

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»**

**Кафедра технологии литейных процессов**

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ**

**Пособие для выполнения домашних заданий**

**Н.А. Белов, М.Е. Самошина**

Москва 2014

## АННОТАЦИЯ

Настоящее пособие содержит описание четырех домашних заданий, выполняемых в студентами-магистрантами по направлению «Металлургия» при изучении курса «Фазовые превращения в многокомпонентных системах». Выполнение домашних заданий позволяет освоить методику анализа фазовых равновесий и фазовых превращений в многокомпонентных сплавах реальных систем. Этот анализ включает идентификацию фазового состава при заданной температуре, определение реакций при кристаллизации и последующем охлаждении, построение изотермических и политермических разрезов, а также расчет по программе Thermo-Calc (включая расчет количества и химического состава фаз, а также критических температур).

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	4
Домашнее задание № 1. Анализ фазовых превращений в реальных сплавах тройных систем с областью неограниченной растворимости в твердом состоянии.	6
Домашнее задание № 2. Анализ фазовых превращений в реальных сплавах тройных систем с неинвариантным эвтектическим превращением.	19
Домашнее задание № 3. Анализ фазовых превращений в реальных сплавах тройных систем с неинвариантными эвтектическими и перитектическими превращениями.	39
Домашнее задание № 4. Количественный анализ реальных фазовых диаграмм многокомпонентных систем с использованием программы Thermo-Calc	53
Приложение А. Средний состав и плотности некоторых фаз, присутствующих в алюминиевых сплавах.	63

## Предисловие

Фазовый состав, структурные составляющие и характер кристаллизации любого промышленного сплава являются важнейшими показателями, которые определяют его эксплуатационные и технологические свойства: прочность и пластичность, коррозионную стойкость, поведение при литье, обработке давлением, сварке и т.д. Научной основой анализа фазового состава (и частично, микроструктуры) являются диаграммы состояния. Большинство промышленных сплавов содержит несколько легирующих элементов и примесей, что требует рассмотрения соответствующих многокомпонентных диаграмм состояния, как минимум трех- и четырехкомпонентных.

Для практического использования многокомпонентных диаграмм состояния применительно к конкретному сплаву удобно иметь политермические и изотермические сечения, которые позволяют на основе обычных двумерных графических изображений определять на количественном уровне критические температуры, а для тройных систем и относительные весовые количества фаз. Для многих важнейших систем таких сечений в литературе приведено явно недостаточно, поэтому перед исследователем часто стоит задача их самостоятельного построения. Именно построению таких сечений (а также кривых охлаждения) в данном практикуме уделено основное внимание.

Поскольку графические изображения диаграмм состояния часто не позволяют проанализировать фазовый состав сплавов с достаточной точностью, очень актуальным является использование расчетных методик. В связи с этим в данном пособии рассматриваются принцип и методика количественного анализа многокомпонентных диаграмм состояния на основе широко распространенной программы EXCEL. Особо следует отметить четверные диаграммы состояния, которые практически не рассматриваются в учебной литературе, хотя они необходимы для корректного анализа многих промышленных сплавов, в частности алюминиевых. Графические методы, предложенные в свое время А.М.

Захаровым (Диаграммы состояния четверных систем. М.: Metallurgy, 1964, 240 с) и Д.А. Петровым (Четверные системы: новый подход к построению и анализу. М.: Metallurgy, 1991, 284 с.), слишком сложны, поэтому они не получили практического распространения. В данном практикуме рассматривается анализ некоторых типов четверных систем по новой методике: качественный анализ на концентрационном треугольнике и количественный расчет в программе EXCEL.

## Домашнее задание № 1

### Анализ фазовых превращений в реальных сплавах тройных систем с областью неограниченной растворимости в твердом состоянии

#### 1.1. Цель работы

Получение навыков графического анализа фазовых превращений в реальных сплавах тройных систем с областью неограниченной растворимости в твердом состоянии.

#### 1.2. Теоретическое введение

Тройные диаграммы состояния с полной растворимостью компонентов в твердом состоянии достаточно часто встречаются между некоторыми металлами с ГЦК решеткой, имеющими близкие размеры атомов: Cu, Ni, Au, Ag, Pd, Pt. При этом все составляющие такую диаграмму двойные системы обязательно должны иметь непрерывный ряд твердых растворов (рис.1.1–1.3). Диаграммы такого типа различаются видом линий ликвидуса и солидуса. В одних системах, так называемого «сигарообразного» типа, имеется монотонное понижение этих линий от тугоплавкого компонента и легкоплавкому (рис.1.1). При этом, диаграмма может быть узкоинтервальной, или, наоборот, широкоинтервальной. Например, в системе Au-Ag максимальный интервал составляет  $2^{\circ}\text{C}$  (см. рис.1.1а), а, в системе Au-Pt он достигает  $300^{\circ}\text{C}$ , см. рис.1.1д). Во многих системах имеется точка минимума, в которой линии ликвидуса и солидуса сходятся (рис.1.2–1.3). Если элементы такой системы имеют только одну модификацию, то на таких диаграммах имеются (как и предыдущем случае) только две линии: ликвидуса и солидуса (рис.1.2). Все сплавы таких систем имеют два фазовых превращения в процессе кристаллизации: в начале и конце. Только сплав, отвечающий точке минимума, кристаллизуется при постоянной температуре подобно чистому компоненту.

В системах, в которых, по крайней мере, один из компонентов обладает полиморфизмом, диаграмма имеет более сложный вид. Примером являются системы Cu–Mn (рис.1.3а) и Mn–Ni (рис.1.3б). Из-за полиморфизма марганца в первой системе имеется метатектическое превращение, а во второй перитектическое. Для сплавов, составы которых лежат вне соответствующих горизонталей характер кристаллизации такой же, как и в выше рассмотренных сплавах.

Характер кристаллизации тройных сплавов систем с неограниченной растворимостью в твердом состоянии такой же, как и двойных: имеются только две критические точки (ликвидуса и солидуса). Отличие заключается в том, что составы твердой ( $\alpha$ ) и жидкой (L) фаз в процессе кристаллизации изменяются вдоль пространственных кривых, которые в общем случае не лежат в одной плоскости.

Имеется также много тройных систем, в которых однофазная область занимает значительную часть всей системы. Примером может быть система Cu–Ni–Mn, в которой из-за полиморфизма марганца в твердом состоянии имеется несколько фазовых областей. Однако сплавы, составы которых находятся вне марганцевого угла, кристаллизуются также, как и в системах с непрерывным рядом твердых растворов, т.к. диаграмма состояния в этой части концентрационного диапазона содержит только две поверхности: ликвидуса и солидуса. Анализ кристаллизации таких сплавов требует наличия изотерм данных поверхностей, для системы Cu–Ni–Mn они приведены на рис.1.4.

При наличии точек минимума в двойных системах (это относится к системам Cu–Mn и Ni–Mn, см. рис.1.3) поверхности ликвидуса и солидуса тройной системы имеют более сложное строение по сравнению с диаграммой, все двойные составляющие которой относятся простому «сигарообразному» типу (в частности, система Cu–Ni, см. рис.1.1в).

Далее на примере диаграммы состояния Cu–Ni–Mn рассматриваются типичные задачи анализа тройных систем: построение кривых охлаждения, изотермических и

политермических разрезов, определение относительных весовых количеств фаз (в данном случае твердой -  $\alpha$  и жидкой - L).

Рассмотрим построение кривой охлаждения сплава Cu - 40% Ni - 20% Mn, показанной на рис.1.5. Как следует из изотерм ликвидуса (рис.1.4), первые кристаллы твердой фазы образуются при  $\sim 1130$  °C. Заканчивается кристаллизация согласно изотермам солидуса при  $\sim 1100$  °C. Изменение состава  $\alpha$  и L требует знания положения конод при каждой температуре, сами по себе изотермы, показанные на рис.1.4, такой информации не дают. Однако следует принять во внимание, что твердая фаза в начальный момент обогащена компонентом, повышающим солидус (в анализируемом сплаве это никель), а жидкость в конце кристаллизации обогащена компонентом, снижающим ликвидус сплава (марганец). При охлаждении от температуры солидуса до комнатной в сплаве не происходит никаких фазовых превращений.

После равновесной кристаллизации структура любого сплава (относящегося к системе с непрерывным рядом твердых растворов) состоит из кристаллов твердого раствора  $\alpha$ , химический состав которых одинаков с составом сплава. Поэтому по структуре однофазного материала после равновесной кристаллизации нельзя оценить состав сплава. Форма и размеры зерен не являются специфическими для того или иного сплава, а зависят от условий кристаллизации.

Рассмотрим построение изотермического разреза диаграммы Cu-Ni-Mn при  $1050$  °C. Вначале по двойным системам следует определить граничные точки на сторонах концентрационного треугольника. На сторонах Cu-Mn и Ni-Mn таких точек будет по четыре (по две с каждой стороны от точки минимума, см. рис.1.3), а на стороне Cu-Ni граничных точек не будет, т.к. все сплавы ниже температуры плавления меди ( $1083$  °C) находятся в твердой области (см. рис. 1.1в). Соединение этих точек с учетом изотерм ликвидуса и солидуса (рис.1.4) приводит к образованию в плоскости разреза 5 областей: жидкой, двух

твердых и двух двухфазных (рис. 1.6). В областях  $L+\alpha$  показано предполагаемое расположение конод, по которым можно оценить соотношение фаз.

Для построения политермических разрезов вначале также следует определить граничные точки двойных сплавов. В качестве примера на рис. 1.7 приведен разрез при 30% Ni, который содержит только две линии. По этому разрезу более удобно по сравнению с рис. 1.4 определять ликвидус и солидус тройных сплавов, содержащих 30% Ni. Следует отметить, что в отличие от двойных диаграмм политермические разрезы тройных систем в общем случае не позволяют оценить составы фаз в области  $L+\alpha$ , поскольку они обычно находятся вне плоскости разреза.

Для большинства тройных систем с непрерывным рядом твердых растворов в литературе приводятся только изотермы ликвидуса. В этом случае для проведения анализа, рассмотренного выше, требуется оценить положение изотерм солидуса, используя двойные диаграммы (рис. 1.1–1.3) и положение изотерм ликвидуса рассматриваемой тройной диаграммы.

### 1.3. Порядок проведения работы

1.3.1. Перерисовать изотермы ликвидуса заданной диаграммы (рис.1.8).

1.3.2. С использованием изотерм ликвидуса тройной диаграммы и двойных диаграмм (рис. 1.1–1.2) нарисовать изотермы солидуса.

1.3.3. Построить изотермическое сечение при заданной температуре (см. варианты в табл. 1.1).

1.3.4. Построить политермическое сечение при заданной концентрации одного из компонентов (см. варианты в табл.1.1).

Таблица 1.1

Варианты задания к домашнему заданию № 1

№	T, °C*	Конц., % **	№	T, °C*	Конц., % **
---	--------	-------------	---	--------	-------------

диаграмма Au–Cu–Ni (рис. 1.8)			диаграмма Au–Cu–Pd (рис. 1.9)		
1	1320	10% Cu	10	1360	10% Cu
2	1230	50% Cu	11	1220	30% Cu
3	1170	20% Au	12	990	5% Pd
4	1130	70% Au	13	1170	40% Pd
5	1020	10% Ni	14	1040	40% Au
6	960	30% Ni	15	1400	10% Au
7	1330	Ni:Cu=3:2	16	1310	Pd:Cu=1:1
8	1180	Au:Cu=2:3	17	1080	Pd:Au=1:2
9	990	Ni:Au=1:1	18	1340	Au:Cu=2:1

\* Температура изотермического сечения

\*\* постоянная концентрация (или соотношение) политермического сечения, здесь и далее масс.%.

#### 1.4. Требования к отчету по работе

Отчет должен содержать:

- рисунок с изотермами ликвидуса заданной тройной диаграммы;
- рисунок с изотермами солидуса (оценочными) заданной тройной диаграммы;
- рисунок с изотермическим сечением при заданной температуре;
- рисунок с политермическим сечением при заданной концентрации одного из компонентов.

#### Литература

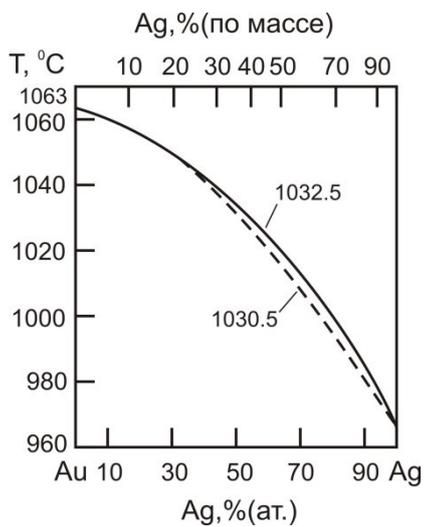
1. Белов Н.А. Диаграммы состояния тройных и четверных систем (учебное пособие для вузов) - М.: МИСиС, 2007 – 360 с.

2. Новиков И.И., Золоторевский В.С., Портной В.К., Белов Н.А., Ливанов Д.В.,  
Медведева С.В., Аксенов А.А., Евсеев Ю.В. Металловедение. Учебник. Т. I. – М.:  
Издательский Дом МИСиС, 2014. – 496 с.

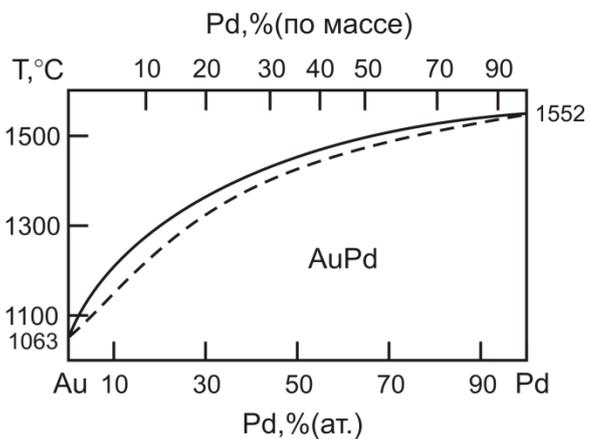
### Контрольные вопросы

1. Сколько критических точек содержит кривая охлаждения сплава Cu–10 % Mn–20 % Ni?
2. Можно ли на политермическом разрезе определить составы фаз, находящиеся в равновесии в области L+ $\alpha$ ?
3. Можно ли на изотермическом разрезе определить составы фаз, находящиеся в равновесии в области L+ $\alpha$ ?
4. Какова температура ликвидуса у сплава Cu–20 % Mn–30% Ni?
5. Какова температура солидуса у сплава Cu–15 % Mn–25 % Ni?
6. У какого сплава выше температура ликвидуса: Cu–20 % Mn–20 % Ni или Cu–10 % Mn–30 % Ni?
7. Какой интервал кристаллизации у сплава Cu–30 % Mn–10 % Ni?
8. У какого сплава больше интервал кристаллизации: Cu–10 % Au–30 % Ni или Cu–30 % Au–10 % Ni
9. У какого сплава меньше интервал кристаллизации: Au–20 % Pd–20 % Ni или Au–10 % Pd–30 % Ni?
10. Сколько фаз в сплаве Au–25 % Pd–10 % Ni при 1050 °C?
11. Какая структура у сплава Cu–20 % Au–25 % Ni при 1100 °C?
12. Какая структура у сплава Au–20 % Pd–20 % Ni при 1200 °C?
13. Каким компонентом обогащена жидкость в сплаве Cu–10% Au–20% Ni в момент окончания кристаллизации?

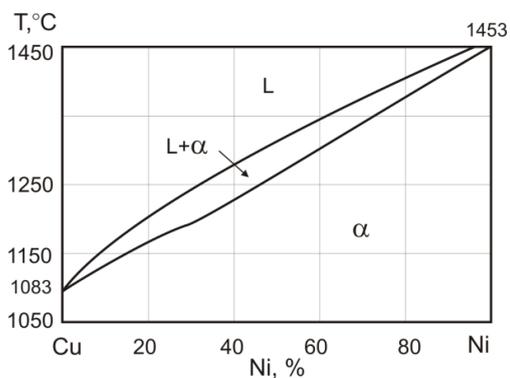
14. Каким компонентом обогащен твердый раствор в сплаве Au–40 % Pd–20 % Ni в момент начала кристаллизации?
15. Каким компонентом обогащена жидкость в сплаве Cu–2 % Au–5 % Ni в момент начала плавления?
16. Каким компонентом обогащен твердый раствор в сплаве Au–10 % Pd–4 % Ni в момент окончания плавления?
17. Сколько надо добавить меди (кг) к 10 кг сплава Au–30 % Pd–10 % Cu, чтобы снизить температуру ликвидуса до 1100 °C?
18. Сколько надо добавить никеля (кг) к 20 кг сплава Au–20 % Ni–40 % Cu, чтобы поднять температуру ликвидуса до 1200 °C?
19. Какой состав жидкой фазы в сплаве Cu–30 % Au–35 % Ni при температуре, когда ее относительное весовое количество составляет 50%?
20. Какой состав твердой фазы в сплаве Au–10 % Pd–20 % Ni при температуре, когда ее относительное весовое количество составляет 50%?



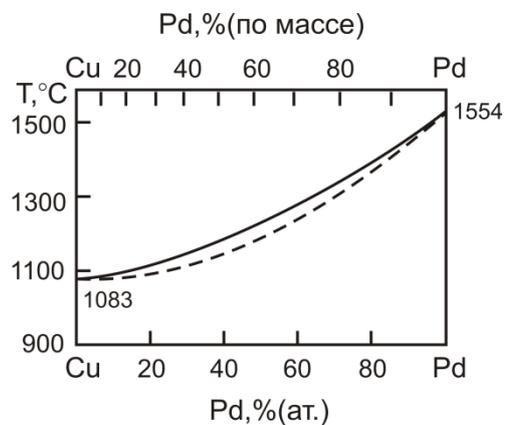
а



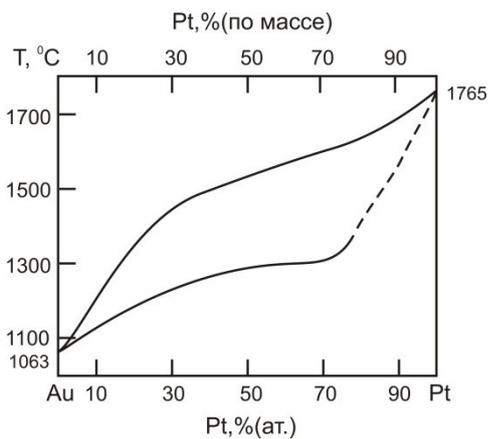
б



в



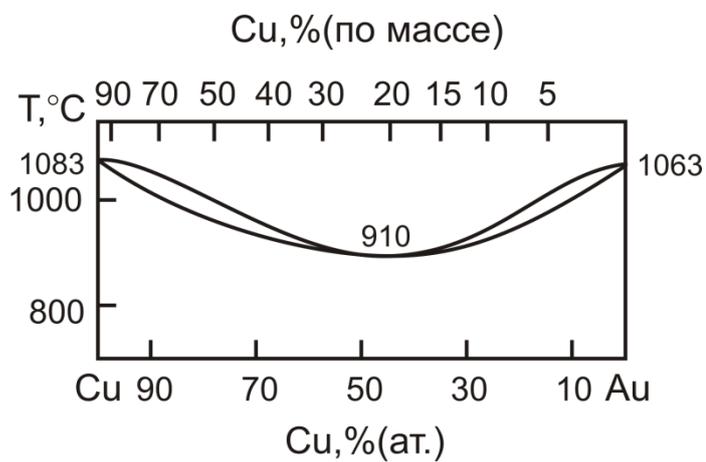
г



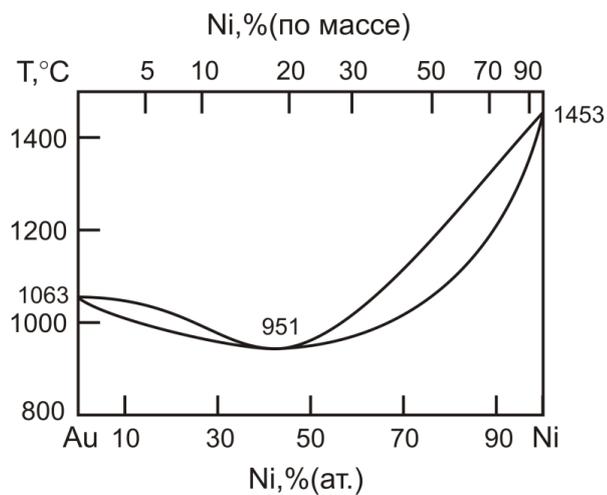
д

Рис. 1.1. Диаграммы двойных систем с непрерывным рядом твердых растворов без минимума на линиях ликвидуса и солидуса:

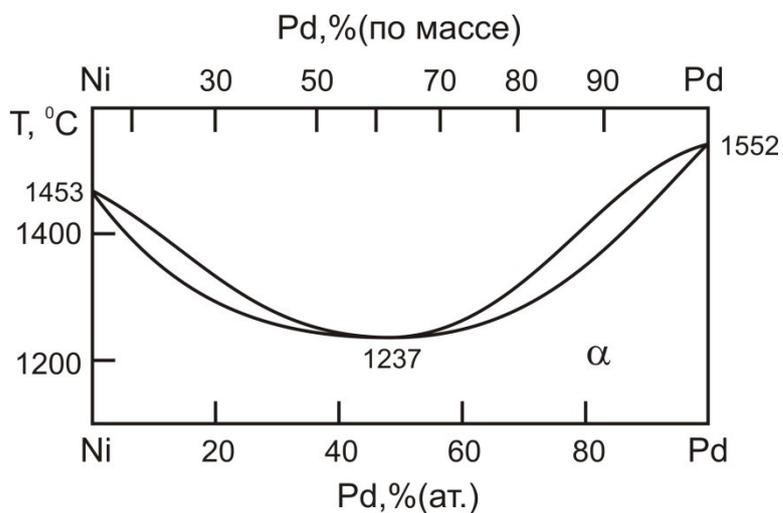
а) Au–Ag, б) Au–Pd, в) Cu–Ni, г) Cu–Pd, д) Au–Pt



а

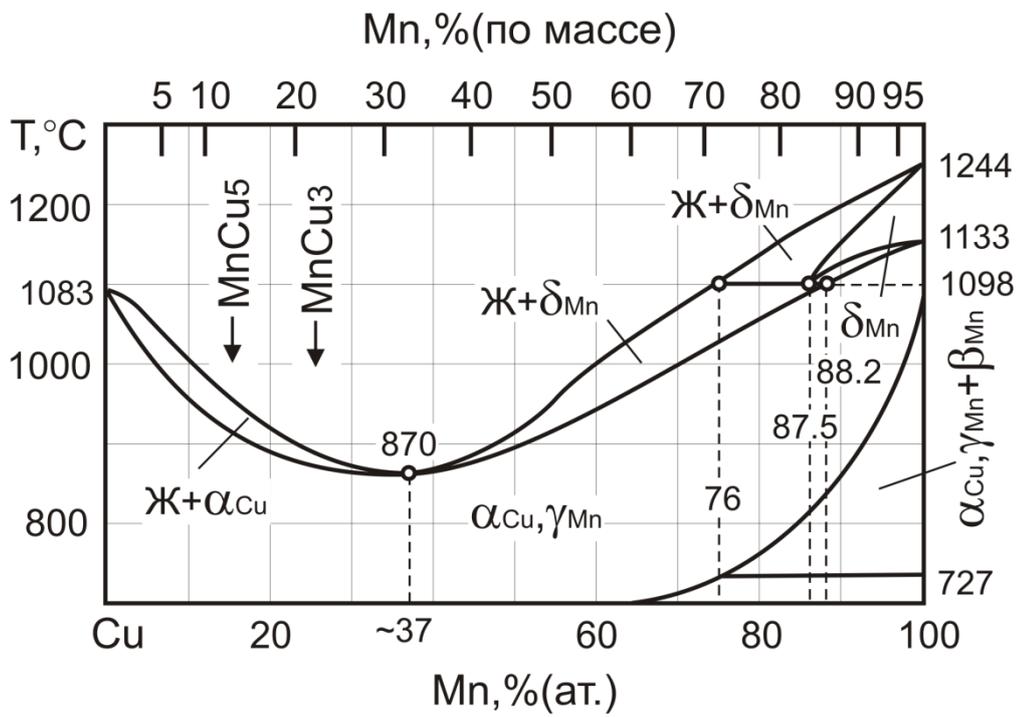


б

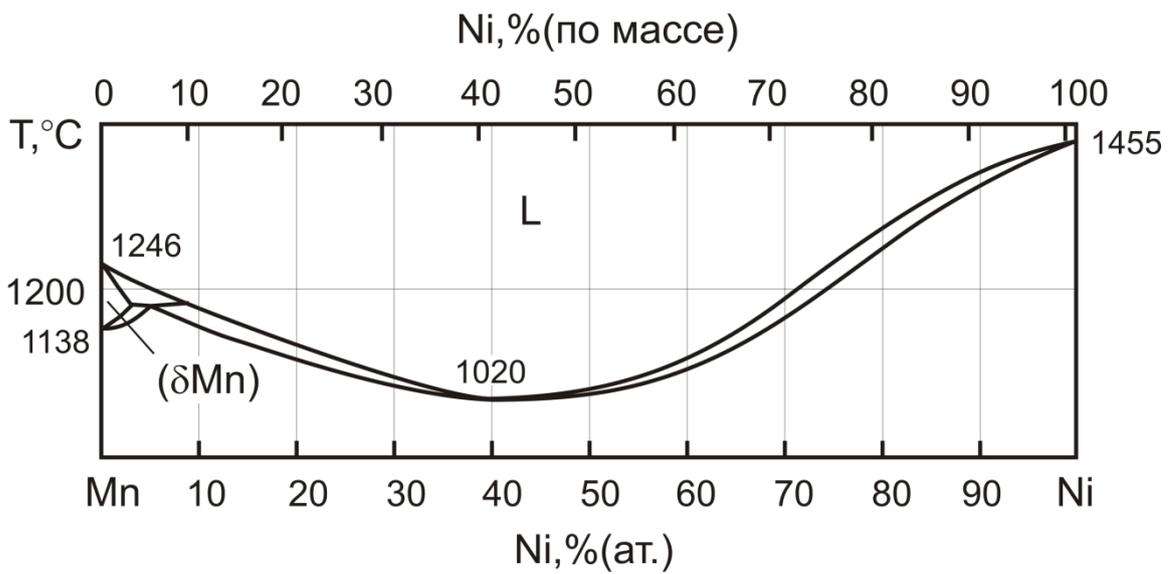


в

Рис. 1.2. Диаграммы двойных систем с непрерывным рядом твердых растворов с минимумом на линиях ликвидуса и солидуса: а) Cu–Au, б) Au–Ni, в) Ni–Pd.



а



б

Рис. 1.3. Диаграммы двойных систем с непрерывным рядом твердых растворов с минимумом на линиях ликвидуса и солидуса и инвариантными превращениями: а) Cu–Mn, б) Mn–Ni

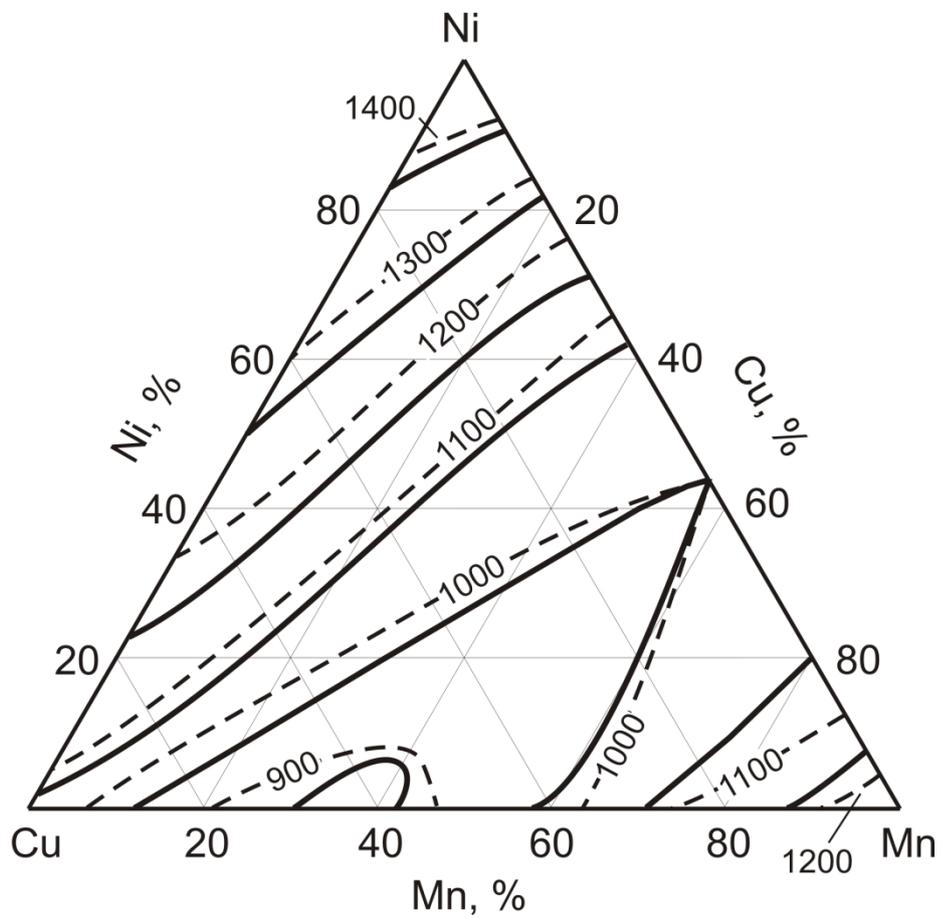


Рис. 1.4. Диаграмма системы Cu–Mn–Ni: сплошные линии– изотермы ликвидуса, пунктирные линии– изотермы солидуса.

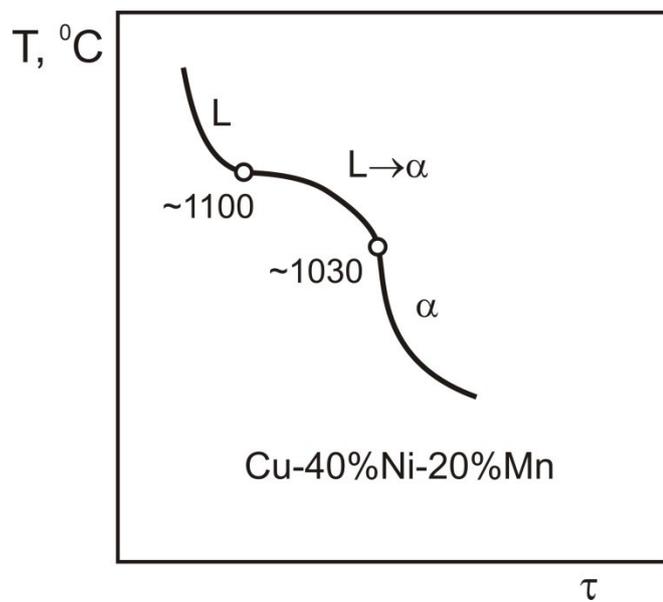


Рис. 1.5. Кривая охлаждения сплава Cu–20%Mn–40%Ni

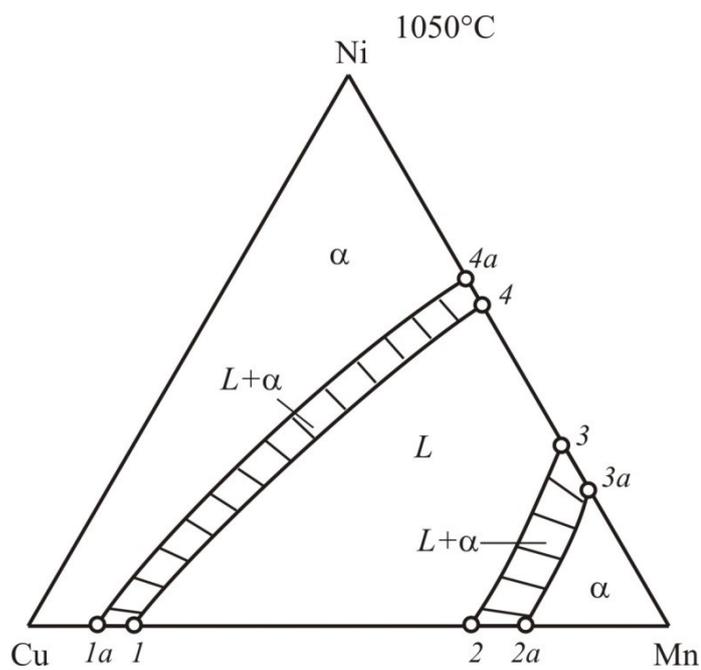


Рис. 1.6. Изотермическое сечение диаграммы Cu–Mn–Ni при 1050 °С

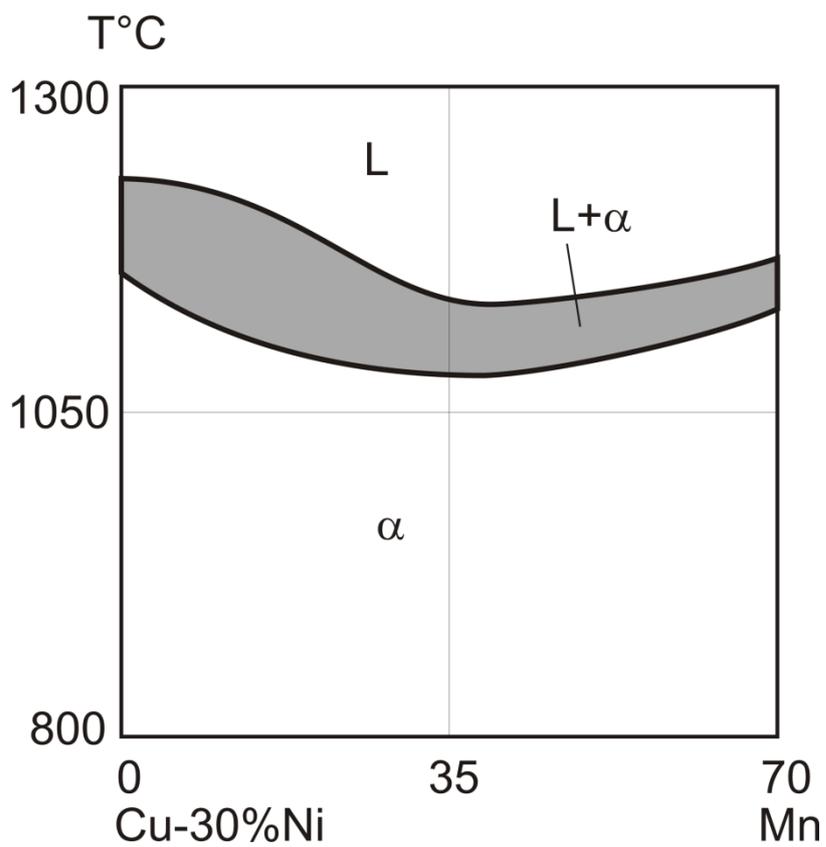


Рис. 1.7. Политермическое сечение диаграммы Cu–Mn–Ni при 30% Ni

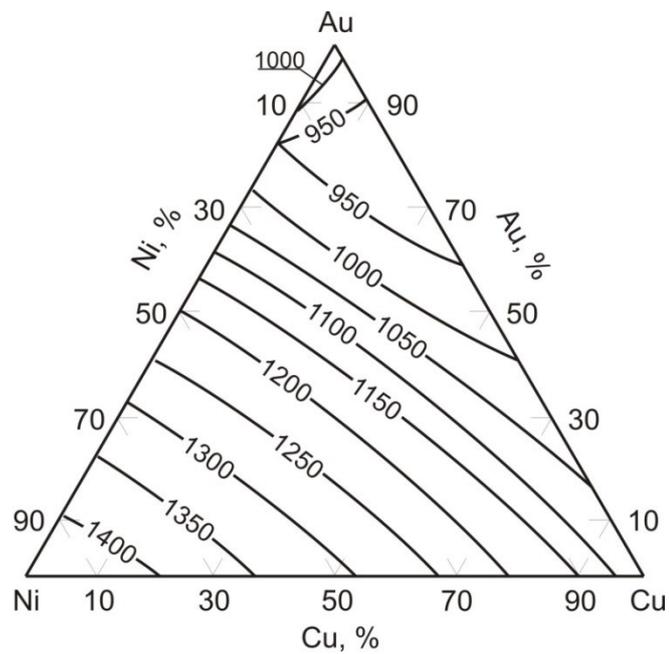


Рис. 1.8. Поверхность ликвидуса системы Au–Ni–Cu

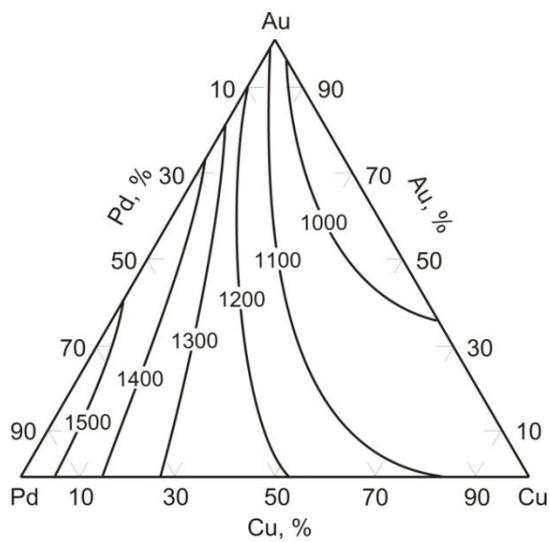


Рис. 1.9. Поверхность ликвидуса системы Au–Cu–Pd

## Домашнее задание № 2

### Анализ фазовых превращений в реальных сплавах тройных систем с инвариантным эвтектическим превращением

#### 2.1. Цель работы

Получение навыков графического анализа реальных сплавов тройных систем с инвариантным эвтектическим превращением и переменной растворимостью компонентов в твердом состоянии (по крайней мере, в одной фазе).

#### 2.2. Теоретическое введение

Инвариантные эвтектические превращения встречаются во многих тройных системах. Именно по таким реакциям часто заканчивается кристаллизация. Температура тройной эвтектики (в общем случае самой многофазной в сплавах с большим числом компонентов) часто определяет литейные свойства и максимально возможную температуру нагрева фасонной отливки или слитка.

В качестве примера рассматривается диаграмма Cu–Ag–P в области Cu–Ag–Cu<sub>3</sub>P (рис.2.1). Все двойные системы, составляющие данную тройную, характеризуются простым эвтектическим видом. При этом в системах Cu–Ag (рис. 2.2а) Cu–P (рис.2.2 б) имеются области ограниченной растворимости.

В рассматриваемой области системы Cu–Ag–P имеется только одна четырехфазная эвтектическая реакция при 646 °С  $L \rightarrow (Cu) + (Ag) + Cu_3P$  (точка E), где (Cu) и (Ag) – твердые растворы на основе меди и серебра соответственно. Эта реакция протекает во всех сплавах треугольника a–b–c (рис. 2.3). Предельные растворимости в двойных системах (рис. 2.2) при эвтектической температуре приведены в табл. 2.1. При комнатной температуре они незначительны (<0,2 %). Соединение Cu<sub>3</sub>P (14 масс.% P) имеет практически постоянный состав во всем температурном диапазоне и его можно рассматривать как квазикомпонент, а

систему Ag-Cu<sub>3</sub>P как квазибинарную. На рис. 2.1 указаны количества соединения Cu<sub>3</sub>P, а не фосфора.

Таблица 2.1.

Предельные растворимости в двойных системах Cu-Ag, Cu-P и Ag-P

Система	Предельные растворимости при эвтектической температуре, %	Предельные растворимости при 20 °С, %
Cu-Ag	Ag в (Cu) – 8; Cu в (Ag) – 8,8	Ag в (Cu) – <0,1; Cu в (Ag) – 0,2
Cu-P	P в (Cu) – 1,75	P в (Cu) – <0,6
Ag-P	P в (Ag) – <0,1	P в (Ag) – <0,1

В сплаве Cu-60%Ag-10% Cu<sub>3</sub>P (кривая охлаждения показана на рис. 2.4) кристаллизация начинается с образования первичных кристаллов (Ag). Согласно положению фигуративной точки этого сплава (1 на рис. 2.1) количество первичных кристаллов должно быть небольшим (определяется отношением отрезков 1-2/Ag-2). Состав жидкости меняется по линии 1-2, точка 2 на политерме e<sub>2</sub>-E отвечает началу протекания двойной эвтектической реакции L→(Cu)+(Ag), которая завершается в точке E. Количество тройной эвтектики, кристаллизующейся при постоянной температуре (рис. 2.4) согласно рис. 2.3 определяется отношением отрезков 3-1/E-3 (т.е. заведомо менее 10 %).

На примере системы с невариантной эвтектикой можно определять основные этапы построения изотермических и политермических сечений тройных диаграмм состояния с большим количеством фазовых областей. Они приведены в табл. 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2

Основные этапы построения изотермических сечений тройных диаграмм состояния

№	Действие
---	----------

этапа	
1	Определение граничных точек на сторонах треугольника, т.е. в двойных системах
2	Определение граничных точек на политермах (в частности, эвтектических и предельной растворимости)
3	Определение области жидкой фазы (если она имеется), используя граничные точки (пп. 1-2)
4	Определение трехфазных областей, т.е. конодных треугольников (вершины находятся на политермах, см. п. 2)
5	Определение однофазных областей твердых растворов, которые прилегают к чистым компонентам или промежуточным соединениям (используются граничные точки на политермах солидуса и сольвуса, см. пп. 1-2)
6	Определение двухфазных областей, которые располагаются между однофазными и трехфазными, нанесение конод (граничные положения соответствуют сторонам конодных треугольников или конодам двойных систем)
7	Проверка правильности построения изотермического разреза: по линии фазовые области отличаются на 1 фазу (т.е. граничат одно- и двухфазовые области или двух- и трехфазные), а в точке сходятся 4 области: однофазная, две двухфазные, и трехфазная

Таблица 2.3

Основные этапы построения политермических сечений тройных диаграмм состояния

№ этапа	Действие
1	Определение граничных температур двойных сплавов разреза, в частности ликвидуса, солидуса и сольвуса
2	Определение граничных точек при пересечении плоскости разреза с поверхностями

	(в частности, ликвидуса, солидуса, сольвуса, линейчатыми поверхностями и плоскостями нонвариантных реакций), т.е. разделение разреза на элементарные диапазоны, внутри которых сплавы имеют качественно одинаковые кривые охлаждения
3	Определение линий ликвидуса (используются граничные точки на эвтектических политемах, а также ликвидус двойных сплавов, см. п. 2)
4	Нанесение горизонталей (в частности, эвтектических), определение точек на них и начального хода линий от этих точек (в общем случае их две)
5	Определение линий солидуса (используются граничные точки на политемах солидуса, а также солидус двойных сплавов, см. п. 2)
6	Определений промежуточных линий (в частности, начала кристаллизации двойных эвтектик), для этого используются граничные точки, указанные в пп. 3-5, а также эвтектическая температура двойных сплавов
7	Определений линий сольвуса, для этого надо в первую очередь определить фазовые области при комнатной температуре, а также граничные точки на политемах сольвуса (п. 2) и нонвариантных горизонталях (п. 4)
8	Проверка правильности построения политемического разреза: по линии фазовые области отличаются на 1 фазу (т.е. граничат одно- и двухфазовые области или двух и трехфазные), а в точке сходятся 4 области: однофазная, две двухфазные, и трехфазная, в точках (кроме особых) на горизонталях сходятся две линии (не считая горизонталь)

Изотермическое сечение рассматриваемой диаграммы при  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  приведено на рис. 2.5. При этой температуре все сплавы систем Cu–Ag и Ag–Cu<sub>3</sub>P находятся в твердом состоянии, т.к. соответствующие эвтектики плавятся при большей температуре. Только в системе Cu–Cu<sub>3</sub>P имеется жидкая область (между точками 1 и 2). Из трех эвтектических

политерм две ( $e_2-E$  и  $e_3-E$ ) пересекаются плоскостью разреза в точках 7 и 8 соответственно. Эти точки являются вершинами двух трехфазных областей  $L+(Cu)+(Ag)$  и  $L+(Ag)+Cu_3P$ , а также граничными для жидкой области (1-2-7-8).

Размеры однофазных областей (в твердом состоянии) в основном определяются растворимостями в двойных системах (рис. 2.2, табл. 2.1). Наибольшей из них является область (Cu), поскольку растворимости фосфора и серебра в медном твердом растворе сравнительно велики. Область (Ag) представляет собой узкую полосу вдоль стороны Cu-Ag, что связано с низкой растворимостью P в (Ag). Область соединения  $Cu_3P$  можно рассматривать как точку. Двухфазные области  $L+(Cu)$ ,  $L+Cu_3P$ ,  $L+(Ag)$  и  $(Cu)+(Ag)$  располагаются между соответствующими однофазными областями. Крайние положения последних соответствуют сторонам конодных треугольников или конодам двойных систем. Например, в области  $L+(Cu)$  крайними конодами являются отрезки 2-3 и 9-8 (рис. 2.5).

Политермическое сечение диаграммы Ag-Cu- $Cu_3P$  при 30%  $Cu_3P$  (рис. 2.6) показывает наличие двух поверхностей ликвидуса, которые начинаются от систем Cu- $Cu_3P$  и Ag- $Cu_3P$ . Солидус двойных сплавов отвечает температурам соответствующих двойных эвтектик. Большая часть разреза пересекает плоскость тройной эвтектики. Под горизонталью располагается трехфазная область  $(Ag)+(Cu)+Cu_3P$ , которая немного расширяется при понижении температуры. Однофазные области в твердом состоянии на данном разрезе отсутствуют, т.к. соответствующие поверхности солидуса не пересекаются.

В системе Al-Cu-Si (рис. 2.7, табл. 2.5) кристаллизация тройной эвтектики, как и в рассмотренном примере, протекает с участием двух твердых растворов: (Al) и (Si). При этом растворимости кремния и меди в (Al) относительно большие при эвтектической температуре и становятся незначительными при температурах ниже 300 °C. В системе Al-Mg-Fe (рис. 2.8, табл. 2.6) в инвариантной эвтектической реакции кроме (Al) участвуют 2 соединения из соответствующих двойных систем ( $Al_8Mg_5$  и  $Al_3Fe$ ). Растворимость железа в (Al) очень мала,

поэтому понижение температуры отражается в основном на уменьшении растворимости магния.

В системе Al-Mg-Si (рис. 2.9, табл. 2.7, 2.8) имеется квазибинарный разрез Al-Mg<sub>2</sub>Si, который делит алюминиевый угол на две части, в каждой из которых имеется инвариантная эвтектическая реакция. Обе части этой тройной диаграммы (Al-Al<sub>8</sub>Mg<sub>5</sub>-Mg<sub>2</sub>Si и Al-Si- Mg<sub>2</sub>Si) могут анализироваться независимо друг от друга.

Двойные диаграммы состояния со стороны алюминия, которые следует рассмотреть при анализе тройных систем, рассмотренных выше, приведены на рис. 2.10. Поскольку на рис. 2.7–2.9 показаны только алюминиевые углы, то для более точного определения границ фазовых областей, в частности эвтектического треугольника, следует воспользоваться табличными значениями по составу фаз (см. Табл. 2.5-2.6 и Приложение А).

### 2.3. Порядок проведения работы

2.3.1. Используя изображения заданных тройных диаграмм (рис. 2.7–2.9, см. варианты в табл. 2.4) и необходимые сведения из двойных систем (см. рис. 2.10 и Приложение А), построить кривую охлаждения заданного сплава (указать реакции).

2.3.2. Построить изотермическое сечение при заданной температуре.

2.3.3. Построить политермическое сечение при заданной концентрации одного из компонентов (см. табл. 2.4).

Таблица 2.4

Варианты задания к домашнему заданию № 2

№	Сплав	T, °C*	Конц., **	№	Сплав	T, °C*	Конц., %**
диаграмма Al-Cu-Si				диаграмма Al-Mg-Fe			
1	2%Cu,6%Si	620	10%Cu	10	3%Mg,0,2%Fe	620	2%Mg
2	12%Cu,0,4%Si	350	20%Cu	11	13%Mg,1,2%Fe	260	10%Mg

3	8%Cu,3%Si	600	3%Cu	12	1%Mg,5%Fe	380	20%Mg
4	1%Cu,13%Si	510	0,5%Si	13	20%Mg,0,5%Fe	600	0,5%Fe
5	8%Cu,14%Si	550	2%Si	14	10%Mg,0,8%Fe	550	2%Fe
6	5%Cu,0,8%Si	580	8%Si	15	2%Mg,2,5%Fe	510	6%Fe
диаграмма Al-Mg-Si				диаграмма Al-Mg-Si			
7	1%Mg,4%Si	500	5%Mg	16	18%Mg,4%Si	440	1%Mg
8	3%Mg,7%Si	570	4%Si	17	4%Mg,2%Si	540	10%Si
9	20%Mg,1%Si	530	90%Al	18	8%Mg,1,5%Si	490	95%Al

\* температура изотермического разреза;

\*\* постоянная концентрация политермического разреза;

области построения: для диаграммы Al-Cu-Si до 14%Si и 20%Cu; для диаграммы Al-Mg-Fe до 10%Fe и 20%Mg, для диаграммы Al-Mg-Si до 14%Si и 20%Mg

## 2.4. Требования к отчету по работе

Отчет должен содержать:

- рисунки с изотермами ликвидуса, солидуса и сольвуса заданной тройной диаграммы; отметить на них заданный сплав и линию политермического разреза;
- кривую охлаждения заданного сплава, указать все реакции;
- изотермическое сечение при заданной температуре.
- политермическое сечение при заданной концентрации одного из компонентов.

## Литература

1. Белов Н.А. Диаграммы состояния тройных и четверных систем (учебное пособие для вузов) - М.: МИСиС, 2007 – 360 с.

2. Новиков И.И., Золоторевский В.С., Портной В.К., Белов Н.А., Ливанов Д.В.,  
Медведева С.В., Аксенов А.А., Евсеев Ю.В. Металловедение. Учебник. Т. I. – М.:  
Издательский Дом МИСиС, 2014. – 496 с.

### Контрольные вопросы

1. Сколько критических точек содержит кривая охлаждения сплава Cu–30 % Ag–20 % Cu<sub>3</sub>P?
2. При какой температуре начнется кристаллизация сплава Cu–15 % Ag–10 % Cu<sub>3</sub>P?
3. При какой температуре начнется плавление сплава Cu–25 % Ag–15 % Cu<sub>3</sub>P?
4. Какой состав первичных кристаллов в начальный момент кристаллизации сплава Cu–50 % Ag–35 % Cu<sub>3</sub>P?
5. Какой состав последней капли жидкости в момент окончания кристаллизации сплава Cu–30 % Ag–30 % Cu<sub>3</sub>P?
6. Сколько критических точек содержит кривая охлаждения сплава Al–0,5 % Si–2 % Cu?
7. При какой температуре закончится кристаллизация сплава Al–8 % Si–1 % Cu?
8. При какой температуре начнется кристаллизация сплава Al–8 % Si–4 % Mg?
9. Какой состав фазы (Al) в сплаве Al–2 % Fe–12 % Mg при 300 °C?
10. Какую структуру следует ожидать у сплава Al–1 % Si–0,5 % Mg после кристаллизации и охлаждения до комнатной температуры?
11. В каком сплаве больше тройной эвтектики: Al–0,5 % Fe–20%Mg или Al–5 % Fe–22 % Mg?
12. Какой состав фазы (Al) в сплаве Al–20 % Si–1 % Mg при 540 °C?
13. Сколько структурных составляющих в сплаве Al–14 %Si–6 % Cu при комнатной температуре?
14. Сколько фаз в сплаве Al–0,2 % Fe–10 % Mg при 440 °C?

15. Как отличить по структуре два сплава: Al–13,5 % Si–3,1 % Cu и Al–10,1 % Si–3,6 % Cu?
16. Как отличить по кривым охлаждения два сплава: Al–6,2 % Si–2,8 % Cu и Al–2,8 % Si–6,2 % Cu?
17. Как отличить по кривым нагрева два сплава: Al–4 % Si–8 % Cu и Al–8 % Si–4 % Mg?
18. Сколько фаз в сплаве Al–14 % Si–0,3 % Mg при 520 °C?
19. Как изменится количество фазы Al<sub>2</sub>Cu при нагреве сплава Al–2 % Si–5 % Cu с 340 до 430 °C?
20. В каком сплаве больше кремниевой фазы при комнатной температуре: Al–9 % Si–4 % Mg или Al–8 % Si–1 % Mg?

Таблица 2.5

Данные по диаграмме Al–Cu–Si в области алюминиевого угла (рис. 2.7)

Нонвариантная реакция	Составы фаз, %							
	L		(Al)		(Si)		Al <sub>2</sub> Cu	
	Cu	Si	Cu	Si	Cu	Si	Cu	Si
L⇒(Al)+Al <sub>2</sub> Cu+(Si)*	27	5	4,5	1,1	0	~100	~52	0
Совместная растворимость Si и Cu в (Al) при разных температурах								
T, °C	525	500	460	400	300			
Cu, %	4,5	4,1	3,6	1,5	0,4			
Si, %	1,1	0,85	0,6	0,25	0,1			

\*525 °C

Таблица 2.6

Данные по диаграмме Al–Fe–Mg в области алюминиевого угла (рис. 2.8)

Нонвариантная реакция	Составы фаз, %							
	L		(Al)		Al <sub>3</sub> Fe		Al <sub>8</sub> Mg <sub>5</sub>	
	Fe	Mg	Fe	Mg	Fe	Mg	Fe	Mg
$L \Rightarrow (Al) + Al_3Fe + Al_8Mg_5^*$	0,37	32,2	<0,05	14,1	37	0	0	33
Совместная растворимость Mg и Fe в (Al) при разных температурах								
T, °C	449	400	350	300	250	200		
Mg, %	14,1	10,7	7,7	5,4	3,6	2,4		
Fe, %	<0,05							

\*449 °C

Таблица 2.7

Нонвариантные эвтектические реакции в системе Al–Mg–Si (рис. 2.7а)

Реакция	Точка на рис. 2.7а	T, °C	Состав L	
			Mg, %	Si, %
$L \Rightarrow (Al) + Mg_2Si$ (квазибинарная)	e <sub>3</sub>	595	8,15	7,75
$L \Rightarrow (Al) + (Si) + Mg_2Si$	E <sub>2</sub>	555	4,96	12,95
$L \Rightarrow (Al) + Mg_2Si + Al_8Mg_5$	E <sub>1</sub>	449	32,2	0,37

Таблица 2.8

Совместная растворимость магния и кремния в (Al) в системе Al–Mg–Si (рис. 2.7)

T, °C	(Al) + Mg <sub>2</sub> Si + Al <sub>8</sub> Mg <sub>5</sub>		(Al) + Mg <sub>2</sub> Si		(Al) + (Si) + Mg <sub>2</sub> Si	
	Mg, %	Si, %	Mg, %	Si, %	Mg, %	Si, %
595	–	–	1,17	0,68	–	–
577	–	–	1,10	0,63	–	–
552	–	–	1,00	0,57	0,83	1,06

527	–	–	0,83	0,47	0,6	0,8
502	–	–	0,70	0,40	0,5	0,65
452	15,3	0,1	0,48	0,27	0,3	0,45
402	11	<0,01	0,33	0,19	0,22	0,3
302	5	<0,01	0,19	0,11	0,1	0,15

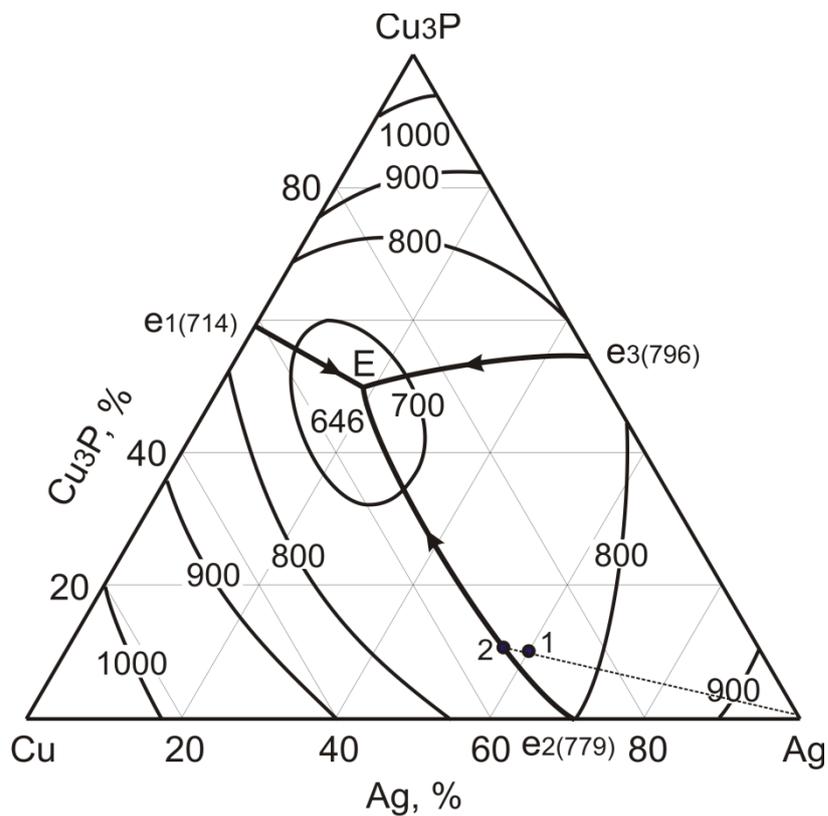


Рис. 2.1 Поверхность ликвидуса системы Cu–Ag–P

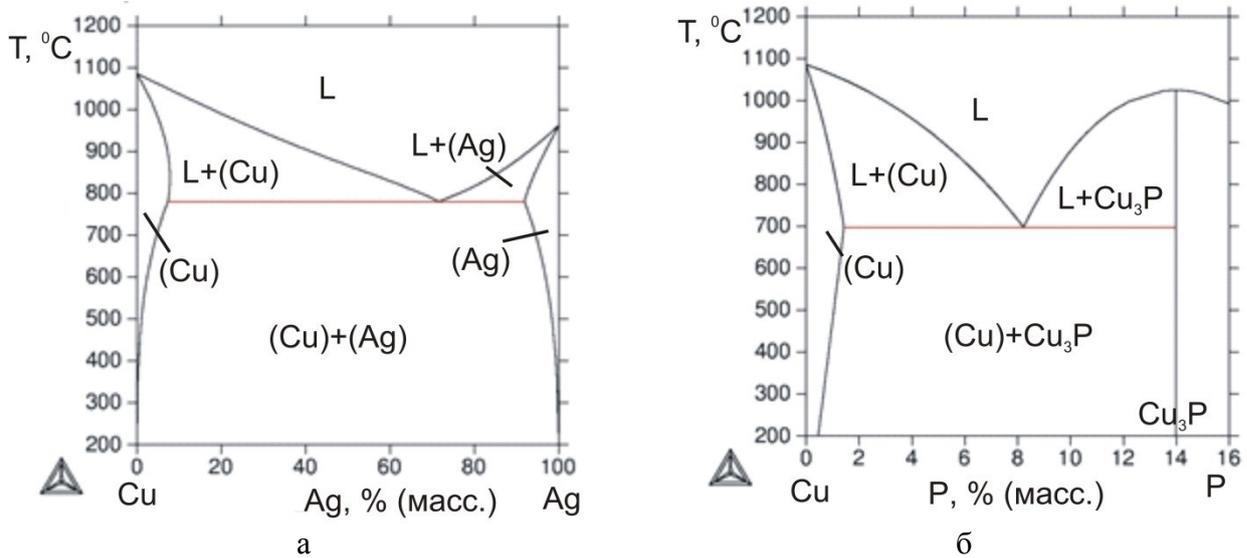


Рис. 2.2. Диаграммы двойных систем: а) Cu–Ag, б) Cu–P.

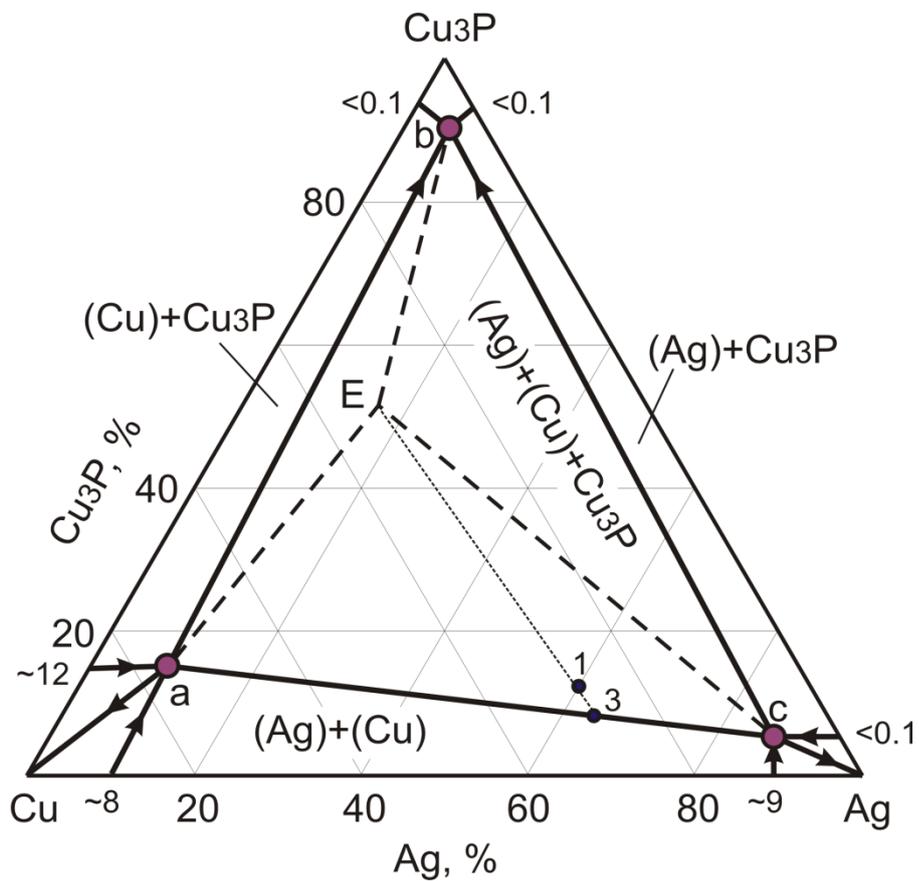


Рис. 2.3. Поверхность солидуса системы Cu–Ag–P

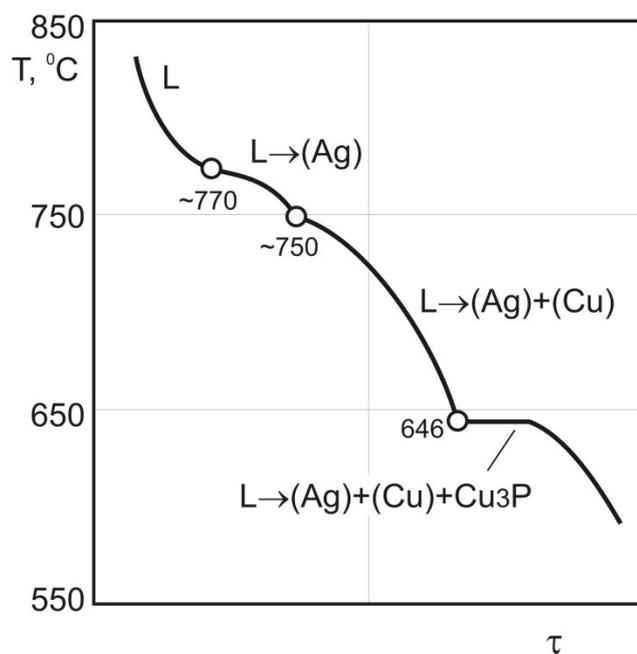


Рис. 2.4. Кривая охлаждения сплава Ag–30%Cu–10%Cu<sub>3</sub>P

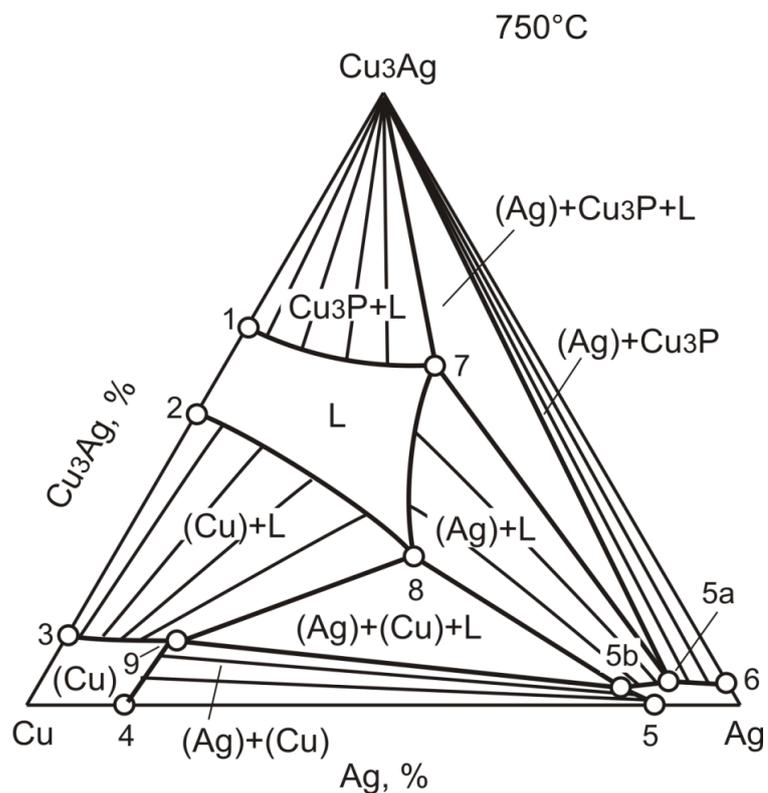


Рис. 2.5. Изотермическое сечение диаграммы Cu–Ag–P при 750 °С

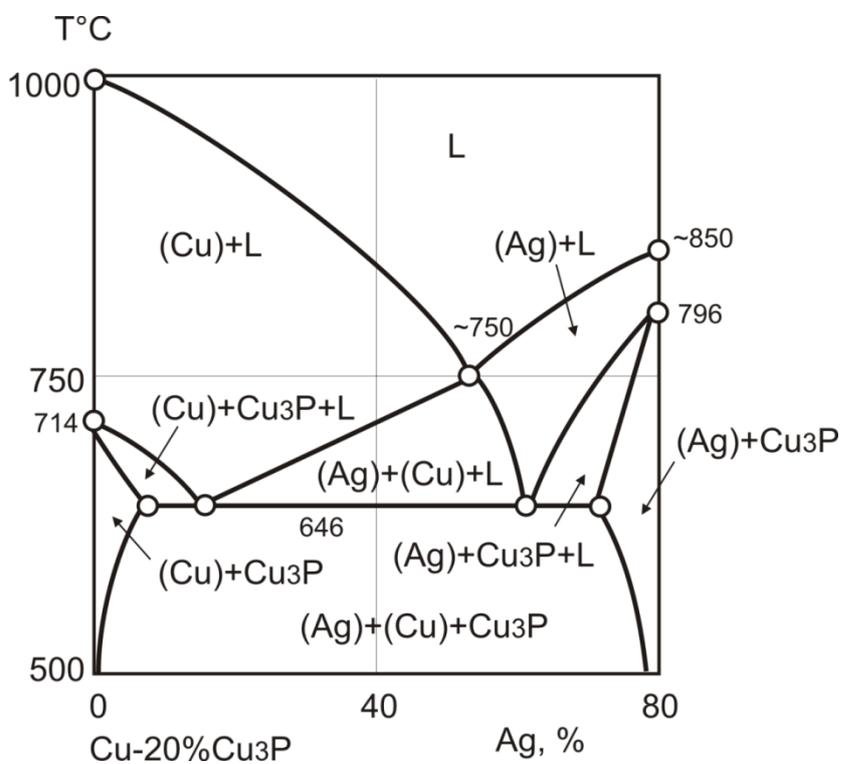
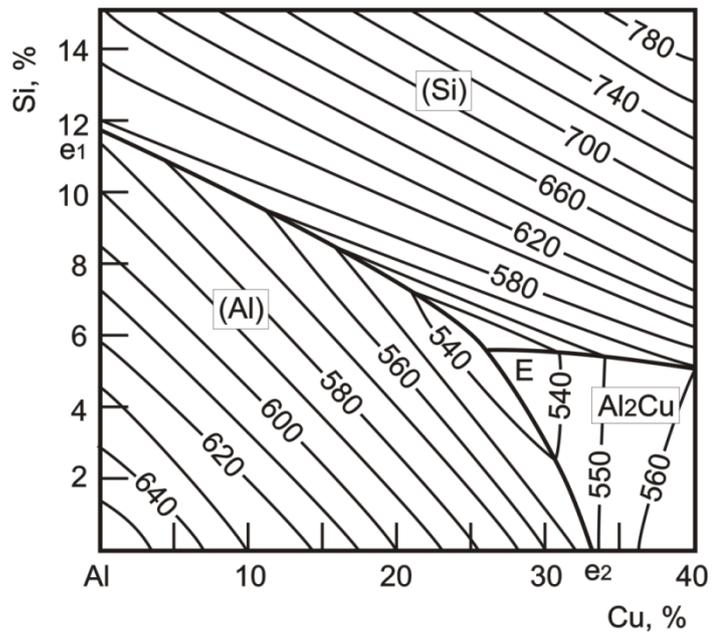
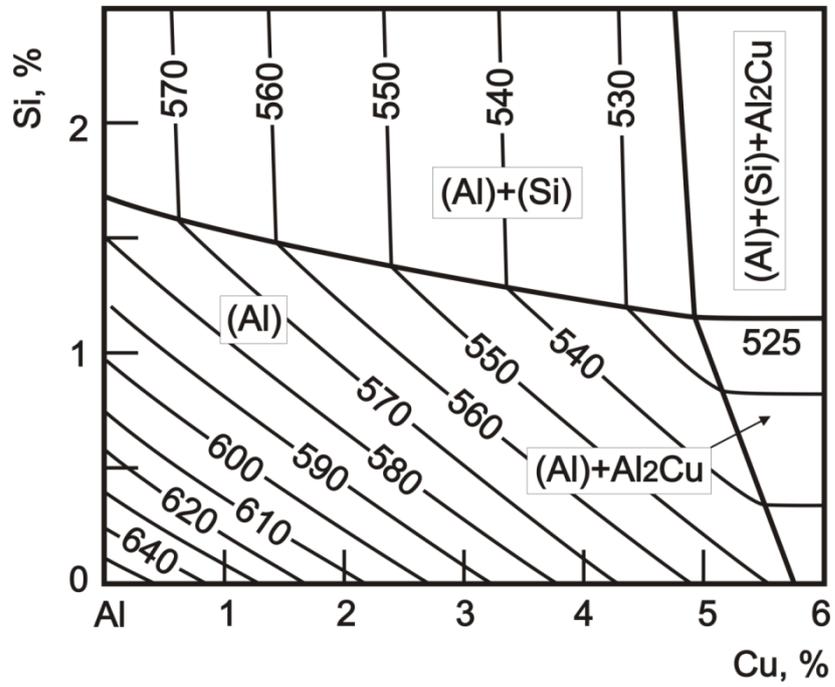


Рис. 2.6. Политермическое сечение диаграммы Cu–Ag–P при 20%Cu<sub>3</sub>P



a



6

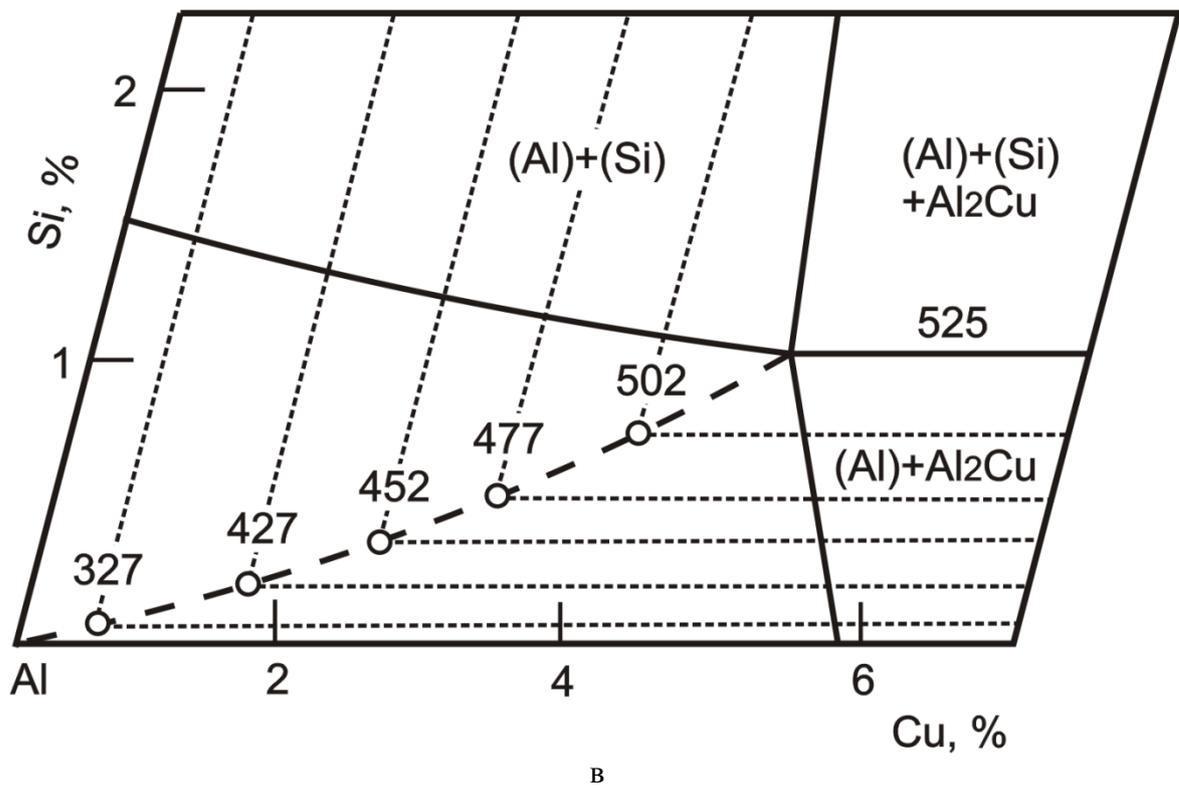
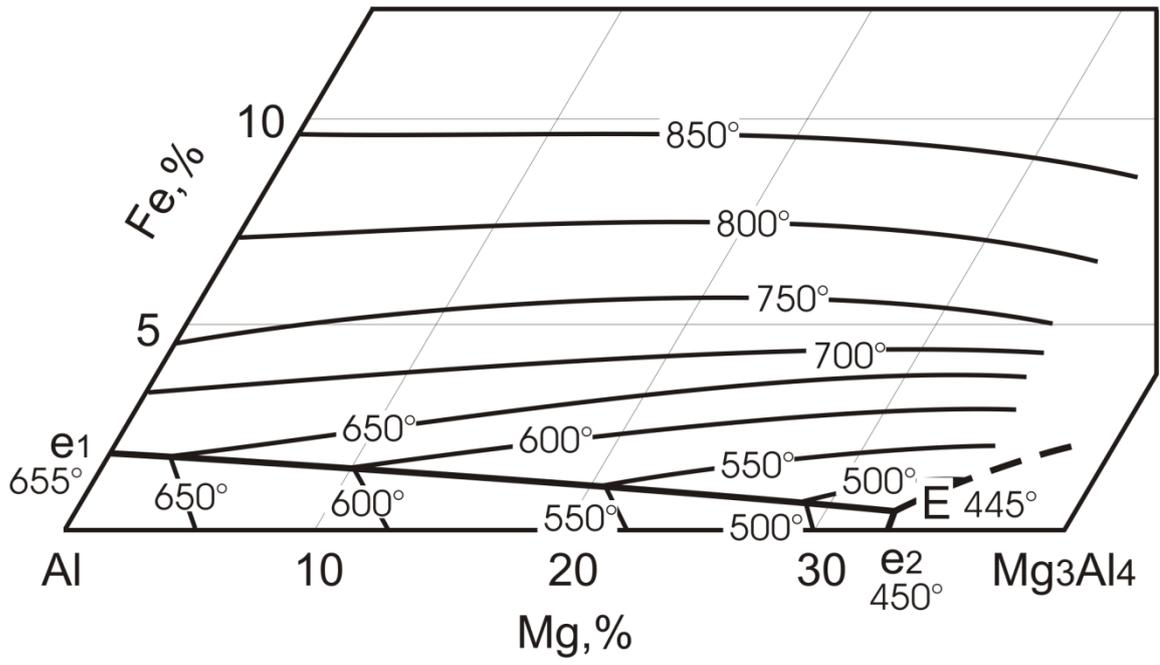
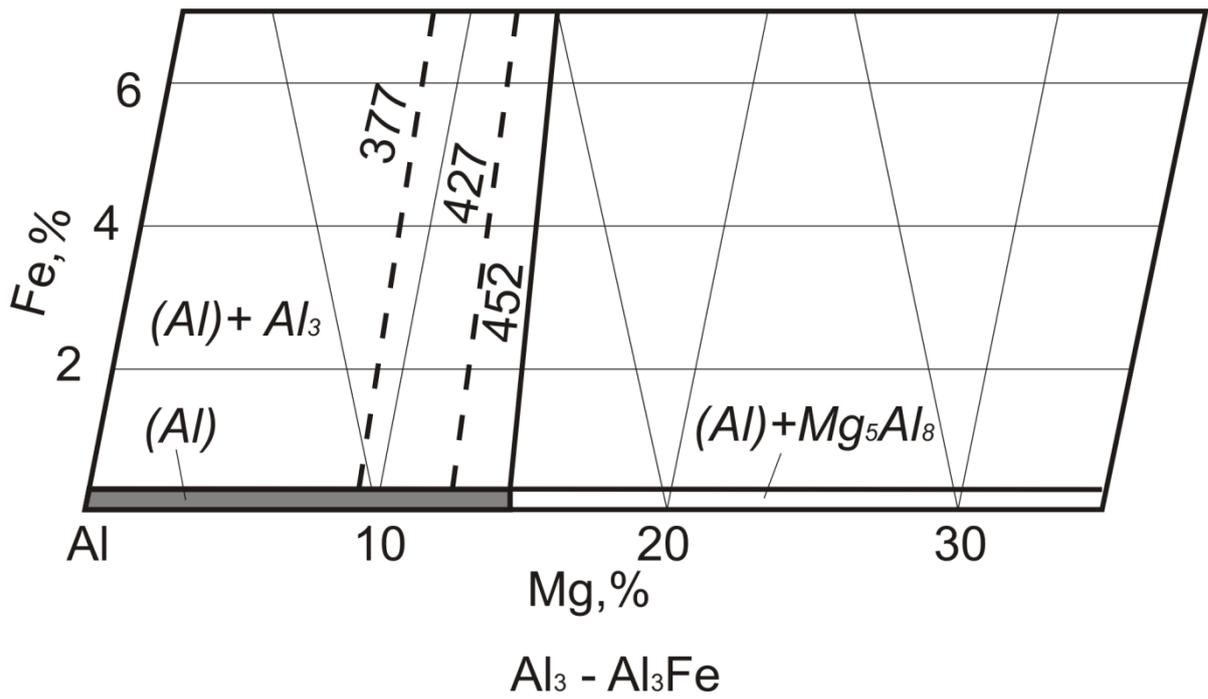


Рис. 2.7. Диаграмма системы Al-Cu-Si в области богатой алюминием:

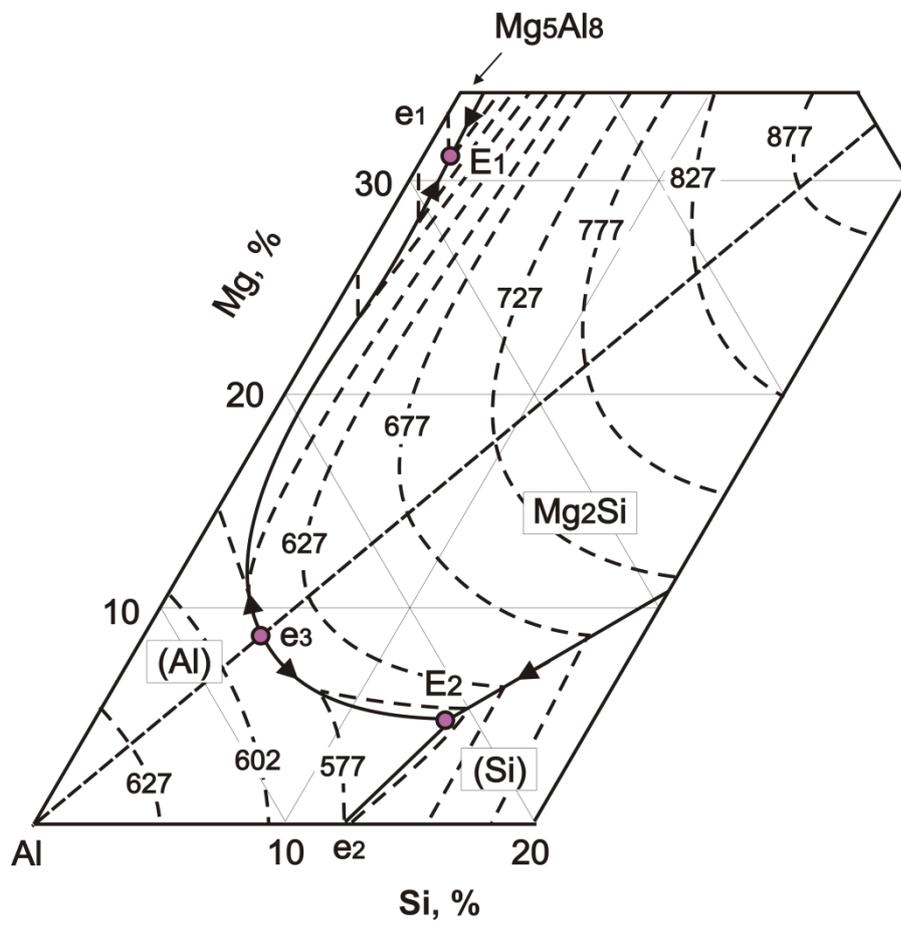


a

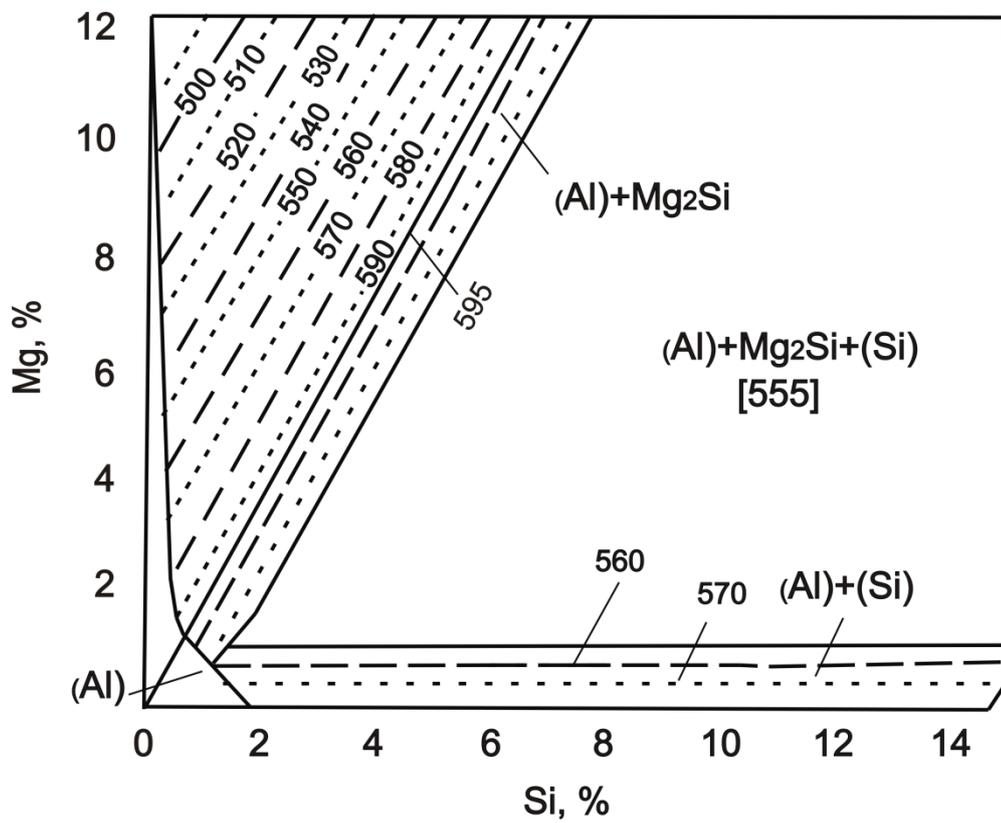


б

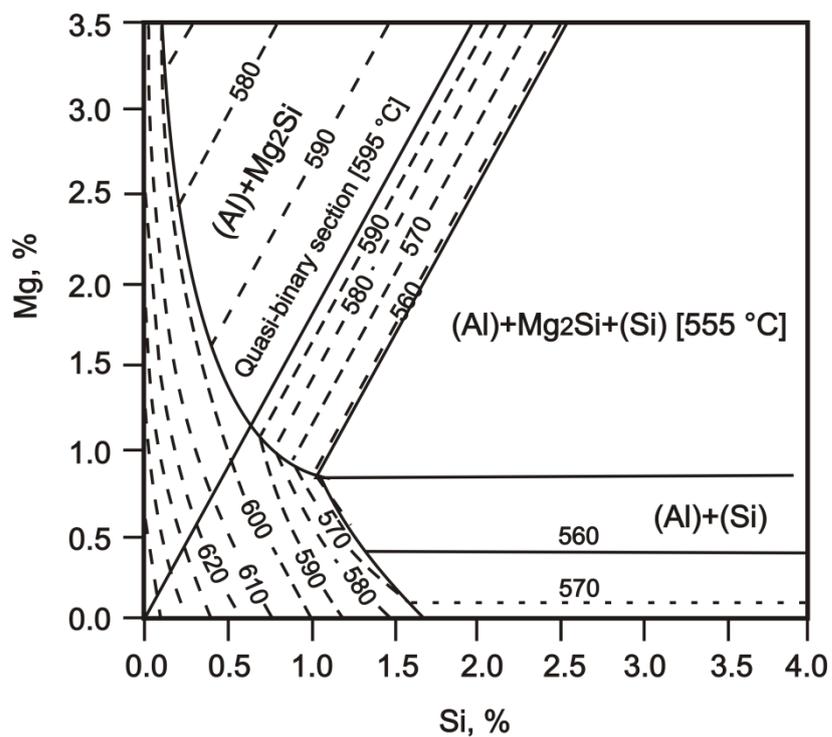
Рис. 2.8. Диаграмма системы Al–Mg–Fe в области богатой алюминием:



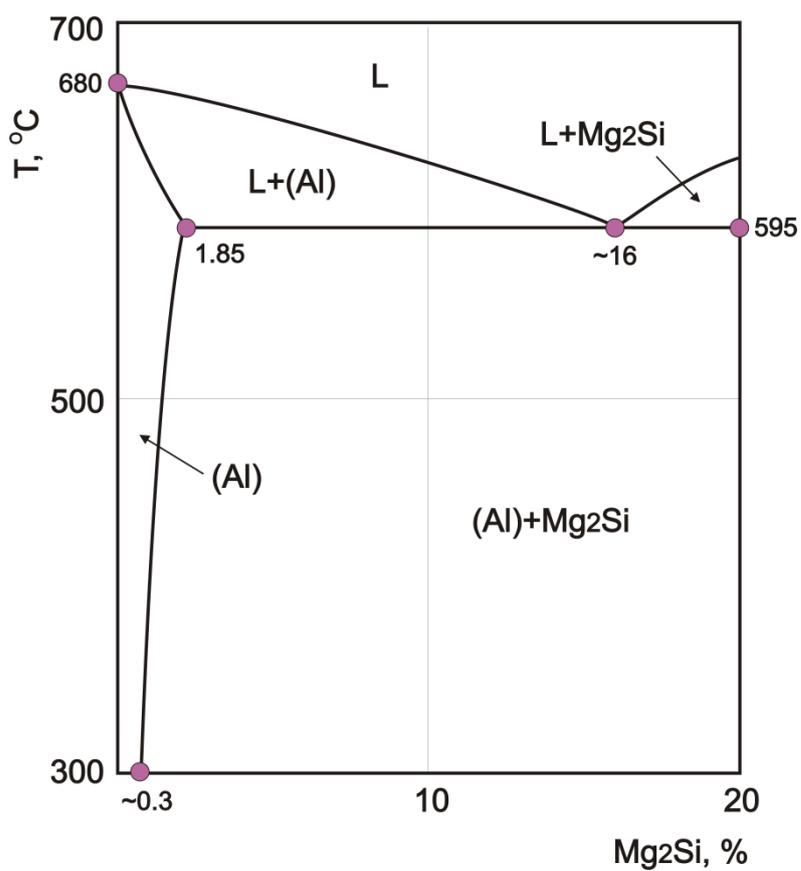
a



6



B



Г

Рис. 2.9. Диаграмма системы Al–Mg–Si в области богатой алюминием.

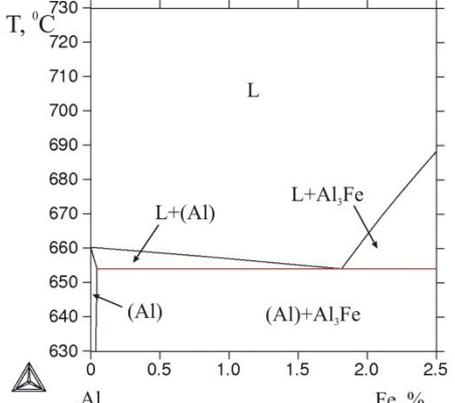
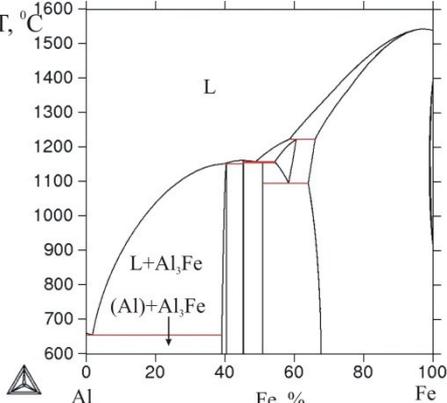
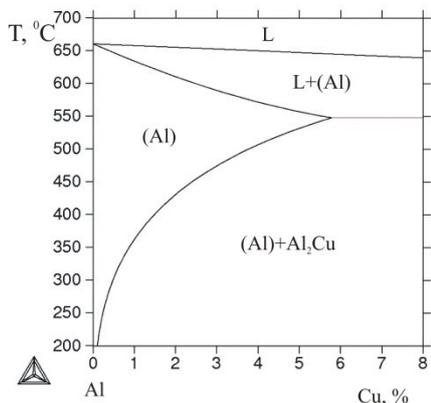
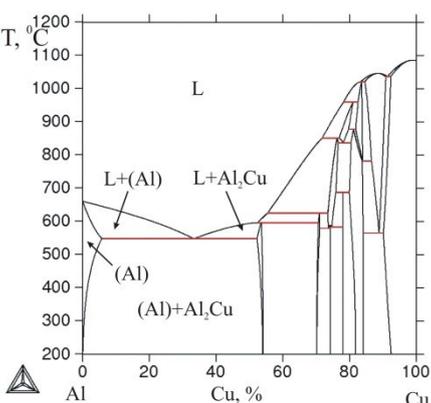
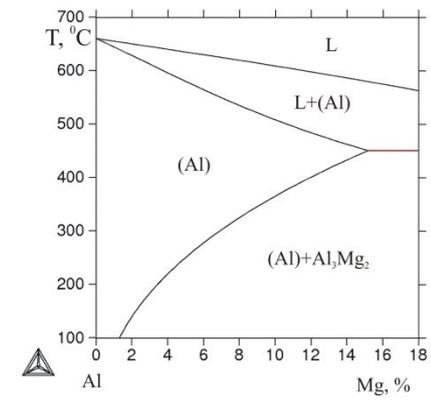
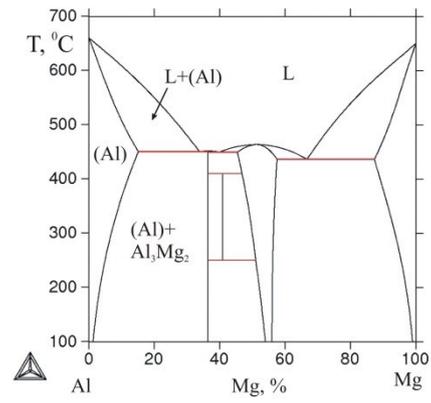
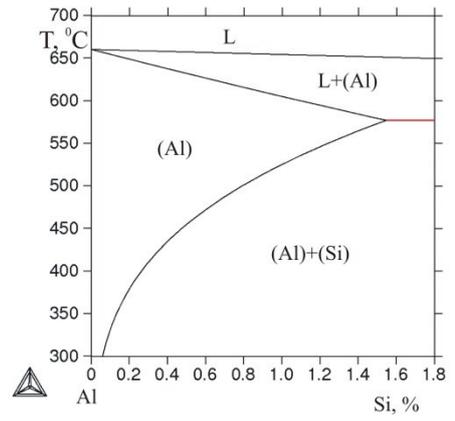
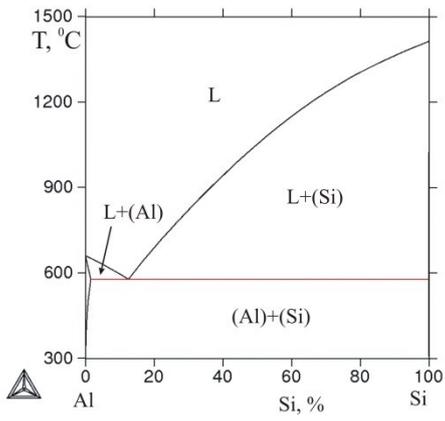


Рис. 2.10. Двойные диаграммы состояния Al-Si, Al-Mg, Al-Cu, Al-Fe.

### Домашнее задание №3

## Графический анализ реальных фазовых диаграмм тройных систем с невариантными эвтектическими и перитектическими превращениями

### 3.1. Цель работы

Получение навыков графического анализа реальных диаграмм состояния тройных систем с невариантными эвтектическими и перитектическими превращениями и переменной растворимостью компонентов в твердом состоянии (в одной фазе).

### 3.2. Теоретическое введение

В большинстве тройных диаграмм состояния имеются перитектические реакции, по которым, в частности, образуются инконгруэнтноплавящиеся промежуточные фазы. Анализ таких диаграмм более сложен по сравнению с ранее рассмотренными, а образующиеся структуры, как правило, сильно отличаются от равновесных.

В качестве примера рассматривается диаграмма состояния Al-Fe-Si в области алюминиевого угла. В равновесии с (Al) кроме фаз из двойных систем могут быть 2 тройных соединения:  $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$  ( $\alpha$ ) и  $\text{Al}_5\text{FeSi}$  ( $\beta$ ). Общий вид диаграммы, а также проекции ликвидуса и солидуса приведены на рис. 3.1. В данной системе протекают три четырехфазных реакции с участием (Al):  $L + \text{Al}_3\text{Fe} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ ;  $L + \text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_5\text{FeSi}$  и  $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_3\text{FeSi} + (\text{Si})$ , составы фаз приведены в табл. 3.1. В твердом состоянии имеются три трехфазные области:  $(\text{Al}) + \text{Al}_3\text{Fe} + \text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ ,  $(\text{Al}) + \text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si} + \text{Al}_5\text{FeSi}$  и  $(\text{Al}) + \text{Al}_5\text{FeSi} + (\text{Si})$ . Принимая во внимание, что фазы  $\text{Al}_3\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$  ( $\alpha$ ),  $\text{Al}_5\text{FeSi}$  ( $\beta$ ) и (Si) имеют почти постоянный состав (см. Приложение А), то для определения конодных треугольников при заданной температуре нужно определить только состав (Al). Для этого следует воспользоваться данными по растворимости железа и кремния в (Al), которые приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.1

Невариантные реакции в алюминиевом углу системы Al-Fe-Si

Реакция	Точка*	T, °C	Состав L, %		Состав (Al), %	
			Fe	Si	Fe	Si
$L \rightarrow (Al) + Al_5FeSi + (Si)$	E	576	0,78	11,7	0,01	1,6
$L + Al_3Fe \rightarrow (Al) + Al_8Fe_2Si$	P <sub>1</sub>	629	2	4,2	0,05	0,6
$L + Al_8Fe_2Si \rightarrow (Al) + Al_5FeSi$	P <sub>2</sub>	611	1,8	6,2	0,04	1,1

\* на рис. 3.1б

Таблица 3.2

Растворимости железа и кремния в алюминиевом твердом растворе в системе Al–Fe–Si

T, °C	(Al)+Al <sub>3</sub> Fe+Al <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> Si(α)		(Al)+Al <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> Si(α)+Al <sub>5</sub> FeSi(β)		(Al)+Al <sub>5</sub> FeSi(β)+(Si)	
	Fe, %	Si, %	Fe, %	Si, %	Fe, %	Si, %
629	0,052	0,64	–	–	–	–
611	–	–	0,04	0,82	–	–
600	0,033	0,4	0,033	0,82	–	–
576	–	–	–	–	0,01	1,65
550	0,016	0,2	0,016	0,42	0,008	1,3
500	0,009	0,11	0,008	0,22	0,005	0,8
450	0,004	0,06	0,004	0,11	0,003	0,44
400	0,002	0,03	0,002	0,06	0,002	0,30

Для анализа тройных сплавов системы Al–Fe–Si необходимы все изображения, показанные на рис. 3.1, и данные табл. 3.1-3.2. Кроме того, полезными могут быть и двойные диаграммы со стороны алюминия (см. рис. 2.10). В качестве примера рассматривается кривая охлаждения сплава Al–3% Si–0,5% Fe (рис. 3.2). Поскольку фигуративная точка этого сплава попадает в область первичной кристаллизации (Al) (рис. 3.1.б), то первой реакцией будет

$L \rightarrow (Al)$ . Далее будет протекать моновариантная эвтектическая реакция  $L \rightarrow (Al) + Al_8Fe_2Si$ , т.к. состав жидкости должен прийти на политерму  $P_1-P_2$ .

Сплав  $Al-3\% Si-0,5\% Fe$  попадает в четырехугольник  $b_2-\alpha-\beta-P_2$ , поэтому в нем должна протекать неинвариантная перитектическая реакция  $L + \alpha \rightarrow (Al) + \beta$ , которая завершается исчезновением соединения  $\alpha$  (так как сплав находится в треугольнике  $b_2-\beta-P_2$ ). Продолжится кристаллизация по моновариантной эвтектической реакции  $L \rightarrow (Al) + \beta$  (состав жидкости меняется по линии  $P_2-E$ ), а завершается неинвариантной эвтектической реакцией в точке  $E$  (см. табл. 3.1). При охлаждении до комнатной температуры фазовый состав сохраняется, но из-за снижения растворимостей железа и особенно кремния в  $(Al)$  (см. табл. 3.2), будет происходить образование вторичных выделений кремниевой фазы (и очень незначительное количество фазы  $\beta$ ).

Все изотермические разрезы при температурах ниже  $576^\circ C$  имеют качественно одинаковый вид с тремя трехфазными областями (рис. 3.3а), следует ориентироваться на поверхность солидуса (рис. 3.1г). Отличие будет заключаться только в положении точек  $b_1$ ,  $b_2$  и  $b_3$ , которые при снижении температуры будут сходить вблизи чистого алюминия. При более высоких температурах появится область жидкой фазы, поэтому надо определять точки на соответствующих политермах. На рис. 3.3б показан изотермический разрез при  $600^\circ C$ . Эта температура находится в интервале между  $611$  и  $576^\circ C$ , следовательно, как это следует из рис. 3.1б появится точка на политерме ликвидуса  $P_1-P_2$  (на рис. 3.3 она не показана, т.к. находится вне области разреза) и точка на политерме солидуса  $b_2-b_3$  (рис. 3.1г). Таким образом, определяется положение области  $L + (Al) + \beta$ . Выявление размеров двух других трехфазных областей ( $(Al) + \alpha + \beta$  и  $(Al) + Al_3Fe + \alpha$ ) требует определения положения точек  $b_1$  и  $b_2$  при температуре разреза (их положение вытекает из табл. 3.2). С учетом двойных диаграмм  $Al-Si$  и  $Al-Fe$  (см. рис. 2.10) выявляется положение двухфазных областей:  $(Al) + Al_3Fe$ ,  $(Al) + \alpha$ ,  $(Al) + \beta$  и  $L + (Al)$ .

Полиэтермические разрезы этой системы в области алюминиевого угла имеют достаточно сложное строение. В качестве примера на рис. 3.4. приведен разрез при 0,5% Fe, который демонстрируют сильное влияние кремния на фазовый состав. Исходный сплав, как следует из диаграммы Al-Fe, имеет две критические точки, отвечающие ликвидусу (около 659 °C) и солидусу (при 655 °C). Хотя число пересечений с различными поверхностями велико (т.е. большое число элементарных участков), в диапазоне до 3% Si первично кристаллизуется только (Al). С другой стороны, разрез пересекает все три инвариантных плоскости, что обуславливает наличие трех горизонталей. Левая граница нижней горизонтали (576 °C) отвечает пересечению со стороной (Al)+ $\beta$  эвтектического треугольника (который определяет солидус самых легкоплавких сплавов этой системы). Очевидно, что под ней должна быть трехфазная область (Al)+ $\beta$ +(Si).

Средняя горизонталь (611 °C) образуется при пересечении с четырехугольником (Al)- $\alpha$ - $\beta$ -P<sub>2</sub> (рис. 3.1a). В сплавах разреза перитектическая реакция L+ $\alpha$ →(Al)+ $\beta$  может заканчиваться исчезновением как жидкости, так и фазы  $\alpha$ , поэтому на этой горизонтали имеется точка внутри (пересечение с отрезком (Al)- $\beta$ ). Таким образом, ниже этой горизонтали располагаются две трехфазные области: (Al)+ $\beta$ + $\alpha$  и L+(Al)+ $\beta$  (рис. 3.4). Верхняя горизонталь (629 °C) образуется при пересечении с четырехугольником (Al)-Al<sub>3</sub>Fe- $\alpha$ -P<sub>1</sub>, которому соответствует инвариантная перитектическая реакция L+Al<sub>3</sub>Fe→(Al)+ $\alpha$ . Эта реакция в сплавах рассматриваемого разреза также может заканчиваться исчезновением, как жидкости, так и твердой фазы. Точка внутри верхней горизонтали отвечает пересечению с отрезком (Al)- $\alpha$ , она разделяет две трехфазные области под горизонталью: (Al)+Al<sub>3</sub>Fe+ $\alpha$  и L+(Al)+ $\alpha$  (рис. 3.4).

Левые отрезки перитектических горизонталей являются линиями солидуса, а правые - промежуточными линиями. Две другие промежуточные линии отвечают началу инвариантных эвтектических реакций: L→(Al)+Al<sub>3</sub>F и L→(Al)+ $\alpha$ . Они образуются при

пересечении вертикальной плоскости разреза с соответствующими линейчатыми поверхностями ( $a_1-b_1-P_1-e_1$  и  $b_1-b_2-P_2-P_1$ , см. рис. 3.1 б, г).

Линии сольвуса начинаются от горизонталей и сдвигаются влево (рис. 3.4), что связано с уменьшением растворимости кремния (в меньшей степени железа) при понижении температуры (см. табл. 3.2). При комнатной температуре они практически сходятся вблизи чистого алюминия. Однофазных областей в данном политермическом разрезе нет, поэтому линии сольвуса разделяют только двух- и трехфазные области.

Близкое строение имеют диаграммы состояния Al-Cu-Mg (рис. 3.5) и Al-Cu-Fe (рис. 3.6) в области алюминиевого угла. В них протекают неинвариантные эвтектические и перитектические реакции с участием двойных и тройных соединений. Необходимые для анализа этих диаграмм значения приведены в табл. 3.3-3.6 и Приложении А.

### **3.3. Порядок проведения работы**

3.3.1 Используя изображения заданной диаграммы (Al-Cu-Mg или Al-Cu-Fe), данные табл. 3.3-3.6 и Приложения А, а также соответствующие двойные диаграммы (рис. 2.10), построить кривую охлаждения заданного сплава (см. табл. 3.7), указав реакции.

3.3.2 Построить изотермическое сечение при заданной температуре (см. табл. 3.7).

3.3.3 Построить политермическое сечение при заданной концентрации одного из компонентов (см. табл. 3.7).

### **3.4. Требования к отчету по работе**

Отчет должен содержать:

- рисунки с изотермами ликвидуса, солидуса и сольвуса заданной тройной диаграммы, отметить на них заданный сплав и линию политермического разреза;
- кривую охлаждения заданного сплава с указанием всех реакций;
- изотермическое сечение при заданной температуре;

– политермическое сечение при заданной концентрации одного из компонентов.

Таблица 3.3

Нонвариантные реакции в алюминиевом угле системы Al–Cu–Mg

Реакция	Точка на рис. 3.5а	Т, °С	Состав L	
			Cu, %	Mg, %
$L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_2CuMg (S)$	E <sub>1</sub>	507	30	6
$L \rightarrow (Al) + Al_2CuMg *$	e <sub>3</sub>	518	24,5	10,1
$L + Al_2CuMg \rightarrow (Al) + Al_6CuMg_4 (T)$	P	467	10	26
$L \rightarrow (Al) + Al_8Mg_5 + Al_6CuMg_4$	E <sub>2</sub>	449	2,7	32

\* на квазибинарном разрезе Al- Al<sub>2</sub>CuMg

Таблица 3.4

Растворимости меди и магния в алюминиевом твердом растворе в системе Al–Cu–Mg (рис. 3.5б)

Т, °С	(Al) + Al <sub>2</sub> Cu + Al <sub>2</sub> CuMg		(Al) + Al <sub>2</sub> CuMg + Al <sub>6</sub> CuMg <sub>4</sub>		(Al) + Al <sub>8</sub> Mg <sub>5</sub> + Al <sub>6</sub> CuMg <sub>4</sub>	
	Cu, %	Mg, %	Cu, %	Mg, %	Cu, %	Mg, %
507	4,1	1,6	–	–	–	–
467	–	–	0,4	9	–	–
450	2,6	1,1	0,35	8,5	–	–
449	–	–	–	–	0,3	10,5
400	1,8	0,8	0,3	7,4	0,2	9,5
350	0,9	0,5	0,1	6,2	0,1	7,6

Таблица 3.5

Нонвариантные реакции в алюминиевом угле системы Al–Cu–Fe

Реакция	Точка на рис. 3.6а	Т, °С	Состав фаз			
			L		(Al)	
			Cu, %	Fe, %	Cu, %	Fe, %
$L + Al_3Fe \rightarrow (Al + Al_6(FeCu))$	P <sub>1</sub>	620	10,8	1,4	1,5	0,03
$L + Al_6(FeCu) \rightarrow (Al) + Al_7Cu_2Fe$	P <sub>2</sub>	590	20,0	1,0	3,0	0,02
$L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_7Cu_2Fe$	E	545	32,5	0,3	5,3	0,03

Таблица 3.6

Растворимости меди и железа в алюминиевом твердом растворе в системе Al–Cu–Fe (рис. 3.6б)

Т, °С	(Al) + Al <sub>2</sub> Cu + Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe		(Al) + Al <sub>6</sub> (FeCu) + Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe		(Al) + Al <sub>3</sub> Fe + Al <sub>6</sub> (FeCu)	
	Cu, %	Fe, %	Cu, %	Fe, %	Cu, %	Fe, %
552	5.65	0.018	2.00	0.015	0.60	0.013
527	5.00	0.012	1.75	0.010	0.50	0.009
502	4.00	0.005	1.50	0.005	0.40	0.006
477	3.30	0.003	1.00	0.003	0.30	0.003
452	2.56	0.002	0.80	0.002	0.23	0.002
427	1.50	0.001	0.58	0.001	0.19	0.001

Таблица 3.7

Варианты задания к домашнему заданию № 3

№	Сплав	Т, °С*	Конц., **	№	Сплав	Т, °С*	Конц., %**
диаграмма Al-Cu-Mg (рис. 3.5)				диаграмма Al-Cu-Fe (рис. 3.6)			
1	2%Cu,10%Mg	310	5%Mg	10	2%Cu,1%Fe	320	1%Cu
2	12%Cu,5%Mg	580	15%Mg	11	8%Cu,0,3%Fe	590	4%Cu

3	5%Cu,5%Mg	420	10%Mg	12	10%Cu,0,6%Fe	430	13%Cu
4	13%Cu,10%Mg	460	6%Cu	13	4%Cu,1%Fe	560	1%Fe
5	15%Cu,3%Mg	525	3%Cu	14	7%Cu,2%Fe	510	0,5%Fe
6	6%Cu,6%Mg	490	12%Cu	15	1,5%Cu,2,5%Fe	290	2%Fe
7	10%Cu,12%Mg	410	95%Al	16	3%Cu,1%Fe	555	97%Al
8	14%Cu,6%Mg	550	90%Al	17	4%Cu,0,2%Fe	610	99%Al
9	3%Cu,8%Mg	510	86%Al	18	11%Cu,1,5%Fe	485	7%Cu

\* температура изотермического разреза;

\*\* постоянная концентрация политермического разреза;

области построения: для диаграммы Al-Cu-Mg до 20% Mg и 15% Cu; для диаграммы Al-Cu-Fe до 3% Fe и 15% Cu

### Литература

1. Белов Н.А. Диаграммы состояния тройных и четверных систем (учебное пособие для вузов) - М.: МИСиС, 2007 – 360 с.

2. Новиков И.И., Золоторевский В.С., Портной В.К., Белов Н.А., Ливанов Д.В., Медведева С.В., Аксенов А.А., Евсеев Ю.В. Металловедение. Учебник. Т. I. – М.: Издательский Дом МИСиС, 2014. – 496 с.

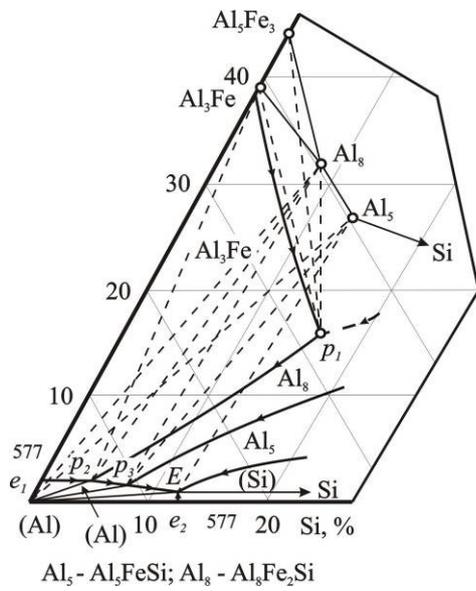
### Контрольные вопросы

1. Сколько критических точек содержит кривая охлаждения сплава Al-2 % Si-3 % Fe?
2. Сколько критических точек содержит кривая охлаждения сплава Al-3 % Cu-2 % Fe?
3. Сколько критических точек содержит кривая охлаждения сплава Al-6 % Cu-8 % Mg?

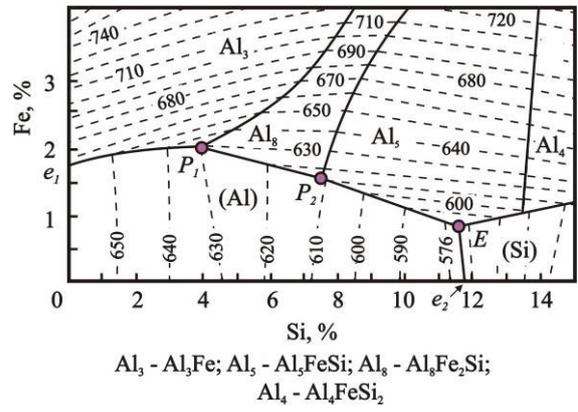
4. При какой температуре закончится кристаллизация сплава Al–8 % Si–1 % Fe?
5. При какой температуре начнется кристаллизация сплава Al–3 % Si–4 % Fe?
6. Оцените состав фазы (Al) в сплаве Al–2 % Fe–10 % Si при 300 °C?
7. Постройте кривую охлаждения сплава Al–13 % Si–0,2 % Fe?
8. В каком сплаве больше тройной эвтектики: Al–0,5 % Fe–7 % Si или Al–2 % Fe–8 % Si?
9. Оцените состав жидкой фазы (Al) в сплаве Al–5 % Si–1,5 % Fe при 620 °C?
10. При какой температуре в сплаве Al–3 % Si–2 % Fe максимальное количество фазы  $Al_3Fe_2Si$ ?
11. При какой температуре в сплаве Al–3 % Si–4 % Fe максимальное количество фазы  $Al_3FeSi$ ?
12. Сколько фаз в сплаве Al–0,25 % Fe–8 % Cu при 420 °C?
13. Как отличить по кривым охлаждения два сплава: Al–0,1 % Fe–6 % Cu и Al–2 % Fe–4 % Cu?
14. Исчезновением какой фазы закончится реакция  $L+Al_2CuMg \rightarrow (Al)+Al_6CuMg_4$  (T) в сплаве Al–8 % Mg–8 % Cu?
15. Исчезновением какой фазы закончится реакция  $L+Al_3Fe \rightarrow (Al)+Al_3Fe_2Si$  в сплаве Al–1 % Si–4 % Fe?
16. Исчезновением какой фазы закончится реакция  $L+Al_6(FeCu) \rightarrow (Al)+Al_7Cu_2Fe$  в сплаве Al–4 % Cu–3 % Fe?
17. Как изменится количество фазы  $Al_2Cu$  при нагреве сплава Al–1 % Fe–8% Cu с 200 до 400 °C?
18. Как изменится концентрация магния в (Al) при нагреве сплава Al–8 % Mg–2 % Cu с 260 до 320 °C?

19. Будет ли протекать реакция  $L + Al_3Fe \rightarrow (Al) + Al_6(FeCu)$  при кристаллизации сплава Al-3 % Fe-2 % Cu?

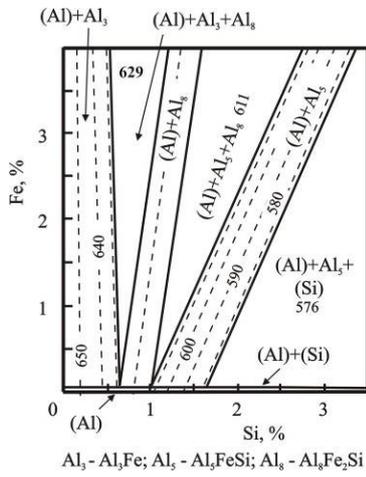
20. Будет ли протекать реакция  $L + Al_8Fe_2Si \rightarrow (Al) + Al_5FeSi$  при кристаллизации сплава Al-1 % Fe-4 % Si?



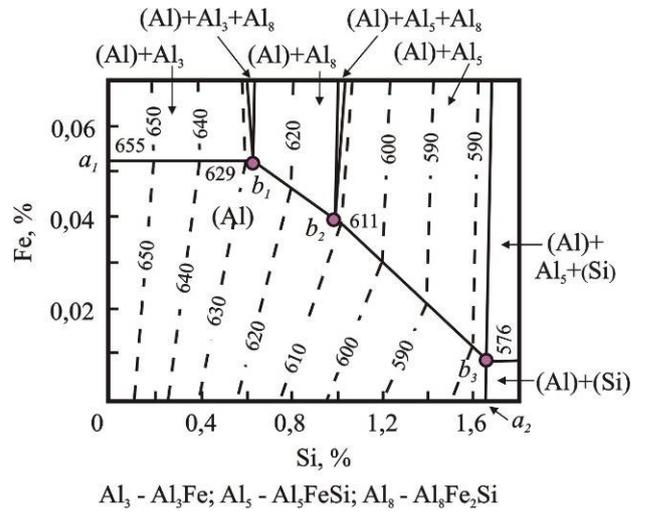
а



б



в



г

Рис. 3.1. Диаграмма системы Al–Fe–Si в области богатой алюминием

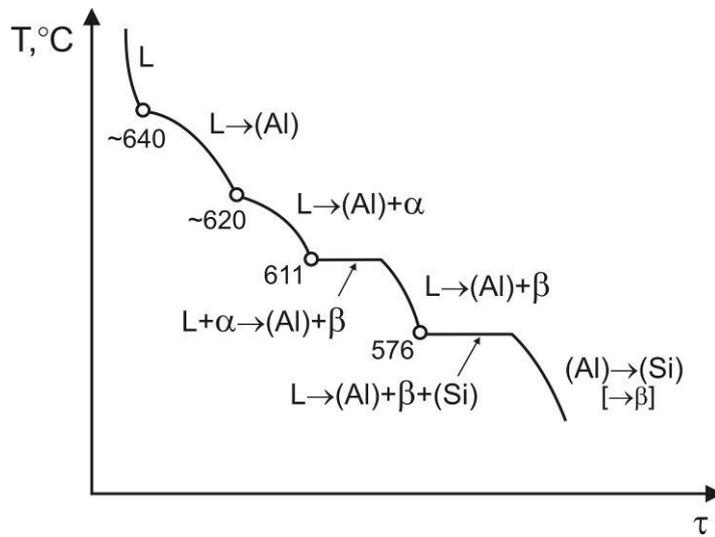
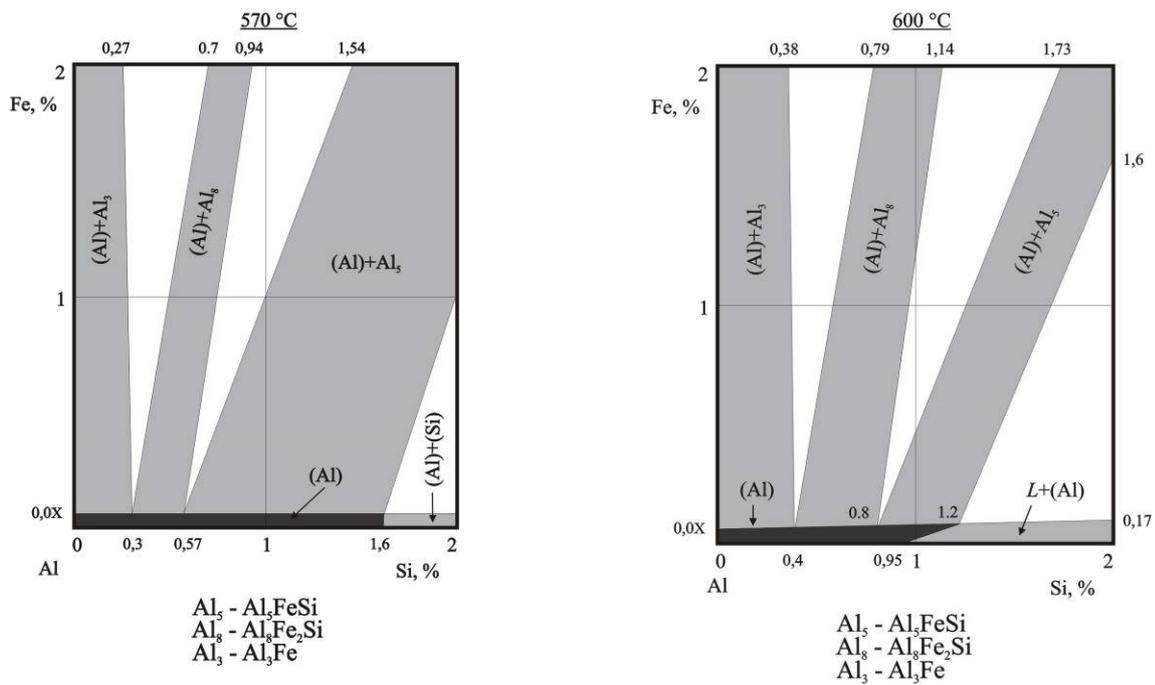


Рис. 3.2. Кривая охлаждения сплава Al-3% Si-0,5% Fe



а

б

Рис. 3.3. Изотермические сечения диаграммы Al-Fe-Si

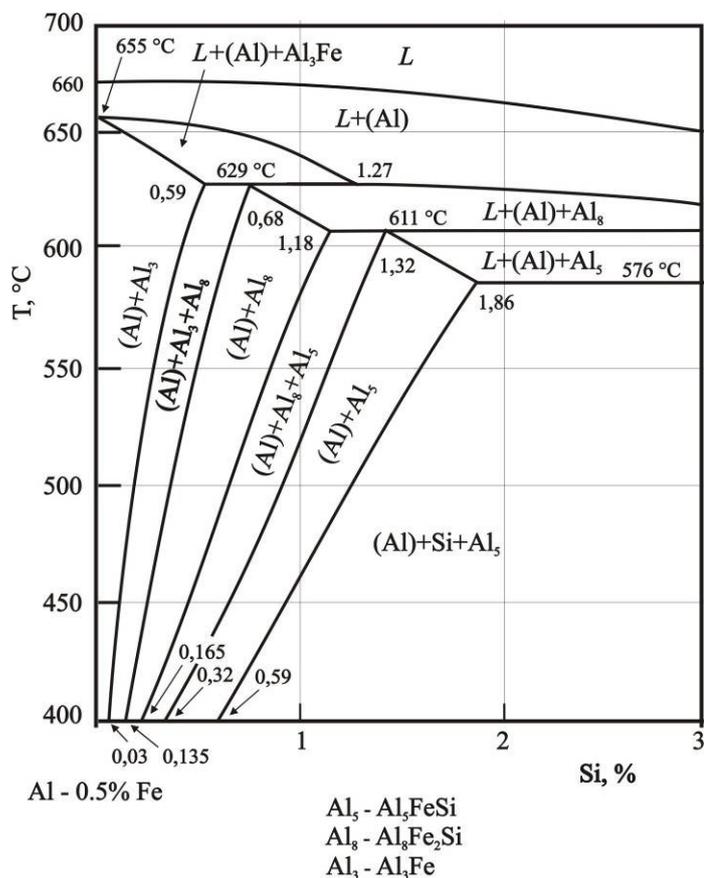


Рис. 3.4. Политермическое сечения диаграммы Al-Fe-Si при 0,5% Fe

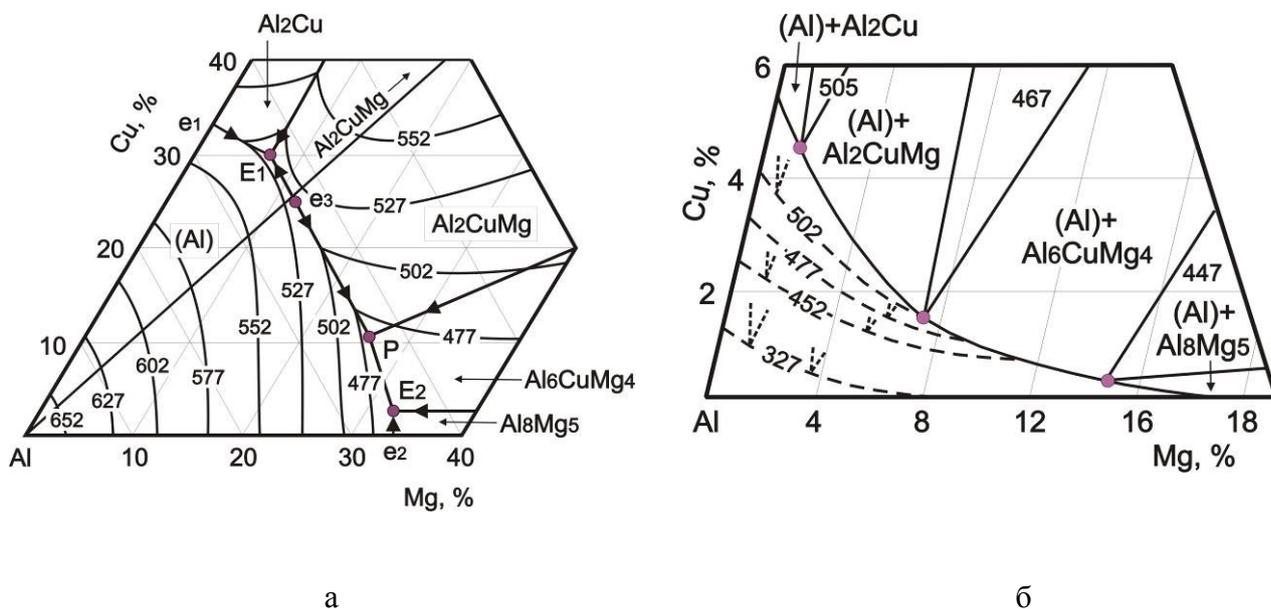
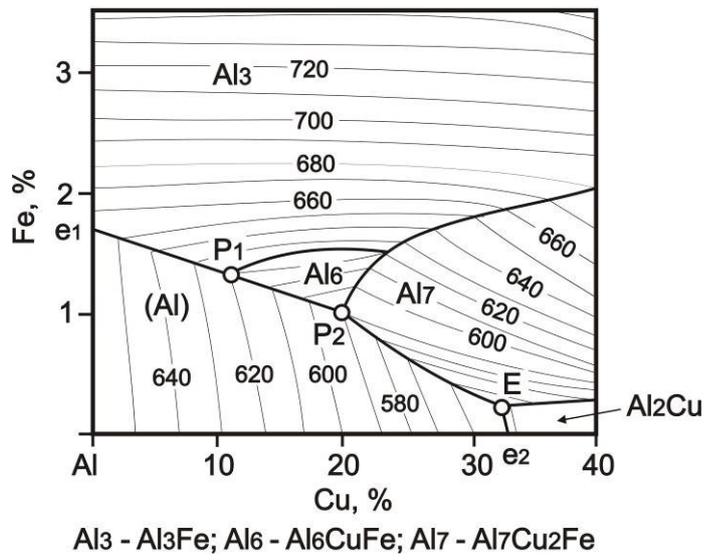
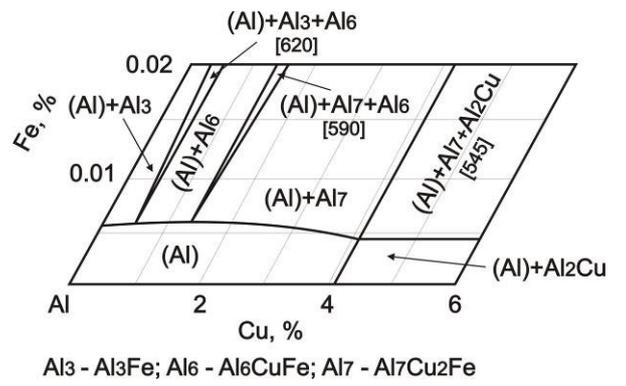


Рис. 3.5. Диаграмма системы Al-Cu-Mg в области богатой алюминием



a



б

Рис. 3.6. Диаграмма системы Al–Cu–Fe в области богатой алюминием

## Домашнее задание № 4

### Количественный анализ реальных фазовых диаграмм многокомпонентных систем с использованием программы Thermo-Calc

#### 4.1. Цель работы

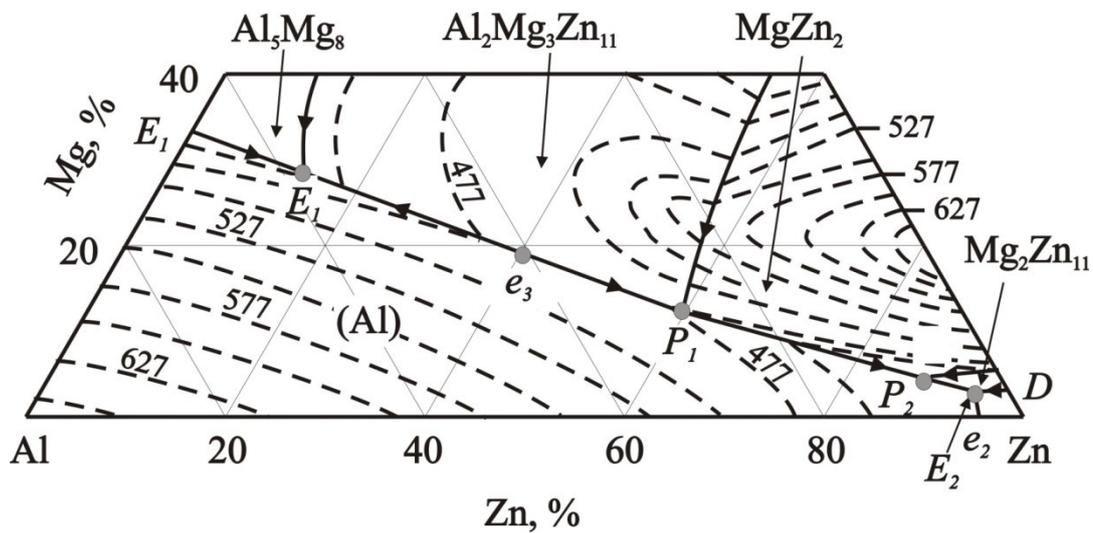
Освоить принцип и методику расчета реальных диаграмм состояния тройных и четверных систем на компьютере в программе Thermo-Calc

#### 4.2. Теоретическое введение

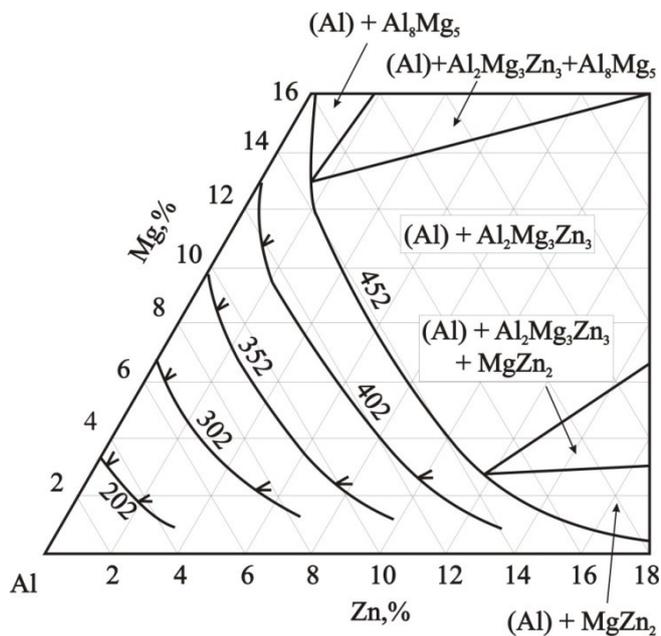
Фундаментальные принципы для выявления истинных равновесий в системе основаны на законах термодинамики. Из них следует, что система находится в равновесии, если свободная энергия Гиббса ( $G$ ), зависящая от энтальпии ( $H$ ) и энтропии ( $S$ ) минимальна ( $G=H+TS=\min$ ). Именно на этом принципе и основана работа программы Thermo-Calc. Не вдаваясь в подробности, отметим, что величина  $G$  каждой фазы зависит от ее состава и температуры. Из этого следует, что для корректного расчета надо иметь такие зависимости для всех фаз, которые могут существовать в заданном сплаве или во всей системе. Эти зависимости и составляют суть базы данных, необходимых для расчета по программе Thermo-Calc. К сожалению, расчет таких зависимостей из «первых принципов» (т.е. физических констант) к настоящему времени не осуществлен. Поэтому получение зависимостей для  $G$  требует достаточно большого объема экспериментальных данных. Тем не менее, этот метод весьма перспективен и многие наиболее важные для промышленных сплавов тройные диаграммы уже рассчитаны с удовлетворительной точностью. Результаты расчет могут быть представлены как графически, так и в виде числовых значений.

В качестве примера рассмотрим расчет системы Al-Mg-Zn, которая является базовой для многих марочных сплавов на основе алюминия, графические изображения которой (ликвидус и солидус) приведены на рис. 4.1. В этой тройной системе в равновесии с (Al)

могут находиться следующие фазы  $\text{Al}_8\text{Mg}_5$  ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ),  $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ ,  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  и (Zn).  
 Нонвариантные реакции с участием (Al) приведены в табл. 4.1, а предельные растворимости магния и цинка в алюминиевом твердом растворе – в табл. 4.2.



а



б

Рис. 4.1. Диаграмма состояния системы Al–Mg–Zn в области богатой алюминием: а) проекция поверхностей ликвидуса; б) проекции поверхностей солидуса

Таблица 4.1

## Нонвариантные реакции в системе Al–Mg–Zn с участием (Al)

Реакция	Точка на рис. 4.1,а	Т, °С	Концентрация в фазах, % <sup>1</sup>							
			1		2		3		4	
			Mg	Zn	Mg	Zn	Mg	Zn	Mg	Zn
$L \rightarrow (Al) + Al_8Mg_5 + Al_2Mg_3Zn_3$	$E_1$	447	30	12	13	2	34	10	30	26
$L \rightarrow (Al) + Al_2Mg_3Zn_3$ <sup>2</sup>	$e_3$	489	18	45	5	12	21	54	–	–
$L + Al_2Mg_3Zn_3 \rightarrow (Al) + MgZn_2$ <sup>3</sup>	$P_1$	475	11,3	60,4	3	14	16	83	20	64
$L + MgZn_2 \rightarrow Mg_2Zn_{11} + (Al)$	$P_2$	368	3,5	92	15	85	7	92	1	78
$L \rightarrow (Al) + (Zn) + Mg_2Zn_{11}$	$E_2$	343	3	93	1	80	7	92	0,5	99

<sup>1</sup>1–4 – фазы в реакциях в последовательности слева направо, <sup>2</sup>реакция на квазибинарном разрезе,

<sup>3</sup>возможен другой вариант:  $L \rightarrow (Al) + MgZn_2 + Al_2Mg_3Zn_3$

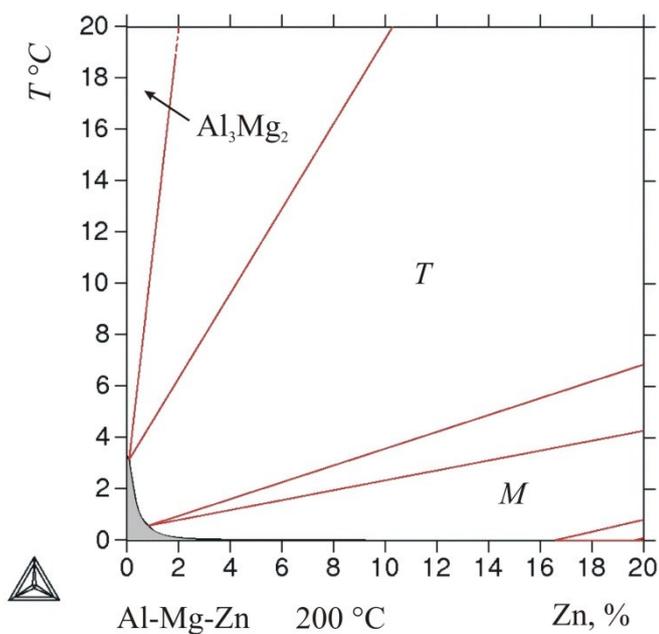
Таблица 4.2

## Предельные растворимости магния и цинка в (Al) в системе Al–Mg–Zn

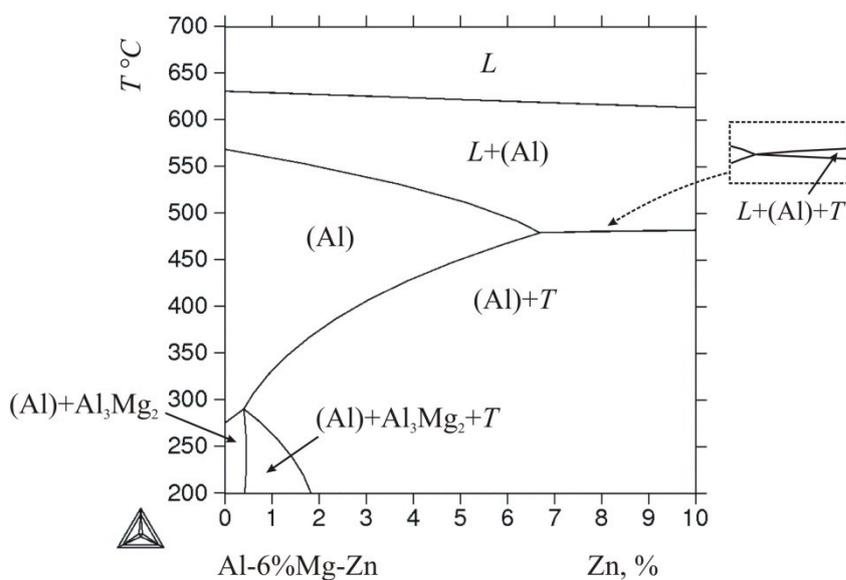
Фазовая область	Т, °С	475	460	447	440	400	350	300	200
(Al) + $Al_8Mg_5 + Al_2Mg_3Zn_3$	Mg, %	–	–	12,5	12,3	10,5	8,4	6,0	2,8
	Zn, %	–	–	1,8	1,6	1,1	0,6	0,4	0,2
(Al) + $MgZn_2 + Al_2Mg_3Zn_3$	Mg, %	2,8	2,6	–	2,3	1,7	1,1	0,7	0,2
	Zn, %	14,3	12,5	–	11,4	8,6	6,0	3,7	1,0

С использованием данных графических изображений и табличных значений можно провести анализ фазовой диаграммы Al–Mg–Zn аналогично тому, что было рассмотрено в предыдущем домашнем задании (ДЗ №3). Но гораздо быстрее и точнее это можно сделать с помощью специализированных программных продуктов, в частности Thermo-Calc. На рис. 4.3а показано изотермическое сечение этой системы при 200 °С, из которого следует, что в области до 20% Mg и 20% Zn в равновесии с (Al) могут находиться три фазы:  $Al_3Mg_2$ ,

$\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$  (T) и  $\text{MgZn}_2$  (M). Политермическое сечение, показанное на рис. 4.2б, позволяет оценить влияние цинка на фазовый сплав этой системы при 6% Mg. За короткое время можно построить достаточное количество сечений, что позволяет проанализировать фазовые превращения в этой тройной системе.



а



б

Рис. 4.2. Изотермическое (а) и политермическое (б) сечения системы Al–Mg–Zn, рассчитанные в программе Thermo-Calc: а) при 200 °С, при 6% Mg.

Преимуществом специализированных программ является то, что они позволяют проводить количественный анализ систем с любым числом компонентов (при условии, что имеются все необходимые термодинамические данные). В качестве примера далее рассматривается использование программы Thermo-Calc для расчета фазового состава четырехкомпонентного сплава AA6082 системы Al–Si–Mg–Fe при разных температурах.

Таблица 4.3

Фазовый состав сплава AA6082 после закалки с разных температур, рассчитанный по программе Thermo-Calc (база данных TTAL5)

Фаза	Q <sub>M</sub> <sup>1)</sup>	Q <sub>V</sub> <sup>2)</sup>	Химический состав, масс.%			
			Al	Si	Mg	Fe
580 °C						
(Al)	98,57	98,88	98,16	<0,01	1,01	<0,01
Al <sub>3</sub> FeSi	1,43	1,12	59,09	13,68	0,00	27,22
Сплав	100	100	ост.	1,00	1,00	0,40
500 °C						
(Al)	97,75	97,72	98,97	<0,01	<0,01	<0,01
Al <sub>3</sub> FeSi	1,46	1,14	59,09	13,68	0,00	27,22
Mg <sub>2</sub> Si	0,80	1,14	0,00	36,62	63,38	0,00
Сплав	100	100	ост.	1,00	1,00	0,40
400 °C						
(Al)	97,08	96,83	99,59	<0,01	<0,01	<0,01
Al <sub>8</sub> FeMg <sub>3</sub> Si <sub>6</sub>	0,25	0,24	42,07	32,84	14,21	10,88
Al <sub>3</sub> FeSi	1,37	1,07	59,09	13,68	0,00	27,22
Mg <sub>2</sub> Si	1,30	1,86	0,00	36,62	63,38	0,00

Сплав	100	100	ост.	1,00	1,00	0,40
-------	-----	-----	------	------	------	------

<sup>1)</sup> массовая доля фазы, масс.%, <sup>2)</sup> объемная доля фазы, об.%

Из табл. 4.3 видно, что при Mg:Si=1 и 580 °С равновесной оказывается фаза Al<sub>5</sub>FeSi. Снижение температуры до 500 °С приводит к появлению силицида магния, а при 400 °С добавляется четверное соединение Al<sub>8</sub>FeMg<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>. Выполнить подобный анализ графическим методом с использованием имеющихся изображений (рис. 4.3) на качественном уровне практически нереально. Расчетная методика позволяет не только установить фазы, находящиеся в равновесии, но и определить их составы и количества. Для нахождения объемных долей фаз (Q<sub>Vi</sub>) необходимо знать кроме массовых долей (Q<sub>Mi</sub>) плотности всех фаз (ρ<sub>i</sub>). Для четырехкомпонентного сплава:

$$Q_{Vi} = (Q_{Mi} / \rho_i) / (Q_{M1} / \rho_1 + Q_{M2} / \rho_2 + Q_{M3} / \rho_3 + Q_{M4} / \rho_4) \quad (4.1)$$

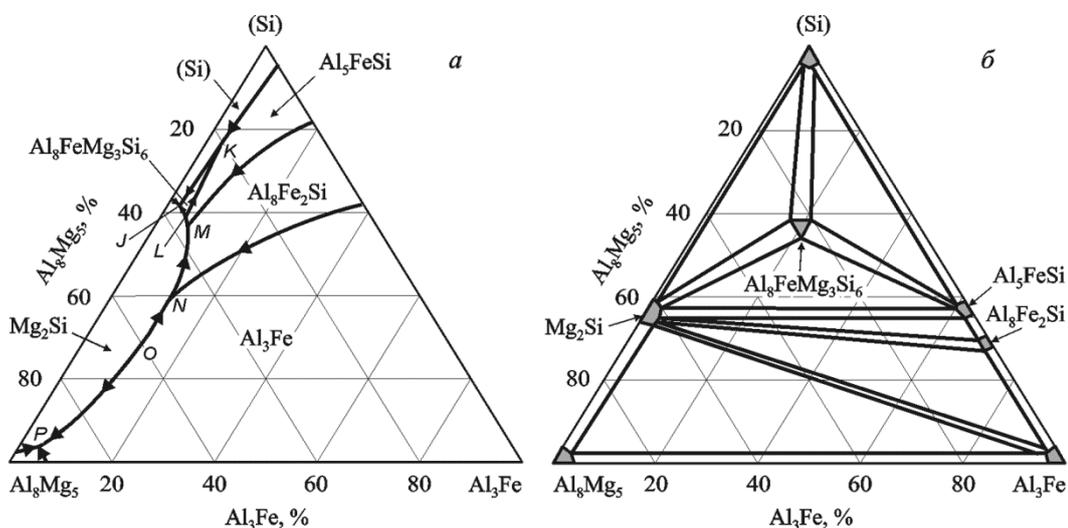


Рис. 4.3. Алюминиевый угол диаграммы Al–Si–Mg–Fe:

а) политермическая диаграммы; б) распределение вазовых областей в твердом состоянии

### 4.3. Порядок проведения работы

4.3.1. Освоить методику расчета многокомпонентных систем в программе ThermoCalc (см. руководство пользователя на каф. ТЛП).

4.3.2. Согласно варианту для домашнего задания №3 рассчитать изотермическое и политермическое сечения и оформить их согласно рис. 4.2.

4.3.3. Согласно варианту, приведенному в табл. 4.4. рассчитать значения массовых и объемных долей в заданном четырехкомпонентном сплаве (при заданных температурах) и оформить результаты расчета согласно табл. 4.3.

Таблица 4.4

Варианты задания к домашнему заданию № 4

№	Сплав	T, °C	№	Сплав	T, °C
Al-Cu-Fe-Si (база данных TTAL5)			Mg-Al-Zn-Mn (база данных TTMG3)		
1	4% Cu; 0,8% Fe; 3,2% Si	300, 400, 500	11	8% Al; 2% Zn; 1% Mn	200, 300, 400
2	8% Cu; 2,8% Fe; 0,6% Si	350, 450, 560	12	4% Al; 2,5% Zn; 1% Mn	300, 350, 400
3	3% Cu; 1,5% Fe; 0,8% Si	300, 450, 550	13	10% Al; 2% Zn; 1% Mn	300, 350, 400
4	2,5% Cu; 1,5% Fe; 6% Si	300, 400, 500	14	6% Al; 4% Zn; 0,5% Mn	250, 350, 400
5	2,5% Cu; 1,5% Fe; 1,5% Si	350, 450, 550	15	6% Al; 2% Zn; 2% Mn	350, 400, 480
Al-Cu-Mg-Si (база данных TTAL5)			Ti-Al-Nb-Mo (база данных TTTIAL)		
6	0,8% Cu; 1,5% Mg; 1% Si	350, 450, 560	16	25% Al-10% Nb-10% Mo	1000, 1200, 1500
7	4,5% Cu; 0,5% Mg; 0,5%	300, 350,	17	30% Al-15% Nb-10%	800, 1000, 1200

	Si	400		Mo	
8	3% Cu;1% Mg; 1% Si	400, 450, 500	18	20% Al–8% Nb–8% Mo	800, 1000, 1200
9	0,5% Cu;0,5% Mg; 0,5% Si	300, 450, 580	19	25% Al–5% Nb–15% Mo	800, 1000, 1200
10	1% Cu;1% Mg; 1% Si	350, 450, 550	20	14% Al–6% Nb–5% Mo	800, 1000, 1500

#### 4.4. Требования к отчету по работе

Отчет должен содержать:

- рассчитанное и оформленное изотермическое сечение тройной системы
- рассчитанное и оформленное политермическое сечение тройной системы;
- таблицу с рассчитанными значениями массовых и объемных долей

четырёхкомпонентного сплава

#### Литература

1. Белов Н.А. Диаграммы состояния тройных и четверных систем (учебное пособие для вузов) - М.: МИСиС, 2007 – 360 с.

2. Новиков И.И., Золоторевский В.С., Портной В.К., Белов Н.А., Ливанов Д.В., Медведева С.В., Аксенов А.А., Евсеев Ю.В. Металловедение. Учебник. Т. I. – М.: Издательский Дом МИСиС, 2014. – 496 с.

3. Белов Н.А. Фазовые диаграммы многокомпонентных систем. Конспект лекций (электронная версия). МИСиС, 2007.

4. информация на сайте [www.thermocalc.com](http://www.thermocalc.com)

#### Контрольные вопросы

1. Почему массовые и объемные доли фаз отличаются друг от друга?
2. Если массовая доля фазы с наибольшей плотностью равна 2 мас.%, то в какую сторону будет отличаться значение ее объемной доли?
3. Если объемная доля фазы с наименьшей плотностью равна 5 об. %, то в какую сторону будет отличаться значение ее массовой доли?
4. Как рассчитать концентрационную границу трехфазной области на политермическом разрезе при данной температуре?
5. Как рассчитать температурную границу трехфазной области на политермическом разрезе для данного сплава?
6. Как рассчитать массовые доли фаз в тройной эвтектике (сразу после завершения кристаллизации)?
7. Как расчетным путем определить состав тройной эвтектики (в тройной системе), зная значения массовых долей двух фаз (сразу после завершения кристаллизации)?
8. Как изображают составы четверных сплавов?
9. Как изображают относительные составы четверных сплавов на концентрационном треугольнике?
10. Что надо знать для расчета объемных долей фаз в четверных сплавах?
11. Какой фазовый состав у сплава Al–10 % Mg–1 % Si–1 % Fe при комнатной температуре?
12. Какую новую фазу образует добавка 1 % Mg к тройному сплаву Al–12 % Si–2 % Fe?
13. Какую новую фазу образует добавка 0,4 % Fe к тройному сплаву Al–12 % Mg–0,5 % Si?
14. Какой геометрический образ в пространстве представляет четырехфазная область четверной системы при постоянной температуре?

15. Может ли граница четырехфазной области на изотермическом разрезе четверной диаграммы быть кривой?
16. Что представляет собой политермическая диаграмма четверной системы?
17. Что представляют собой точки на политермической диаграмме четверной системы?
18. Что представляют собой линии на политермической диаграмме четверной системы?
19. Какая реакция начнется после образования первичных кристаллов (Al) в сплаве Al–8 % Si–1 % Mg–0,2%Fe?
20. Какая реакция начнется после образования первичных кристаллов (Al) в сплаве Al–4 % Fe–0,5 % Mg–0,5%Si?

## Средний состав и плотности некоторых фаз, присутствующих в алюминиевых сплавах

Формула фазы (обозначение)	Концентрация, % по массе				Плотность, г/см <sup>3</sup>
	Fe	Si	Cu	Mg	
(Si)	–	~100	–	–	2,3
Al <sub>2</sub> Cu (θ)	–	–	52,5	–	4,34
Al <sub>8</sub> Mg <sub>5</sub>	–	–	–	35	2,23
Al <sub>3</sub> Fe	–	–	37	–	3,89
Mg <sub>2</sub> Si		36,7	63,2	–	1,88
Al <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> Si (α или Al <sub>8</sub> )	33	7	–	–	3,45
Al <sub>5</sub> FeSi (β или Al <sub>5</sub> )	25	15	–	–	3,58
Al <sub>2</sub> CuMg (S)	–	–	46	17	3,55
Al <sub>6</sub> CuMg <sub>4</sub> (T)	–	–	22-27*	27,5-30*	2,69
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe (N или Al <sub>7</sub> )	16	–	37	–	4,3
Al <sub>6</sub> (CuFe) (Al <sub>6</sub> )	25	–	7	–	3,45
Al <sub>8</sub> FeMg <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> (π)	10,9	32,9	–	14,1	2,82
Al <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> Mg <sub>8</sub> Si <sub>6</sub> (Q)	–	32,1	19,2	33	2,79

\*для фазовых областей с фазой S следует использовать состав Al–27 % Cu–27,5 % Mg,  
а для фазовых областей с фазой Al<sub>8</sub>Mg<sub>5</sub> – состав Al–22 % Cu–30 % Mg