

Вариант 24

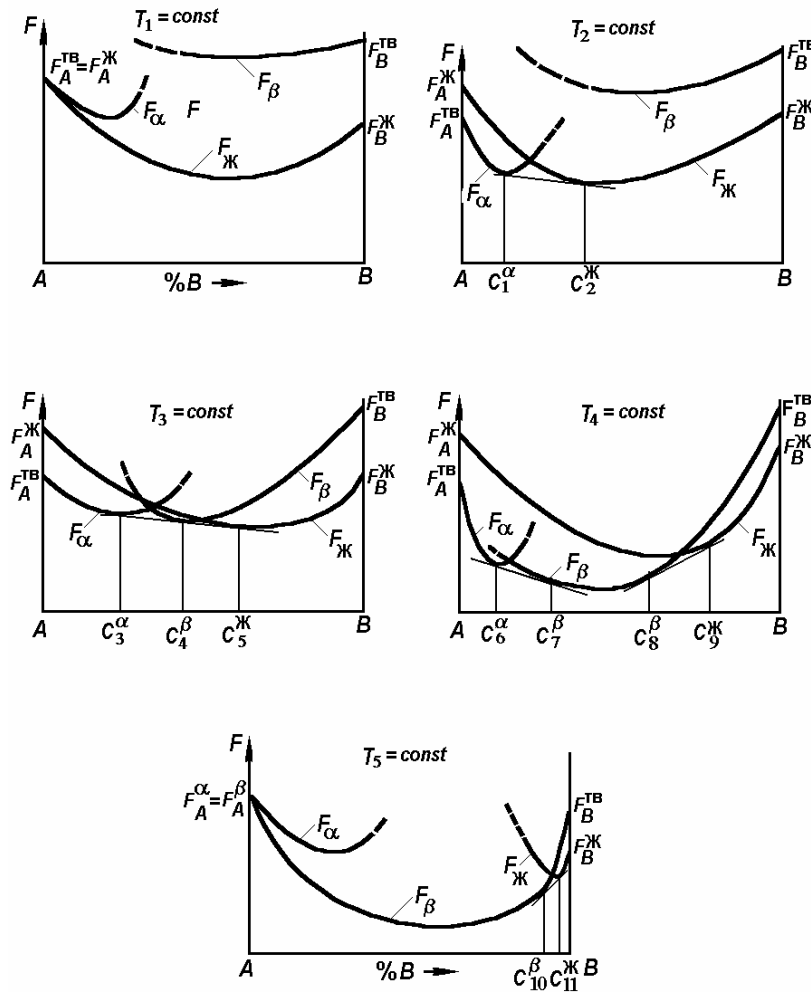


Рис. 9. (Продолжение)
Занятие 4

**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).

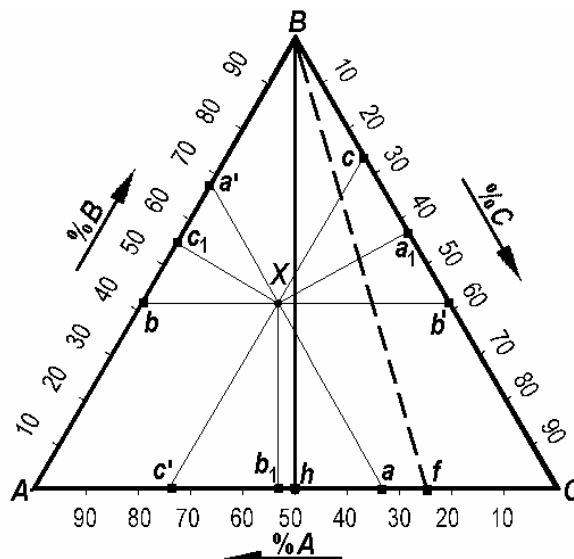


Рис. 10. Концентрационный треугольник

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).

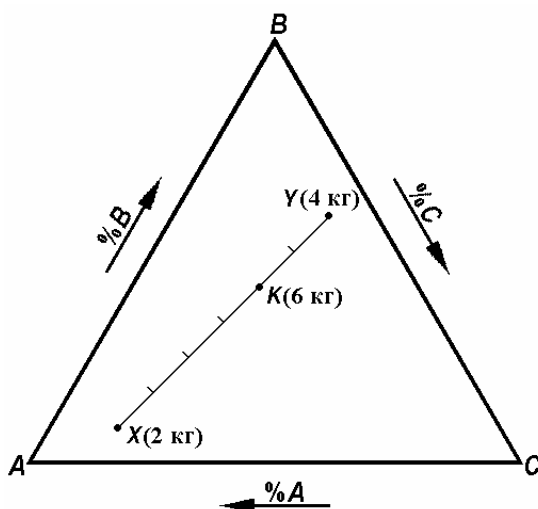


Рис. 11. Правило рычага

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).

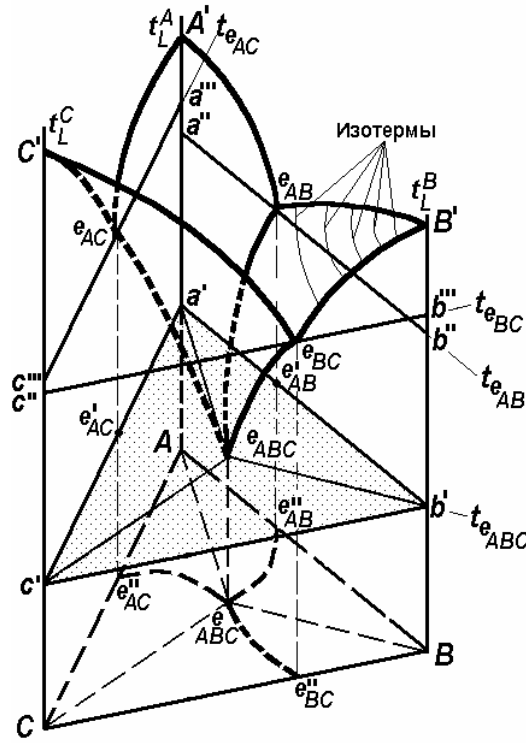
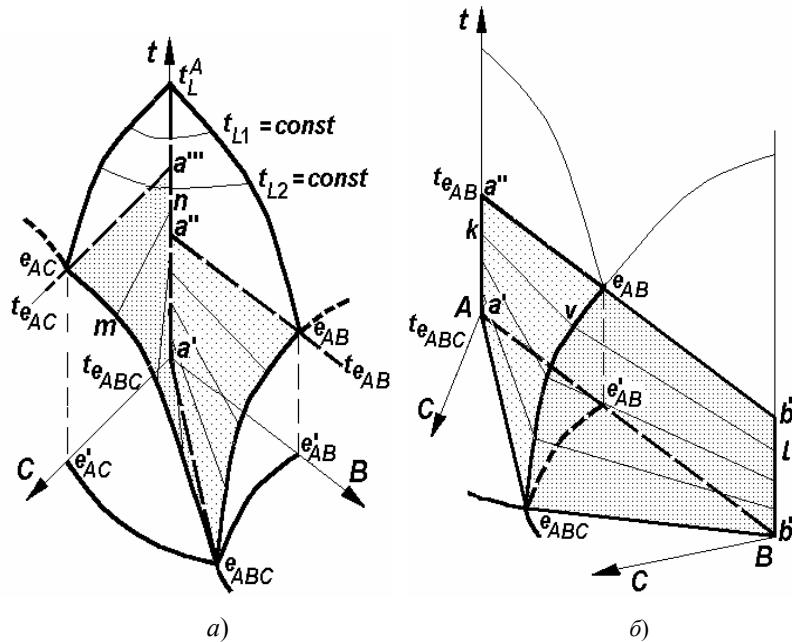
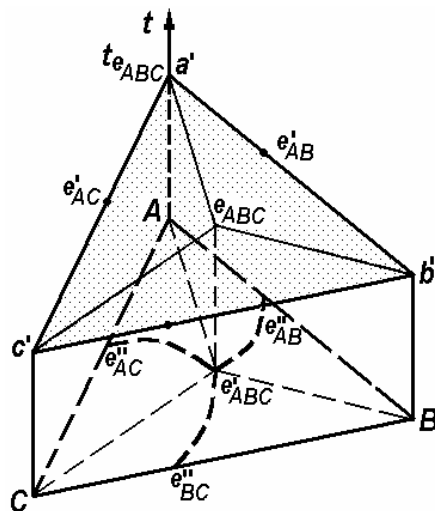


Рис. 12. Пространственная диаграмма состояния с тройной эвтектикой

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 линейчатками (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 границами 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:

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

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 .

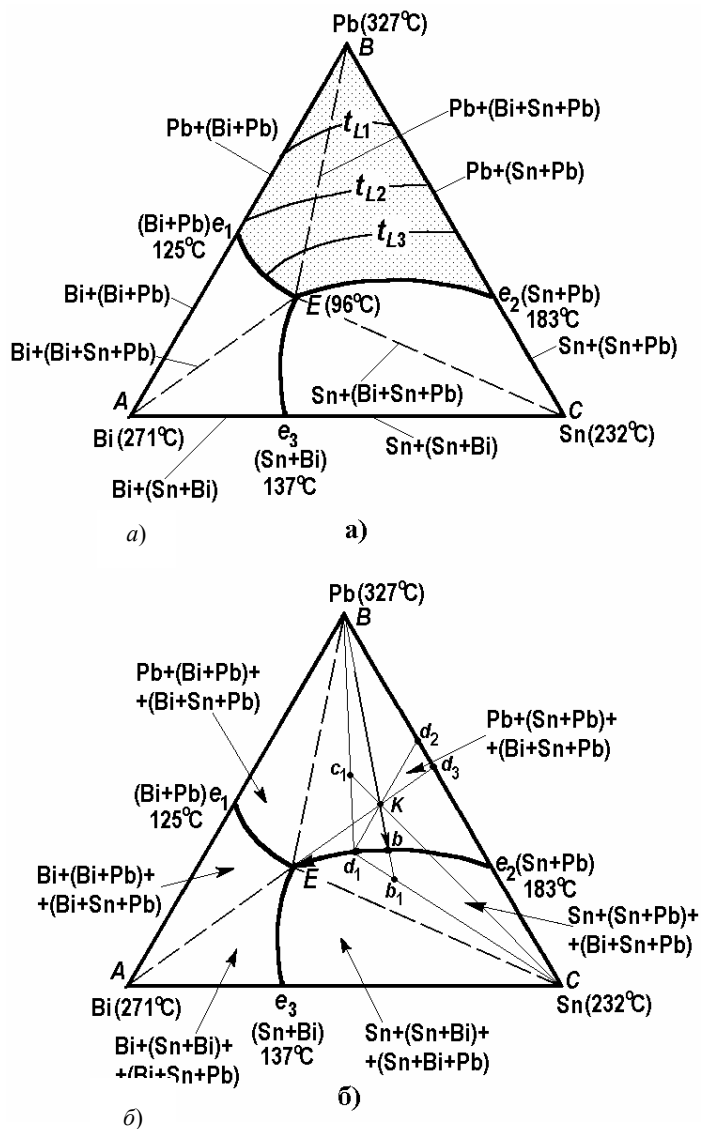


Рис. 14. Структурные области концентрационного треугольника тройной диаграммы Bi – Pb – Sn:
 а – линейные; б – плоские

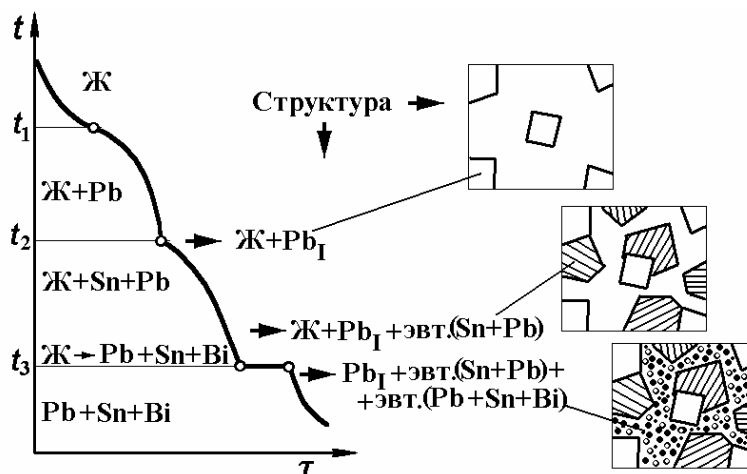


Рис. 15. Кристаллизация сплава К

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}).

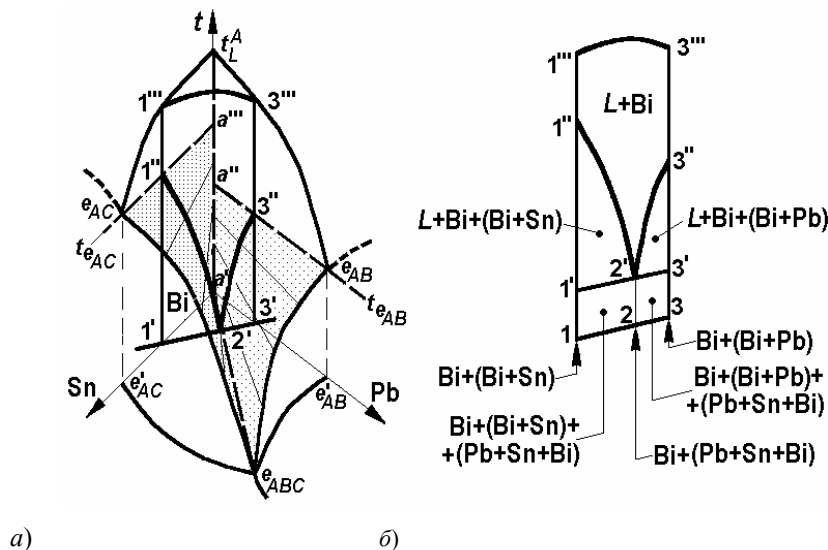


Рис. 16. Построение политермического разреза тройной диаграммы

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.

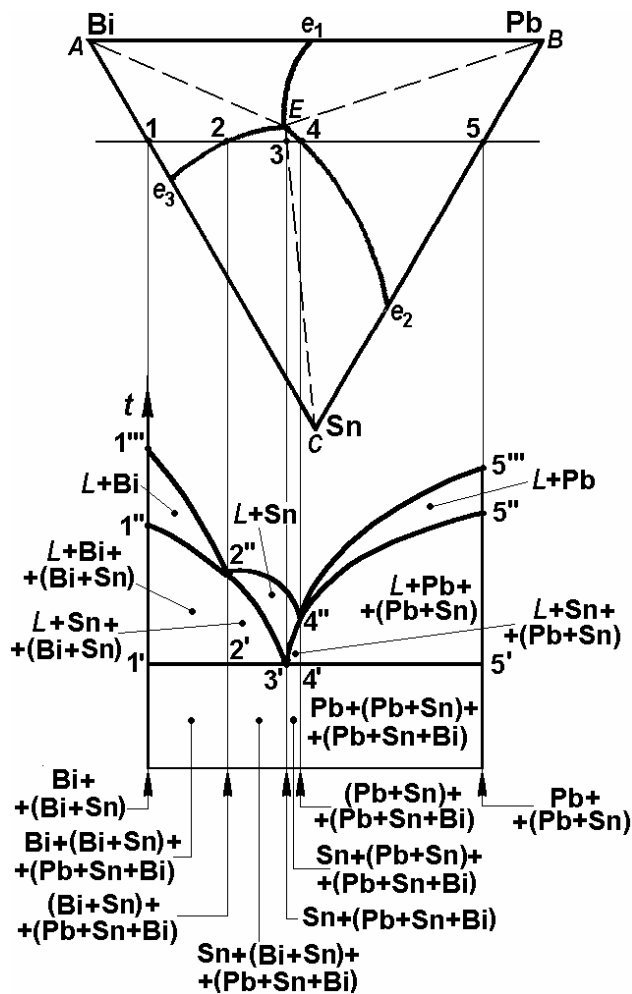


Рис. 17. Построение политермического разреза параллельного боковой грани тройной диаграммы

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.

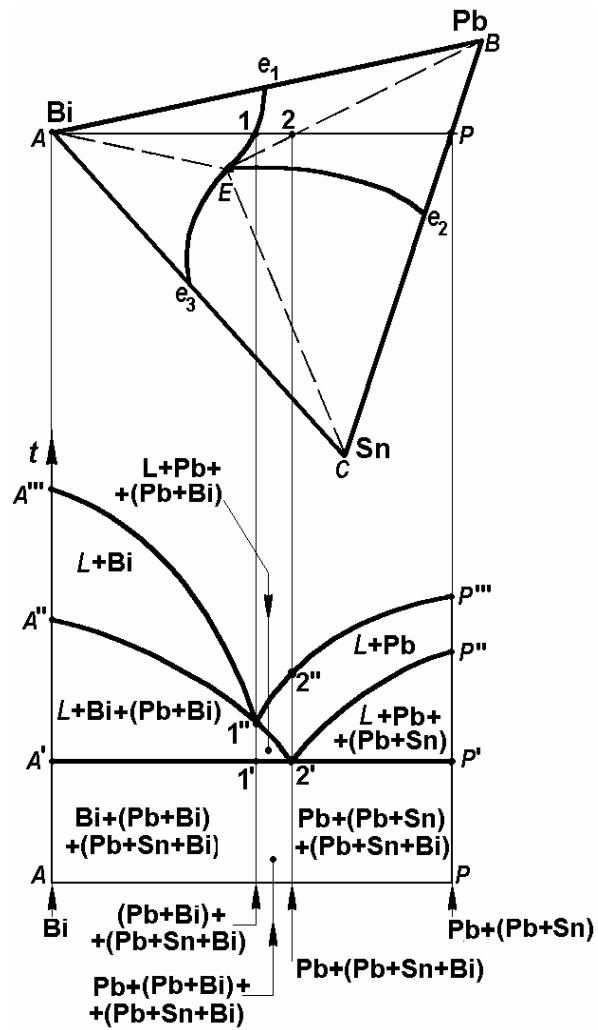


Рис. 18. Построение диагонального политермического разреза тройной диаграммы

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).

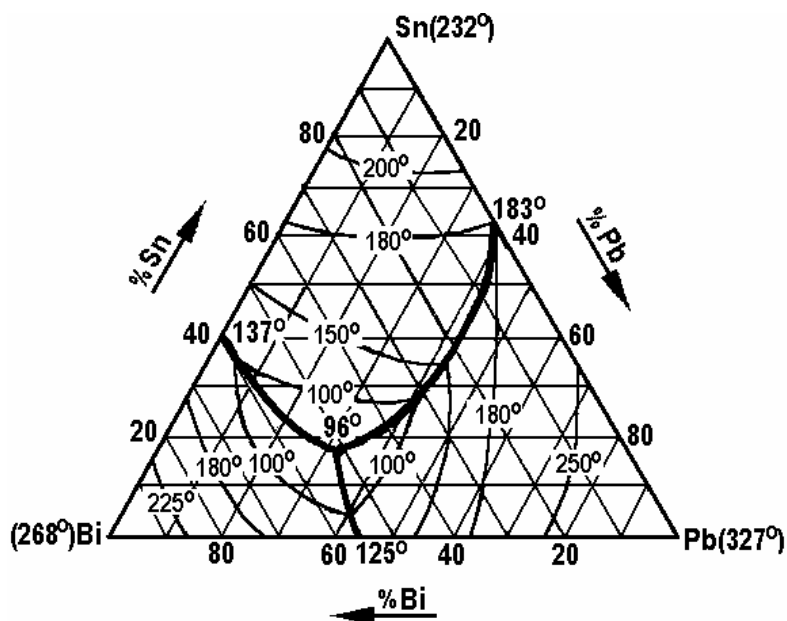


Рис. 19. Диаграмма состояния системы Sn – Bi – Pb
5. Состав тройного сплава, % вес

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.

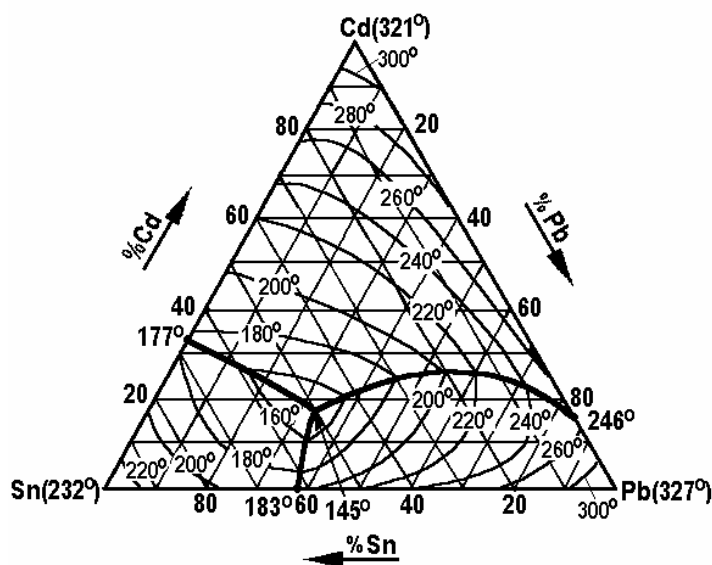


Рис. 20. Диаграмма состояния системы Cd – Pb – Sn
6. Политермические разрезы, % вес

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