

Ульяновский государственный университет

**А.М. Орлов**

*Физическое материаловедение*  
*(Вводный курс лекций)*

Ульяновск 2008

## **Предисловие**

*Все, кто посвящает часть своей жизни физике и физическим процессам, вынужден констатировать смещение научных и практических интересов в сторону микрообъектов. Причины этого смещения очевидны.*

*Практическим действиям всегда предшествует активная работа мысли, поскольку без глубокого понимания физической природы явлений нет смысла браться за изготовление технологической аппаратуры, которая сама нуждается в научной проработке.*

*Инструментом реализации служат специализированные предприятия тонкой технологии и микромеханики с современнейшими методами контроля, анализа и диагностики.*

*Тесная взаимосвязь между современной технологией и наукой м.б. продемонстрирована на примере развития современной полупроводниковой и оптоэлектронной технологии:*

**23.12.1947 г.** – Джоном Бординым и Уолтом Браттейном впервые был сконструирован Ge-й транзистор с точечными переходами;

**1950 г.** – Ge транзистор с выращенными p-n-p структурами (по Чохр.);

**1953 г.** – Ge сплавной транзистор с 5-ти микронной базой;

**1954 г.** – Si транзистор с выращенной p-n-p структурой (по Чохр.);

**1958 г.** – Первая партия Si транзисторов (мезоструктура) по диффузионной технологии;

**1959 г.**     ↗ – Ge блок пассивных и активных элементов;  
              ↘ Планарная технология (SiO<sub>2</sub>, фотолитография).

**1960 г.** – Эпитаксия, ИМС.

Полупроводниковая электроника относится к одной из самых молодых, быстро развивающихся отраслей науки и техники. Вот уже четвертое десятилетие микроэлектроника развивается по близкому к экспоненциальному закону и достигла такого уровня, которого другие области науки добиваются столетиями.

Между тем, отсчет основных этапов развития полупроводниковой электроники можно начинать с 23 декабря 1947 года, когда впервые Джоном Бординым и Уолтом

Браттейном был создан германиевый транзистор с точечными переходами. И этот кусочек полупроводника с двумя приваренными проволочками золота был способен генерировать и усиливать электрические сигналы.

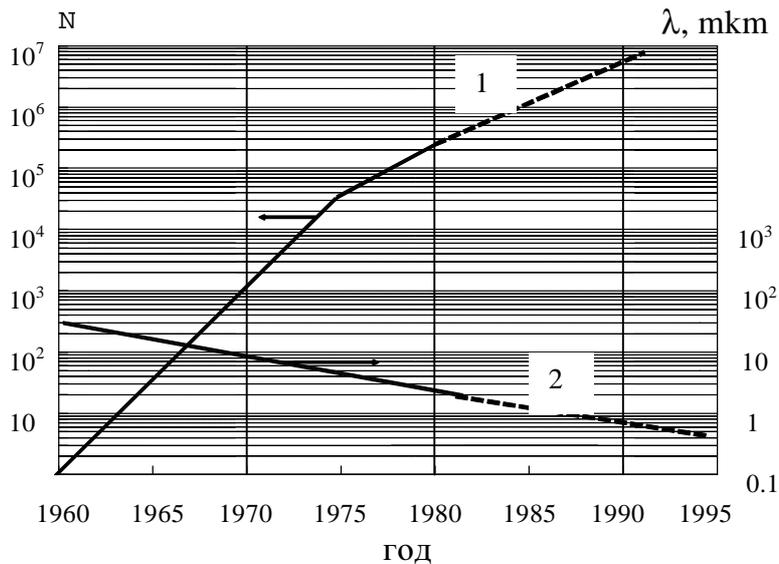
Однако нестабильность свойств побуждала исследователей искать другие пути формирования полупроводниковых приборов, и в 1950 году был изготовлен первый плоскостной германиевый транзистор с выращенной по Чохральскому ррр-структурой. Подобные транзисторы на кремниевой основе из-за больших сложностей роста монокристаллов были получены лишь четыре года спустя (1954 г.) Но незадолго перед этим (1953 г.) были изготовлены первые германиевые сплавные транзисторы с относительно тонкой (около 5 мкм) базой.

Однако и здесь неудовлетворенность контролем технологических операций преследовала исследователей. И уже в 1958 г. по диффузионной технологии была получена первая партия кремниевых транзисторов с мезаструктурой, названной так потому, что поперечное сечение мезаструктуры напоминает плоскогорье (от исп. mesa - плато). Метод диффузии выгодно отличался от сплавления и выращивания тем, что позволял на порядок увеличить точность задания нужной толщины базовой области и перейти к групповому способу производства биполярных транзисторов.

И, наконец, завершающим этапом формирования современного транзистора и предвестником интегральных микросхем (ИМС) явилось создание в 1959 г. планарной технологии (от англ. planar - плоский). Своим возникновением эта технология прежде всего обязана изолирующему слою  $\text{SiO}_2$ , который научились выращивать на поверхности кремниевой пластины, и использованию фотолитографического процесса для формирования топологического рисунка заданной конфигурации. Теперь, с помощью вскрываемых в диоксидной пленке окон, представилась возможность одновременного формирования на пластине большого количества (в том числе функционально отличающихся) полупроводниковых приборов с прецизионным контролем элементов структуры. Результатом всего этого явилось то, что современный транзистор по всем параметрам так же мало походит на свою первую модель, как современный авиалайнер на “этажерку” братьев Райт.

Однако, темпы развития полупроводниковой технологии таковы, что в настоящее время уже не транзистор, а интегральная схема определяет уровень ее достиже-

ний. Начиная с 1959 года на смену единичному прибору приходит миниатюрный, выполненный по мезадиффузионной технологии, германиевый блок активных (диоды, транзисторы) и пассивных (резисторы, конденсаторы) элементов, способный выполнять определенные схемные функции. Настоящую революцию вызвала эпитаксиальная технология, начавшая свое развитие с 1960 года. Эпитаксиальное наращивание слоев полупроводника позволило создавать не только многоярусные ИМС, но и транзисторы с тонкой базой и низким (за счет скрытых слоев) сопротивлением коллектора, рассчитанные на высокие частоты и большие рассеиваемые мощности. Не случайно первые ИМС на Si, изготовленные по планарной технологии, были созданы именно в 1960-м, году, с которого и началась гонка за повышением степени интеграции ИС. Ведь только большая компактность элементов ИС может привести к снижению их стоимости в расчете на один логический элемент и повышению быстродействия приборов, а следовательно, увеличению скорости передачи информации.



**Рис. 1.** Тенденция роста числа элементов  $N$  в кристалле ИС - 1 и уменьшение их минимальных размеров  $\lambda$  - 2.

Сложность интегральных схем непрерывно возрастала от схем малого (МИС) и среднего (СИС) уровней интеграции до схем большого (БИС) и сверх большого (СБИС) уровней интеграции, насчитывающих 100 и более тысяч элементов в кристалле (чипе). Рисунок 1 иллюстрирует экспоненциальную временную зависимость числа элементов  $N$  в кристалле и связанную с этим минимальную длину  $\ell$  элементов

в нем. В настоящее время наиболее высокие уровни интеграции реально выпускаемых СБИС достигают нескольких миллионов транзисторов на площади кристалла около  $1 \text{ см}^2$ .

Некоторое замедление роста степени интеграции связано с резко возросшей сложностью разрабатываемой аппаратуры и изготовления самих кристаллов СБИС. Тенденция, отражаемая прямой 1 на этом же рисунке, довольно точно сохраняется, и сейчас минимальный линейный размер элементов ИМС не превышает 0.5 мкм. Результат миниатюризации сильно сказался и на потребляемой мощности каждого элемента ИМС. Так, начиная с 60-го года, рассеиваемая мощность на затворах транзисторов логических схем уменьшилась в 10-100 тысяч раз.

Но сохранится ли экспоненциальное развитие микроэлектроники и дальше? Ведь еще в конце 80-х годов развитие новой технологии стали сдерживать экономические факторы, и, прежде всего стоимость прецизионного технологического оборудования. Возникли и фундаментальные физические ограничения. Если для активных транзисторных структур эти ограничения преодолеваются разработкой приборов на новых физических принципах (например, МОП-транзисторов), то для межсоединений пока ничего существенного предложить не удалось.

Проблема межсоединений с современной точки зрения представляется практически непреодолимой на пути дальнейшего повышения степени интеграции, поскольку с увеличением числа дискретных элементов ИС возрастает и доля площади, занимаемой межсоединениями. В результате удвоение общей площади кристалла приводит к увеличению числа вентилях всего лишь в 1.4 раза. Для выхода из столь затруднительного положения число уровней разводки следовало бы довести до 10-12, что не только оказалось бы технически крайне сложным, но и резко снизило бы быстродействие из-за паразитной емкости токоведущих дорожек и надежность за счет большого числа межуровневых переходов, трещин на перегибах, заполнения отверстий, уменьшения сечений, электропереноса. Появился новый термин "тирания межсоединений". Поэтому основу конструирования ИМС составляет двухуровневая, реже трехуровневая разводки.

.....

Подводя итог сказанному, отметим, что массовое производство ИМС высшего

уровня интеграции может быть экономически оправдано лишь при топологических нормах до 1 мкм. В связи с этим дальнейшее развитие микроэлектроники должно идти не паллиативным (т.е. методом усовершенствования), а альтернативным путем, исповедующим совершенно новые физические принципы и пути их решения, освобождающие от неприятностей, связанных с наличием межсоединений -токоведущих дорожек.

Таким альтернативным путем может послужить функциональная электроника, предусматривающая, в частности, возможность параллельной обработки информации и многофункциональность устройств такого типа. При этом параллельность обработки информации должна быть организована методом самоорганизующейся системы, когда перенос информации из одного активного слоя в другой осуществляется без столь привычных технологически созданных каналов, т.е. без схмотехнических ячеек. В качестве носителя информации предполагается использовать получаемые с помощью физических явлений динамические неоднородности (например, магнитные и оптические домены).

Еще более революционным может оказаться переход к молекулярной электронике, т.е. использование отдельных молекул в качестве усилителей, преобразователей или ячеек хранения информации. Такой подход, во-первых, позволит значительно увеличить быстродействие приборов, а, во-вторых, уменьшить их размеры до десятков ангстрем.

Изготовление дискретных полупроводниковых приборов и ИМС требует выполнения большого числа отдельных сложных, взаимосвязанных и последовательных операций формирования их структуры. При этом используется несколько основных этапов, повторяющихся практически без логических изменений во всех процессах, независимо от типа структурной технологической схемы. Это:

- получение исходных монокристаллов и подложек;
- выращивание эпитаксиальных, диэлектрических и металлических пленок;
- формирование диффузионных профилей и рп-переходов;
- формирование рисунков, обеспечивающих воспроизведение топологии ИМС на поверхности пластин;
- сборка и монтаж ИМС.

## *Аморфные и кристаллические тела*

Аморфные и кристаллические тела относятся к конденсированным системам, характеризующимся большими энергиями межатомных связей. Независимо от при-

роды сил, возникающих при сближении частиц, общий характер их поведения остается постоянным.

На относительно больших расстояниях (рис.2а) появляются силы притяжения  $F_{пр}$ , быстро увеличивающиеся с уменьшением расстояния  $r$  между частицами.

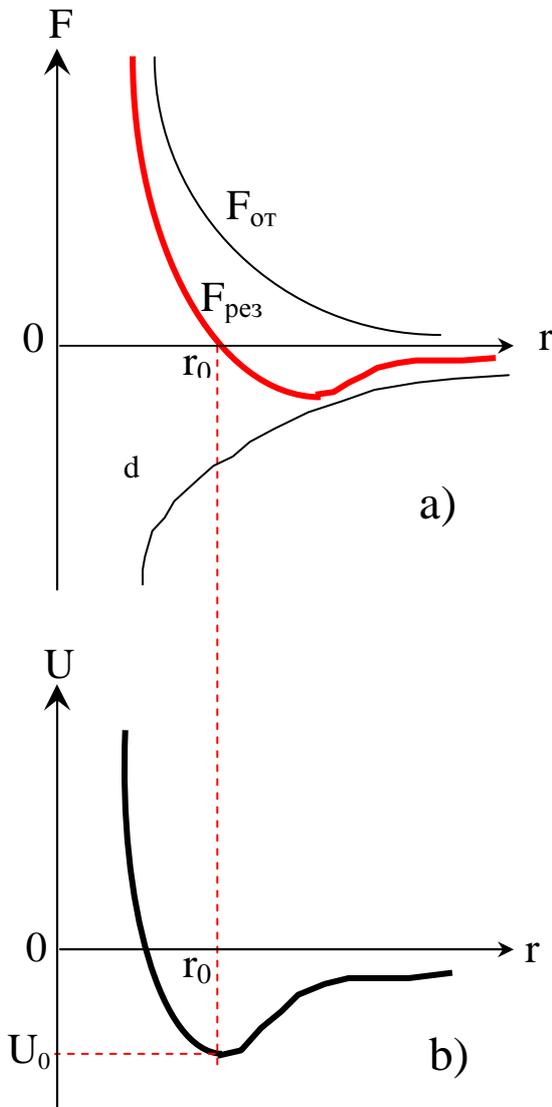
На малых расстояниях начинают проявлять себя и силы отталкивания  $F_{от}$ , которые с уменьшением  $r$  увеличиваются значительно быстрее, чем  $F_{пр}$ .

На расстоянии  $r=r_0$  силы отталкивания уравновешивают силы притяжения и результирующая сила взаимодействия  $F_{рез}$  (средняя кривая на рис.2а) обращается в ноль.

Энергия взаимодействия  $U$  при этом достигает своего минимального значения (рис.2б). Так что при  $F_{рез}=0$ ,  $U=U_{min}$  и  $r=r_0$ .

Поэтому состояние частиц, сближенных на расстояние  $r_0$ , является состоянием устойчивого равновесия по крайней мере для первой координационной сферы любой конденсированной системы. Если хватает

времени на выстраивание (например, затвердевающей жидкости), то частицы, представленные самим себе, вынуждены выстраиваться в строгом порядке на расстоянии  $r_0$  друг от друга, образуя тело с правильной внутренней структурой – *кристалл*. Такая структура будет сохраняться до тех пор, пока энергия связи остается выше по абсо-



**Рис.2.** Перераспределение сил (а) и энергии взаимодействия (б) при сближении атомов

лотному значению энергии теплового движения частиц.

Атомы кристалла, сидящие в узлах кристаллической решетки, не могут свободно покидать свои положения равновесия, так как при удалении от этих положений энергия частиц  $U$  увеличивается и появляются силы, стремящиеся вернуть их в положения равновесия. Единственной доступной формой движения для них является беспорядочное колебание около положений равновесия.

Таким образом, в зависимости от упорядоченности расположения атомов твердые вещества могут находиться в кристаллическом или аморфном (стеклообразном) состояниях. Твердые вещества, не обладающие кристаллической структурой, являются *аморфными* (от греческого *a'morphos* – бесформенный). Большей частью аморфные и кристаллические формы являются лишь различными состояниями одного и того же вещества. Типичным примером может служить кристаллический кварц и различные формы аморфного кварцевого стекла. В зависимости от склонности к аморфизации, непродолжительным или длительным выдерживанием при высокой температуре (для аморфных металлов  $\sim 0,5 \cdot t_{пл}$  C) часто можно осуществить переход от аморфной к кристаллической форме существования, всегда являющейся более устойчивой.

Аморфное состояние, в отличие от кристаллических тел, сохраняет лишь ближний порядок расположения атомов. По мере удаления от любого узла согласованность в расположении атомов уменьшается и на расстоянии порядка нескольких постоянных решетки исчезает. Ближний порядок характерен и для жидкостей, но в жидкости происходит интенсивный обмен местами соседствующих частиц. Этот обмен затрудняется по мере возрастания вязкости. Поэтому твердое тело в аморфном состоянии можно рассматривать как переохлажденную жидкость с очень высоким коэффициентом вязкости. Иногда понятие аморфного состояния распространяют и на жидкость.

В силу своего структурного строения аморфные тела изотропны, т.е. вещества в таком состоянии имеют равные физические свойства по всем направлениям и характеризуются отсутствием точки плавления. Поэтому при повышении температуры аморфное вещество размягчается и переходит в жидкое состояние постепенно.

При низких температурах термодинамически устойчивым является кристаллическое состояние. Однако процесс низкотемпературной перестройки из аморфного в

кристаллическое состояние может потребовать много времени. Поэтому при низких температурах трансформация из аморфного в кристаллическое состояние практически не реализуется.

Существуют различные способы получения веществ в аморфном состоянии. Так, насыщенные водородом пленки аморфного кремния относительно легко получают разложением силана в тлеющем разряде. Аморфные пленки Ge и Si так же получают испарением в вакууме или катодным распылением в атмосфере Ar. Однако наибольшее распространение получили методы сверхбыстрого охлаждения ( $\sim 10^6$  К/с) до температур, обеспечивающих стабильное существование вещества в аморфном состоянии. Быстрый теплоотвод достигается если, по крайней мере, один из размеров изготавливаемого образца достаточно мал. Следовательно аморфные материалы, получаемые при высокоскоростном охлаждении, могут быть получены лишь в виде фольги, ленты или проволоки.

Так, расплющиванием капли расплава между охлаждаемыми наковальнями получают фольгу диаметром 15...20 мм и толщиной 40...70 мкм. Аморфную ленту металла шириной 3...6 мм, толщиной 40...100 мкм и “бесконечной” длины получают с помощью вращающегося с большой скоростью охлаждаемого барабана (диска) или прокаткой струи расплавленного металла между двумя валками. Проволоку металлического стекла обычно получают выдавливанием расплава в охлаждающую жидкость.

Но и такие скорости охлаждения часто не в состоянии предотвратить образование кристаллов. В результате этого большинство веществ не удается получить в аморфном состоянии. Тем не менее в аморфном состоянии получены ряд металлов и полупроводников.

Наиболее легко металлические стекла формируются из многокомпонентных систем. Так, химический состав (2...5)-компонентных псевдобинарных стекол представлен  $\sim 80\%$  переходных (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr и др.) или благородных металлов и  $20\%$  поливалентных неметаллов (Si, Ge, C, B, P, N и др.). Примером бинарных сплавов могут служить сплавы  $(\text{Au или Pd})_{81}\text{Si}_{19}$  и  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ .

Высокая *прочность* металлических стекол, приближающаяся к теоретическому пределу для кристаллов, в сочетании с большой *пластичностью* и высокой коррозионной стойкостью обеспечивает металлическим стеклам надежную перспективу при

использовании их в машиностроении (упрочняющие элементы), химической (коррозионная стойкость) и электротехнической промышленности благодаря ферромагнитным свойствам некоторых металлических стекол (например,  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ), обладающих очень низкой *коэрцитивной силой* и высокой *магнитной проницаемостью* (магнитно-мягкие материалы). Высокое и слабозависящее от температуры электрическое сопротивление в сочетании со слабым поглощением звука указывает на очевидную перспективность использования электрических и акустических свойств металлических стекол.

К аморфным полупроводникам относятся аморфные вещества, обладающие свойствами полупроводников. Различают:

- ковалентные аморфные полупроводники (Ge, Si, GaAs и др. в аморфном состоянии);
- халькогенидные стекла (например,  $\text{As}_{31}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{21}\text{Te}_{18}$ );
- оксидные стекла (например,  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5$ );
- диэлектрические пленки типа  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и др.

Аморфные полупроводники можно рассматривать как сильно легированные *компенсированные полупроводники*, у которых дно зоны проводимости и потолок валентной зоны флуктуируют. Причем эти флуктуации порядка ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне разбиваются на “капли”<sup>1</sup>, расположенные в ямах потенциального рельефа, разделенных в свою очередь высокими потенциальными барьерами. Электропроводность при низких температурах носит прыжковый характер с переменной длиной прыжка по локальным состояниям (закон  $T^{-1/4}$ ). Электронные состояния в таких структурах пространственно локализованы в разных местах и имеют разную энергию. При прыжке электрона из одного состояния в другое дефицит энергии покрывается за счет энергии тепловых колебаний атомов. При более высоких температурах электропроводность аморфных полупроводников обусловлена тепловым забросом электронов в область делокализованных состояний.

Все аморфные полупроводники сохраняют три основные особенности.

1. Слабая зависимость свойств от вводимых примесей. Экспериментально ус-

тановлено, что электропроводность всех аморфных полупроводников практически не зависит от концентрации присутствующей примеси. Причину этого Мотт видит в реализации нормальной валентности примеси в аморфной матрице, где все валентные электроны примеси участвуют в образовании химических связей. Так, например, атом бора в аморфном германии образует три связи, а не четыре, как в кристаллическом Ge, в котором одну из связей из-за своей трехвалентности он не в состоянии удовлетворить, что и определяет акцепторные его свойства в монокристалле. Следовательно, принцип нормальной валентности бора в аморфном полупроводнике обеспечивает его электрическую неактивность и эта примесь не оказывает никакого влияния на электропроводность.

2. *Закрепление уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны.* Эта закономерность полностью согласуется с первым пунктом: коль скоро уровень Ферми закреплен, легирование невозможно. Но это является следствием физики полупроводников. Сильная же тенденция к закреплению уровня Ферми в легированных аморфных полупроводниках еще не нашла безукоризненных объяснений.

3. *Одинаковая общая форма распределения плотности состояний в валентной зоне и зоне проводимости аморфного полупроводника и его кристаллического аналога.* Это объясняется одинаковым пространственным распределением ближайших атомов аморфного полупроводника и упорядоченных атомов кристалла.

У аморфных полупроводников ярко выражен эффект электрического переключения из высокоомного состояния в низкоомное и обратно, что позволяет создавать элементы со временем срабатывания  $\leq 10^{-10} \dots 10^{-12}$  с. Аморфные полупроводники широко применяются и в качестве солнечных батарей. Халькогенидные стекла благодаря прозрачности в ИК области спектра, высокого сопротивления и фоточувствительности широко применяются для изготовления электрофотографических пластин и других оптоэлектронных приборов.

---

<sup>1</sup> Физический энциклопедический словарь./ Гл. редактор А.М.Прохоров. - М.: Сов. энциклопедия, 1983. 928 С.

## *Химические потенциалы*

Рассмотрим открытые системы, в которых может меняться количество какого-либо одного или всех веществ путем добавления их к системе или отнятия от нее.

При начальном рассмотрении допустим, что наша система однородна (гомогенна), то есть все вещества, входящие в систему, образуют одну фазу. Причем в любой части этого раствора его свойства одинаковы. Все свойства такой системы, в том числе и энергия Гиббса, будут зависеть не только от давления  $p$  и температуры  $T$ , но также и от изменения количества каждого вещества (компонента) в системе.

Очевидно, при неизменности количества каждого вещества в системе, неизменна и ее энергия, то есть  $dG=0$ . Это особенно наглядно может быть продемонстрировано на примере однокомпонентной системы, где изменение энергии оказывается прямо пропорциональным изменению количества вещества  $dn_i$  (моль) при фиксированных  $p$  и  $T$ :

$$dG = \bar{G}_i \cdot dn_i, \quad (1)$$

где  $\bar{G}_i$  -энергия Гиббса 1 моль чистого вещества.

В сложной системе свойства каждого компонента изменены по сравнению со свойствами чистого вещества вследствие межмолекулярного взаимодействия. Поэтому и энергия Гиббса 1 моля  $i$ -го вещества в системе будет не  $\bar{G}_i$ , а иная, обычно обозначаемая символом  $\mu_i$ . Так что если во всей системе произойдет изменение массы только одного из компонентов на величину  $dn_i$ , то именно этот компонент и будет нести ответственность за изменение энергии *всей системы*:

$$dG = \mu_i \cdot dn_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n[n_i]} \cdot dn_i, \quad (2)$$

где квадратная скобка в подстрочном индексе дает исключение для  $i$ -го компонента, а коэффициент пропорциональности

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n[n_i]} \quad (3)$$

представляет собой т.н. *парциальную молярную* величину соответствующего

компонента. Иными словами  $\mu_i$ —это энергия Гиббса 1 моля  $i$ -го вещества в растворе.

Если же в сложной системе происходит изменение не одного, а всех компонентов, то изменение ее энергии м.б. представлено очевидным уравнением

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k \quad (4)$$

или

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i . \quad (5)$$

При этом коэффициент пропорциональности любого из  $k$  компонентов описывается уравнением (3) при постоянстве всех остальных компонентов. В общем же случае, если  $T$  и  $p \neq \text{const}$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i , \quad (6)$$

а сама система может быть как *гомогенной*, так и *гетерогенной*.

Какими же свойствами обладает коэффициент пропорциональности  $\mu$  ? Для ответа на этот вопрос давайте мысленно разделим *равновесную* систему на две произвольные части, имеющие энергии  $G_1$  и  $G_2$ , причем  $G = G_1 + G_2$ . Нарушим это равновесие путем перевода из первой части системы во вторую небольшого количества  $(dn_i)$   $i$ -го вещества, сохраняя при этом в неприкосновенности все остальные компоненты системы, как и постоянство  $T$  и  $p$ . Тогда энергия Гиббса первой части системы уменьшится на величину

$$dG_1 = \underbrace{\left( \frac{\partial G_1}{\partial n_i} \right)_{T,p,n} [n_i]}_{\mu_i^1} \cdot dn_i , \quad (7)$$

а второй – увеличится на величину

$$dG_2 = \underbrace{\left( \frac{\partial G_2}{\partial n_i} \right)_{T,p,n} [n_i]}_{\mu_i^2} \cdot dn_i \quad (8)$$

Поэтому результирующее изменение энергии Гиббса всей системы определится соотношением

$$dG = (\mu_{i_1} - \mu_{i_2}) \cdot dn_i < 0 \quad (8)$$

Численное значение  $dG$  меньше нуля, поскольку при постоянном  $dn_i$  изменение  $dG$  может быть связано лишь с изменением  $\mu_i$  каждой из частей рассматриваемой системы. Так что

$$\boxed{\mu_{i_2} > \mu_{i_1}} \quad (9)$$

А это указывает, что в самопроизвольно протекающем процессе перемещение вещества\* происходит таким образом, при котором  $\mu_i$  уменьшается. Это первый важнейший вывод.

Если же компонент  $i$  в обеих частях системы находится в равновесии, то перемещение вещества в том и другом направлениях скомпенсировано и

$$dG = (\mu_{i_1} - \mu_{i_2}) \cdot dn_i = 0, \quad (10)$$

откуда

$$\boxed{\mu_{i_1} = \mu_{i_2}} \quad (11)$$

Это уравнение показывает, что коэффициент пропорциональности  $\mu$  конкретного компонента во всех частях (фазах) **равновесной** системы должен иметь одинаковые значения. Это второй важнейший вывод.

Анализируя подобные системы, Гиббс обратил внимание на то, что  $\mu_i$  обладает свойствами электрического потенциала. Сравним эти свойства:

п/п	Электрический потенциал	Парциальная молярная энергия Гиббса $\mu_i$
1	Движение электричества всегда происходит от более высокого значения электрического потенциала к более низкому.	Движение $i$ -го химического вещества в системе всегда происходит от более высокого значения $\mu_i$ к более низкому.
2	Равновесие	Равновесие $i$ -го химического вещества характеризуется

\* За положительное направление перемещения вещества принимается направление переноса массы от большей его концентрации к меньшей.

характеризуется равенством электрического потенциала во всех частях проводящей системы.	равенством значений $\mu_i$ во всех частях системы.
-----------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------

Отсюда ясно, почему Гиббс назвал величину  $\mu_i$  *химическим потенциалом*, название которого и закрепилось в термодинамике. В физике твердого тела и в физике полупроводников химический потенциал идентифицируется с уровнем Ферми, где под  $i$ -м веществом подразумеваются электроны или дырки.

И в заключении отметим, что величину химического потенциала также можно выразить через производные от других функций при условии постоянства соответствующих параметров:

$$\mu_i = \begin{cases} \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n} [n_i] \\ \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n} [n_i] \\ \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n} [n_i] \end{cases} \quad (12)$$

Причем полученные результаты оказываются справедливыми как для гомогенных, так и гетерогенных систем.

### ***Правило фаз и гетерогенные равновесия в растворах***

Вскрывая смысл химического потенциала, мы с вами отмечали, что при равновесии химические потенциалы  $i$ -го компонента одинаковы в каждой из фаз, находящихся в равновесии.

Одним из самых общих законов физической химии, элементы которой мы здесь рассматриваем, является *закон равновесия фаз*, называемый *правилом фаз*. Оно основывается на втором законе термодинамики и относится к системам, находящимся в равновесии. Важнейшими понятиями, используемыми в правиле фаз, являются *компоненты* и *фазы системы*. Мы уже употребляли эти термины без их четкой

конкретизации. Идентифицируем эти понятия.

Под *компонентами системы* подразумеваются любые химические элементы или соединения из которых может быть построена фаза. При пользовании правилом фаз Гиббса всегда необходимо оперировать *наименьшим числом компонентов* системы, достаточных для образования всех её фаз. Это число компонентов обычно называют *независимым числом компонентов* и обычно обозначают символом « $K$ ».

Под *фазой* (обозначаемой символом « $\Phi$ ») мы будем понимать гомогенную часть гетерогенной системы. Другое определение: однородная часть неоднородной системы. В многокомпонентных системах могут образовываться как фазы постоянного состава (индивидуальные вещества), так и переменного состава (растворы) различного агрегатного состояния. В отличие от многокомпонентных систем, в однокомпонентных системах образуются постоянные по химическому составу фазы, которые могут находиться в разных агрегатных состояниях. При этом, независимо от компонентности, протяженность области существования каждой фазы определяется внешними параметрами:  $T$  и  $P$ .

Предположим, что рассматриваемая система представлена « $\Phi$ » равновесными фазами. Тогда для выражения химического состава, например, двухкомпонентной фазы достаточно указать процентное содержание лишь одного компонента, что вполне определяет содержание второго компонента.

Для выражения химического состава любой фазы, содержащей « $K$ » компонентов, достаточно указать процентное содержание  $(K-1)$  компонентов. Следовательно, для описания состава всех « $\Phi$ » фаз системы нам может потребоваться  $\Phi(K-1)$  данных, а для полного описания – ещё её температура и давление, т.е. всего  $(K-1) \cdot \Phi + 2$  данных.

Не все эти  $(K-1) \cdot \Phi + 2$  величины являются независимыми друг от друга, так как при равновесии распределение каждого из компонентов между различными фазами должно происходить в таких пропорциях, чтобы обеспечить равенство его химического потенциала во всех фазах.

Учитывая, что химический потенциал, например, первого компонента одинаков во всех фазах системы, мы можем написать для каждой пары фаз уравнения типа:

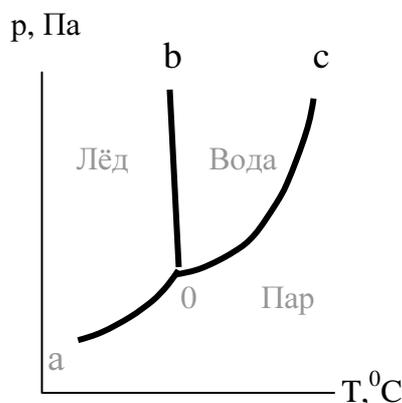
$$m_1^{(1)} = m_1^{(2)}; \quad m_1^{(1)} = m_1^{(3)}; \quad \dots \quad m_1^{(1)} = m_1^{(\Phi)}. \quad (13)$$



Аналитическое описание не входит в программу нашего курса. При графическом описании свойства невариантных систем на координатной плоскости  $P-T$ ,  $P-C$ , или  $C-T$  могут быть графически изображены точкой. Моновариантных систем – кривой на координатной плоскости, дивариантных – поверхностью.

Для иллюстрации рассмотрим простейший случай – однокомпонентную систему (рис.3). При  $K=1$  соотношение  $C=K-\Phi+2$  принимает вид  $C=3-\Phi$ .

Так как число степеней свободы не может быть отрицательным, то и число фаз, находящихся в равновесии не может быть больше трех. Следовательно, по числу фаз можно иметь только три типа систем: однофазные, двухфазные и трехфазные.



**Рис.3.** Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений

Для однофазных систем  $C=2$ ;

Для двухфазных  $C=1$ ;

Для трехфазных  $C=0$ .

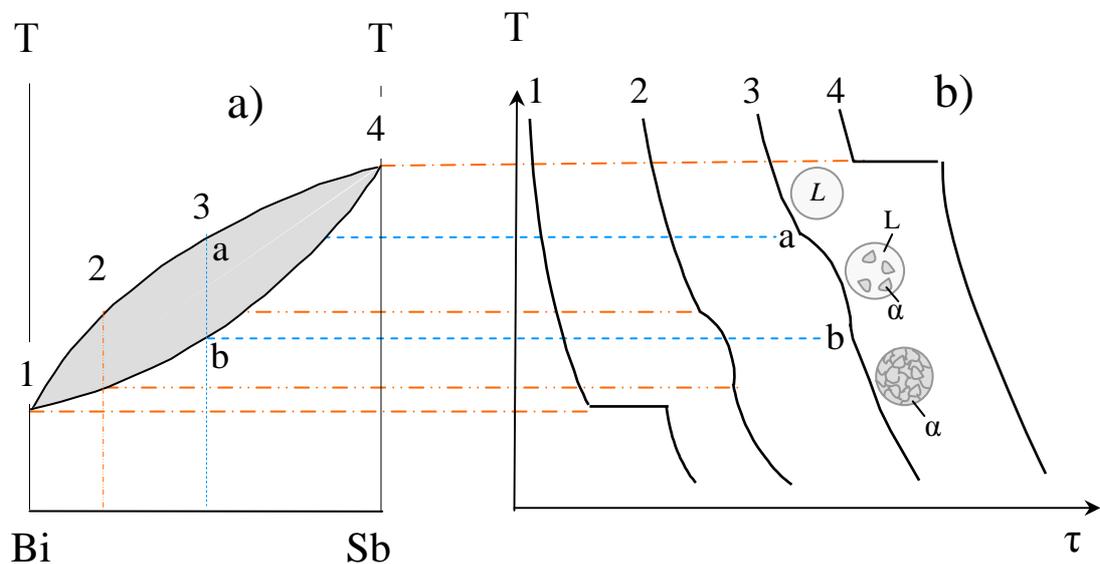
Диаграмма, выражающая зависимость состояния системы (и фазовых равновесий в ней) от внешних условий или от состава системы, называется *диаграммой состояния* или *фазовой диаграммой*.

Диаграммы фазового равновесия многокомпонентных систем строят в координатах  $P-T-X$ , где  $X$  – концентрация компонентов. Эти диаграммы аккумулируют в

себе громадную термодинамическую информацию, извлечение которой возможно на основе сочетания графического и аналитического методов химической термодинамики.

**Диаграмма состояния системы, в которой два компонента образуют непрерывный ряд твердых растворов**

Рассмотрим систему, состоящую из двух, например, металлических компонентов  $A$  и  $B$ , которые взаимно могут неограниченно растворяться друг в друге (рис.4а). Если каждый из этих компонентов мы прогреем до  $T > T_{пл}$ , то кривые охлаждения будут иметь вид, представленный на рис.4б кривыми 1 и 4. Каждый из рассматриваемых компонентов переходит в кристаллическое состояние при постоянной температуре, в полном соответствии с правилом фаз Гиббса.



**Рис.4.** Диаграмма фазового состояния (а) и кривые охлаждения соответствующих сплавов (б).

Приготовив ряд сплавов разной концентрации можно для каждого из них получить кривую охлаждения (2, 3 рис. 4б). Сплавы промежуточного состава дают ряд качественно одинаковых кривых, на каждой из которых будут видны два перелома: верхний перелом соответствует началу кристаллизации, а нижний –концу кристаллизации.

Каждый сплав, в отличие от чистых металлов, затвердевает в определенном интервале температур. Столь различное поведение сплавов и чистых металлов объясняется разной вариантностью рассматриваемых систем. Действительно, согласно правилу фаз, чистый компонент при постоянном давлении может находиться в двухфазном состоянии и переходить из одного состояния в другое при

постоянной и строго определенной температуре, соответствующей температуре плавления. Так что вариантность такой системы

$$C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0.$$

Именно поэтому кристаллизация или плавление каждого из компонентов (кривые 1 и 4 рис.4b) происходит при постоянной температуре, что и фиксируется горизонтальным участком на каждой из рассматриваемых кривых.

В случае образования непрерывного ряда твердых растворов в равновесии после начала кристаллизации также находятся две фазы, но благодаря увеличению числа компонентов вариантность системы повышается, так что  $C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ .

Видим, что система имеет степень свободы и мы можем не уничтожая состояния равновесия 2-х фаз, а только смещая его, изменять температуру. Поэтому кристаллизация твердого раствора происходит в целом интервале температур. Однако правило фаз ничего не говорит нам о величине этого интервала в сплавах разных концентраций.

По кривым охлаждения нетрудно построить диаграмму фазового состояния. Для этого по оси абсцисс откладывается концентрация сплавов от 0 до 100%, а по оси ординат – численные значения температурных перегибов исследуемых сплавов. Соединяя одной кривой температуры начала кристаллизации, а другой – её конца, получим диаграмму фазового состояния. Обе кривые замыкаются на температурах плавления исходных компонентов.

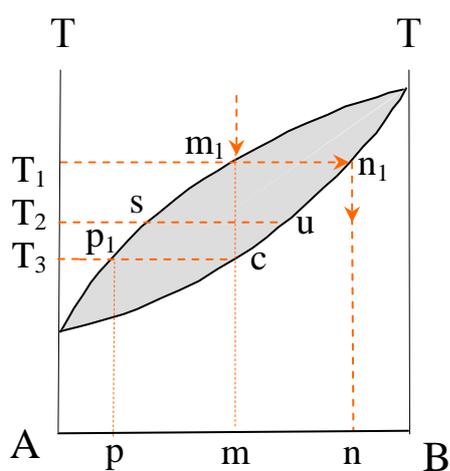
Первая кривая отделяет область жидкого состояния и называется *кривой ликвидуса*. Вторая кривая ограничивает сверху область кристаллизации и называется *кривой солидуса*. Между кривыми ликвидуса и солидуса лежит область, в которой сплавы находятся в виде смеси жидкости и кристаллов.

Полученная по небольшому числу точек диаграмма состояния может избавить нас от запоминания громадного числа цифр температур кристаллизации и плавления разных сплавов. Достаточно провести на диаграмме состояния вертикаль через точку интересующего нас сплава и посмотреть при какой температуре эта вертикаль пересечет кривые ликвидуса и солидуса, как мы будем знать при какой температуре наш сплав начнёт и кончит кристаллизоваться.

На первый взгляд могло бы показаться, что состав выпадающих кристаллов должен быть тот же, что и состав жидкости. Но это не так.

Действительно, при медленном охлаждении из жидкости должны образоваться кристаллы такого состава, которые будут находиться в равновесии с этой же жидкостью.

При температуре начала кристаллизации в равновесии с жидкостью будут такие кристаллы, которые будучи взяты сами по себе начали бы плавиться при переходе через данную температуру. Начало же плавления указывает кривая солидуса.



**Рис.5.** Изменение концентрационного состава фаз в процессе кристаллизации.

Если исходный состав расплава (рис.5) определяется точкой  $m$ , то при его охлаждении до температуры  $T_1$  начинают выпадать находящиеся в равновесии с этой жидкостью кристаллы состава  $n_1$ . Для определения состава выпадающих кристаллов надо через точку начала кристаллизации  $m_1$  провести горизонталь до пересечения с солидусом. Точка пересечения  $n_1$  (сопряженная точка) и даст искомый состав кристаллов.

Видно, что при кристаллизации твердых растворов из однородной жидкости выделяются кристаллы, обогащенные одним из компонентов (чаще, но не всегда более тугоплавким), в нашем случае компонентом В.

Ввиду того, что в твердую фазу ушли кристаллы состава  $n$ , обогащенные компонентом В, то, следовательно, должен измениться в сторону компонента А и состав жидкости. Другими словами, фигуративная точка на приведенной диаграмме должна сместиться влево по линии ликвидус (точка  $s$ ). Но раствор этого состава начнет кристаллизоваться при более низкой температуре  $T_2$ . При этой температуре в равновесии с жидкостью состава  $s$  будут находиться не кристаллы состава  $n_1$ , а кристаллы состава  $u$ , более богатые веществом А.

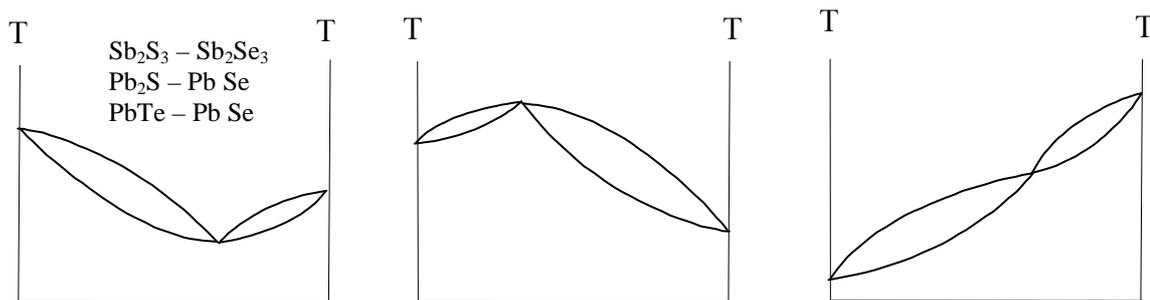
Прежде выпавшие кристаллы  $n_1$  при  $T_2$  не находятся в термодинамическом равновесии с жидкостью состава  $s$ . Поэтому в процессе понижения температуры

излишек В в кристаллах  $n_1$  будет стремиться перейти в расплав.

Если охлаждение идёт медленно, то это выравнивание концентрации будет успевать совершиться достаточно полно. Если же из-за диффузионных затруднений отвод избыточного компонента В из ранее выпавших кристаллов  $n_1$  будет затруднен, то состав выпадающих кристаллов будет меняться по линии солидус. По мере охлаждения системы весовое количество кристаллов растёт, а количество жидкости уменьшается, пока при температуре  $T_3$  не исчезнет последняя капля расплава состава  $p_1$ . Вся её масса пойдёт на формирование кристаллов состава с.

С первого взгляда кажется парадоксальным, что переход последней капельки в кристаллическое состояние не сохраняет её химический состав  $p$ : куда же деётся избыток компонента А, определяемый отрезком  $pm$ ? Это станет понятным, если учтём, что в момент выпадения кристаллов из расплава химический состав жидкости уже не соответствует матричному составу, так как она оказывается существенно обеднена по тугоплавкому компоненту В. Так что выпавшие перед этим кристаллики, изменившие состав жидкости до значения  $p_1$ , имели состав не с, а несколько иной, более богатый по компоненту В. Взаимодействие остаточного расплава с более обогащённой по В твердой фазой и даёт исходный состав с последней порции кристаллов. Другими словами: избыток А в финальной капле поглощает избыток В (отрезок  $mp$ ) в ранее выпавших кристаллах, обеспечивая состав  $m$  (точка «с» на линии ликвидус).

Среди систем двойных сплавов иногда встречаются системы, в которых твёрдая фаза и находящаяся с ней в равновесии жидкая фаза имеют одинаковый состав, что возможно только при определенных значениях температуры и состава.

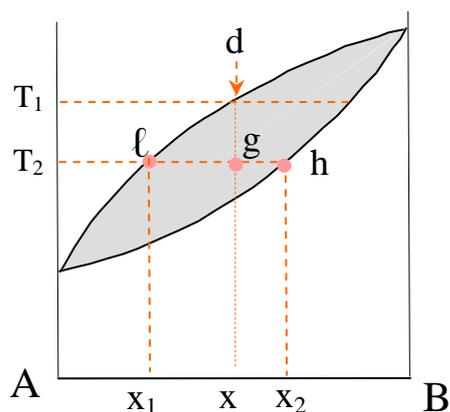


**Рис.6.** Возможные виды фазовых диаграмм с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состояниях.

Точка, где существует равновесие 2-х фаз одинакового состава, называется *точкой конгруэнтного плавления*. Для компонентов, неограниченно растворимых друг в друге в жидком и твердом состояниях она может иметь максимум или минимум (рис.6)

### ***Правило рычага***

Диаграммы состояния позволяют не только определить число равновесных фаз и их состав, но и весовое количество каждой фазы. Обратимся к диаграмме, процентное содержание компонентов в которой представлено весовыми долями или весовыми процентами ( $A+B=1$  или 100%). Если отнимать тепло от расплава **d**, исходная масса которого равна **M**, то весовая доля компонента **B** в нём при  $T \geq T_1$  будет равна **Mx**.



**Рис7.** К количественному определению сосуществующих фаз (правило рычага)

Количество выпадающих кристаллов **a** в первый момент будет близким к нулю. Но по мере понижения температуры твёрдая масса непрерывно растёт, а расплава – постепенно снижается. При  $T_2$  (линия **lh**) в равновесии будут находиться кристаллы **a** (точка **h**) и расплав **l**, весовые доли компонента **B** в которых соответственно равны  $x_2$  и  $x_1$ . Если количество образовавшихся кристаллов обозначим через  $M_S$ , а расплава через  $M_l = (M - M_S)$ , то исходный компонент **B** перераспределится между фазами так: в твердой фазе его будет  $M_S \cdot x_2$ , в

жидкой  $M_l \cdot x_1$ . Какое количество каждой фазы будет при температуре  $T_2$ ?

Для количественного определения сосуществующих фаз составим уравнение материального баланса по компоненту **B**:

$$Mx = (M - M_S) \cdot x_1 + M_S \cdot x_2, \quad (19)$$

Откуда

$$x = \left(1 - \frac{M_S}{M}\right) x_1 + \frac{M_S}{M} x_2. \quad (20)$$

Следуя дальнейшим простым преобразованиям:  $\left(1 - \frac{M_S}{M}\right) x_1 = x - \frac{M_S}{M} x_2$ ;

$$x_1 - \frac{M_S}{M} x_1 = x - \frac{M_S}{M} x_2; \quad \rightarrow \quad \frac{M_S}{M} x_2 - \frac{M_S}{M} x_1 = x - x_1; \quad \rightarrow$$

$$\frac{M_S}{M} (x_2 - x_1) = x - x_1$$

получим:

$$\frac{M_S}{M} = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}, \quad (21)$$

которое после простейших преобразований может быть приведено к окончательному виду

$$\frac{M_S}{M_l} = \frac{x - x_1}{x_2 - x} = \frac{lg}{gh} \quad (22)$$

Это действительно так, поскольку, переписав (21) в несколько ином виде:

$$1 - \frac{M_S}{M} = 1 - \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}$$

и проведя в дальнейшем простейшие преобразования:

$$\frac{M - M_S}{M} = \frac{x_2 - x_1 - x + x_1}{x_2 - x_1} = \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1},$$

получим:

$$\frac{M_l}{M} = \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1}. \quad (23)$$

Здесь учтено, что  $M - M_S = M_l$ . Уравнение (23) несколько отличается от (22).

Поэтому, найдем из (23)  $\mathbf{M} = \mathbf{M}_\ell \frac{\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1}{\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}}$  и подставим результат в (21):

$$\frac{\mathbf{M}_s}{\mathbf{M}_\ell} = \left( \frac{\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1}{\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}} \right) \frac{\mathbf{x} - \mathbf{x}_1}{\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1} = \frac{\mathbf{x} - \mathbf{x}_1}{\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}}. \text{ Получили искомое уравнение (22). Из его}$$

сопоставления с рис.7 следует, что *отношение твердых и жидких масс равно отношению отрезков  $lg$  и  $gh$ .*

$$\frac{\mathbf{M}_s}{\mathbf{M}_\ell} = \frac{lg}{gh}$$

Мы провели рассуждения, пользуясь весовой концентрацией для выражения состава и весовыми количествами фаз. Подобный же результат можно получить, если выражая состав в мольных концентрациях, оперировать мольными количествами каждой из фаз. Уравнение (22) является математическим выражением правила рычага.

## Темп кристаллизации

О скорости кристаллизации жидкого сплава по мере его охлаждения можно говорить в двух различных смыслах.

1. Можно говорить о скорости кристаллизации, как о производной массы закристаллизовавшегося вещества по времени, характеризуя скорость кристаллизации

величиной  $\frac{d\mathbf{M}}{d\tau}$ , где  $\mathbf{M}$  – масса закристаллизовавшегося вещества,  $\tau$  – время.

Очевидно, что

$$\frac{d\mathbf{M}}{d\tau} = \mathbf{k} \frac{d\mathbf{V}}{d\tau}, \quad (24)$$

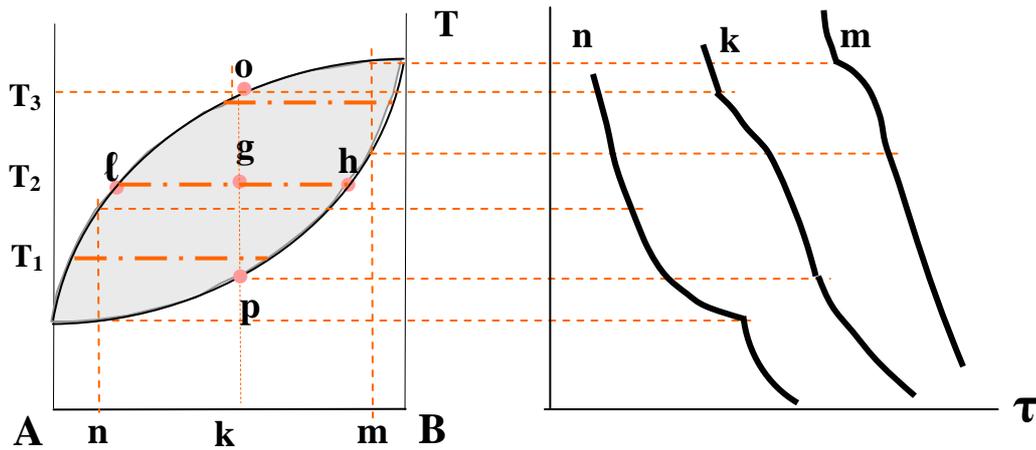
где  $\mathbf{V}$  – объем закристаллизовавшейся части сплава.

Если сечение образца одинаковое, то вместо скорости объемной кристаллизации можно рассматривать и скорость кристаллизации по длине –

линейную скорость кристаллизации  $\frac{dl}{d\tau}$ .

Все эти способы дают представление о ходе процесса во времени.

2. Можно говорить о скорости или интенсивности процесса кристаллизации, как о производной массы по температуре  $\frac{dM}{dT}$ . Дело в том, что для более глубокого представления об интенсивности и полноте процесса кристаллизации недостаточно пользоваться только производными по времени. Для любой  $T$ , как это вытекает из правила рычага, характерна определенная степень полноты кристаллизации, независимо от скорости охлаждения в широких пределах изменения последней.



**Рис8.** К анализу различий темпов кристаллизации различных сплавов)

Для разных сплавов, в зависимости от относительной кривизны ликвидуса и солидуса, при понижении  $T$  на одинаковую долю всего интервала кристаллизации, например на одну половину его, закристаллизовывается совершенно различная доля всей массы сплава. Например (рис.8), для сплава **n** при  $T_1$ , отвечающей середине интервала кристаллизации, в жидком состоянии остается ещё  $4/5$  всей массы сплава, а для сплава **m** при  $T_3$  в жидком состоянии сохраняется лишь  $1/5$  всей массы.

Совершенно очевидно, что в сплаве **n** приращение массы кристаллов на  $1^\circ$  падения температуры меняется с изменением температуры в начальных стадиях кристаллизации очень мало, а в сплаве **m**, наоборот, очень сильно. Отсюда, интенсивность кристаллизации первого сплава во много раз меньше, чем у второго.

Для характеристики интенсивности кристаллизации или скорости кристаллизации по мере падения температуры (независимо от скорости охлаждения) следует пользоваться производной массы закристаллизовавшегося вещества по

температуре, т.е. величиной  $\frac{dM}{dT}$ .

Что бы не путать эту величину с величинами, характеризующими скорость процесса во времени, будем называть величину  $\frac{dM}{dT}$  *темпом кристаллизации*.

Геометрически ясно, что в системе должен существовать какой-то сплав **k**, в котором темп кристаллизации  $\frac{dM}{dT} \approx 0$ , т.е. практически является величиной постоянной, не зависящей от **T**. Этому требованию удовлетворяет сплав **k**, для которого  $\Delta M \approx \beta \cdot \Delta T$ , т.е. приращение массы закристаллизовавшегося вещества пропорционально изменению **T**. Действительно, если температурный интервал, определяемый отрезком **op** (рис.8) разделим на четыре равные части, то при каждой из этих температур при охлаждении доля закристаллизовавшейся массы будет возрастать приблизительно на  $\frac{1}{4}$ . Это не трудно доказать, если воспользоваться рис.8 и слегка преобразованным правилом рычага, в котором  $M = M_S + M_L = 1$ :

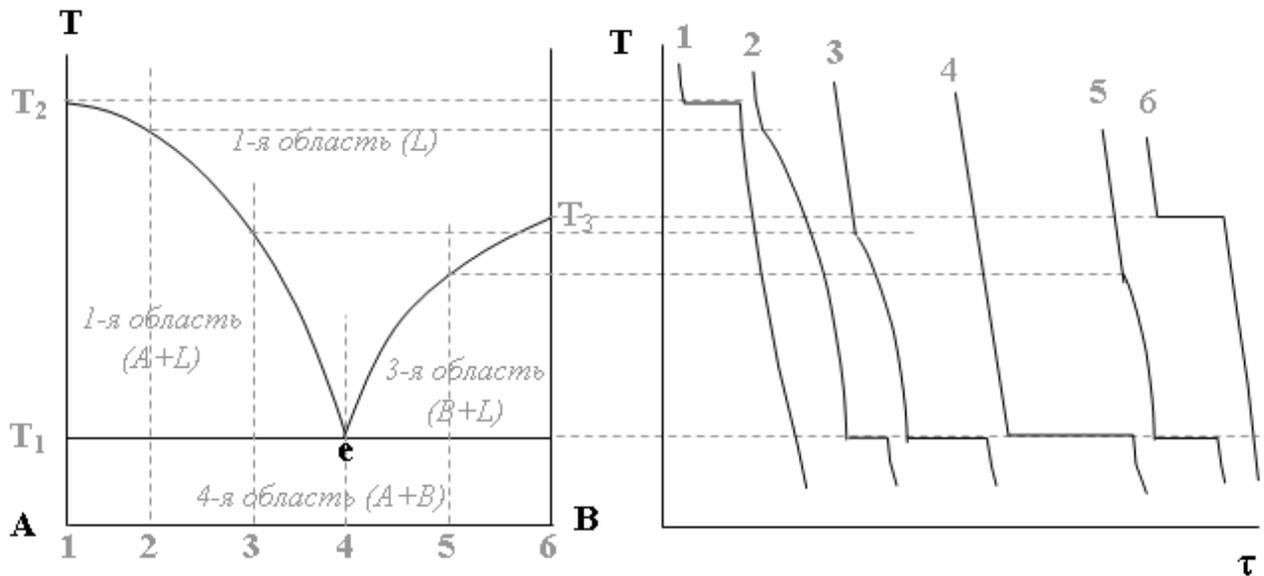
$$M_S \cdot gh = (1 - M_S) \cdot \ell g \rightarrow \frac{gh}{\ell g} = \frac{1}{M_S} - 1 \rightarrow \frac{1}{M_S} = \frac{gh}{\ell g} + 1 \rightarrow M_S = \frac{\ell g}{\ell g + gh}$$

Понятие о темпе кристаллизации очень существенно для практической работы со сплавами, ибо объясняет, почему иногда для одних сплавов одной и той же системы на кривой охлаждения очень четко выявляется начало кристаллизации и не выявляется её конец, а для других – наоборот.

Сравнительный характер кривых охлаждения для вышерассмотренных сплавов **n**, **k** и **m** дан на том же рис.8 без учета изменения величины теплоты кристаллизации с изменением состава сплава, т.е. в предположении, что теплоты кристаллизации сплавов близки по значению. Если теплоты кристаллизации компонентов, следовательно, и сплавов резко различны, то относительная четкость точек ликвидуса может увеличиваться (когда теплота кристаллизации больше у тугоплавкого компонента) или уменьшаться (когда теплота кристаллизации больше у легкоплавкого компонента).

## Диаграммы состояния эвтектического типа

На практике очень часто встречаются диаграммы состояния, имеющие вид, представленный на рис.9. Подобные диаграммы прежде всего показывают, что точки начала кристаллизации первого или второго компонента понижаются при добавлении к ним соответственно 2-го или 1-го компонента.



**Рис 9.** Диаграмма состояния эвтектического типа без взаимной растворимости в твердом состоянии.

Две кривые  $T_2e$  и  $T_3e$ , пересекающиеся в одной точке, составляют *ликвидус системы*. Левая ветвь ликвидуса указывает начало кристаллизации компонента  $A$ , правая – начало кристаллизации компонента  $B$ . Кроме того обе ветви ликвидуса показывают состав жидкого сплава для любой заданной температуры кристаллизации. Рассматриваемую диаграмму состояния мы условно можем разбить на 4 части.

В 1-й области сплавы находятся в жидком состоянии. В этом случае, в соответствии с правилом Гиббса, мы можем менять независимо два параметра: температуру и состав. При этом состояние системы (число фаз) не изменится.

В области 2 имеем смесь жидкости с кристаллами твердого компонента  $A$ . В соответствии с правилом рычага, по мере снижения температуры, соотношение жидкой и твердой фаз необратимо будет меняться в пользу твердого  $A$ .

Следует обратить внимание на тот факт, что данным методом мы можем разде-

лить любую смесь (сплав), состоящую из  $A$  и  $B$ . Для этого достаточно смесь полностью расплавить, нагрев выше температуры линии ликвидус, а затем медленно охладить. В зависимости от исходного состава сплава жидкая фаза будет освобождаться в виде кристаллической фазы от компонента  $A$  (доэвтектический\* сплав). Однако в районе пересечения линий ликвидус жидкость данного состава кристаллизуется при постоянной температуре, т.е. эффекта разделения компонентов не будет. Таким образом разделение будет тем лучше, чем чище компонент, т.е. чем дальше очищаемый сплав удалён от точки пересечения линий ликвидус и чем ближе его температура к  $T_2$ .

В области 3 имеем смесь жидкости с кристаллами компонента  $B$ . Все сказанное в отношении области 2 переносится и на область 3, но вместо компонента  $A$  нужно оперировать компонентом  $B$ .

В области 4 сплавы состоят из смеси кристаллов  $A$  и  $B$  (механическая смесь!). При этом ниже горизонтали смесь находится только в твердом состоянии, а выше она представлена твердой и жидкой фазами.

Причем, если будем рассматривать смесь во второй области, то при повышении температуры плавление происходит таким образом, что вся масса компонента  $B$  и часть компонента  $A$  переходят в расплав, так что в твёрдом виде остаётся только избыточный компонент  $A$ , находящийся за пределами растворимости в расплаве. При охлаждении же расплавленной массы происходит выпадение кристаллов избыточного компонента  $A$ , следовательно, всё большее насыщение жидкой фазы компонентом  $B$ . К моменту достижения температуры  $T_1$  (точка  $e$ , рис.9), расплав полностью освобождается от избыточного компонента  $A$ . Аналогичная картина протекает и в третьей области. Здесь лишь нужно произвести переадресовку компонентов  $A \leftrightarrow B$ .

Точка пересечения двух ветвей ликвидус принадлежит одновременно двум кривым, что свидетельствует об отсутствии в расплаве какого-либо избыточного компонента. Следовательно, дальнейший теплоотвод должен сопровождаться одновременной кристаллизацией двух компонентов  $A$  и  $B$  в виде физико-механической смеси, которая называется *эвтектической смесью* или просто *эвтектикой*.

Сама точка пересечения двух ветвей ликвидус называется *эвтектической точкой*.

---

\* Обычно сплавы, лежащие по одну сторону от эвтектики, называют доэвтектическими, а сплавы, лежащие по другую сторону от неё – заэвтектическими. [А.А.Бочвар.Металловедение.1956 г.] (см. с.154)/

кой, а горизонталь, на которой лежит эта точка – *эвтектической горизонталью*.

Сплав, соответствующий по концентрации эвтектической точке, т.е. эвтектический сплав, является как бы в равной мере насыщенным веществами  $A$  и  $B$ , в то время как сплавы, лежащие левее этой точки, больше насыщены веществом  $A$ . Поэтому при кристаллизации расплав отдаёт излишек этого вещества в виде кристаллов, обедняя при этом жидкость по компоненту  $A$ . Обеднение будет идти до тех пор, пока жидкость не достигнет эвтектического состава. Состав жидкости при этом будет меняться по линии ликвидус.

Кристаллизация сплавов, состав которых лежит под горизонталью правее эвтектической точки, протекает аналогично кристаллизации сплавов, лежащих левее эвтектической точки.

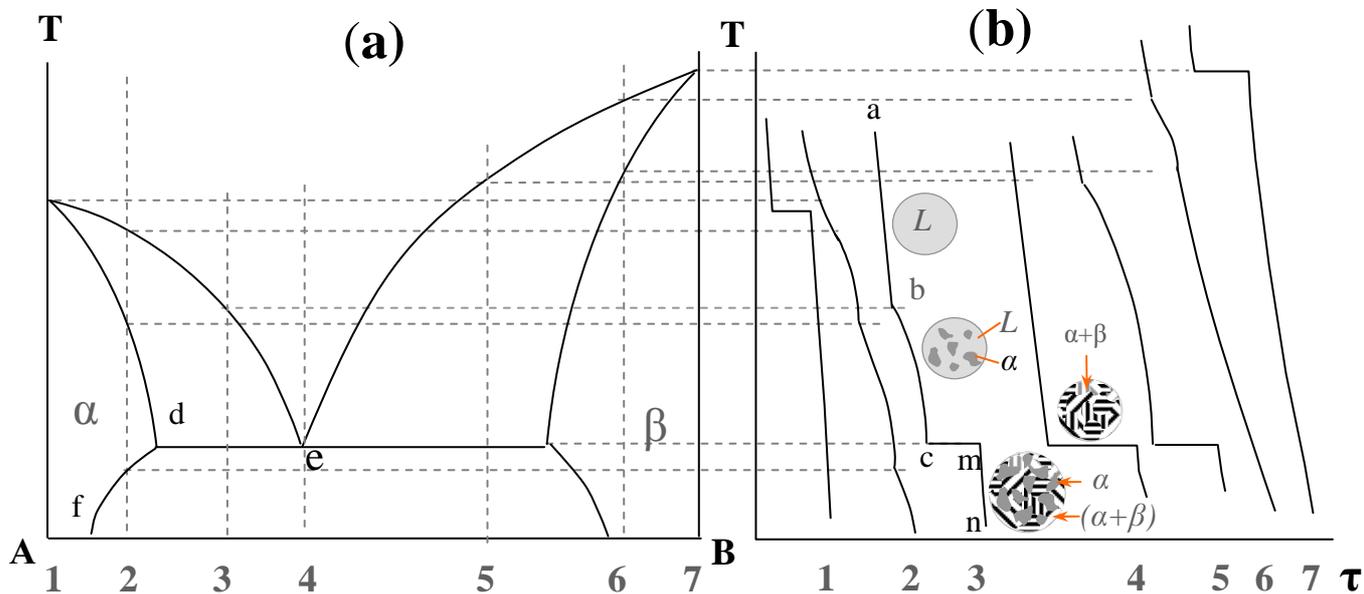
Избыточные кристаллы  $A$  или  $B$ , выпадающие до эвтектической температуры, называются *первичными кристаллами*.

Мы с вами разбирали частный, не существующий в природе случай, когда твердые компоненты  $A$  и  $B$  абсолютно не растворяются друг в друге, а лишь образуют механическую смесь.

В действительности при очень малой взаимной растворимости компонентов область твёрдых растворов может быть так мала, что её трудно показать на диаграмме, не нарушая масштаба. В этом случае диаграмму обозначают так, как мы и рассматривали. В этой диаграмме, как вы успели заметить, линии солидуса нет.

Всегда, если даже масштаб диаграммы не позволяет нанести солидус отдельно от оси ординат, то следует помнить, что солидус всё таки имеется и что по-прежнему пара находящихся в равновесии жидких и твёрдых фаз на диаграмме отвечает пара сопряжённых кривых ликвидуса и солидуса.

Диаграммы состояния, включающие в себя области твердых растворов, имеют вид:



**Рис. 10.** Кривые охлаждения (b) и диаграмма состояния (a) эвтектического типа с взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

Такие диаграммы показывают, что из жидких сплавов  $A$  и  $B$  выделяются уже не кристаллы чистых компонентов  $A$  и  $B$ , а кристаллы твёрдых растворов  $B$  в  $A$  (раствор  $\alpha$ , левая ветвь ликвидуса) или  $A$  в  $B$  (раствор  $\beta$ , правая ветвь ликвидуса).

Линия, ограничивающая твёрдый раствор  $\alpha$  ( $\beta$ ) от смеси  $\alpha + L$  или  $\beta + L$  называется *линией солидуса*. Она показывает состав выделяющихся кристаллов твёрдого раствора при различных температурах.

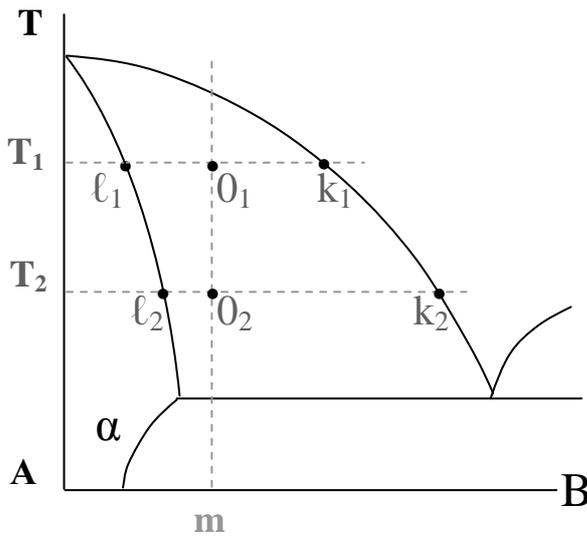
Линии типа  $df$ , лежащие ниже горизонтали, называются *линиями предельной растворимости*\*.

Кривые солидуса показывают, что к моменту достижения температуры невариантного превращения составы двух твёрдых фаз  $\alpha$  и  $\beta$  лежат по разные стороны от точки, изображающей состав равновесной с ними жидкости (эвтектическая точка  $e$ ). Отсюда следует, что из двух возможных видов трёхфазного превращения, мы имеем дело с эвтектическим, а не перетектическим превращением. Диаграммы с перетектическим превращением мы рассмотрим позже.

\*Ю.М.Лахтин. Металловедение и термическая обработка металлов. 1977 г. (См. с. 121).

В области твёрдых растворов сплавы находятся в состоянии однородного твёрдого раствора  $\alpha$  или  $\beta$ .

При кристаллизации сплавов (2 и 3, рис. 10), состав которых лежит под горизонталью левее эвтектической точки, сначала выделяются кристаллы твёрдого раствора  $\alpha$ . Соотношение между жидкой и твёрдой частями, как и ранее, определяется правилом рычага и применительно к данной диаграмме состояния (её фрагмент изображён на рис.11) будет иметь вид:



**Рис 11.** Фрагмент диаграммы состояния эвтектического типа

$$\frac{M_L}{M_S} = \frac{0_1 \ell_1}{0_1 k_1} \quad \text{при } T_1, \quad (25)$$

или

$$\frac{M_L}{M_S} = \frac{0_2 \ell_2}{0_2 k_2} \quad \text{при } T_2. \quad (26)$$

При этом состав выпадающих кристаллов меняется при понижении температуры согласно линии солидус, а остающаяся жидкость постепенно обогащается веществом  $B$ , изменяя свой состав согласно линии ликвидус.

Процесс выпадения кристаллов  $\alpha$  и процесс обогащения жидкости веществом

$B$  продолжается до тех пор, пока концентрация жидкости не достигнет эвтектической точки  $e$ .

Начиная с этого момента, одновременно будут выделяться кристаллы  $\alpha$  и  $\beta$ , т.е. будет образовываться эвтектическая смесь.

Попытаемся проследить схему структур сплавов на различных этапах кристаллизации. Для этого рассмотрим сплав 3 на рис. 10.

Выше линии ликвидус рассматриваемая система (температурный интервал  $ab$  на кривой охлаждения) представлена однофазным жидким раствором  $L$ . При температуре линии ликвидус (точка  $b$ ) в расплаве появляются первые кристаллики твёрдого раствора  $\alpha$ . По мере приближения к эвтектической температуре (точка  $c$ ) доля кристаллов  $\alpha$  будет увеличиваться, а расплава  $L$  – снижаться. Соотношение этих фаз нетрудно опре-

делить по правилу рычага (рис.11, уравнения 25, 26).

К моменту достижения эвтектической температуры избыточный компонент  $A$  полностью удаляется из расплава в виде твёрдого раствора  $\alpha$ , так что горизонтальная площадка  $st$  характеризуется одновременным выпадением двух твёрдых растворов  $\alpha$  и  $\beta$  в виде эвтектической смеси состава  $e$  (рис.10а). Кристаллическая структура этой смеси (эвтектики ( $\alpha+\beta$ )) представлена в виде шлифа над площадкой сплава 4. Кристаллизация последней капельки расплава на эвтектической горизонтали произойдёт в точке  $m$ . Так что дальнейшее охлаждение системы будет сопровождаться лишь распадом пересыщенных твёрдых растворов  $\alpha$  и  $\beta$ , определяемых ходом линий предельной растворимости типа  $df$ . При этом на протравленном шлифе отчётливо будут видны первичные кристаллы  $\alpha$  и эвтектическая смесь ( $\alpha+\beta$ ). Их соотношение легко определяется по правилу рычага, если горизонтальный отрезок ниже эвтектической линии будет ограничен линиями  $df$  и эвтектикой (линия  $4e$ ).

Если же интересует количественное соотношение  $\alpha$  и  $\beta$  кристаллов, а не соотношение первичных кристаллов и эвтектики, то рычаг должен упираться в линии предельной растворимости (типа  $df$ ) твёрдых растворов  $\alpha$  и  $\beta$  с опорой всё в той же точке выбранного сплава.

Что касается кристаллизации заэвтектических сплавов 5 и 6, то этот процесс ничем не отличается от выше рассмотренных, если произвести переадресовку первичных кристаллов  $\beta$  на  $\alpha$ .

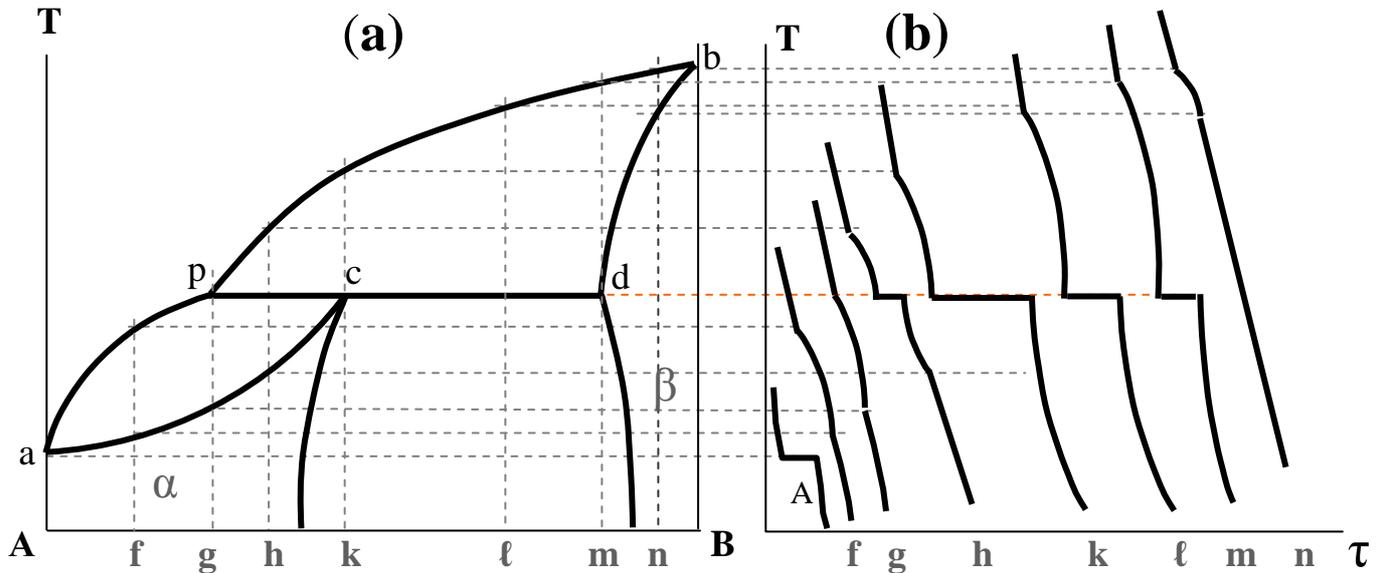
И в заключение отметим, что в зависимости от того, какие два компонента сплавляются и в какой мере они могут растворять друг друга в твердом состоянии, диаграмма состояния рассматриваемого типа может иметь различный вид. Ветви ликвидуса могут быть выпуклыми или вогнутыми; эвтектика может лежать вблизи одного из компонентов или в средней части диаграммы, а эвтектическая горизонталь может в различной мере приближаться своими концами к ординатам чистых компонентов.

## ***Диаграмма состояния перетектического типа***

Вторая разновидность диаграммы состояния сплавов с ограниченной растворимостью в твёрдом виде отличается от ранее рассмотренной тем, что уже выпавшие

кристаллы твёрдого раствора реагируют с оставшейся жидкостью и дают новые кристаллы другого твердого раствора.

Вид кривых охлаждения и построенной по ним диаграммы состояния показан на рис. 12.



**Рис. 12.** Кривые охлаждения (b) и диаграмма состояния (a) перетектического типа

Часть кривых охлаждения от  $A$  до  $g$  аналогична кривым охлаждения ранее рассмотренной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Знакомы нам и кривые охлаждения сплавов (типа  $n$ ), лежащих правее точки  $d$  фазовой диаграммы.

Однако кривые охлаждения сплавов от  $g$  до  $k$  отличаются присутствием в них новой *третьей* стадии затвердевания, новым переломом ниже горизонтальной линии  $pc$ .

Очевидно, в этих сплавах затвердевание не заканчивается на горизонтальной площадке, что подтверждается и непосредственным наблюдением, например, сплава  $h$ , рис.12. Следовательно, и сама горизонтальная площадка имеет иной физический смысл, нежели эвтектическая горизонталь в ранее рассмотренном случае.

Для того, чтобы разобраться в процессах, происходящих при затвердевании, рассмотрим ход затвердевания сплавов  $l$  и  $k$ .

В сплаве  $l$  сначала выделяются кристаллы твердого раствора  $\beta$ , состав которых

меняется по солидусу  $bd$ . К моменту охлаждения до температуры горизонтали  $pcd$  жидкость имеет состав  $g$ , а кристаллы состав  $m$ . Количество кристаллов измеряется отрезком  $gl$ , а количество жидкости – отрезком  $lm$ , который значительно меньше, чем  $gl$ .

На горизонтали сплав  $l$  затвердевает до конца. В твердом виде при исследовании под микроскопом сплав  $l$  оказывается состоящим из кристаллов  $\beta$ , количество которых стало меньше, чем было к моменту достижения горизонтали, и из новых кристаллов  $\alpha$ , количество которых больше, чем было жидкости к моменту охлаждения до температуры горизонтали. Количество кристаллов  $\beta$  и  $\alpha$  относятся друг к другу как отрезки  $kl$  к  $lm$ .

Очевидно, кристаллы  $\alpha$  образовались не только за счет жидкости, но и за счет части кристаллов  $\beta$ , то есть произошла реакция растворения  $\beta$  – кристаллов в жидкости с одновременным выпадением  $\alpha$  – кристаллов:



Протекание такой реакции особенно убедительно видно на примере сплава  $k$ .

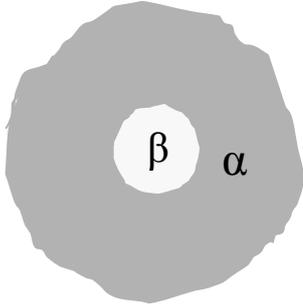
В этом сплаве сначала также выделяются кристаллы  $\beta$  и к моменту достижения горизонтали их количество измеряется отрезком  $gk$ . Если в этот момент закалить сплав, то кристаллы  $\beta$  можно увидеть под микроскопом. Если же дать сплаву медленно охладиться ниже горизонтали, то он затвердевает нацело, но при этом все кристаллы  $\beta$  исчезнут. Очевидно, в этом случае реакция проходит до конца:



В сплавах, лежащих на диаграмме левее точки  $k$ , количество  $\beta$  – кристаллов будет ещё меньше, а потому его не хватит до полного протекания реакции с жидкостью. В результате в этих сплавах после окончания реакции остается неизрасходованной часть жидкости, которая и застывает в некотором интервале температур (новый перелом на кривой охлаждения – см. кривую  $h$  на рис.12а) с образованием  $\alpha$  – кристаллов переменного состава.

Точка  $p$  на горизонтали рис.12а называется *перетектической* или *переходной*. *Перетектическими* также называются горизонталь, реакции типа (27)–(28), описывающие взаимодействие  $\beta$  – кристаллов с жидкостью, и составы фаз, находящиеся в равновесии при перетектической температуре.

Необходимо отметить, что перетектическая реакция, в которой участвуют два вида твердых растворов и жидкость, протекает очень медленно и в сплавах, охлажденных достаточно быстро, не доходит до конца.



**Рис.13.** Структура перетектического зерна

Поэтому даже в сплавах левее точки  $k$  практически почти всегда одновременно находятся и кристаллы  $\beta$  и кристаллы  $\alpha$ . При этом, согласно последовательности их образования,  $\beta$  – кристаллы образуют сердцевину каждого зерна, а  $\alpha$  – кристаллы имеют вид оболочки вокруг них.

Такая структура является неравновесной и при нагреве до температур, близких к температуре перетектики, заменяется устойчивой структурой однородного  $\alpha$  – раствора. Эта замена осуществляется простым диффузионным взаимодействием  $\beta$  – и  $\alpha$  – кристаллов.

На первый взгляд может показаться странным, почему уже выпавшие кристаллы  $\beta$  должны растворяться в той же самой жидкости, из которой они только что выделились.

Дело в том, что до температуры перетектики в равновесии друг с другом были только жидкость и кристаллы  $\beta$ . Начиная с перетектической температуры, в равновесии может быть и жидкость с кристаллами  $\alpha$  предельной концентрации.

Так как разность концентрации жидкости и кристаллов  $\alpha$  меньше, чем той же жидкости и кристаллов  $\beta$ , то легче пройти диффузионному процессу выделения из жидкости и  $\alpha$ – кристаллов, чем  $\beta$  – кристаллов.

Но как только начинают выделяться кристаллы  $\alpha$ , жидкость начинает изменять свой состав по ликвидусу и в отношении кристаллов  $\beta$  станет ненасыщенной, и кристаллы  $\beta$  начнут растворяться, возвращая концентрацию жидкости к прежнему равновесному значению. Этот процесс будет происходить до тех пор, пока не растворятся все кристаллы  $\beta$ , или пока не исчезнет вся жидкость.

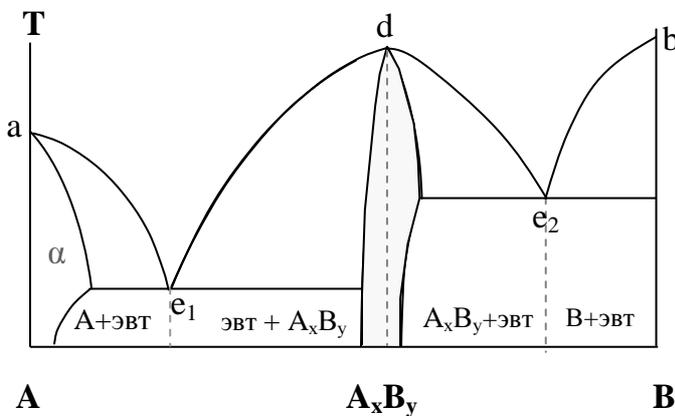
*Далее рассмотрим типы твердых растворов (внедрения, замещения, вычитания) и характер изменения постоянных решёток с составом.  
Твердые растворы и химические соединения. Их общность и различие*

# Диаграммы состояния систем с химическим соединением

## 1. Конгруэнтное плавление химического соединения

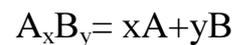
*Конгруэнтным* называется такое плавление химического соединения, при котором соединение частично термически диссоциирует на исходные компоненты так, что состав кристаллической фазы совпадает с составом жидкой фазы.

Для многих систем кривая температур начала кристаллизации расплавов двух компонентов проходит через один или несколько максимумов. В простейшем случае получается диаграмма, изображенная на рис.15.



**Рис. 15.** Диаграмма состояния эвтектического типа с одним химическим соединением  $A_xB_y$ , плавящимся конгруэнтно.

Линия  $e_1de_2$  на диаграмме является непрерывной кривой с максимумом.  $d$  – точка максимума. Ее абсцисса отвечает составу образующегося химического соединения  $A_xB_y$ , а ордината – температуре плавления  $T_{пл}$  этого химического соединения. Такое соединение при  $T_{пл}$  претерпевает частичную диссоциацию по уравнению



(29)

В результате молекулярный состав расплава, выраженный через  $A$ ,  $B$  и  $A_xB_y$ , изменяется непрерывно по линии ликвидус по мере изменения отношения компонентов  $A$  и  $B$  в системе.

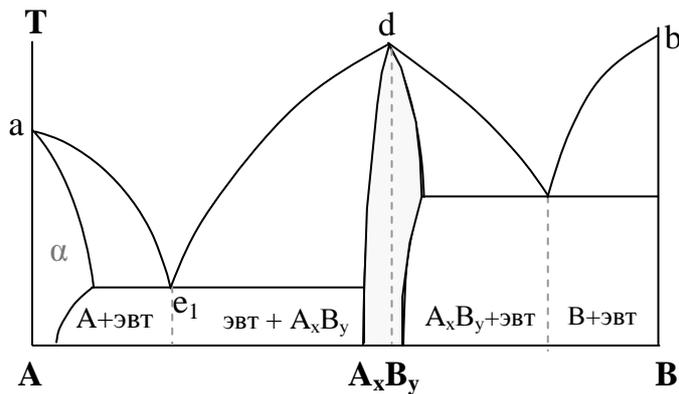
В точке  $d$  состав расплава и твердой фазы одинаков. По обе стороны от этой точки находятся две эвтектики  $e_1$  и  $e_2$ , температуры плавления которых различны.

Если состав расплава лежит в пределах от  $A$  до  $A_xB_y$ , то на горизонтали жидкость эвтектического состава (точка  $e_1$ ) сосуществует с кристаллами  $A$  и  $A_xB_y$ . Аналогичные рассуждения справедливы и для состава  $A_xB_y - B$ .

Если компоненты  $A$  и  $B$  образуют несколько химических соединений, то диаграмма распадается на ряд соответствующих диаграмм двухкомпонентных систем. К

каждой точке таких систем применимы все положения, которые ранее были изложены относительно диаграммы с одной эвтектикой.

В ряде случаев компоненты  $A$  и  $B$  образуют настолько прочное соединение  $A_xB_y$ , что оно не распадается на исходные вещества при плавлении. Тогда в отличие от ранее рассмотренной диаграммы (рис.15), где наблюдается частичная диссоциация химического соединения в расплаве, условию начала кристаллизации термически недиссо-



**Рис. 16.** Диаграмма состояния эвтектического типа с термически недиссоциирующим химическим соединением  $A_xB_y$ , плавящимся конгруэнтно.  $d$  - сингулярная точка.

*сингулярной точкой.*

цирующему химическому соединению соответствуют две независимые кривые  $e_1d$  и  $de_2$ , пересекающиеся в точке  $d$  (рис.16). Иными словами в точке  $d$  рассматриваемой диаграммы наблюдается ярко выраженный перелом.

Точка пересечения  $d$  двух кривых температур начала кристаллизации термически недиссоциирующего химического соединения называется

## 2. Инконгруэнтное плавление химического соединения

Инконгруэнтным называется такое плавление, при котором химическое соединение *полностью* термически диссоциирует на один из компонентов и расплав, причем состав кристаллической фазы не совпадает с составом жидкой фазы. Часто говорят, что в этом случае химическое соединение образуется по *перетектической реакции*.

Во многих системах химическое соединение  $A_xB_y$  термически неустойчиво и при нагревании распадается на кристаллы одного из компонентов и расплав.

В общем случае процесс может быть представлен уравнением



Выше линии ликвидуса (рис.17) система состоит из молекул  $A$  и  $B$ . Ниже – возможны

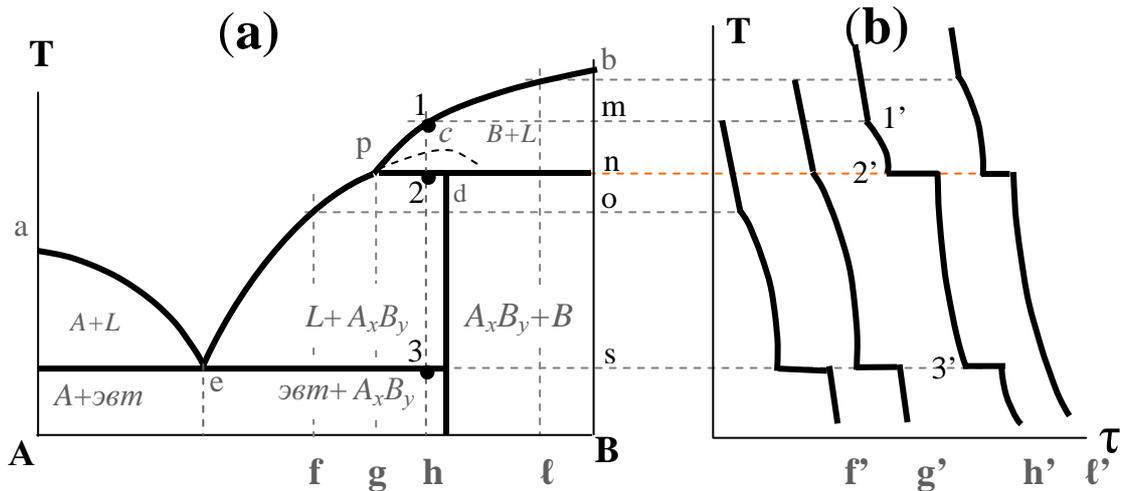
сочетания  $A_xB_y$  и  $A$  или  $A_xB_y$  и  $B$ . Точка плавления химического соединения должна лежать на продолжении кривой  $ep$  (пунктирная линия  $pc$ ), где она должна пересекаться с ординатой, отвечающей составу  $A_xB_y$ .

Однако, при температуре перетектического превращения (горизонталь  $pdn$ ) химическое соединение распадается и участок кривой  $pc$ , изображенный пунктиром, не осуществим практически, так как из  $A_xB_y$  при этой температуре образуются две фазы: расплав состава  $p$  и кристаллы  $B$  (точка  $n$ ).

Процессы выделения кристаллов  $A$  в области двухфазного равновесия ( $A+L$ ), кристаллов  $A_xB_y$  в области равновесия ( $A_xB_y+L$ ) и кристаллов  $B$  в области равновесия ( $B+L$ ) ничем не отличается от ранее рассмотренных диаграмм.

Например, из расплава, состав и свойства которого определяются фигуративной точкой  $f$ , при отнятии тепла сначала выпадают кристаллы химического соединения  $A_xB_y$ , а затем, при достижении эвтектической температуры, происходит одновременная кристаллизация  $A_xB_y$  и компонента  $A$ .

Изменение температуры при отнятии тепла от системы изображено на кривой охлаждения  $f$  (b, рис.17). Мы рассмотрим более детально только фазовые изменения, происходящие при перетектической температуре, так как в данном случае имеют место некоторые особенности выделения кристаллов.



**Рис. 17.** Кривые охлаждения (b) и диаграмма состояния с химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно (a).

Так, охлаждение расплава  $h$  до температуры линии ликвидуса (точка 1) приводит к системе из двух фаз: раствора состава  $h$  и кристаллов  $B$  (точка  $m$ ).

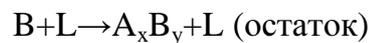
По мере выпадения кристаллов  $B$  процентное содержание компонента  $A$  в расплаве возрастает, следуя линии  $1p$ . В момент достижения фигуративной точки перетектической линии (точка 2 на линии  $pdn$ ) в равновесии находятся две фазы: расплав состава  $p$  и кристаллы  $B$  состава  $n$ . Соотношение их количеств определяется по правилу рычага:

$$\frac{\text{Количество кристаллов } B}{\text{количество расплава } x} = \frac{2p}{2n}$$

При дальнейшем теплоотводе начинается реакция образования соединения  $A_xB_y$ , которая сопровождается выделением тепла, как и при кристаллизации компонента  $B$ .

По мере образования кристаллов  $A_xB_y$  количество ранее выделившихся кристаллов  $B$  уменьшится, так как вещество  $B$  снова переходит в расплав, пополняя убыль концентрации  $B$ , которая неизбежна при выделении кристаллов  $A_xB_y$ , более богатых веществом  $B$ , чем расплав.

На перетектической линии процесс изотермического превращения завершается полным растворением кристаллов  $B$  в расплаве  $p$  с образованием  $A_xB_y$ :

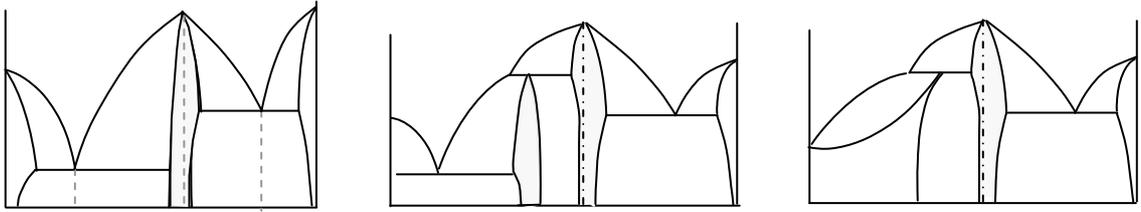


При этом соотношение фаз легко определяется по правилу рычага:  $\frac{m_L}{m_S} = \frac{2d}{2p}$ . Даль-

нейшее охлаждение сплава  $h$  сопровождается выпадением из расплава химического соединения  $A_xB_y$ . Состав жидкости при этом меняется по линии ликвидус  $pe$ .

*Сплав состава  $\ell$  предлагается проанализировать самостоятельно.*

И в заключении отметим, что в зависимости от характера взаимоотношений химического соединения с каждым из исходных компонентов, могут сформироваться различные по комбинациям типы диаграмм фазового состояния:



**Рис. 18.** Возможные виды диаграмм фазового состояния с химическим соединением.

### **Изменение взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии и распад пересыщенных твердых растворов. Понятие отпуска и закалки**

При рассмотрении диаграмм состояния с ограниченной взаимной растворимостью двух веществ в твердом состоянии мы не учитывали, что с понижением температуры пределы растворимости  $A$  в  $B$  и  $B$  в  $A$  могут изменяться. Если растворимость не меняется, то линии, ограничивающие область смеси, должны идти вертикально.

В действительности предельная растворимость меняется с температурой. Как правило, с понижением температуры растворимость падает, но известен и ряд случаев, когда растворимость растет ( $Zn$  в  $Cu$ ).

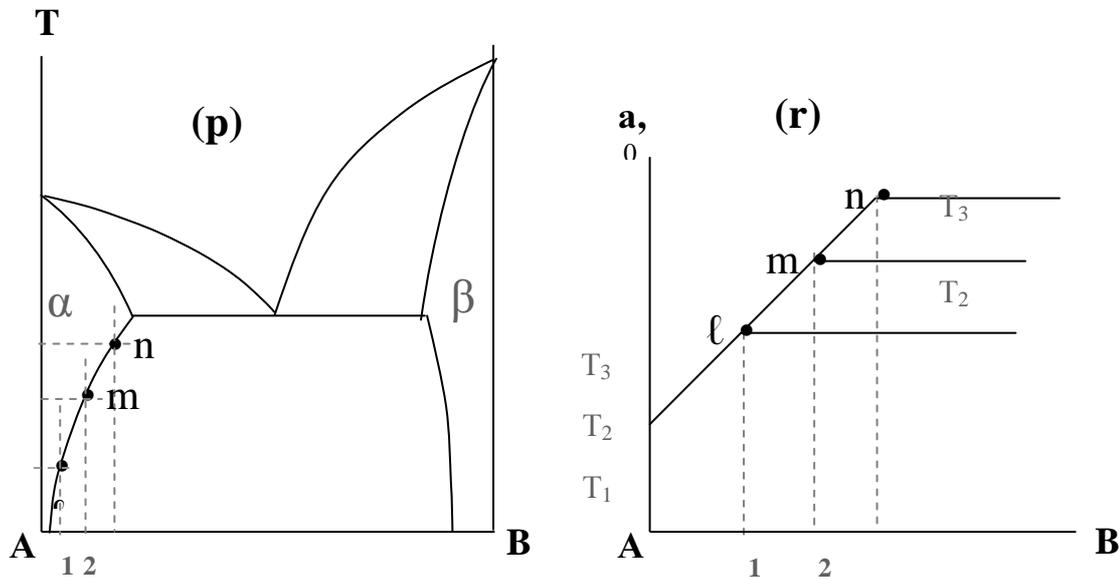
В большинстве случаев с понижением температуры из раствора  $\alpha$  выпадают кристаллы  $\beta$  и наоборот. Количество выделяющейся при этом теплоты так мало, что термический анализ обычно не позволяет отметить начало выпадения кристаллов  $\beta$  из твердого раствора  $\alpha$ .

Поэтому на кривых охлаждения после затвердевания не видно никаких превращений. Чтобы уловить их, приходится обращаться к другим методам анализа: рентгенографическому или дифференциально-термическому методу, методу закалки и т.д.

Особенно чувствительным методом определения предельной растворимости является рентгенографический анализ, поскольку всякое изменение растворимости отражается на постоянной решетки и, следовательно, на диаметре дебаевских колец.

Если по оси абсцисс отложить концентрацию сплавов, а по оси ординат параметры закаленных с какой-нибудь температуры сплавов, то мы получим плавное изменение этих параметров вплоть до момента насыщения (рис.14). При переходе за

концентрацию насыщенного сплава этот параметр больше не будет меняться и кривая пойдет горизонтально.



**Рис. 14.** К определению предельной растворимости  $B$  в  $A$  (рис.  $p$ ) по изменению параметра кристаллической решетки  $a$  (рис.  $r$ ).

Для более высокой температуры плавное изменение продлится до достижения более высокой концентрации с последующим переходом в горизонталь.

Подобное изменение, например параметров кристаллической решетки от концентрации, активно используется на практике для построения кривой предельной растворимости твердых растворов фазовой диаграммы состояния. Для этого необходимо взять заведомо пересыщенный твердый раствор, выдержать его достаточное время при определенной температуре для того, чтобы установилось состояние равновесия, и получить рентгенограмму непосредственно при рассматриваемой температуре, либо после закалки.

Непосредственное нахождение контролируемого параметра насыщенного для данной температуры твердого раствора и установление по нему концентрации сплава является преимуществом рентгеновского метода определения предельной растворимости. Подавляющее большинство других методов, например микроанализ, требует интерполяции.

Процесс выделения кристаллов  $\beta$  из твердого раствора  $\alpha$  (и наоборот) протекает относительно медленно. При быстром охлаждении распад твердого раствора может во-

все не произойти или произойти лишь отчасти. Тогда вплоть до комнатной температуры может сохраниться пересыщенный твердый раствор, существовавший при высокой температуре.

Это явление искусственного сохранения сплава в том состоянии, в котором он устойчив при высокой температуре, называется *закалкой* и чрезвычайно широко используется в технике, так как закаленные сплавы обладают часто совсем иными свойствами, чем медленно охлажденные. Процесс закалки часто используется и в исследовательской практике.

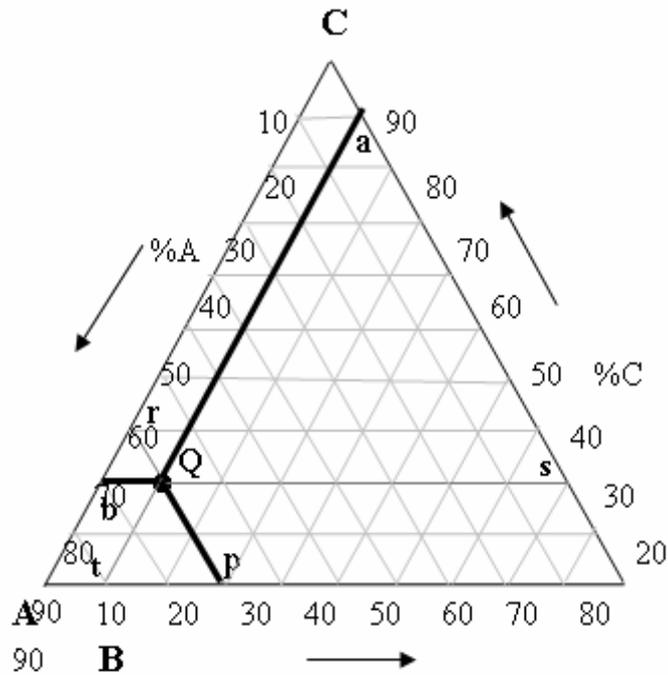
Возможность технического использования закалки увеличивается еще тем, что закаленные сплавы, находящиеся в неустойчивом состоянии пересыщенного твердого раствора, при некотором слабом подогреве могут возвращаться к устойчивому состоянию или, говорят, *отпускаться*.

Происходящий при этом отпуске распад закаленного твердого раствора может в зависимости от температуры, при которой он происходит, дать различные по величине выпадающих кристаллов структуры и тем самым различные механические свойства.

## **ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ**

### **Методы изображения тройных систем**

Выше были кратко описаны важнейшие особенности равновесных диаграмм состояния двойных систем. Графическое изображение тройных систем является более сложным.



**Рис.19.** Концентрационный треугольник.

Известно, что составы двойных сплавов изображаются отдельными точками на отрезке, концы которого представляют собой чистые компоненты  $A$  и  $B$ . Соответствующее построение для тройной системы  $A-B-C$  имеет форму треугольника, вершины которого изображают чистые компоненты  $A$ ,  $B$  и  $C$ .

Для изображения сплавов тройных систем обычно используют равносторонний треугольник (рис.19). Каждая сторона такого треугольника служит для изображения составов двойных сплавов. Например, точка  $p$  изображает состав двойного сплава в системе  $A-B$ , который содержит 30% компонента  $B$  и 70%  $A$ . Любая точка, расположенная на плоскости треугольника, изображает состав тройного сплава.

Так, состав тройного сплава  $Q$  изображается точкой пересечения линии  $ta$ , отвечающей содержанию 10%  $B$ , линии  $bs$ , отвечающей содержанию 20% компо-

нента  $C$  и линии  $rp$ , отвечающей содержанию 70% компонента  $A$ . Таким образом тройной сплав  $Q$  содержит 70% компонента  $A$ , 10% компонента  $B$  и 20% компонента  $C$ .

Видим, что для нахождения процентного содержания любого сплава достаточно через искомую точку провести прямые, параллельные сторонам концентрационного треугольника, и по удаленным от вершин отсекаемым отрезкам определить процентное содержание соответствующего компонента. Например, отрезок  $bs$  отсекает вершину  $C$  с 20% процентным содержанием этого компонента в сплаве.

Другой вариант определения химического состава сплава также связан с отсекаемым отрезком. Так, если бы отрезок  $bs$  совпадал со стороной концентрационного треугольника  $AB$ , то фигуративная точка  $Q$  совпала бы с точкой  $t$ , и сплав был бы представлен лишь двумя компонентами: 10% компонента  $B$  и 90% компонента  $A$ . По мере смещения этой линии вглубь концентрационного треугольника мы увеличиваем концентрацию компонента  $C$  в сплаве от нуля (точка  $t$ ) до 20% (точка  $Q$  на линии  $bs$ ). При этом на долю компонентов  $A$  и  $B$  будет приходиться не 100%, как на нижней стороне концентрационного треугольника, а лишь 80%. Это легко определяется по длине отрезка  $bs$ , перераспределяемого между компонентом  $B$  – отрезок  $bQ$  (10%), и  $A$  – отрезок  $Qs$  (70%). Процентное содержание третьего компонента легко определяется по разнице ( $C=100-80=20\%$ ) или после аналогичной оценки концентрации компонента  $C$  по отрезку  $ta$  или  $rp$ .

Длина каждой стороны концентрационного треугольника условно соответствует 100%. Тогда сумма длин отрезков  $Qa$ ,  $Qb$  и  $Qp$ , проведенных через рассматриваемую точку  $Q$ , должна быть так же равна 100%.

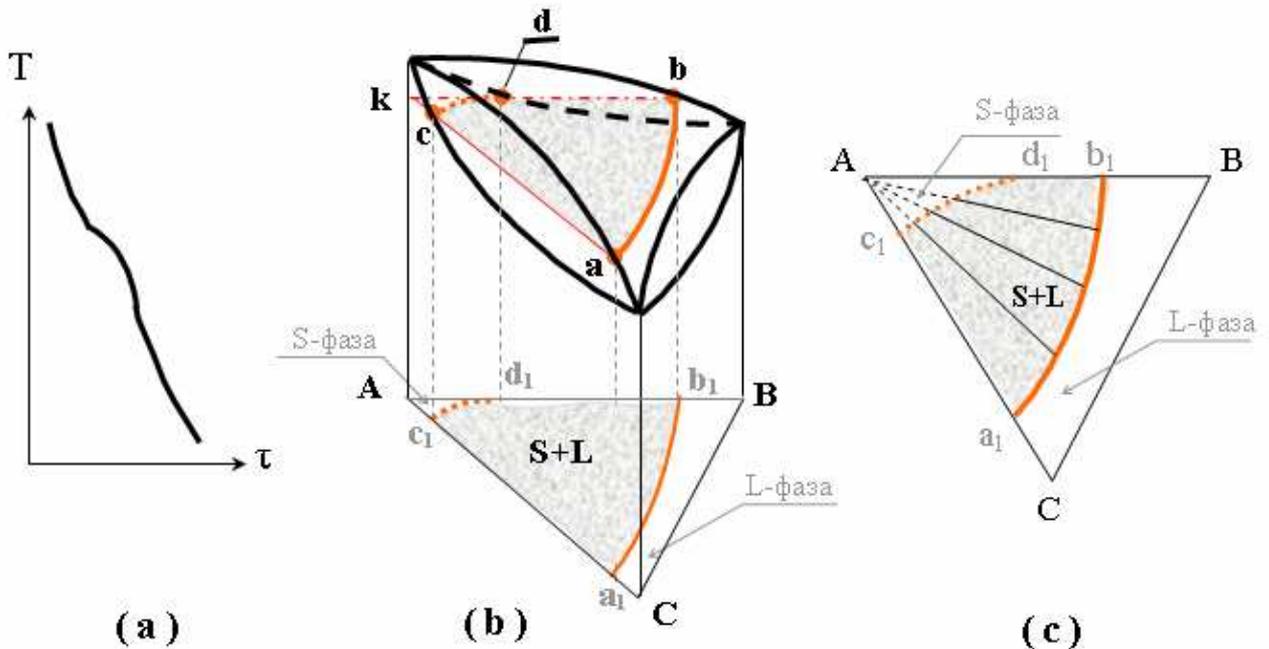
Составы тройных сплавов не обязательно изображать на плоскости равностороннего треугольника. Если фазовые равновесия в одном из углов тройной системы носят сложный характер, а нам желательно увеличить масштаб для изображения концентрации одного из компонентов, то это можно сделать с помощью равнобедренного треугольника. В таком треугольнике равные стороны, изображающие соответствующие двойные системы, значительно длиннее третьей стороны. Но и в этом случае каждая сторона треугольника делится на 100 равных частей (100%).

Если интерес представляет только один из углов тройной системы, то часто на практике используют прямоугольные координаты, по осям которых изображают составы двойных систем, например:  $(A-B)$  по оси абсцисс и  $(A-C)$  по оси ординат, что эквивалентно выбору прямоугольного треугольника.

Для изображения фазовых равновесий в тройной системе к плоскости концентрационного треугольника восстанавливают из его вершин три перпендикуляра, на которых откладывают значения температур.

Любая точка в трехмерном пространстве такой призмы представляет собой заданный тройной сплав, находящийся при определенной температуре.

***Диаграмма состояния тройной системы, где все три компонента дают друг с другом твердые растворы при любых соотношениях***



**Рис.20.** Типичная кривая охлаждения тройных сплавов (а), характеризующихся неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях (б). (с) – концентрационный треугольник с изотермическими линиями ликвидуса  $a_1b_1$  и солидуса  $c_1d_1$ .

Кривые охлаждения всех сплавов тройной системы имеют такой же вид, как и у двойных сплавов, образующих твердые растворы. То есть на кривых получаются

две точки перелома, отвечающие началу и концу кристаллизации (рис.20а).

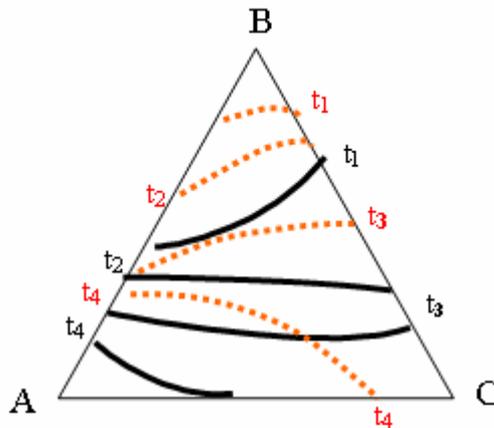
Все сплавы рассматриваемого типа затвердевают в некотором интервале температур, что указывает на наличие степеней свободы в нашей системе. Поверхности ликвидуса и солидуса на такой диаграмме (рис.20b). являются плавными поверхностями, проекция которых на плоскость концентрационного треугольника не дает никаких особых точек.

Пользоваться подобными пространственными моделями на практике весьма затруднительно. Поэтому для указания температуры плавления любого сплава пользуются *проекциями изотермических сечений* пространственной диаграммы на плоскость треугольника. На рис.20b:

$akb$  – изотермическая плоскость;

$abcd$  – изотермическая плоскость пересекает объем, ограниченный плоскостями солидус и ликвидус;

$c_1d_1$  и  $a_1b_1$  – проекции линий  $cd$  и  $ab$  на плоскость концентрационного треугольника. Эти линии служат для определения температур плавления сплавов.



**Рис.21.** Семейство линий ликвидуса (сплошные) и солидуса (пунктирные линии) на плоскости концентрационного треугольника.

Все сплавы, фигуративные точки которых лежат на одной изотерме, начинают плавиться и кристаллизоваться при одной температуре. На рис.20b,c показаны проекции одного изотермического сечения пространственной модели на плоскости

концентрационного треугольника.

Видим, что площадь треугольника разделена проекциями ликвидуса и солидуса на три части. В области треугольника, примыкающей к вершине наиболее тугоплавкого компонента  $A$ , все сплавы полностью закристаллизовались. Линия  $c_1d_1$  отделяет область твердых растворов от смеси  $S+L$ .

Прямые (рис.20с), соединяющие отдельные точки линии солидуса с точками линии ликвидуса, показывают какого состава кристаллы и жидкость находятся в равновесии друг с другом при заданной температуре. Эти линии, как и в бинарных сплавах, называются *конодами*.

Если мы сделаем не один, а несколько изотермических разрезов, то на плоскость концентрационного треугольника (рис.21) будет спроектировано семейство линий ликвидуса (сплошные) и солидуса (пунктирные линии).

Имея в распоряжении такую диаграмму с проекциями изотерм, мы можем и без пространственной модели указать температуру плавления любого сплава.

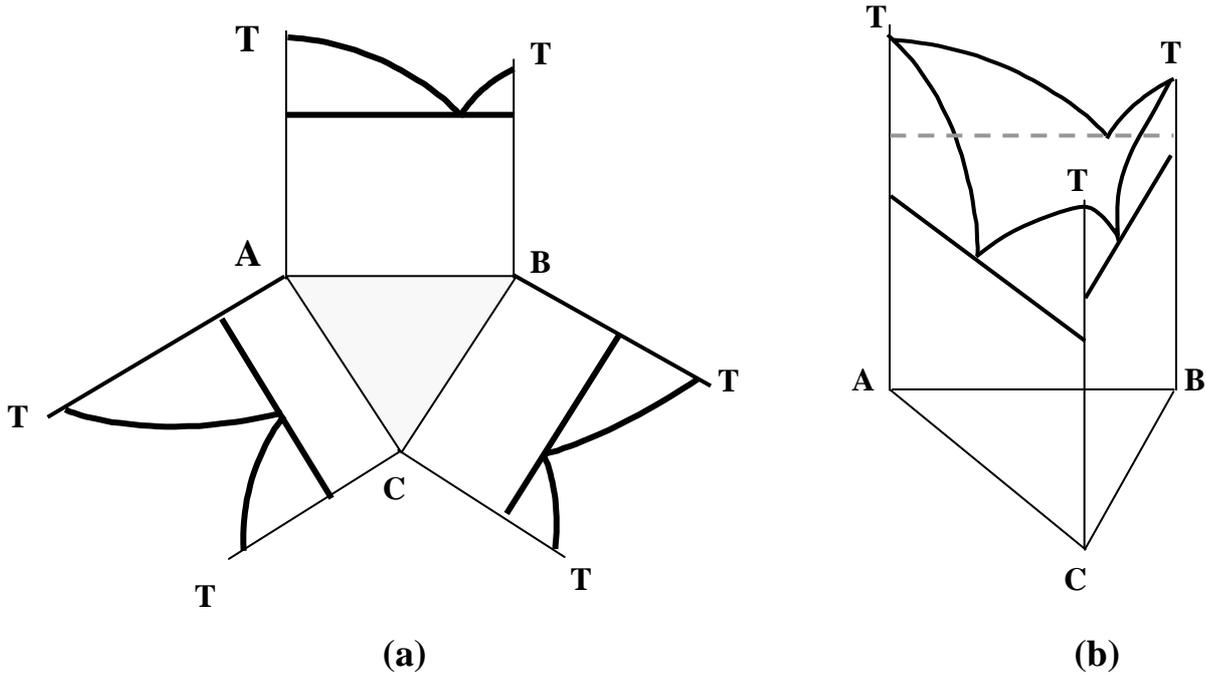
### ***Диаграммы состояния тройных систем, в которых все три диаграммы состояния двойных сплавов относятся к эвтектическому типу***

Прежде чем приступить к рассмотрению сложных диаграмм состояния эвтектического типа, построенных на базе трех компонентов, есть смысл познакомиться с их характерными особенностями на примере простейшей из них, в которой отсутствует взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии.

#### **1. Трехкомпонентные диаграммы фазового состояния эвтектического типа без взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии**

Перед рассмотрением пространственной модели заявленной диаграммы состояния и её проекции на плоскость концентрационного треугольника, необходимо учесть, что выделение избыточных твердых растворов  $\alpha$ ,  $\beta$  или  $\gamma$  будет происходить, как и в предыдущем случае, по двум поверхностям – ликвидусу и солидусу.

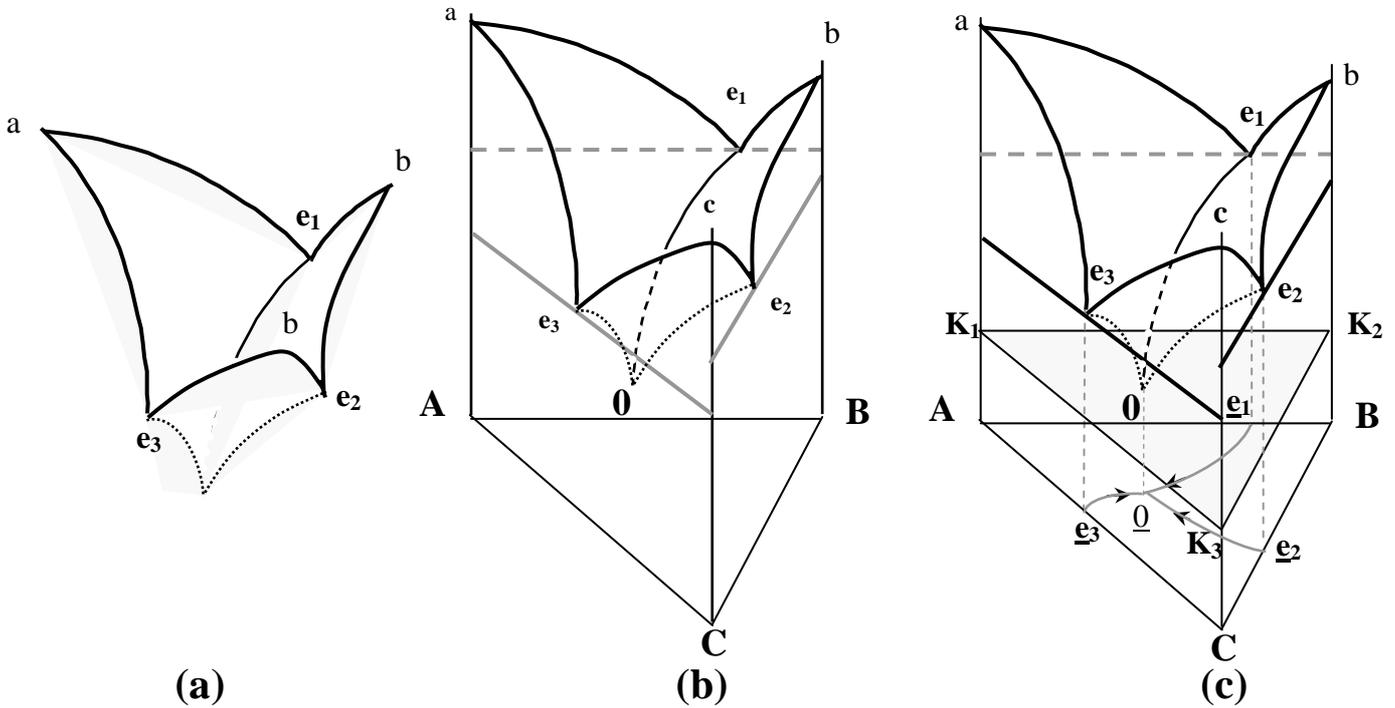
Но в реальном масштабе, введу ничтожно малой взаимной растворимости твердых компонентов друг в друге, соответствующие поверхности солидус оказываются практически вырожденными в прямые линии, совпадающие с осями ординат (температурными осями). Это с большой степенью достоверности позволяет нам оперировать не твердыми растворами  $\alpha$ ,  $\beta$  или  $\gamma$ , а чистыми компонентами  $A$ ,  $B$  или  $C$ .



**Рис.22.** «Сшивка» бинарных диаграмм. (а) – по одноимённым компонентам; (б) – по одноимённым компонентам и по температурным осям.

Наметим контуры пространственной модели, построенной на базе трёх бинарных диаграмм состояния эвтектического типа:  $A-B$ ,  $B-C$  и  $C-A$ . Произведя «сшивку» концентрационных осей по одноимённым компонентам, получим в двухмерном пространстве плоскость концентрационного треугольника с «неудобным» расположением на его сторонах соответствующих диаграмм (рис.22а). Для построения пространственной модели произведём «сшивку» и по температурным осям (рис.22б). Однако, представленная здесь картина не отражает истинного положения вещей, поскольку она представлена двойными, а не тройными сплавами. Это действительно так, поскольку при добавлении к двум компонентам третьего мы смещаемся на плоскость концентрационного треугольника. Тогда процесс кристаллизации любого

тройного сплава, в соответствии с правилом фаз Гиббса, будет характеризоваться не одной степенью свободы, как в двухкомпонентных системах, а двумя:  $C=K-$

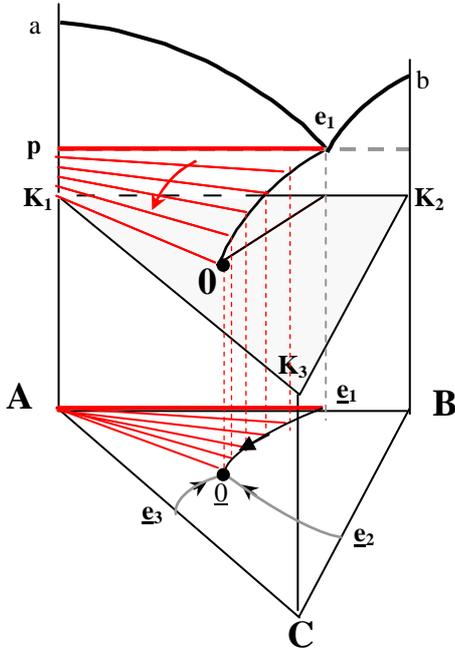


**Рис.23.** Пространственная модель диаграммы состояния эвтектического типа без взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. (а) – вид плоскостей ликвидус; (б) – пространственное расположение плоскостей ликвидус над плоскостью концентрационного треугольника; (с) – полное изображение пространственной диаграммы.

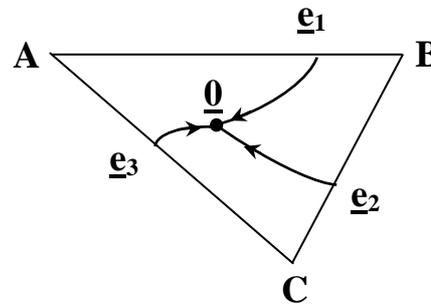
$\Phi+1=3-2+1=2$ . То есть, не нарушая равновесия системы при кристаллизации независимо могут меняться два параметра: температура и химический состав. А это говорит о том, что при кристаллизации сплава фигуративная точка должна скользить не по линии, а по плоскости ликвидус. Таких плоскостей три (рис.23 а-с). Это плоскости  $ae_1Oe_3$ ,  $be_2Oe_1$  и  $ce_3Oe_2$ . Каждая из них начинается с температуры плавления чистого компонента А, В или С и скользит по линиям ликвидус двойных сплавов типа  $ae_1$  и  $ae_3$ . Линии пересечения двух поверхностей попарно могут иметь разную кривизну, но обязательно пройдут через точки двойных эвтектик в двойных системах и через точку  $O$ . Попарно пересекаясь, эти плоскости дают линии двойных эвтектик  $e_1O$ ,  $e_2O$  и  $e_3O$  (одна степень свободы), которые с понижением температуры постепенно сближаются, пересекаясь в точке  $O$ . Поскольку каждая из плоскостей ликвидус является поверхностью выделения избытка какого-нибудь компонента, то

физическим смыслом пересечения двух, например,  $ae_1Oe_3$  и  $be_2Oe_1$  поверхностей будет одновременное выделения избытков двух компонентов в форме смеси двух фаз  $A$  и  $B$ , т.е. в форме двойной эвтектики.

Изменение химического состава сопряжённых фаз в процессе выпадения



**Рис.24.** Поверхность начала выпадения двойной эвтектики  $e_1OK_1p$  и её проекция  $\underline{e}_1OA$



**Рис 25.** Проекция пространственной диаграммы фазового состояния рис.23с на плоскость концентрационного треугольника

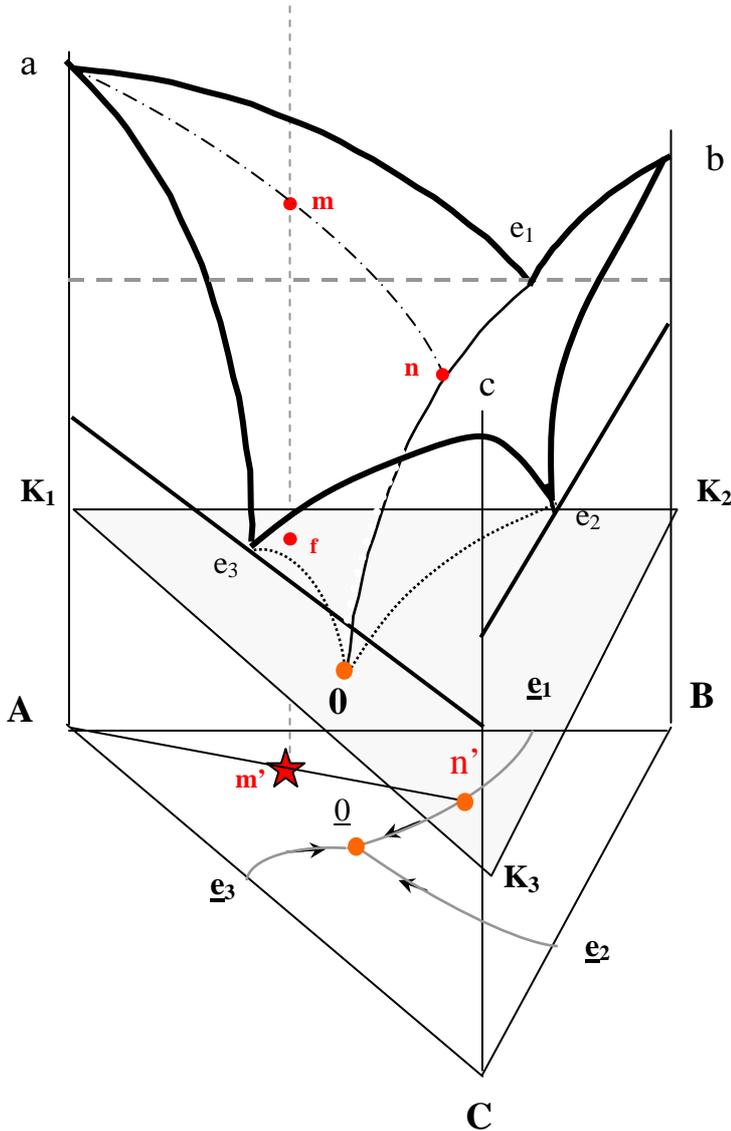
двойной эвтектики отслеживается по коноде на поверхности двойной эвтектики. На рис.24 для большей наглядности представлены одна из поверхностей двойной эвтектики и её горизонтальная проекция.

Поверхность двойной эвтектики *независимо от типа диаграммы* является линейчатой. Её образующая линия – всегда прямая и параллельная плоскости концентрационного треугольника, скользящая одним концом по оси аппликат (в данном случае  $pK_1$ ), а другим – по линии двойной эвтектики, как это показано стрелкой.

В отличие от диграммы состояния с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твёрдом и жидком состояниях (рис.20 b) проекция поверхностей ликвидуса рассматриваемой диаграммы (рис.23с) на плоскость кон-

центрационного треугольника даёт три характерные линии, являющиеся результатом пересечения рассматриваемых плоскостей. Это линии двойных эвтектик  $Oe_1$ ,  $Oe_2$  и  $Oe_3$  (рис.25).

Точка  $O$  ( $\underline{O}$ ) это единственная точка, в которой пересекаются все три плоскости ликвидус, поэтому она называется *тройной эвтектической точкой*. Её физический



**Рис.26.** К описанию последовательности кристаллизации сплава  $m$ .

смысл заключается в том, что при охлаждении происходит выделение трёх фаз или образование тройной эвтектики, а при нагревании – одновременное плавление трёх фаз с образованием одной жидкой фазы.

Все процессы, которые протекают при этой температуре, являются *инвариантными*, поскольку характеризуют равновесие 4-х фаз: тройной эвтектики ( $A+B+C$ ) и расплава эвтектического состава. Поэтому через точку  $O$  проходит *изотермическая плоскость  $K_1K_2K_3$  тройной эвтектики* (рис.23с), дающая температуру конца затвердевания всех тройных сплавов рассматриваемой системы.

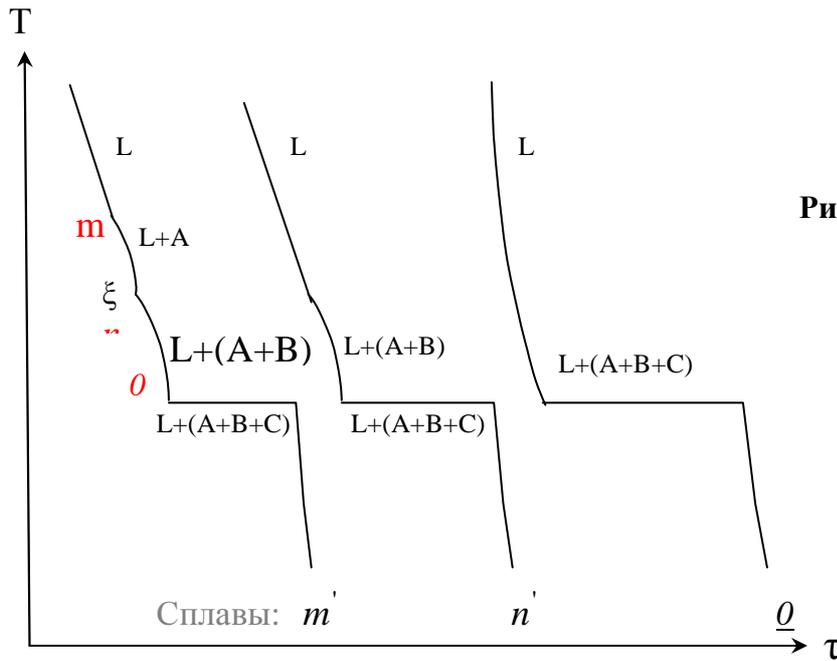
Рассмотрим последовательность кристаллизации кокого-либо тройного сплава, например,  $m'$  обозначенного на рис. 26 звёздочкой.

Для нахождения характерных точек восстановим перпендикуляр в точке  $m'$  к

плоскости концентрационного треугольника. Политерма пересечёт изотермическую плоскость  $K_1 K_2 K_3$  в точке  $f$ , а плоскость ликвидус в точке  $m$ .

Когда температура охлаждаемого расплава понизится до температуры плоскости ликвидус (точка  $m$  на рис.26) из расплава начинают выпадать первые кристаллики компонента  $A$ . Вначале кристаллизуется именно компонент  $A$ , а не  $B$  или  $C$ , поскольку выбранный нами сплав расположен под плоскостью ликвидус  $a e_1 O e_3$ , примыкающей к вершине  $A$  концентрационного треугольника. Это способствует обогащению расплава компонентами  $B$  и  $C$ , в результате чего химический состав жидкости при дальнейшей кристаллизации будет меняться по линии  $mn$  на плоскости ликвидус, или  $m'n'$  (проекция линии  $mn$ ) на плоскости концентрационного треугольника. Почему в процессе кристаллизации химический состав жидкости всегда будет следовать линии  $m'n'$  понятно, поскольку удаление одного лишь компонента  $A$  из расплава не меняет количественного соотношения компонентов  $B$  и  $C$ . Химические составы подобных сплавов всегда лежат на прямых типа  $an'$ , являющихся проекциями линий вида  $an$  на соответствующих плоскостях ликвидус.

Рассматривая кристаллизацию выбранного нами сплава мы должны заключить, что выпадение из расплава одного лишь компонента  $A$  в конце-концов приводит к пересыщению расплава по какому-то другому, ранее не выпадавшему компоненту. Какому - определяется точкой  $n$  ( $n'$ ), принадлежащей линии двойной эвтектики  $e_1 O$ , следовательно, двум плоскостям ликвидус, одна из которых примыкает к вершине  $A$ , другая - к вершине  $B$  концентрационного треугольника. Так что последующая кристаллизация характеризуется дальнейшим выпадением, но уже двух типов кристаллов в виде двойной эвтектики ( $A+B$ ) с изменением состава расплава по линии  $nO$  ( $n'O$ ). Жидкость при этом обогащается третьим компонентом  $C$  до тех пор, пока не достигается насыщения всеми тремя компонентами (точка  $O$ ). Так что дальнейшая кристаллизация может осуществляться лишь одновременным их выпадением в виде тройной эвтектики ( $A+B+C$ ).



**Рис.27.** Кривая охлаждения сплавов  $m$ ,  $n'$  и  $Q$  рисунка.26.

В рассматриваемом случае взаимоотношений компонентов кривая охлаждения большинства сплавов имеет вид, показанный на рис. 27 $m'$ .

При температуре верхнего перелома кривой (точка  $m$ ) начинается затвердевание, характеризующееся выпадением кристаллов  $A$ .

При температуре второго\* перелома (точка  $n$ ), как это показывает химический анализ вылавленных из жидкости кристаллов, начинается одновременная кристаллизация двух компонентов  $A$  и  $B$  в виде двойной эвтектики с последовательным обогащением жидкости третьим компонентом  $C$ . Выпадение двойной эвтектики понижает температуру кристаллизации и способствует обогащению расплава третьим компонентом.. Этот процесс продолжается до тех пор, пока расплав не насытится всеми тремя компонентами. С момента насыщения расплава тремя компонентами (точка  $0$ ), на кривой охлаждения появляется горизонтальная площадка. Этот процесс инвариантен и характеризуется выпадением тройной эвтектики ( $A+B+C$ ), т.е. одновременной кристаллизацией компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$ .

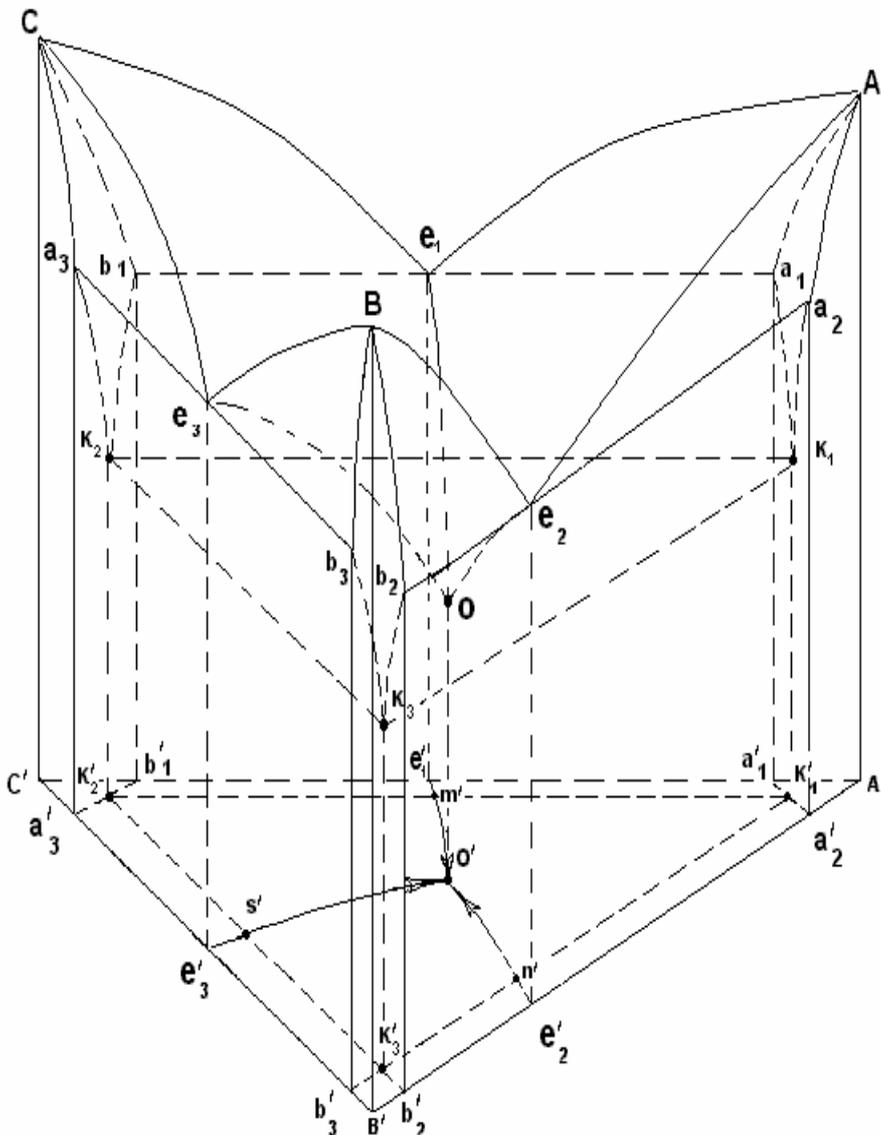
При затвердевании сплавов типа  $n'$ , лежащих на линиях пересечения двух плоскостей ликвидус, кристаллизация начинается с выпадения соответствующих двойных эвтектик. Этот случай описывается кривой  $n'$  рис.26.

\* Обозначения точек перелома согласованы с соответствующими точками рис.26

Если же состав сплава совпадает с точкой  $O$ , то в связи с насыщенностью расплава всеми тремя компонентами, затвердевание начинается сразу с выпадения тройной эвтектики ( $A+B+C$ ) и какие-либо другие перегибы на кривой охлаждения отсутствуют (сплав  $O$  рис.27).

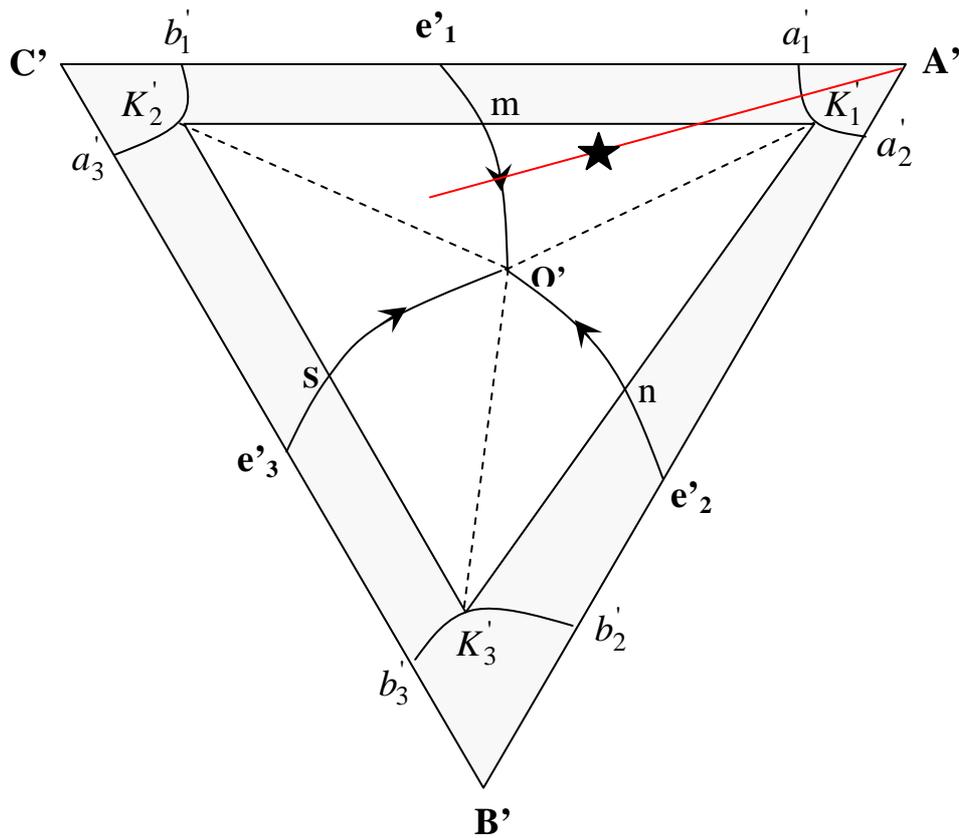
## 2. Трехкомпонентные диаграммы фазового состояния эвтектического типа с взаимной ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Общий вид пространственной модели анализируемой диаграммы состояния представлен на рис.28. Она копирует все черты вышерассмотренной диаграммы,



**Рис.28.** Пространственная модель трёхкомпонентной диаграммы фазового состояния эвтектического типа.

Так как тройная эвтектика состоит из насыщенных твёрдых растворов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и в момент образования тройной эвтектики в равновесии находятся четыре фазы, то все три точки  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  лежат в пространстве на одной высоте от плоскости концентрационного треугольника. Иными словами плоскость  $K_1K_2K_3$  является изотермической плоскостью тройной эвтектики, проходящей через тройную точку  $0$ .



**Рис.29.** Иллюстрация полной проекции пространственной модели рис.28 на плоскость концентрационного треугольника, используемой при описании последовательности кристаллизации сплавов различных зон.

Солидус тройной системы определяется тремя поверхностями  $Aa_1K_1a_2$ ,  $Bb_2K_3b_3$  и  $Cb_1K_2a_3$ , далее поверхностями  $a_1b_1K_2K_1$ ,  $b_2a_2K_1K_3$  и  $a_3b_3K_3K_2$ .

Если мы спроектируем на плоскость основания тройную эвтектическую точку  $0$ , точки двойных эвтектик двойных систем ( $e_1$ ,  $e_2$  и  $e_3$ ), далее точки предельной растворимости ( $a_1$ ,  $b_1$ ,  $a_2$ ,  $b_2$ ,  $a_3$  и  $b_3$ ) и точки насыщения тройных растворов ( $K_1K_2K_3$ ), то получим их проекции на концентрационном треугольнике. Рисунок 29

даёт полную проекцию пространственной модели. Рассмотрим каждую из представленных здесь областей.

- Сплавы областей  $A'a_1K_1a_2'$ ,  $B'b_2K_3b_3'$  и  $C'b_1K_2a_3'$  застывают в однородные тройные растворы  $\alpha$ ,  $\beta$  или  $\gamma$ ;
- Сплавы области  $a_1'b_1K_2K_1'$  сначала выделяют избыток раствора  $\alpha$  или  $\gamma$ , затем эвтектику ( $\alpha + \gamma$ ). Это зависит от того, где находится сплав по отношению к линии  $e_1'O_1'$ .

Компонент  $B$  в сплавах этой области не даёт своей фазы  $\beta$ , а растворяется в растворах  $\alpha$  и  $\gamma$ , т.к. количество  $B$  в рассматриваемых сплавах меньше чем нужно для насыщения кристаллов  $\alpha$  и  $\gamma$ , и его не хватает для образования самостоятельной фазы. Поэтому кристаллизация этих сплавов заканчивается образованием двойной эвтектики ( $\alpha + \gamma$ ).

Сплавы родственных областей  $a_2'b_2K_3K_1'$  и  $a_3'b_3K_3K_2'$ , в зависимости от разделяющих их эвтектических линий, также сначала выделяют избыточные  $\alpha$ - или  $\beta$ - ( $\beta$ - или  $\gamma$ -) кристаллы, затем двойные эвтектики ( $\alpha + \beta$ ) или ( $\beta + \gamma$ ).

- Сплавы области  $K_1'K_2'K_3'$  застывают в три стадии: сначала выделяются избыточные кристаллы  $\alpha$ ,  $\beta$  или  $\gamma$ , затем кристаллизуется двойная эвтектика ( $\alpha + \beta$ ), ( $\beta + \gamma$ ) или ( $\alpha + \gamma$ ) и, наконец, тройная эвтектика ( $\alpha + \beta + \gamma$ ).

Какой из трёх твёрдых растворов выделяется на первом этапе застывания сплава зависит от того, под какой поверхностью (см. рис.28, 29) лежит данный сплав: под поверхностью  $Ae_1Oe_2$ ,  $Ve_2Oe_3$  или  $Se_3Oe_1$ . В первом случае выделяются  $\alpha$ -, во втором  $\beta$ - и в третьем  $\gamma$ -кристаллы.

Несколько сложнее решается вопрос о том, какая из двойных эвтектик будет выделяться из заданного сплава области  $K_1'K_2'K_3'$  и как при этом будут меняться химические составы твёрдых растворов, составляющих двойную эвтектику.

Для ответа на этот вопрос соединим на рис.29 пунктирными линиями тройную точку  $O'$  с вершинами эвтектической плоскости  $K_1'K_2'K_3'$  и рассмотрим

последовательность кристаллизации сплавов, лежащих на одной из этих прямых, например  $K_1'O'$ .

Сплавы, лежащие на этой прямой, могут быть представлены как смеси насыщенного  $\alpha$ -раствора концентрации  $K_1'$  и жидкой тройной эвтектики. И т.к. к моменту кристаллизации тройной эвтектики  $\alpha$  твёрдый раствор действительно имеет концентрацию  $K_1'$ , а тройная эвтектика концентрацию  $O'$ , то на долю двойных эвтектик в сплавах  $K_1'O'$  не остаётся материала.

В сплавах линии  $K_1'O'$  непосредственно за выделением  $\alpha$ -кристаллов начинается кристаллизация тройной эвтектики. Аналогичные процессы с выделением соответствующих твёрдых растворов протекают и при кристаллизации сплавов, лежащих на линиях  $K_2'O'$  и  $K_3'O'$ .

В сплавах области  $K_1'O'n$ , по сравнению с ранее рассмотренными сплавами линии  $K_1'O'$ , имеется избыток компонента  $A$ . Поэтому в этих сплавах, прежде чем начнёт выделяться тройная эвтектика, образуется не только некоторое количество твёрдого раствора  $\alpha$ , но и двойной эвтектики  $(\alpha+\beta)$ . Точно так же в сплавах  $K_1'O'm$  образуется двойная эвтектика  $(\alpha+\gamma)$  и т.д.

Вся область  $K_1'K_2'K_3'$  разделяется таким образом на шесть зон, в каждой из которых будет своя последовательность выделений вплоть до начала кристаллизации тройной эвтектики  $(\alpha+\beta+\gamma)$ :

1. Зона  $K_1'O'n$ , в которой сначала выделяются  $\alpha$ -кристаллы, затем эвтектика  $(\alpha+\beta)$  и, наконец, тройная эвтектика  $(\alpha+\beta+\gamma)$ . В дальнейшем последовательность кристаллизации будем обозначать стрелками;
2.  $K_1'O'm$ —последовательность кристаллизации:  $\alpha \rightarrow (\alpha+\gamma) \rightarrow (\alpha+\beta+\gamma)$ ;
3.  $K_2'O'm$ —последовательность кристаллизации:  $\gamma \rightarrow (\alpha+\gamma) \rightarrow (\alpha+\beta+\gamma)$ ;
4.  $K_2'O'S$ —последовательность кристаллизации:  $\gamma \rightarrow (\gamma+\beta) \rightarrow (\alpha+\beta+\gamma)$ ;
5.  $K_3'O'S$ —последовательность кристаллизации:  $\beta \rightarrow (\beta+\gamma) \rightarrow (\alpha+\beta+\gamma)$ ;
6.  $K_3'O'n$ —последовательность кристаллизации:  $\beta \rightarrow (\beta+\alpha) \rightarrow (\alpha+\beta+\gamma)$ .

Проследим за характером изменения химических составов выпадающих

твёрдых растворов при кристаллизации жидкости, например, первой области. Анализируемый нами сплав  $\zeta$  на рис.29 отмечен звёздочкой.

Для отчётливого представления последовательности кристаллизации все рассуждения мысленно будем переносить с рис.29 на пространственную модель рис.28. Для этого через вершину концентрационного треугольника  $A'$  и точку  $\zeta$  проведём политермическую плоскость перпендикулярную плоскости концентрационного треугольника вплоть до пересечения с поверхностью ликвидус  $A'e_1'O'e_2'$ . Линия  $A'\ell$  является проекцией этой плоскости, а точка  $\ell$  - результат пересечения политермы с линией двойной эвтектики  $e_1'O'$ . А теперь рассмотрим кристаллизацию сплава  $\zeta$ .

Когда охлаждающаяся жидкость достигает температуры плоскости ликвидуса, из её объёма начинают выпадать первые кристаллики твёрдого раствора  $\alpha$ . Химический состав равновесных фаз (жидкости состава  $\zeta$  и первых кристалликов), как и ранее\*, определяется по сопряжённым точкам коноды, проведённой при данной температуре через точку анализируемого сплава и вершину  $A'$  концентрационного треугольника. Одна из сопряжённых точек лежит на поверхности ликвидус (точка  $\zeta$ ), другая – на поверхности солидус  $A'a_1'K_1a_2'$  ( $Aa_1K_1a_2$  – рис.28) при этой же температуре.

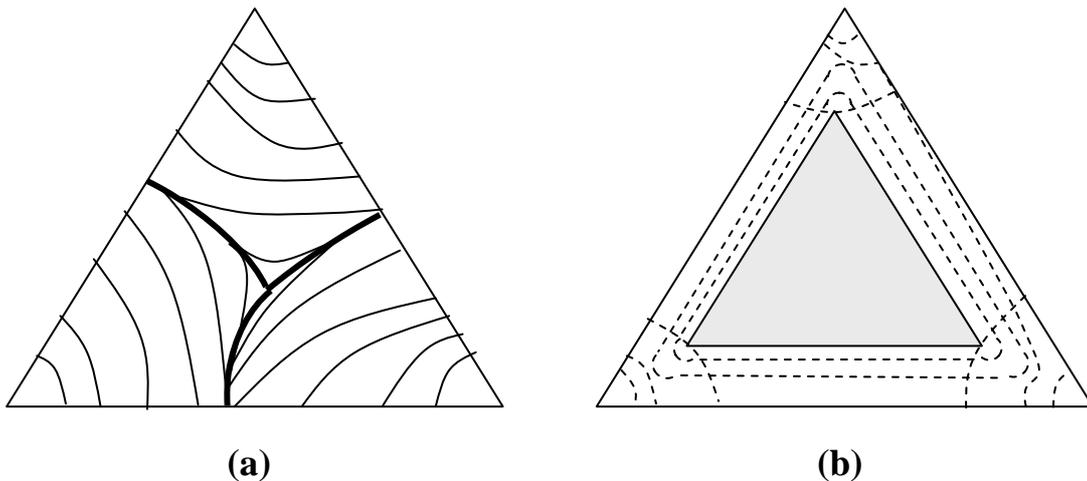
Выпадение кристаллов твёрдого раствора  $\alpha$  обогащает расплав по компонентам  $B$  и  $C$ , в результате чего химический состав жидкости смещается в область более низких температур по линии пересечения политермической плоскости с поверхностью ликвидус. На рис.29 это маршрут следования от точки  $\zeta$  к точке  $\ell$ .

Но из охлаждённого и обогащенного по компонентам  $B$  и  $C$  расплава будут выпадать  $\alpha$ -кристаллы иного состава, отвечающего точке пересечения политермы с поверхностью солидус при температуре охлаждённой жидкости. Из-за пространственной кривизны плоскости солидус  $Aa_1K_1a_2$  – рис.28, этот состав отличается от ранее выпавших кристаллов, но лежит на той же прямой  $A'\ell$  рис.29.

Подобные процессы будут продолжаться до тех пор, пока температура кристаллизации не понизится до линии пересечения двух плоскостей ликвидус, при которой расплав полностью избавлен от избыточного компонента  $A$ .

С этого момента (точка  $\ell$ .) начинается кристаллизация двух твёрдых растворов в виде двойной эвтектики ( $\alpha+\gamma$ ). Химические составы составляющих эвтектику кристаллов  $\alpha$  и  $\gamma$  расположены на прямых, соединяющих вершины  $A$  и  $C$  концентрационного треугольника с точкой  $\ell$ . Они определяются по сопряжённым точкам конод, расположенных на поверхностях ликвидус и солидус.

При последовательном снижении температуры в процессе последующей кристаллизации состав жидкости меняется по линии ликвидус от  $\ell$  к  $O$ , а твёрдых фаз, составляющих эвтектику, по сопряжённым точкам на линиях пересечения эвтектических плоскостей (типа  $e_1OK_{1p}$  рис.24) с плоскостями солидус.



**Рис30.** Семейство линий ликвидуса (a) и солидуса (b) на плоскости концентрационного треугольника.

В точке  $O$  выпадение двойной эвтектики прекращается, поскольку концентрация компонента  $A$  в расплаве, в связи с удалением из неё ( $\alpha+\gamma$ ), достигает предельного значения, т.е. насыщения. Так что дальнейшая кристаллизация может осуществляться лишь путём одновременного удаления всех трёх компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$  в виде тройной эвтектики ( $\alpha+\beta+\gamma$ ).

Для отслеживания последовательности кристаллизации в столь сложных

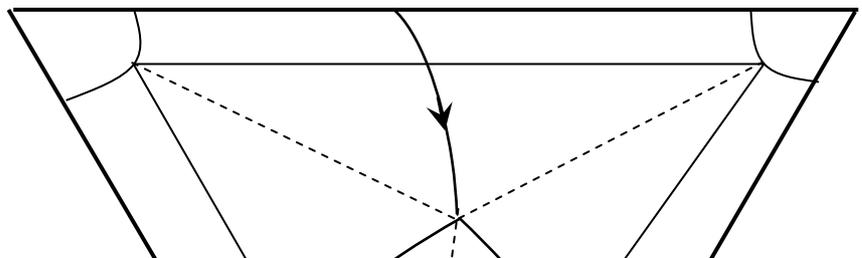
\* См. последовательность кристаллизации сплава  $m$  рис. 26.

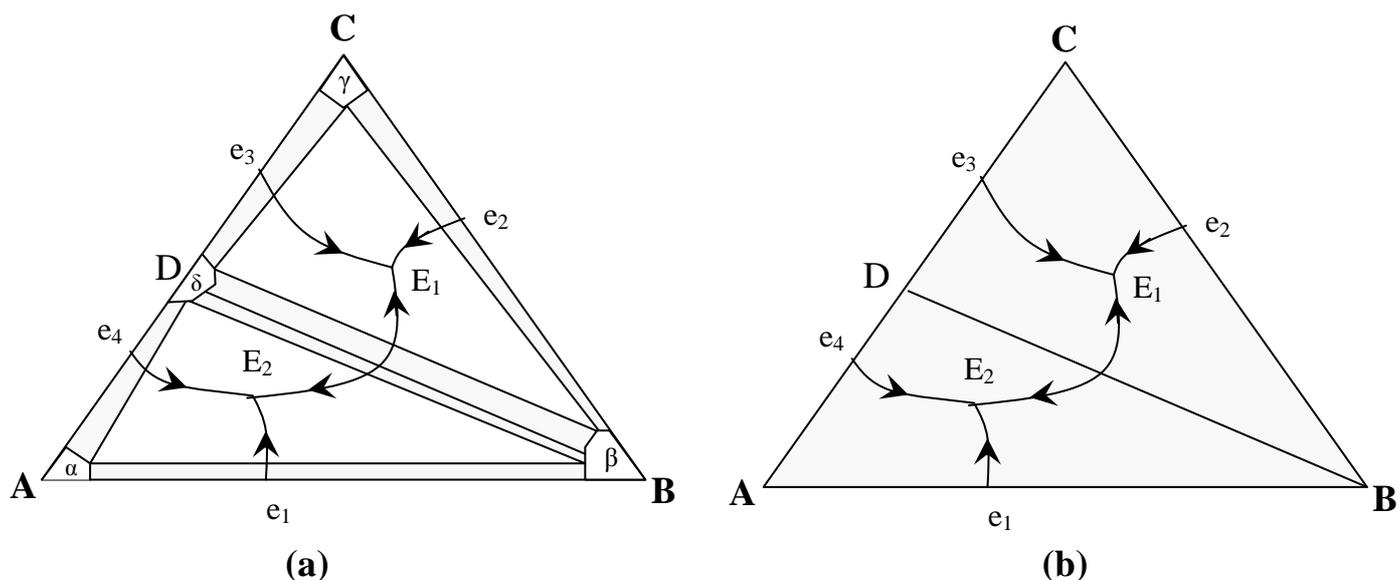
системах часто пользуются проекциями изотерм плавления на плоскость треугольника. Сам процесс построения и проектирования изотерм производится точно так же, как и в случае непрерывного ряда тройных твёрдых растворов (рис.21). Примерное расположение изотерм плавления приведено на рис. 30а,б. Сплошными линиями представлены изотермы ликвидуса (рис. 30а), пунктирными – солидуса (30б). Имея подобные концентрационные треугольники, мы можем для любого сплава указать все стадии его кристаллизации.

### **Диаграммы плавкости тройной системы, в которой образуются двойные химические соединения, плавящиеся без разложения**

Если в одной из двойных систем образуется химическое соединение, плавящееся без разложения, то эта двойная система может рассматриваться как сложная система, состоящая из двух элементарных систем  $A + \text{хим.соединение } D$  и  $B + \text{хим.соединение } D$ . Совершенно так же и тройная система с одним химическим соединением  $D$  может быть разбита на две системы  $A + D + B$  и  $B + D + C$ . В пределах каждой из элементарных систем  $ADB$  и  $BDC$  возможны различные взаимоотношения компонентов.

В случае ограниченной взаимной растворимости всех компонентов друг в друге мы получим диаграмму состояния, проекция которой на плоскость концентрационного треугольника может быть представлена аналогично рис.31а. Если же взаимные растворимости так малы, что ими можно пренебречь, то диаграмма будет иметь вид, представленный на рис 31б.

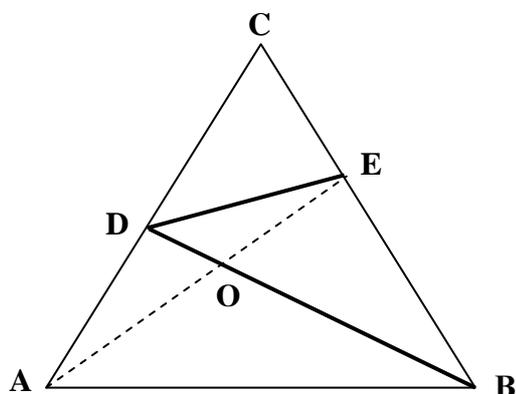




**Рис.31.** Проекция пространственной модели 3-х компонентной диаграммы состояния с химическим соединением D на плоскость концентрационного треугольника. *a*-с взаимной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии; *b*- взаимная растворимость компонентов в твёрдом состоянии отсутствует.

Последовательность кристаллизации любых сплавов в рассматриваемых диаграммах состояния ничем не отличается от выше рассмотренных.

Если двойные соединения имеются не в одной, а в нескольких двойных системах, то такой концентрационный треугольник можно разбить на несколько треугольников элементарных систем. Но сама разбивка может быть произведена различными способами.



**Рис.32.** Концентрационный треугольник *ABC* с двумя бинарными химическими соединениями *D* и *E*.

Например, треугольник *ABC* рис.32 можно разбить на три элементарных треугольника сплошными или пунктирными линиями. Из двух возможных способов разбивки треугольника *ABC* на элементарные только один из них даёт результат, соответствующий действительности.

Действительно, если бы одновременно могли существовать системы *D-B* и *A-E*, то в точке *O* при плавлении должны были бы встретиться четыре твёрдых (*A, B, D* и *E*) и одна жидкая фаза. Но пять фаз, согласно

правилу фаз Гиббса, не могут существовать ни при какой температуре. Следовательно, одна из проведённых линий  $AE$  или  $BD$  является ошибочной.

Если реально существует система  $B-D$ , то сплав изображаемый точкой  $O$ , должен существовать из кристаллов  $B$  и  $D$ , или соответствующих твёрдых растворов. Если же реальной системой является система  $A-E$ , то в точке  $O$  должна быть смесь кристаллов  $A+E$ .

Какие кристаллы действительно существуют в сплаве, можно узнать путём микроскопического, химического, рентгеноструктурного или какого-либо другого метода исследования. Таким образом анализ одного единственного сплава может позволить произвести правильную разбивку сложной диаграммы на элементарные.

Правильная разбивка сложной диаграммы на элементарные даёт возможность сделать ряд ценных выводов относительно направления химических реакций в тройных системах.

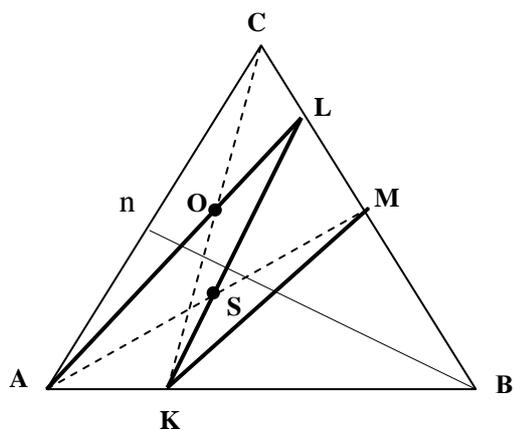


Рис.33. Концентрационный треугольник  $ABC$  с тремя бинарными химическими соединениями  $L$ ,  $M$  и  $K$ .

Рассмотрим кратко случай, когда в двойной системе  $A-B$  образуется одно, а в системе  $B-C$  два химических соединения (рис.33).

Концентрационный треугольник  $ABC$  может быть разбит на элементарные треугольники разными способами (сплошные и пунктирные линии). Если анализ сплавов, лежащих на пересечениях возможных разрезов, покажет, что сплавы точек  $O$  и  $S$  соответственно состоят из  $A, L$

и  $K, L$ , то разбивка по линиям  $CK$   $AM$  не может быть осуществлена. Следовательно, поравильной разбивкой концентрационного треугольника является разбивка на системы  $CAL$ ,  $ALK$ ,  $LKM$  и  $MKB$ . Но если это так, то мы заранее можем предсказать, какие соединения будут образовываться при добавлении третьего компонента к двум первым. Так, при сплавлении  $C$  и  $K$  должна протекать реакция с образованием  $A$  и  $L$ , т.к. на площади рассматриваемых двух треугольников лежит одно химическое

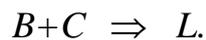
соединение  $L$ :



Действительно, на практике только такая реакция и будет иметь место.

Мы можем пойти и дальше, анализируя например, распределение компонента  $B$  между  $A$  и  $C$ . Для чего возьмём определённое количество  $A$  и  $C$  (точка  $n$  на рис.33) и будем постепенно добавлять компонент  $B$ . При этом состав сплава будет определяться положением фигуративной точки на прямой  $nB$ .

Если мы поверим в справедливость разбивки концентрационного треугольника  $ABC$ , то первая порция компонента  $B$  пойдёт на образование химического соединения  $L$ . По мере увеличения концентрации  $B$  масса образующегося соединения  $L$  будет нарастать, а компонента  $C$  падать в соответствии с реакцией



Когда фигуративная точка сплава будет находиться на линии  $AL$  (точка пересечения линий  $AL$  и  $nB$ ), в сплаве будут присутствовать лишь два компонента:  $A$  и  $L$ .

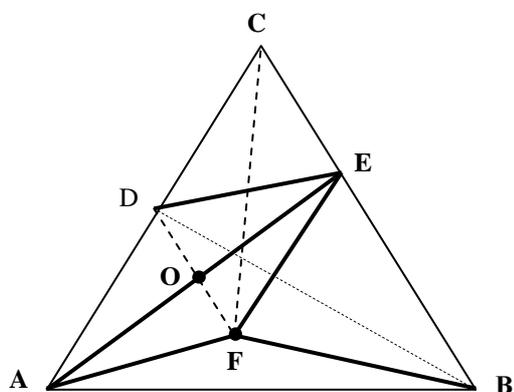
Дальнейшее увеличение концентрации  $B$  в исходном сплаве  $n$  будет способствовать образованию уже двух химических соединений  $L$  и  $K$ . По мере приближения к стороне  $LK$  концентрационного треугольника  $ALK$  доля нарабатываемого компонента  $K$  будет нарастать, а компонента  $A$  падать.

Лишь тогда, когда исчезнет свободный компонент  $A$ , начнётся образование  $M$ , но фигуративная точка при этом уже находится на площади концентрационного треугольника  $LKM$ , следуя вдоль линии  $nB$ . Наконец, при пересечении линии  $KM$  появится избыток компонента  $B$ .

Приведённый пример показывает, какое большое практическое значение может иметь знание тройных систем.

**Диаграмма состояния тройной системы, в которой наряду с двойным химическим соединением образуется и тройное химическое соединение**

Пусть в системе  $AC$  образуется химическое соединение  $D$ , в системе  $BC$  – соединение  $E$  и в системе  $ABC$  тройное соединение  $F$  (рис.34). Подобная сложная система может быть разбита на ряд элементарных систем несколькими различными



**Рис.34.** Концентрационный треугольник  $ABC$  с двумя двойными ( $D$  и  $E$ ) и одним тройным ( $F$ ) химическими соединениями.

способами. Вопрос о правильной разбивки, как и в ранее разобранным случае, решается путём исследования сплавов, лежащих в точках пересечения предполагаемых псевдобинарных разрезов.

Это исследование отличается тем, что если какой-нибудь из разрезов оказался реально существующим, то сразу отпадают все пересекающие его разрезы.

Например, если исследование сплава, лежащего в точке  $O$ , покажет наличие фаз  $A$  и  $E$ , то отпадает не только разрез  $DF$ , пересекающий линию  $AE$  в точке  $O$ , но и разрезы  $FC$  и  $DB$ . В этом варианте единственно возможной оказывается разбивка на системы  $DCE$ ,  $ADE$ ,  $EAF$ ,  $AFB$  и  $EFB$ .

Внутри каждого из элементарных треугольников возможны самые различные виды взаимоотношений между компонентами и в соответствии с характером взаимоотношений различно будет выглядеть как проекция пространственной модели, так и сама модель.

## Упрощённые методы исследования диаграмм состояния тройных систем

Для того, что бы получить полное представление о пространственной модели

диаграммы состояния, необходимо исследовать весьма большое количество сплавов и получить для них кривые охлаждения.

Однако, очень часто бывает достаточно определить к какому типу диаграммы состояния подходят изучаемые сплавы, указать есть или нет в данной системе химические соединения, какие и где имеются эвтектические или перетектические смеси и т.д.

Для получения ответов на подобные вопросы часто можно ограничиться исследованием небольшого количества сплавов.

В качестве примера разберём метод нахождения тройной эвтектической точки и двойной эвтектической линии. Для простоты допустим, что растворимости компонентов друг в друге в твёрдом состоянии настолько малы, что ими можно пренебречь.

Для того что бы найти положение тройной эвтектической точки  $O$  (рис.35) надо исследовать ряд сплавов, лежащих на прямой, параллельной одной из сторон (например  $AB$ ), т.е ряд сплавов с одинаковым содержанием компонента  $C$ , или же две серии сплавов, лежащих на двух секущих, проходящих через одну вершину.

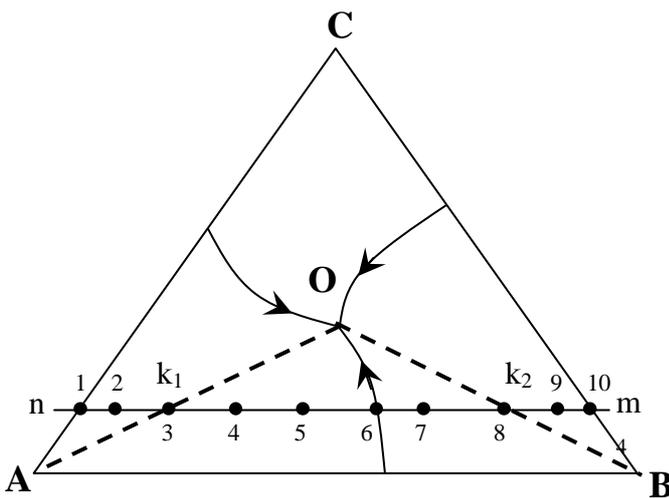


Рис.35. К определению координат тройной эвтектики.

Действительно, положение тройной эвтектической точки  $O$  определяется двумя произвольными прямыми, проходящими через эту точку. Следовательно, достаточно найти две пары точек, которые зафиксировали бы положение этих прямых, пересекающихся в тройной эвтектической точке.

Мы уже знаем, что сплавы, лежащие на линиях  $AO$  и  $BO$  характеризуются отсутствием двойных эвтектик. Тогда по кривым охлаждения можно из всех сплавов линии  $nm$  выделить два сплава  $k_1$  (сплав № 3) и  $k_2$  (сплав № 8), которые должны лежать на линиях  $AO$  и  $BO$ . Эти два

сплава дадут по одной точке нужных нам прямых, а сами вершины  $A$  и  $B$  являются другими точками.

Проведя прямые  $Ak_1$  и  $Bk_2$  до взаимного пересечения, мы можем найти положение точки  $O$ .

Для нахождения сплавов  $k_1$  и  $k_2$  возьмём ряд сплавов, лежащих на линии  $nt$  и получим для них кривые охлаждения. Сплавы 1...6, находящиеся под поверхностью кристаллизации  $A$ , сначала будут выделять чистый компонент  $A$ . При его выделении состав жидкости в этих сплавах будет перемещаться *по секущей*, проведённой через вершину  $A$  и точку любого сплава данной серии (1...6). При этом будем помнить, что секущая линия – это проекция линии пересечения плоскости ликвидус с политермической плоскостью. Именно по этой линии пересечения изменяется состав жидкости при выпадении кристаллов избыточного компонента  $A$ .

Перемещение по секущей будет продолжаться до пересечения фигуративной точки с какой-нибудь из эвтектик  $(A+B)$  или  $(A+C)$ . Сплавы 1...3 дадут эвтектику  $(A+C)$ , сплавы 3...6 – эвтектику  $(A+B)$ . Выделение двойных эвтектик пойдёт по соответствующим кривым до тех пор, пока сплав не придёт в тройную эвтектическую точку, где и закончится его кристаллизация.

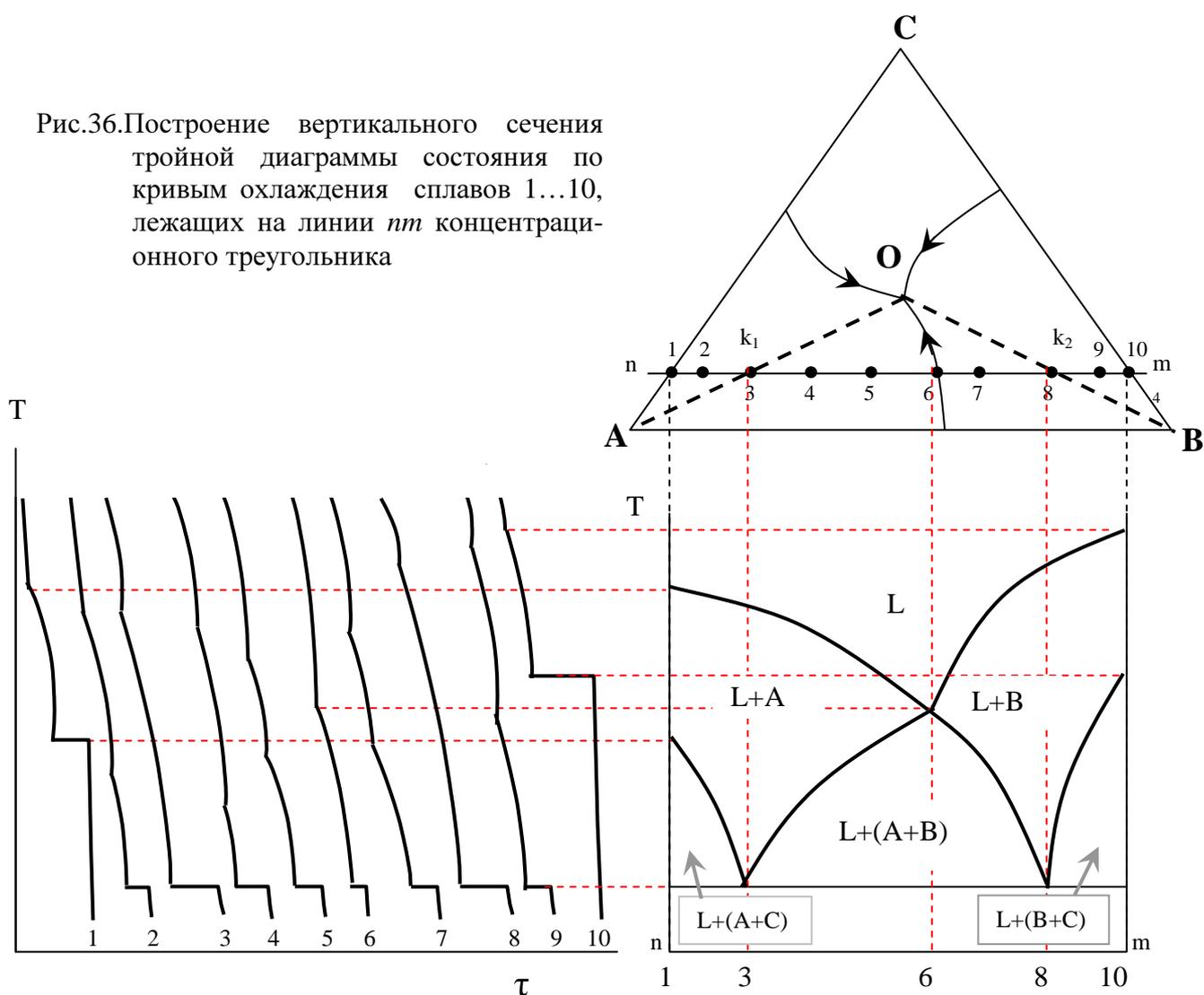
Аналогичным образом ведут себя и сплавы 6...10, но на первом этапе кристаллизации из них выделяются кристаллы  $B$ , а затем двойная эвтектика  $(A+B)$  или  $(B+C)$ . Кривые охлаждения десяти сплавов представлены на рис.36. Проанализируем их подробнее и попытаемся использовать полученную информацию для построения вертикального разреза пространственной диаграммы состояния.

Сплав 1 это двойной сплав. Он даёт кривую охлаждения с одним переломом и одной горизонтальной площадкой. Перелом соответствует выделению кристаллов  $A$ , а горизонталь – эвтектике  $(A+C)$ .

Кристаллизация сплава 2 на кривой охлаждения даёт два перелома, отвечающих избыточному компоненту  $A$ , двойной эвтектике  $(A+C)$ , и одну горизонталь, отражающую выпадение тройной эвтектики. Положение переломов смещается вниз по мере удаления от сплава 1. Положение горизонтали остаётся

постоянным, а длина эвтектической горизонтали растёт по мере приближения к сплаву 3.

Рис.36. Построение вертикального сечения тройной диаграммы состояния по кривым охлаждения сплавов 1...10, лежащих на линии  $nm$  концентрационного треугольника



В сплаве 3 на кривой охлаждения мы видим только один перелом, отвечающий выделению  $A$ , и тройную эвтектику (горизонталь). Поскольку во всех исходных сплавах 1...10 концентрация компонента  $C$  постоянна, но в сплаве 3 при кристаллизации удаляется только компонент  $A$ , то в отличие от других сплавов вся масса компонента  $C$  идёт на образование тройной эвтектики. Поэтому в сплаве 3 длина горизонтальной площадки максимальна. Аналогичный результат мы получим и при кристаллизации сплава 8.

В сплавах 4 и 5 вновь появляется второй перелом, соответствующий двойной эвтектике. Но в этих сплавах температура образования двойной эвтектики

постепенно поднимается по мере удаления от сплава 1, т.к. секущие пересекают эвтектическую линию при всё более высоких температурах, смещаясь против стрелки и удаляясь от тройной эвтектики.

Перелом, отвечающий выделению избыточных кристаллов *A* продолжает понижаться, и в сплаве 6 сливается с переломом двойной эвтектики. Длина эвтектической горизонтали при переходе от третьего сплава к шестому постепенно снижается и для сплава 6 достигает самого минимального значения. Это связано с увеличением массы двойной эвтектики, в состав которой входит компонент *C*.

Кривые охлаждения сплавов, начиная с 7-го и кончая 10-м, качественно ничем не отличаются от уже рассмотренных кривых 1...5.

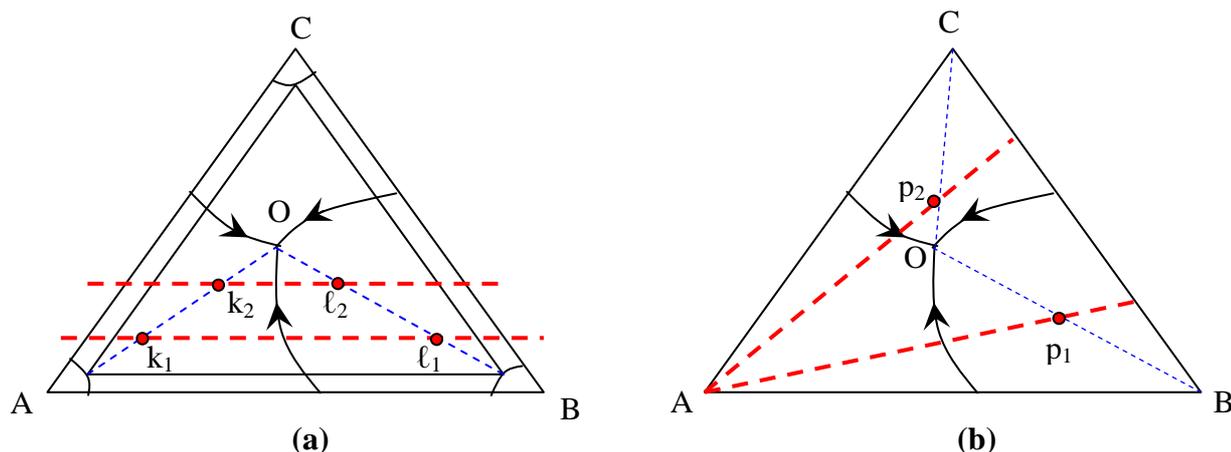
По полученным кривым охлаждения можно строить сечение диаграммы состояния. Иными словами мы можем построить вертикальный разрез пространственной диаграммы состояния по линии *nt*, произведённый политермической плоскостью, перпендикулярной концентрационному треугольнику.

Такое построение в координатах температура–состав легко провести путём соединения соответствующих переломов, полученных с помощью кривых охлаждения. Общий вид такого вертикального разреза с указанием областей кристаллизации так же представлен на рис.36.

Из разреза видно, что точки 3 и 8 характеризуются отсутствием двойной эвтектики, а точка 6 – отсутствием областей кристаллизации компонентов *A* и *B*.

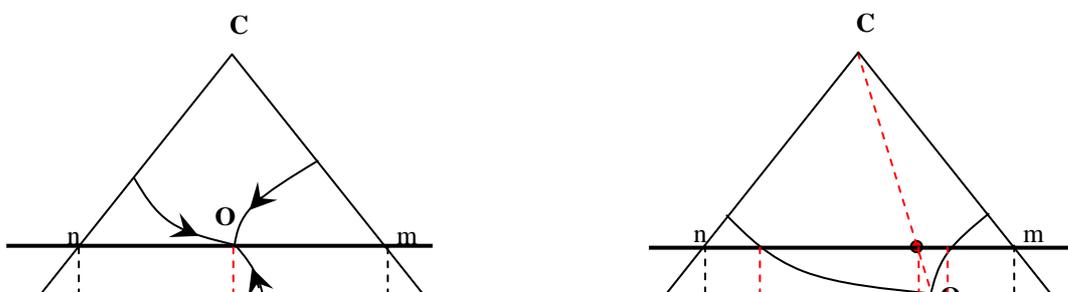
Сделанное допущение об очень малой растворимости компонентов друг в друге не исключает применения указанного метода и к определению тройной эвтектики в сплавах с заметной взаиморастворимостью компонентов. Вся разница в том, что здесь недостаточно найти точки  $k_1$  и  $k_2$ , что бы определить положение прямых, т.к. секущие нельзя вести из вершины концентрационного треугольника. Однако достаточно повторить построение для второго разреза, параллельного той же стороне, и мы получим необходимую нам вторую пару точек  $k_1$  и  $k_2$  (рис.37а).

Вместо исследования ряда сплавов, лежащих на разрезе параллельном одной из сторон, можно исследовать две серии сплавов, лежащих на двух секущих, проведённых через одну вершину (точки  $p_1$  и  $p_2$  на рис.37b).



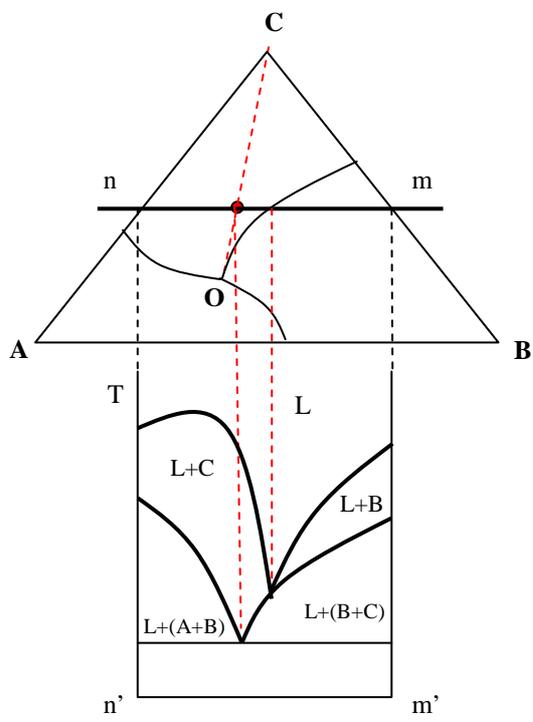
**Рис.37.** К определению координат тройной эвтектики и линий двойной эвтектики по двум секущим. а – ограниченная взаимная растворимость компонентов в твёрдом состоянии; б – ограниченная взаимная растворимость компонентов в твёрдом состоянии отсутствует.

ется достаточной для построения любого сечения (рис.36, 38(a–h)), проведённого на плоскости концентрационного треугольника. В качестве примера ниже на двух страницах приведены все оставшиеся (8 шт) типичные варианты вертикальных разрезов тройных диаграмм состояния эвтектического типа.

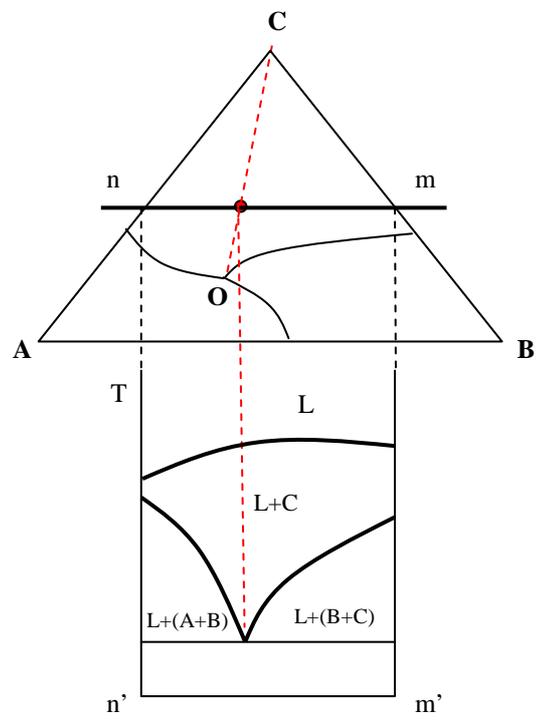


П

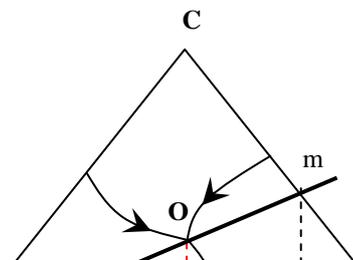
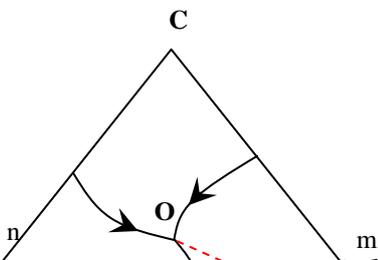
риве  
дён  
ной  
здесь  
ь  
инф  
орм  
аци  
и  
оказ  
ыва

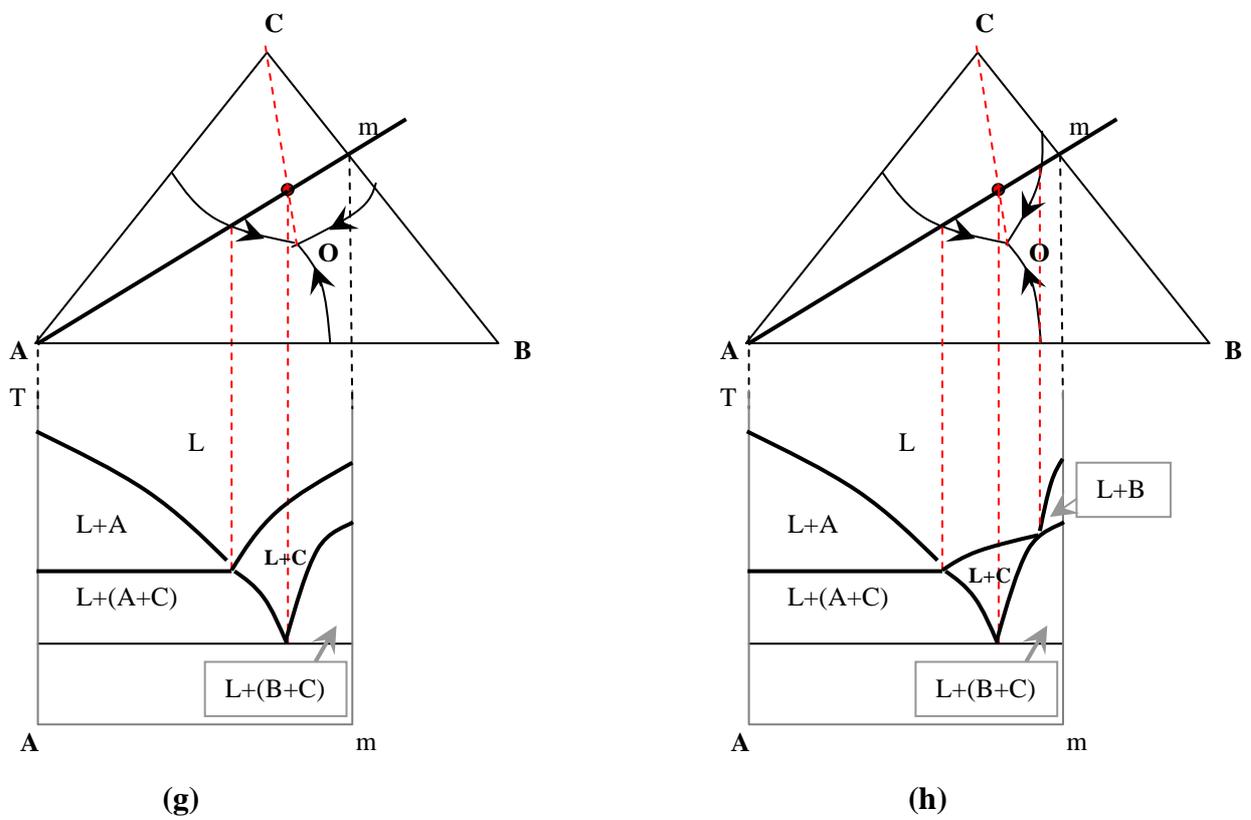


(c)



(d)





**Рис.38 (а–h).** Типичные варианты вертикальных разрезов тройных диаграмм состояния эвтектического типа.