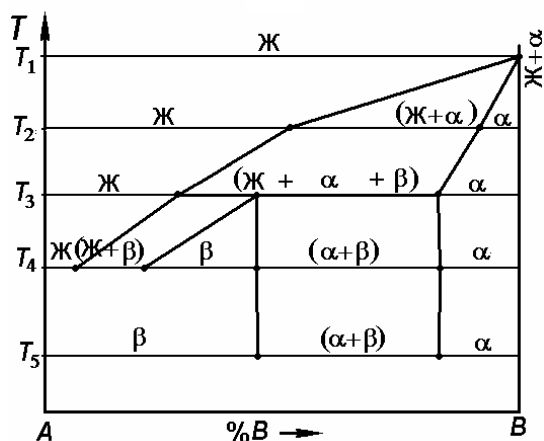
Индивидуальные задания к занятию 3

3.1. Заполнить диаграмму состояния (рис. 8) фазами и структурными составляющими. Для указанных температур построить зависимость свободных энергий фаз от концентрации. Найти равновесные концентрации фаз и указать границы существования этих фаз.

3.2. Построить равновесную диаграмму состояния в координатах температура-концентрация по кривым (рис. 9) зависимости свободной энергии фаз от химического состава (концентрации компонентов).



a)

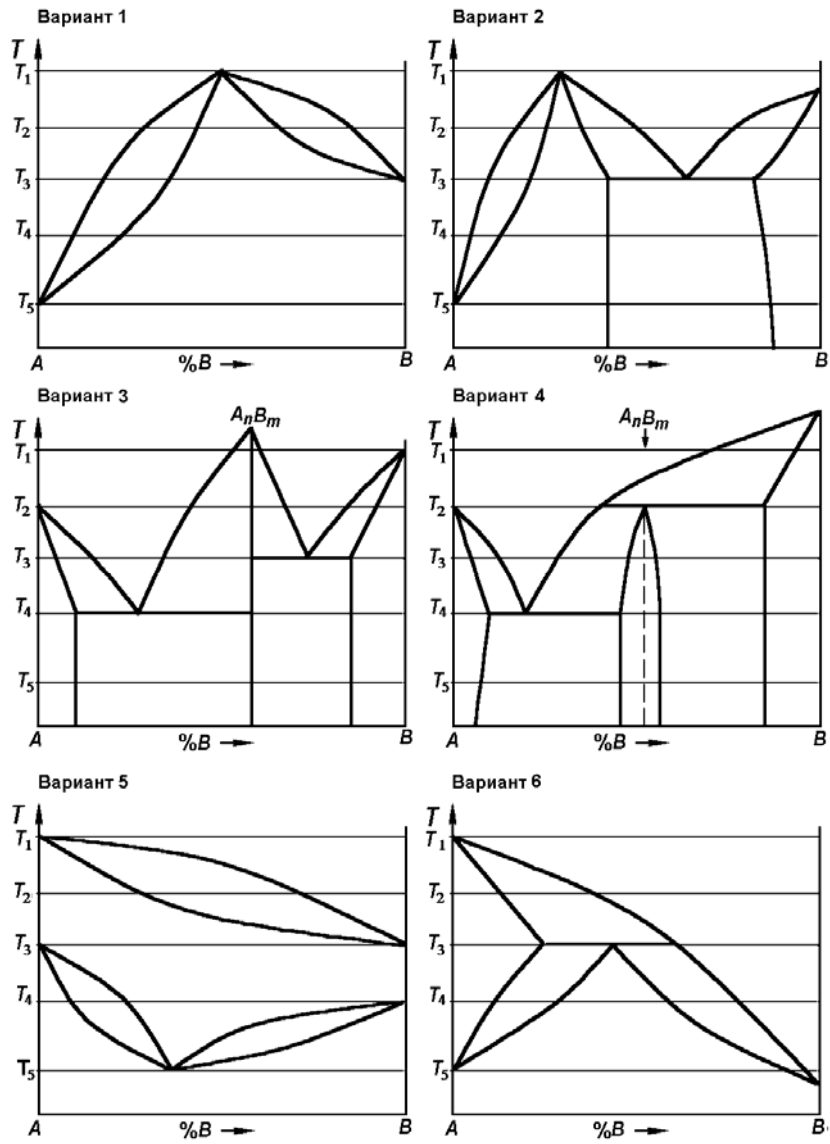


b)

Рис. 7. Построение диаграммы состояния по концентрационным кривым свободной энергии:

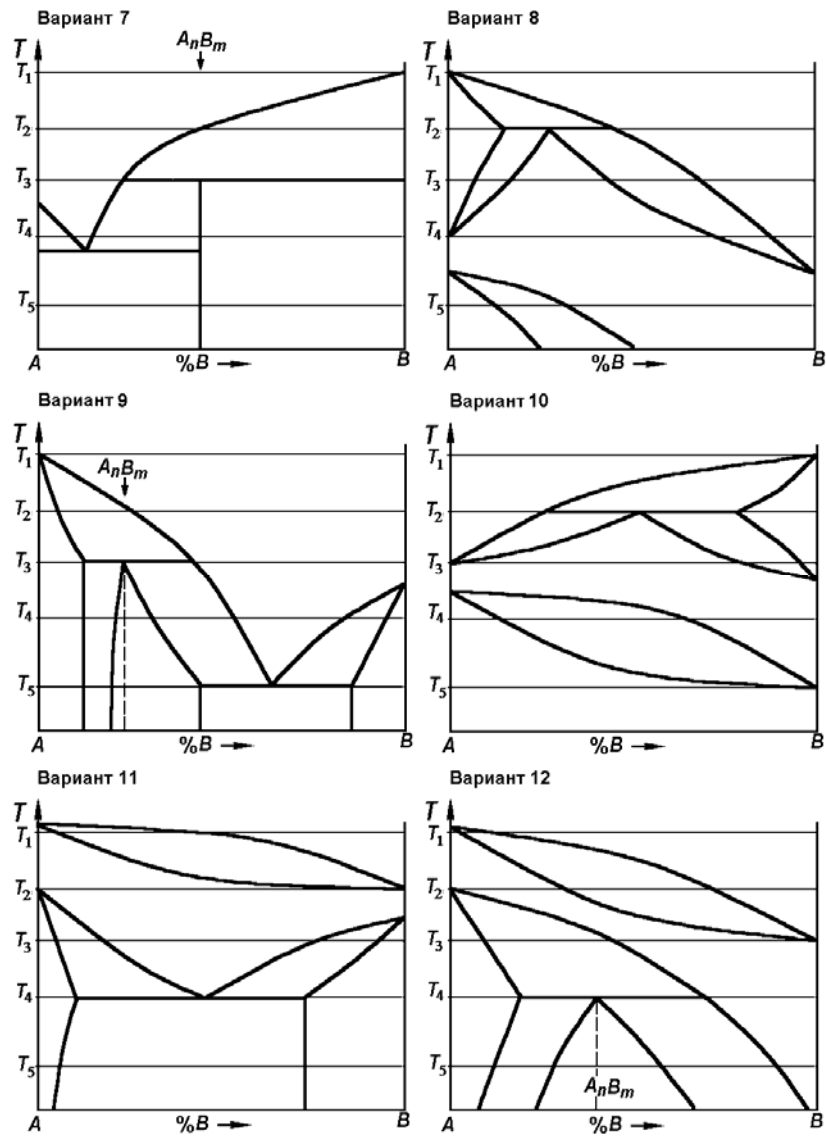
a – нанесение критических точек и заполнение фазами;

b – проведение фазовых линий



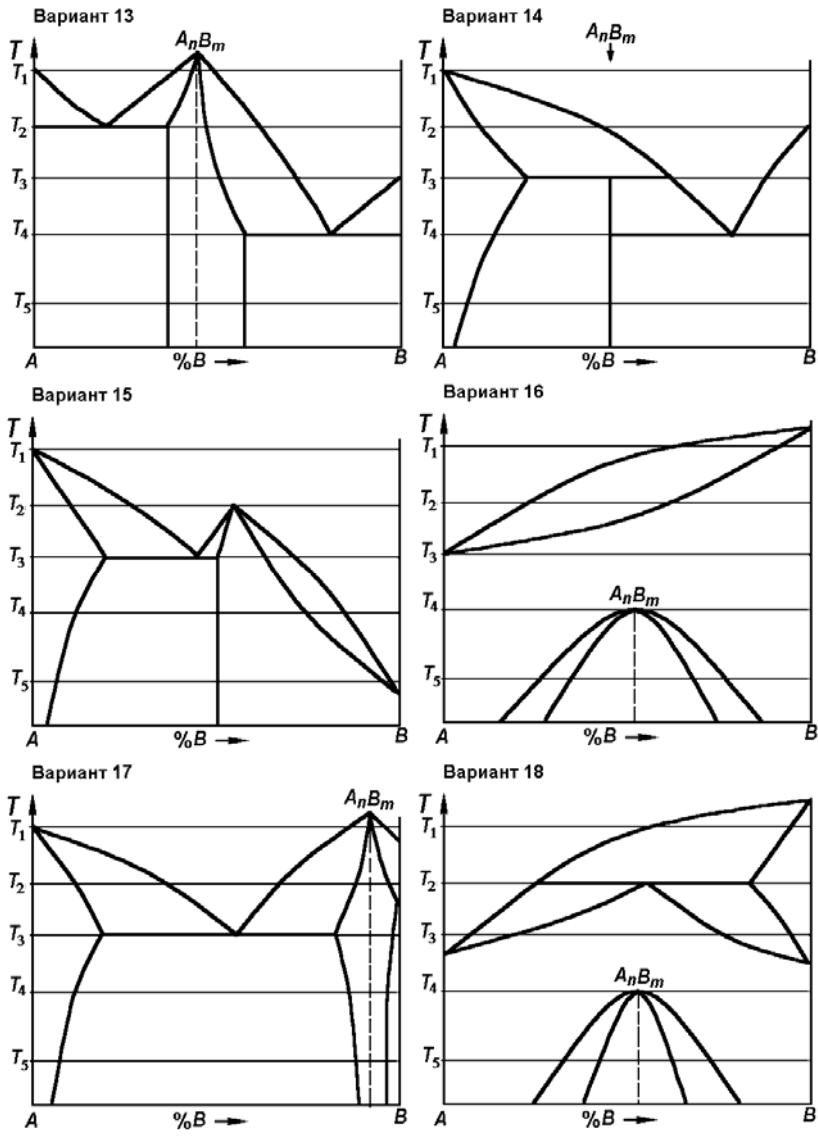
a)

Рис. 8. Варианты задания 1 к занятию 3



б)

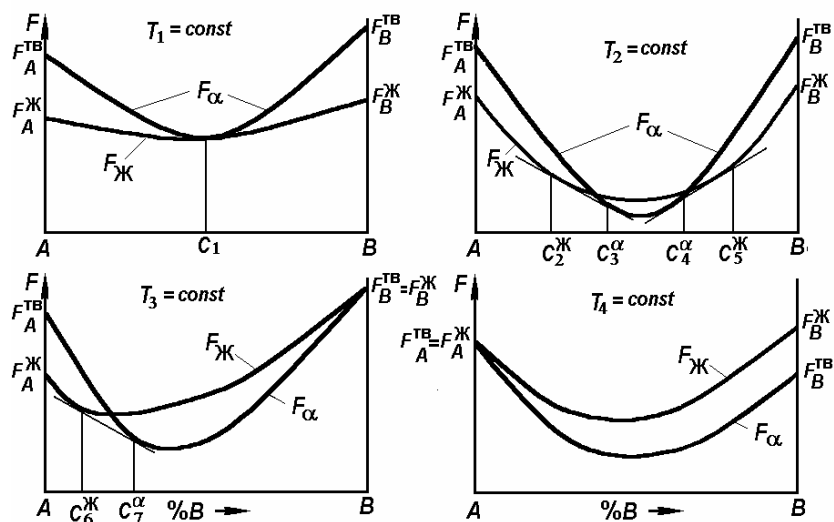
Рис. 8. (Продолжение)



е)

Рис. 8 (Продолжение)

Вариант 19



Вариант 20

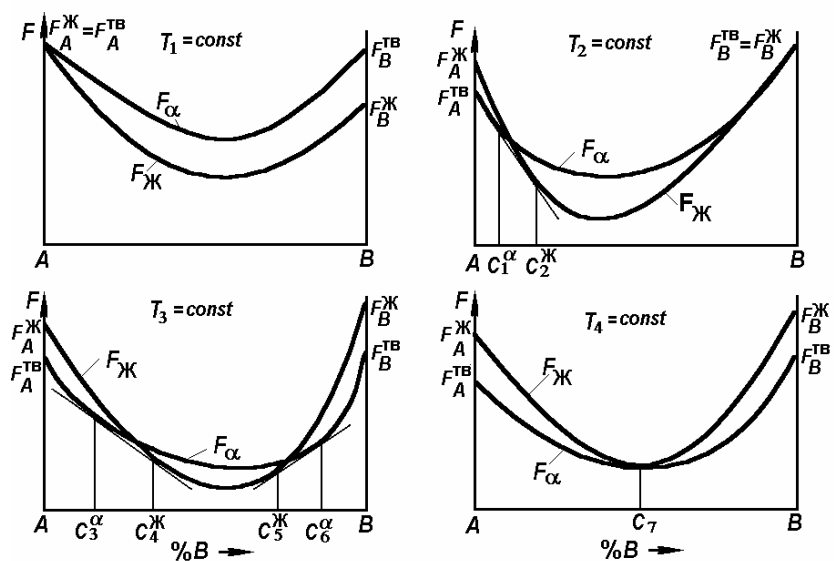


Рис. 9. Варианты задания 2 к занятию 3

Вариант 21

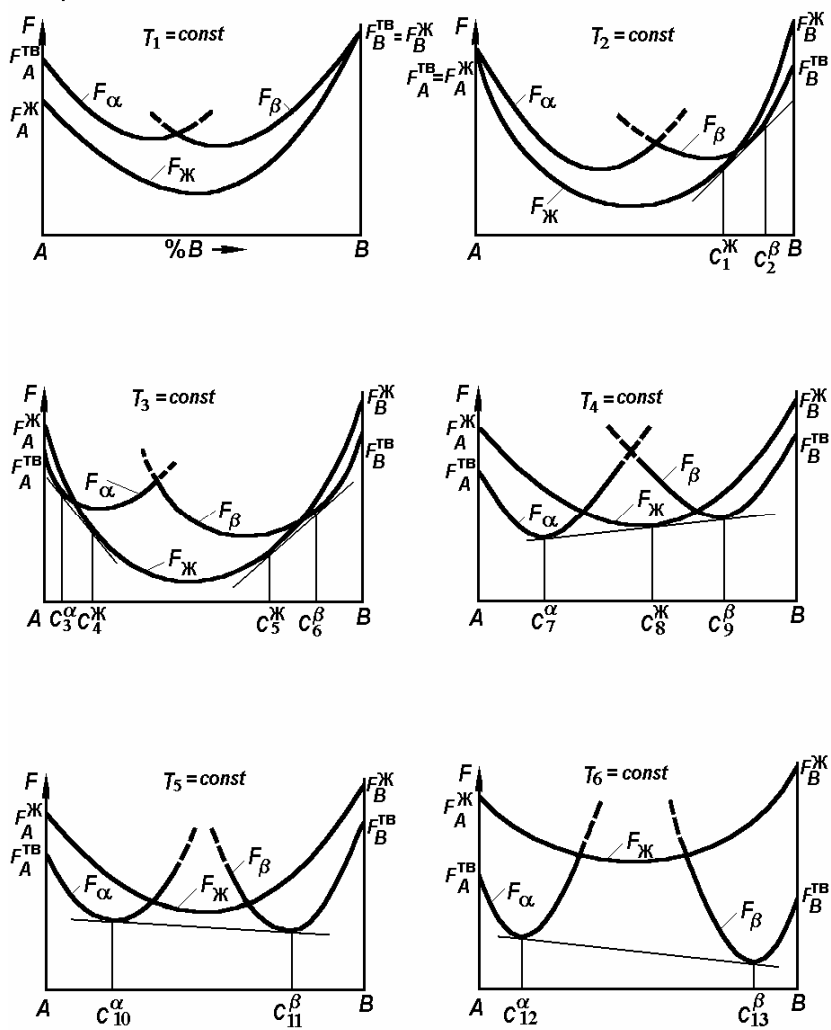


Рис. 9. (Продолжение)

Вариант 22

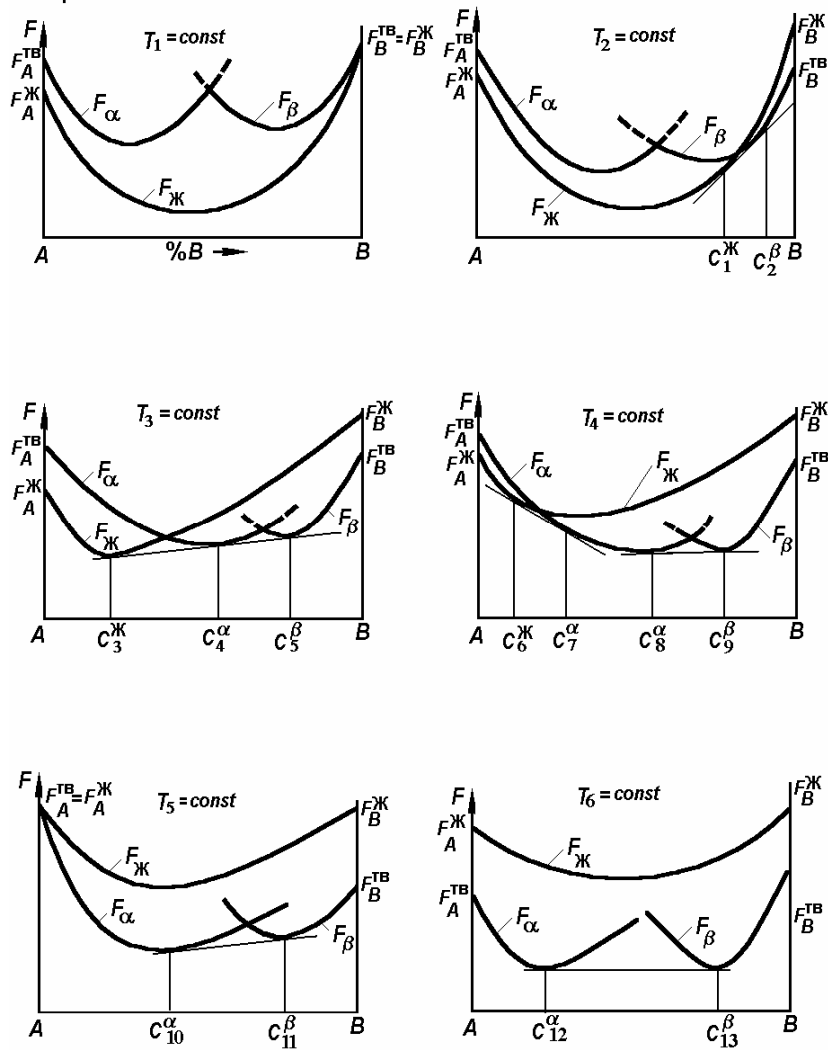


Рис. 9. (Продолжение)

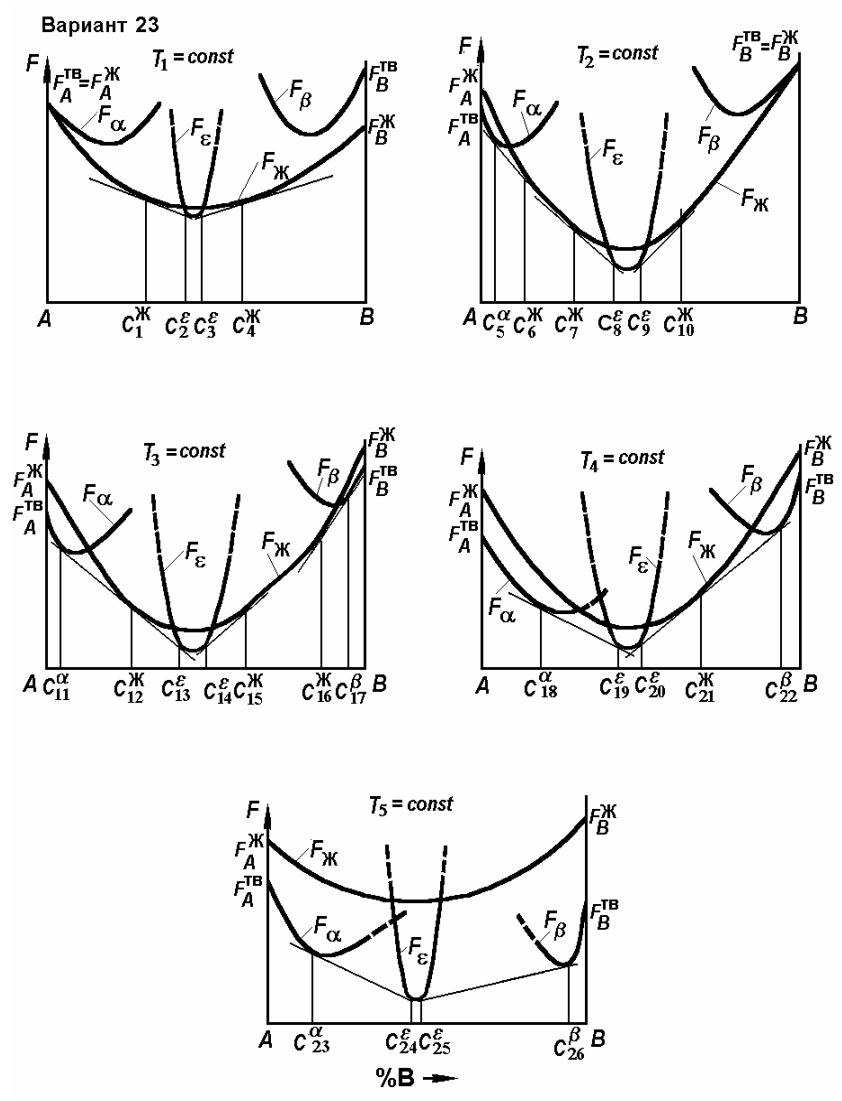


Рис. 9. (Продолжение)

Вариант 24

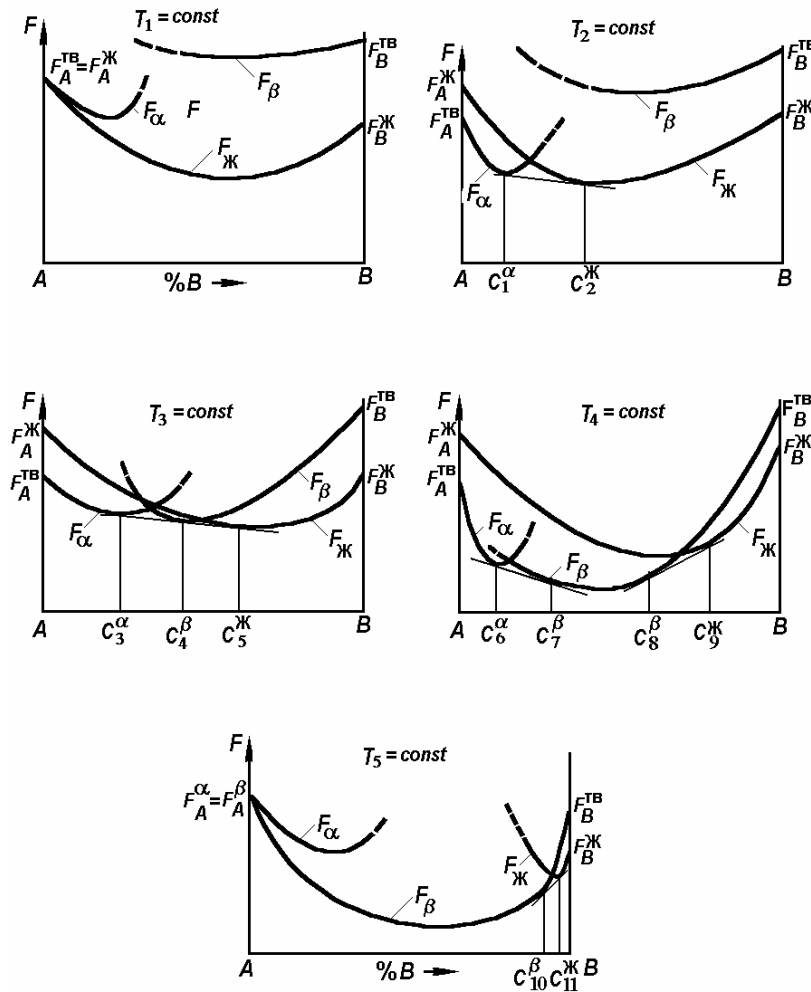


Рис. 9. (Продолжение)
Занятие 4

**ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ СПЛАВОВ.
СВОЙСТВА КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ТРЕУГОЛЬНИКА**

Равновесная диаграмма сплавов из трех компонентов и одного внешнего параметра (температуры) требует для описания трехмерного графика и обычно имеет вид трехгранной призмы, в основании которой лежит концентрационный треугольник (рис. 10).

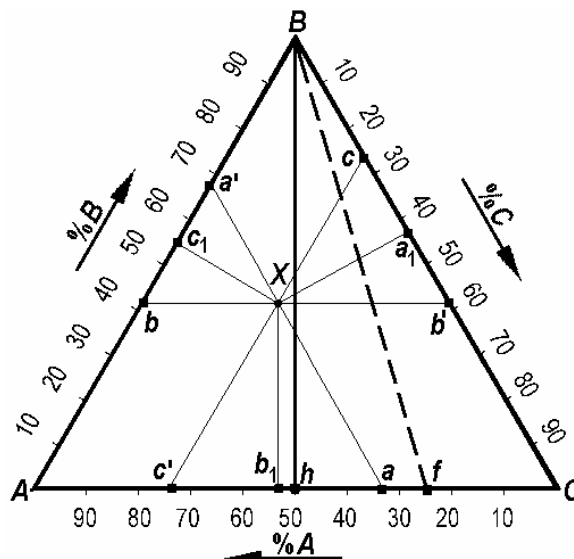


Рис. 10. Концентрационный треугольник

Для выполнения заданий необходимо изучить свойства концентрационного треугольника и особенности применения правила отрезков в тройной диаграмме.

Составы тройных сплавов из компонентов A , B и C указываются в плоскости равностороннего треугольника, на сторонах которого изображаются концентрации двойных сплавов, в вершинах располагаются компоненты (рис. 10).

Свойства концентрационного треугольника

1. Сумма трех перпендикуляров $Xa_1 + Xb_1 + Xc_1$, опущенных из любой точки X внутри треугольника на его стороны, есть величина постоянная и равна высоте треугольника Bh . Если высоту Bh треугольника принять за 100 % сплава, то величины перпендикуляров будут определять содержание того компонента, к вершине которого направлено продолжение перпендикуляра. Например, величина перпендикуляра Xa_1 будет определять содержание в процентах компонента A .

2. Сумма отрезков $Ab + Bc + Ca$, отсекаемых на сторонах треугольника прямыми, проходящими через любую точку X внутри треугольника параллельно его сторонам, есть также величина постоянная, равная стороне треугольника. Если принять длину стороны треугольника за 100 % сплава, то состав тройного сплава выразится величинами отрезков Ca (% компонента A), Ab (% компонента B) и Bc (% компонента C).

Из этого следуют некоторые свойства линий на концентрационном треугольнике:

– все сплавы, точки состава которых лежат на линии параллельной одной из его сторон, имеют постоянную концентрацию компонента на противоположной вершине (Пример на рис. 10 – на линии aa' лежат точки сплавов, которые содержат 33 % A , на bb' – 41 % B , на cc' – 26 % C);

– все сплавы, точки которых лежат на секущей, выходящей из вершины треугольника, содержат постоянное отношение концентраций компонентов, вершины которых лежат по обе стороны от этой линии (Пример на рис. 10 – на линии Bf лежат точки сплавов, в которых $\frac{\%C}{\%A} = \frac{Af}{fC} = \frac{66}{34}$, а на линии Bh % C : % A = 50 : 50.

Так, если в точке на линии Bh в сплаве будет 60 % B , то содержание компонентов A и C будет поровну – по 20 %). Исключением являются вершины, в которых всегда 100 % одного из компонентов.

Так как в тройной системе % A + % B + % C = 100 %, то для нахождения положения точки сплава с известным химическим составом достаточно отложить на двух сторонах содержание двух компонентов (примерно, 41 % B и 26 % C на рис. 10). Провести через эти точки соответствующие параллели сторонам треугольника (линии bb' и cc'). На пересечении этих линий лежит искомая точка сплава X .

Правило отрезков

Принцип применения правила отрезков в тройных сплавах такой же, как и в двойных сплавах (рис. 11).

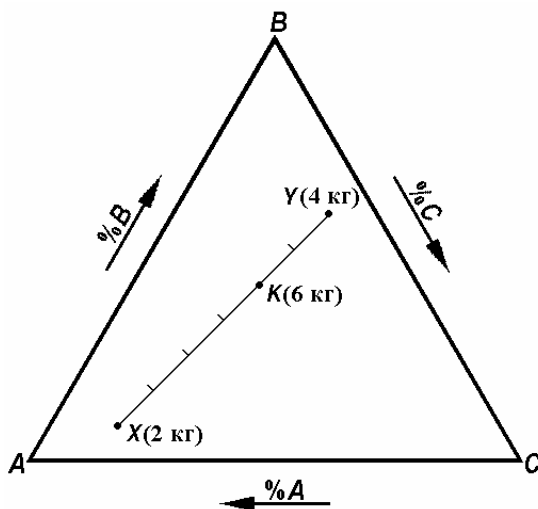


Рис. 11. Правило рычага

Пусть заданы концентрации двух тройных сплавов X и Y (рис. 11). Надо найти состав нового сплава K , который получится после сплавления 2 кг сплава X и 4 кг сплава Y . В соответствии с правилом отрезков, положение нового сплава K изобразится точкой, которая разделит отрезок XY на части KX и KY обратно пропорцио-

нально весовым количествам сплавляемых сплавов: $\frac{KX}{KY} = \frac{4}{2}$ (т.е. точка сплава будет лежать ближе к тому сплаву, которого добавляется больше по массе).

Таким же образом можно найти концентрацию материала, получаемого из трех и более сплавов, путем последовательного парного расчета сплавления. Такие промежуточные материалы называют лигатурами.

Индивидуальные задания к занятию 4

4.1. Нанести на концентрационный треугольник три сплава (табл. 2).

4.2 Указать химический состав любого трехкомпонентного сплава X , который можно выплавить из этих сплавов (1, 2, 3 из табл. 2), и который из них нельзя изготовить (сплав Y).

2. Химический состав сплавов, %

Вари-ант	Сплав 1			Сплав 2			Сплав 3		
	Pb	Bi	Cd	Pb	Bi	Cd	Pb	Bi	Cd
1	20	20	60	10	80	10	30	30	40
2	10	10	80	30	60	10	80	20	0
3	10	40	50	20	70	10	90	10	0
4	30	40	30	15	75	10	30	70	0
5	40	40	20	10	10	80	0	30	70
6	5	10	85	85	5	10	0	80	20
7	0	20	80	40	0	60	20	20	60
8	80	10	10	10	20	70	30	00	70
9	45	40	15	20	60	20	70	10	20
10	20	40	40	20	60	20	75	15	10
11	30	40	30	0	60	40	60	0	40
12	10	40	50	20	70	10	90	10	0
13	5	20	75	15	75	10	70	10	20
14	0	20	80	40	0	60	20	20	60
15	80	10	10	10	10	80	0	30	70

4.3. Определить расчетно-графическим способом химический состав материала Z , полученного смешиванием сплавов 1, 2, 3 (табл. 2) в количествах, указанных в табл. 3.

4.4. При охлаждении 1 кг расплава (табл. 4) от температуры T_1 до T_2 из жидкой фазы выделились кристаллы чистого металла в количестве m грамм.

Определить химический состав оставшейся жидкости.

3. Весовые соотношения сплавов

Вариант	Масса сплавов, кг		
	Сплав 1	Сплав 2	Сплав 3
1	1	2	3
2	4	5	6
3	3	2	1
4	2	3	1
5	4	6	5
6	5	4	6

7	6	4	5
8	3	3	2
9	2	3	3
10	3	2	3
11	10	20	30
12	20	10	30
13	30	20	10
14	31	10	10
15	5	10	5
16	6	4	8

4. Расчет кристаллизации сплава

Вари-ант	Состав расплава, %				m, кг			
	Pb	Bi	Cd	Sn	Pb	Bi	Cd	Sn
1	20	20	60	0	0,1	–	–	–
2	10	10	80	0	–	–	0,5	–
3	10	40	50	0	–	0,3	–	–
4	30	40	30	0	0,2	–	–	–
5	40	40	20	0	–	0,2	–	–
6	5	10	85	0	–	–	0,6	–
7	30	0	30	40	–	–	–	0,2

Продолжение табл. 4

Вари-ант	Состав расплава, %				m, кг			
	Pb	Bi	Cd	Sn	Pb	Bi	Cd	Sn
8	50	0	25	25	0,4	–	–	–
9	45	0	40	15	–	–	0,3	–
10	20	40	0	40	–	–	–	0,1
11	30	40	0	30	–	0,3	–	–
12	10	50	0	40	–	–	–	0,3
13	0	80	15	5	–	0,7	–	–
14	0	30	20	50	–	–	–	0,4
15	0	10	45	45	–	–	0,3	–
16	0	60	10	30	–	0,5	–	–

Занятие 5

ИЗОБРАЖЕНИЕ И АНАЛИЗ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ

Тройные диаграммы состояния изображаются несколькими способами: в пространстве (аксонометрия), в проекции на плоскость концентрационного треугольника или в виде политермических и изотермических разрезов. Пространственное изображение используется очень редко (в учебных целях).

Для решения заданий по этой теме необходимо изучить диаграммы равновесия сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, диаграммы состояния с тройной эвтектикой при отсутствии растворимости и с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

В качестве примера рассмотрим диаграмму равновесия с тройной эвтектикой и отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии (рис.12). Боковые грани ее представляют двойные диаграммы между компонентами с двойными эвтектиками e_{AB} , e_{AC} и e_{BC} , каждая из которых имеет свою температуру кристаллизации. Ликвидус диаграммы изображается тремя поверхностями начала затвердевания компонентов ($A' - e_{AB} - e_{ABC} - e_{AC} - A'$, $B' - e_{BC} - e_{ABC} - e_{AB} - B'$ и $C' - e_{AC} - e_{ABC} - e_{BC} - C'$). Эти поверхности пересекаются по тем кривым кристаллизации двойных эвтектик ($e_{AB} - e_{ABC}$, $e_{BC} - e_{ABC}$ и $e_{AC} - e_{ABC}$). На "лепесток" $B' - e_{BC} - e_{ABC} - e_{AB} - B'$ начала кристаллизации компонента B нанесены изотермы (рис. 12).

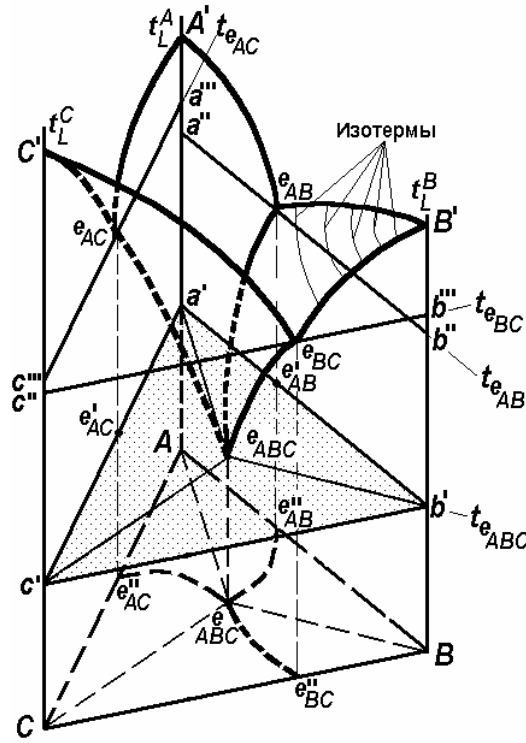
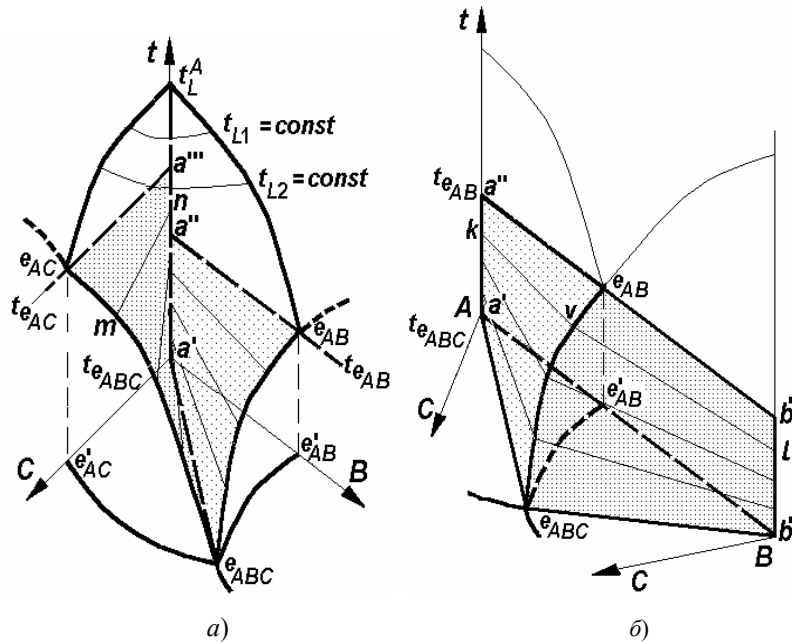
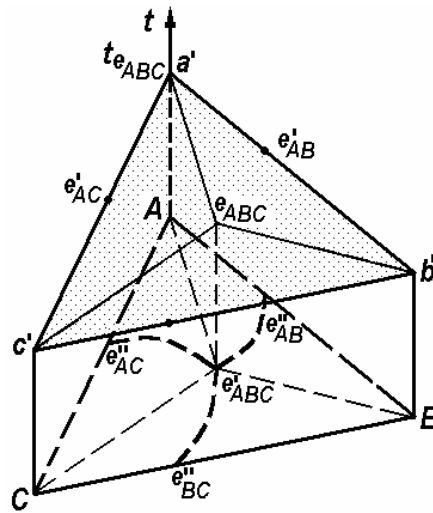


Рис. 12. Пространственная диаграмма состояния с тройной эвтектикой

Под "лепестками" расположены три двухфазные области ($L + A$, $L + B$, $L + C$), показанные на рис. 13, *a*. Сбоку они ограничены соответствующими двухфазными областями двойных диаграмм. Снизу – двумя криволинейными линейчатыми (состоят из прямых отрезков изотерм, не лежащих в одной плоскости) поверхностями, которые смыкаются по линии $a' - e_{ABC}$, лежащей в плоскости тройной эвтектики.

Кристаллизация двойных эвтектик в тройной системе идет в диапазоне температур (трехфазные области $L + A + B$, $L + B + C$ и $L + A + C$ на рис. 13, *б*). Сбоку границы этих областей являются линии соответствующих двойных эвтектик ($a'' - e_{AB} - b''$ на рис. 13, *б*) и описанные выше линейчатые поверхности. Снизу границей является плоскость тройной эвтектики $a'b'c'$.





в)

Рис. 13. Схемы фазовых областей тройной диаграммы, когда компоненты не растворимы друг в друге в твердом состоянии:

$$a - L + A; \bar{b} - L + A + B; \bar{c} - A + B + C$$

Поверхностью солидус диаграммы является изотермическая плоскость тройной эвтектики $a'b'c'$, где $L \rightarrow A_{мс} + B_{мс} + C_{мс}$. Кроме этого в солидус входят точки кристаллизации чистых компонентов A' , B' и C' и линии двойных эвтектик $a'' - e_{AB} - b''$, $b''' - e_{BC} - c''$ и $c''' - e_{AC} - a'''$.

Ниже плоскости тройной эвтектики $a'b'c'$ расположена трехфазная область $(A + B + C)$, представленная на рис. 13, в.

На рис. 14 показана проекция системы $Bi - Pb - Sn$ на плоскость концентрационного треугольника, заполненная структурами после полного охлаждения сплавов.

На плоскость концентрационного треугольника этой системы спроектировались все поверхности кристаллизации различных фаз:

- три поверхности начала кристаллизации чистых компонентов:
 $A - e_1 - E - e_3 - A$ – начало выделения кристаллов Bi ;
 $B - e_1 - E - e_2 - B$ – начало выпадения кристаллов Pb (на рис. 14, a закрашена);
 $C - e_3 - E - e_2 - C$ – начало роста кристаллов Sn .
- три поверхности (в проекции – три малых треугольника) начала кристаллизации двойных эвтектик:
 $A - E - B$ (эвтектика $Bi + Pb$);
 $C - E - B$ (эвтектика $Sn + Pb$);
 $A - E - C$ (эвтектика $Bi + Sn$);
- проекция плоскости начала и окончания кристаллизации тройной эвтектики $(Pb + Sn + Bi)$ совпадает с концентрационным треугольником ABC .

Структурные треугольники позволяют качественно и количественно описать формирование структуры любого тройного сплава. Рассмотрим это на примере сплава K (рис. 14, б).

Температуру начала кристаллизации сплава можно определить по положению его точки K относительно проекций линий изотерм поверхности ликвидус (t_{L1}, t_{L2} и др. на рис. 13, а). На рис. 14, а они показаны условно.

При пересечении поверхности ликвидуса $B - e_1 - E - e_2 - B$ (рис. 14, б) в процессе охлаждения из жидкой фазы состава точки K выделяются кристаллы Pb . При этом состав жидкой фазы изменяется от точки K в направлении точки b . Выделение первичных кристаллов Pb заканчивается при достижении поверхности двойных эвтектик $C - E - B$, когда концентрация жидкой фазы достигает точки b .

С началом кристаллизации двойной эвтектики $Ж \rightarrow Sn + Pb$ состав жидкой фазы изменяется по линии $E - e_2$ в направлении точки E . В момент, когда сплав достигнет температуры кристаллизации тройной эвтектики, состав жидкой фазы определится точкой E .

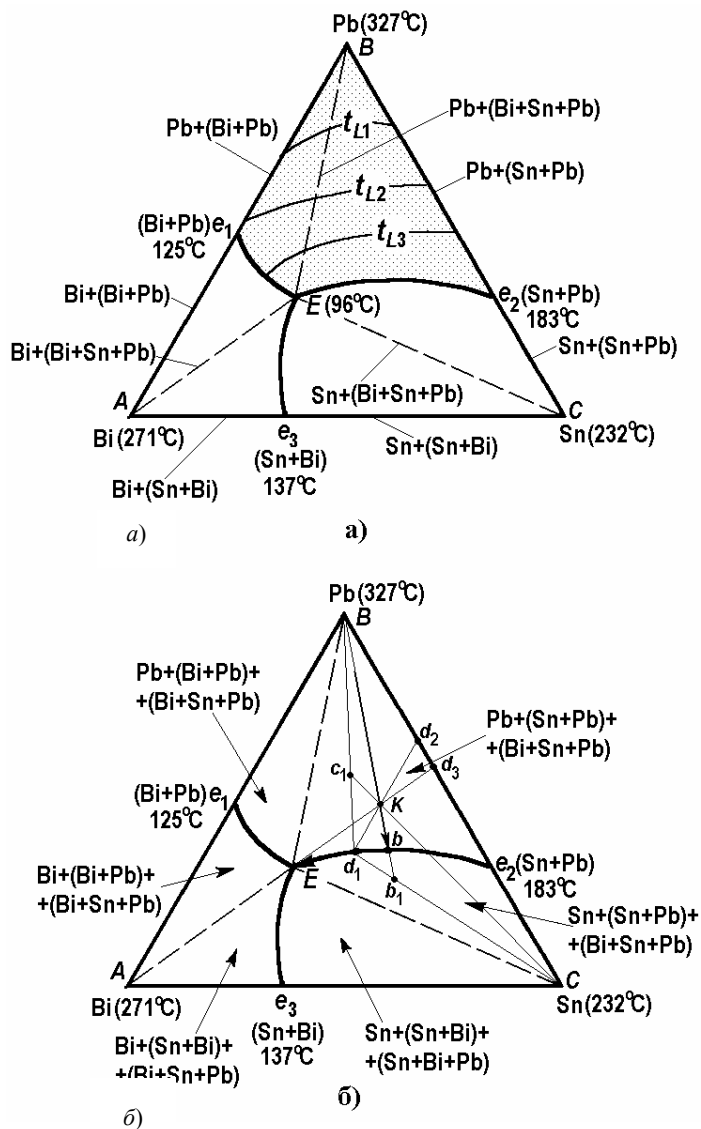


Рис. 14. Структурные области концентрационного треугольника тройной диаграммы Bi – Pb – Sn:
 а – линейные; б – плоские

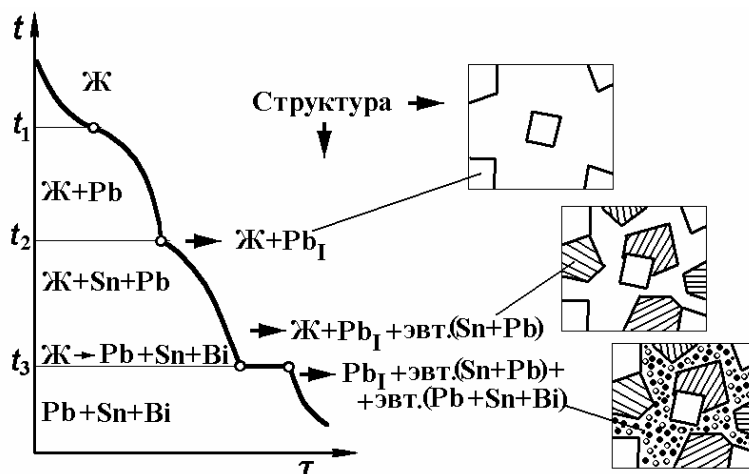


Рис. 15. Кристаллизация сплава К

Жидкость такого состава затвердевает по уравнению тройной эвтектики $Ж \rightarrow Sn + Pb + Bi$ при постоянной температуре, так как по правилу фаз Гиббса вариантность системы $C = k - f + 1 = 3 - 4 + 1 = 0$.

К началу кристаллизации двойной эвтектики количественное соотношение фаз ($Q_{ж} + Q_{Pb}$) выразится как

$$\frac{Q_{ж}}{Q_{Pb}} = \frac{KB}{Kb}$$

(на рис. 14, б это соотношение будет 80 % фазы Ж и 20 % фазы Pb).

При кристаллизации двойной эвтектики $Ж \rightarrow Sn + Pb$ количество каждой фазы будет определяться вершинами конодного треугольника $C - d_1 - B$ (положение точки d_1 с понижением температуры будет меняться от точки b до точки E).

Количественное соотношение фаз определится по правилу отрезков для конодного треугольника:

$$Q_{Ж} = \frac{Kd_2}{d_1d_2} \text{ (отрезок } d_1d_2 \text{ проводят через точку } d_1 \text{ параллельно стороне } AB); Q_{Pb} = \frac{Kb_1}{Bb_1} \text{ и } Q_{Sn} = \frac{Kc_1}{Cc_1}.$$

Общее количество затвердевшей части сплава к этому моменту можно выразить как

$$Q_{ТВ} = \frac{KE}{Ed_3} = Q_{Pb} + Q_{Sn}.$$

При достижении сплавом температуры точки E жидкой фазы по количеству останется $Q_{ж} = \frac{Kd_3}{Ed_3}$, и имен-

но она превратится в тройную эвтектику $Ж \rightarrow Sn + Pb + Bi$ при постоянной температуре.

Кривая охлаждения и структура сплава K показана на рис. 15.

В практике для описания фазового состава и структуры тройных сплавов чаще применяют изотермические и политермические разрезы пространственной диаграммы состояния.

Рассмотрим построение политермических разрезов на примере сечения тройной диаграммы $Pb + Bi + Sn$ вертикальной плоскостью, которая проходит в концентрационном треугольнике по линии 1–2–3 (рис. 16).

Построение линии ликвидус.

На рис. 16, а разрез пересекает плоскость тройной эвтектики по линии 1'-2'-3' (нижняя часть диаграммы – область $Pb_{ТВ} + Bi_{ТВ} + Sn_{ТВ}$ для простоты не показана). Пересечение боковых граней дает по две критические точки 1''' и 3''' – начало кристаллизации Bi_l на двойных диаграммах и точки 1'' и 3'', соответствующие температуре двойных эвтектик e_{AC} и e_{AB} .

Температуры точек 1''' и 3''' оценивают по их положению на концентрационном треугольнике относительно проекций изотерм ликвидуса (на рис. 14, а, б сплав в точке K начинает кристаллизоваться, примерно, при температуре t_{L3}).

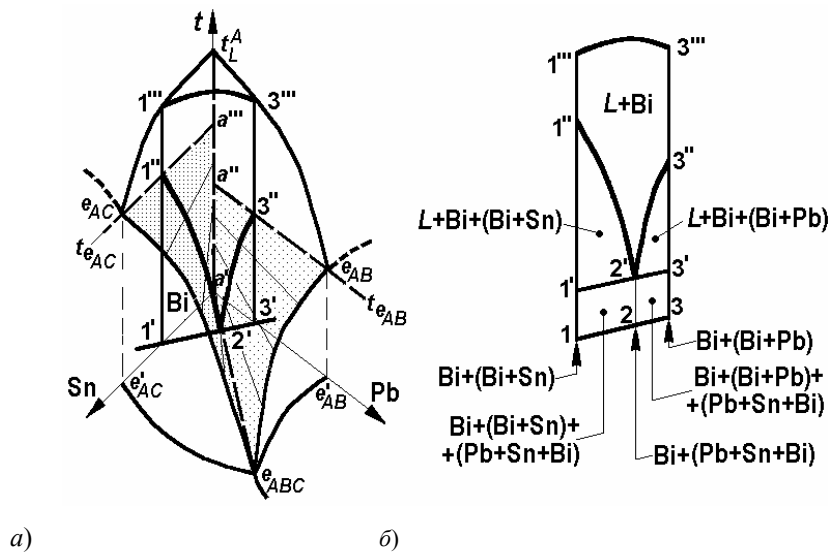


Рис. 16. Построение политермического разреза тройной диаграммы

Так как участки ликвидуса на двойных диаграммах выпуклые, имеем основание соединить точки 1''' и 3''' выпуклой кривой – это будет линия ликвидуса в данном разрезе.

Линией солидус в этом сечении будет 1'' – 1' – 2' – 3' – 3'' (крайние точки – это конец кристаллизации на двойной диаграмме).

Линейчатые поверхности $a''' - e_{AC} - e_{ABC} - a'$ и $a'' - e_{AB} - e_{ABC} - a'$ режутся секущей плоскостью по линиям 1'' – 2' и 3'' – 2', соответственно. Таким образом, они выходят из одной точки 2' на плоскости тройной эвтектики и расходятся каждая к своей двойной эвтектике, показывая начало ее кристаллизации.

Полученный политермический разрез на рис. 16, б заполнен структурными составляющими.

Следует отметить, что в сплаве 2, лежащем на пунктирной линии $a' - t_{ABC}$, после выпадения первичных кристаллов висмута сразу кристаллизуется тройная эвтектика (это свойство таких сплавов).

При построении более сложных сечений обычно пользуются не объемной диаграммой, а ее проекцией на концентрационный тре-угольник.

Рассмотрим построение политермического разреза параллельного боковой грани тройной диаграммы (рис. 17). Пусть он задан условием 25 % Sn = const.

Порядок выполнения:

1. Провести линию 25 % Sn = const на концентрационном треугольнике (см. занятие 4).

2. Обозначить все точки пересечения разреза с фазовыми линиями 1 – 2 – 3 – 4 – 5.
3. Спроектировать все эти точки на график в координатах температура ($^{\circ}\text{C}$ – в масштабе) – концентрация (на рис. 17 – % Bi и % Pb).
4. Построение линии ликвидус. Плоскость разреза пересекает поверхность ликвидус по линии 1''' – 2'' – 4'' – 5'''. Сначала находим температуру этих точек (по положению точек 1, 2, 4 и 5 относительно проекций изотерм ликвидуса). Затем наносим их положение на графике и соединяем.
5. Построение линии солидус. Все тройные сплавы рассматриваемой системы должны заканчивать кристаллизацию образованием тройной эвтектики при постоянной температуре, поэтому линия солидус в сечении изобразится прямой линией 1' – 2' – 3' – 4' – 5', проведенной параллельно плоскости концентрационного треугольника. Кроме этого на этом солидусе лежат точки 1'' и 5'', соответствующие концу кристаллизации на соответствующих двойных диаграммах.
6. Нахождение линий начала кристаллизации двойных эвтектик в разрезе.

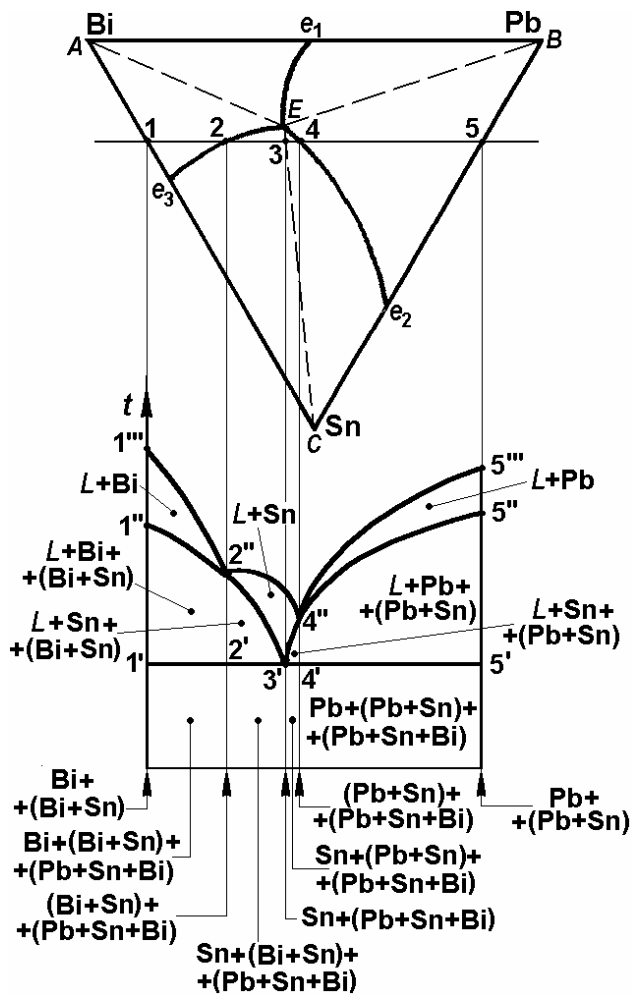


Рис. 17. Построение политермического разреза параллельного боковой грани тройной диаграммы

Линейчатая поверхность начала кристаллизации двойной эвтектики (Bi + Sn) пересекается секущей по линии 1'' – 2'' – 3'. Линией начала кристаллизации двойной эвтектики (Pb + Sn) является 5'' – 4'' – 3'. Так как разрез не пересекает на концентрационном треугольнике область ABE, двойной эвтектики (Bi + Pb) в нем не будет.

Следует отметить, что в сплаве 3, лежащем на пунктирной линии C – E, после выпадения первичных кристаллов олова сразу кристаллизуется тройная эвтектика. В сплавах 2 и 4 кристаллизуются только двойные и тройная эвтектики.

Еще один пример – с диагональным политермическим разрезом AP, который задается условием 25 % Sn : 75 % Pb = const, представлен на рис. 18.

Порядок построения линий политермического разреза здесь аналогичен выше описанному:

- линия ликвидус – $A''' - 1'' - P'''$,
- линия солидус – $A''' - A' - 2' - P' - P''$,
- линия начала кристаллизации двойных эвтектик – $A'' - 1'' - 2' - P''$.

Примечательным фактом этого разреза является то, что несмотря на обилие критических точек на вертикали $A''' - A'' - A'$, затвердевание чистого висмута описывает лишь одна – A''' – начало и конец кристаллизации.

Индивидуальные задания к занятию 5

5.1. Для сплава заданной концентрации определить температуру начала и окончания затвердевания, описать превращения, происходящие при кристаллизации, изобразить кривую охлаждения сплава, рассчитать количественное соотношение фаз и структурных составляющих (рис. 19, табл. 5).

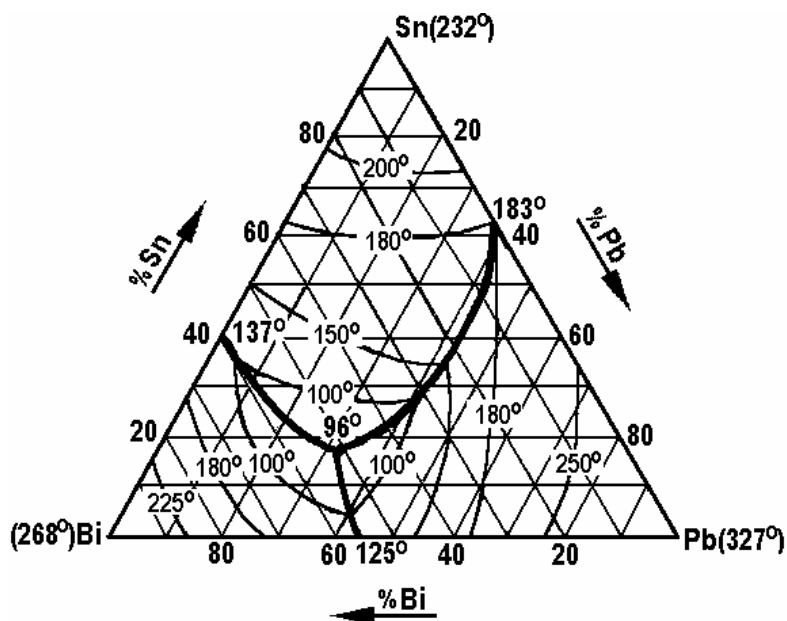


Рис. 19. Диаграмма состояния системы Sn – Bi – Pb
5. Состав тройного сплава, % вес

Вариант	Компоненты			Вариант	Компоненты		
	Pb	Sn	Bi		Pb	Sn	Bi
1	20	5	75	11	80	10	10
2	20	20	60	12	70	20	10
3	20	30	50	13	60	30	10
4	20	40	40	14	40	50	10
5	20	60	20	15	30	60	10
6	10	70	20	16	10	80	10
7	40	40	20	17	20	20	60
8	48	32	20	18	40	20	40
9	60	20	20	19	10	60	30
10	72	8	20	20	25	25	50

5.2. Построить политермические разрезы (табл. 6) тройной диаграммы (рис. 19, 20) и заполнить области фазами и структурными составляющими.

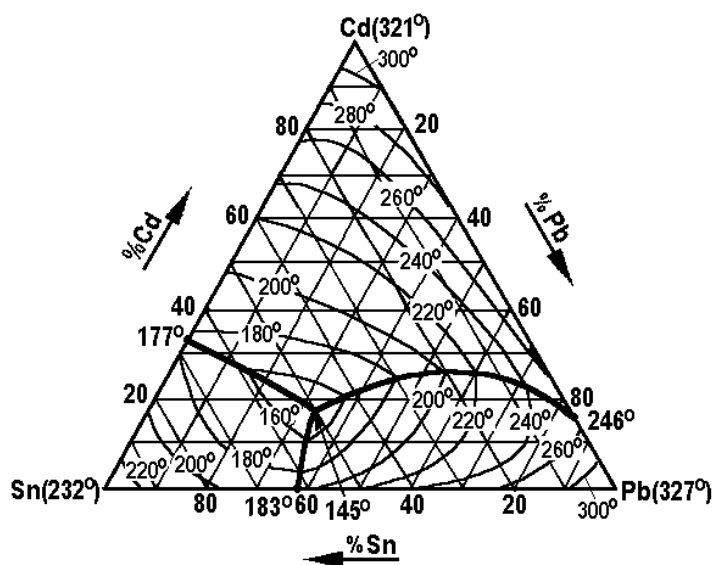


Рис. 20. Диаграмма состояния системы Cd – Pb – Sn
6. Политермические разрезы, % вес

Вариант	Химсостав разреза	Вариант	Химсостав разреза
Система Sn – Bi – Pb			
1	10 % Sn = const	8	50 % Pb : 50 % Sn = const
2	18 % Sn = const	9	50 % Pb : 50 % Bi = const
3	30 % Sn = const	10	50 % Bi : 50 % Sn = const
4	20 % Pb = const	11	40 % Pb : 60 % Sn = const
5	40 % Pb = const	12	30 % Pb : 70 % Bi = const
6	30 % Bi = const	13	32 % Pb : 68 % Sn = const
7	52 % Bi = const	14	75 % Bi : 25 % Sn = const
Система Cd – Pb – Sn			
15	10 % Pb = const	21	40 % Pb : 60 % Sn = const
16	20 % Pb = const	22	30 % Pb : 70 % Sn = const
17	33 % Pb = const	23	60 % Pb : 40 % Sn = const
18	10 % Cd = const	24	40 % Pb : 60 % Cd = const
19	20 % Cd = const	25	60 % Pb : 40 % Cd = const
20	10 % Sn = const	26	50 % Cd : 50 % Sn = const
21	50 % Sn = const	27	20 % Cd : 80 % Sn = const

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Рейсленд, Дж. Физика фононов / Дж. Рейсленд; пер. с англ. – М. : Мир, 1985.
2. Минаев, А.М. Основы термодинамики фазовых равновесий / А.М. Минаев. – Тамбов, 1994.
3. Глазов, В.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия / В.М. Глазов. – М. : Metallurgia, 1981.
4. Новик, Ф.С. Тройные системы / Ф.С. Новик. – М. : Мир, 1980.
5. Захаров, А.М. Диаграммы состояний двойных и тройных систем / А.М. Захаров. – М. : Metallurgia, 1964.