

РОЗДІЛ 4. ТРИКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ

4.1. Методи зображення складу трикомпонентних систем

Правило фаз для трикомпонентних конденсованих систем записується у вигляді:

$$C = K - \Phi + I = 3 - \Phi + I \quad (K=3).$$

Варіантність системи в залежності від числа фаз виглядає:

$\Phi=1, C=3$ – триваріантна рівновага;

$\Phi=2, C=2$ – диваріантна рівновага;

$\Phi=3, C=1$ – моноваріантна рівновага;

$\Phi=4, C=0$ – нонваріантна рівновага.

Як бачимо, максимальне число фаз, що перебувають у рівновазі у трикомпонентних конденсованих системах, дорівнює чотирьом.

Для зображення складу систем із трьох компонентів (A, B, C) потрібна площина. Геометричною фігурою, на площині якої зображують склад потрійних сплавів, служить рівносторонній концентраційний трикутник, введений Д.Гіббсом, К.Стоксом і Г.Розебомом (рис. 74).

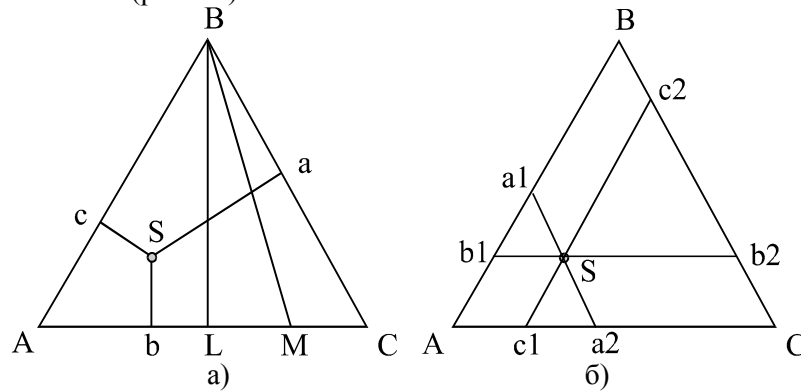


Рис.74. Методи зображення складу трикомпонентних систем за Гіббсом (а) та Розебомом (б)

У вершинах трикутника знаходяться компоненти A, B, C , три рівні сторони $A-B, B-C, A-C$ зображують відповідні подвійні системи, а площа, обмежена сторонами трикутника, використовується для зображення потрійних сплавів системи $A-B-C$.

Склад сплавів виражають у частках або процентах (вагових, мольних, атомних). При вираженні складу сплавів за Гіббсом (рис. 74 а) використовується положення, що сума довжин перпендикулярів (aS , bS , cS), які опущені із точки (S), що знаходиться всередині рівностороннього трикутника, на його сторони, є величина стала і дорівнює його висоті (BL). Якщо висоту BL прийняти рівною за 1 (або 100%), то перпендикуляри aS , bS і cS указують на вміст відповідних компонентів (A , B , C) у даній точці.

При побудові трикутної діаграми за методом Розебома (рис. 74 б) сторону рівностороннього трикутника приймають за одиницю, або 100%. Через точку потрійного сплаву проводяться прямі, паралельні сторонам трикутника (a_1a_2 , b_1b_2 , c_1c_2). Вміст компонентів у потрійному сплаві визначається відрізками: a_1B або a_2C (вміст компонента A), b_1A або b_2C (компонента B), c_1A або c_2B (компонента C).

Із властивостей концентраційного трикутника випливає:

Сплави, які знаходяться на прямій, що паралельна одній із сторін концентраційного трикутника, мають постійний вміст того компонента, який знаходиться у вершині трикутника, розташованій навпроти цієї прямої. Так, у сплавах прямої b_1b_2 буде постійний вміст компонента B (рис. 74 б).

Всі сплави прямої, яка проходить через одну із вершин концентраційного трикутника, характеризуються постійним співвідношенням компонентів, що знаходяться у вершинах, розташованих по обидві сторони від цієї прямої. Наприклад, сплави прямої BM мають постійне співвідношення компонентів A і C (рис. 74 а).

Сплави, які розташовані на висоті концентраційного трикутника (BL , рис. 74 а), характеризуються однаковим вмістом тих компонентів, що знаходяться у вершинах концентраційного трикутника по обидві сторони від висоти (A і C для висоти BL).

Хімічний склад потрійних сплавів виражають у вагових, атомних або мольних відсотках. Для переходу від вагових відсотків до атомних (мольних) користуються співвідношенням:

$$a = \frac{100A}{A + B \frac{M_B}{M_A} + C \frac{M_C}{M_A}}, \quad (87),$$

$$e = \frac{100B \frac{M_B}{M_A}}{A + B \frac{M_B}{M_A} + C \frac{M_C}{M_A}}, \quad (88)$$

а для переходу від атомних до масових відсотків – співвідношенням:

$$A = \frac{100a}{a + e \frac{M_B}{M_A} + c \frac{M_C}{M_A}}, \quad (89)$$

$$B = \frac{100e \frac{M_B}{M_A}}{a + e \frac{M_B}{M_A} + c \frac{M_C}{M_A}}, \quad (90)$$

де a, b, c – концентрації компонентів в атомних(мольних) відсотках; A, B, C – концентрації компонентів у вагових відсотках; M_A, M_B, M_C – атомні маси компонентів A, B і C .

Вміст компонента C в обох випадках знаходиться за різницею $c = 100 - (a + b)$ або $C = 100 - (A + B)$.

Правило важеля і центра тяжіння трикутника. У залежності від зовнішніх умов і характеру діаграми стану, потрібний сплав може бути одно-, дво-, три-, чотирифазним. Відносні кількості рівноважних фаз у двофазних потрійних сплавах можна визначити, користуючись правилом важеля (рис. 75 а).

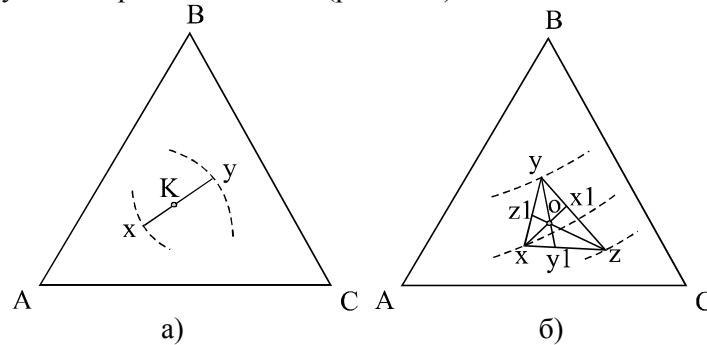


Рис.75. Визначення складу рівноважних фаз за правилом важеля (а) і центра тяжіння трикутника (б)

Геометричним зображенням рівноваги між двома фазами є лінія, у нашому випадку конода xu , яка проходить через фігуративну точку

сплаву K і з'єднує фази x і y . Правило важеля для знаходження відносних кількостей фаз у двофазних потрійних сплавах таке саме, як і для двофазних сплавів двокомпонентних систем. Відносна кількість фази x визначається відношенням відрізків Ky/xy , а фази y – відношенням відрізків Kx/xy .

Якщо потрійний сплав за даних умов складається із трьох рівноважних фаз x , y , z (рис. 75 б), то для визначення їх відносних кількостей користуються правилом центра тяжіння трикутника. З'єднавши рівноважні фази конодами xy , yz , xz , одержимо конодний трикутник xyz , який є геометричним зображенням рівноваги трьох фаз. Через вершини цього трикутника і фігуративну точку сплаву O проведемо прямі xx_1 , yy_1 , zz_1 . Відносні кількості рівноважних фаз x , y , z виражаються співвідношеннями відрізків: $x=Ox_1/xx_1$, $y=Oy_1/yy_1$, $z=Oz_1/zz_1$. Фігуративна точка сплаву O , який складається із трьох фаз x , y і z завжди буде знаходитись всередині конодного трикутника xyz . Якщо фігуративна точка сплаву O при зміні умов перейде на якусь зі сторін конодного трикутника, то сплав цієї точки буде двофазним.

4.2. Трикомпонентні системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому і твердому станах

Умови утворення неперервного ряду твердих розчинів між трьома компонентами (A , B , C) аналогічні умовам їх утворення у двокомпонентних системах.

Для зображення фазових рівноваг у трикомпонентних системах використовуються просторові діаграми стану в координатах склад–температура. Така діаграма є тригранною призмою, основою якої є трикутник концентрацій (ABC), а боковими гранями – відповідні двокомпонентні системи $A-B$, $B-C$, $A-C$.

Поверхня ліквідусу потрійної системи $A'B'C'$ проходить через криві ліквідусу подвійних систем (ізотерми ліквідусу – суцільні лінії на рис. 76), а поверхня солідусу $A'B'C'$, через відповідні криві солідусу двокомпонентних систем (пунктирні ізотерми).

Поверхні ліквідусу і солідусу перетинаються на ординатах компонентів A , B і C у точках A' , B' , C' .

При температурах вище поверхні ліквідусу сплави перебувають у рідкому стані (L), а при температурах нижче поверхні солідусу – у твердому стані (α –твердий розчин). В інтервалі температур між

поверхнями ліквідусу і солідусу розташована двофазна область, в якій співіснують рідина L і α -твердий розчин.

Кристалізація потрійних сплавів. Згідно з правилом фаз Гіббса для конденсованих систем кристалізація потрійного твердого розчину буде проходити в інтервалі температур, оскільки варіантність системи $C=K-\Phi+1=3-2+1=2$. На відміну від кристалізації твердих розчинів у двокомпонентних системах, трикомпонентні тверді розчини кристалізуються у тривимірному просторі, за рахунок чого шлях кристалізації їх ускладнюється.

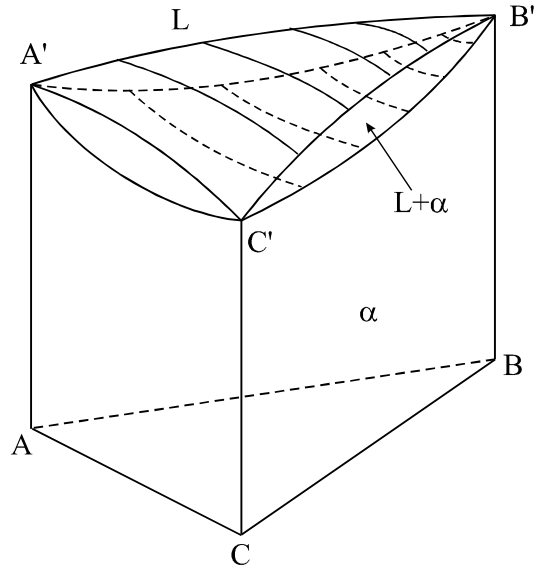


Рис.76. Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому і твердому станах

Розглянемо кристалізацію сплаву, склад якого визначається точкою l_1' (рис. 77 а), на трикутнику концентрацій ABC . Кристалізація починається при досягненні фігуративною точкою сплаву поверхні ліквідусу (точка l_1) і склад α -твердого розчину буде визначатись точкою s_1 , яка розташована на поверхні солідусу і направлена у бік найбільш тугоплавкого компонента (B). Точки l_1 і s_1 є кінцями коноди при даній температурі. При пониженні температури склад рідкої і твердої фаз визначається конодою l_2-s_2 , яка буде мати інше

просторове розташування у порівнянні з конодою l_1-s_1 . Кристалізація сплаву закінчується при досягненні фігуративною точкою сплаву поверхні солідусу (точка s_3), в якій зникають останні сліди рідини. При охолодженні до кімнатної температури у сплаві ніяких фазових перетворень не відбувається.

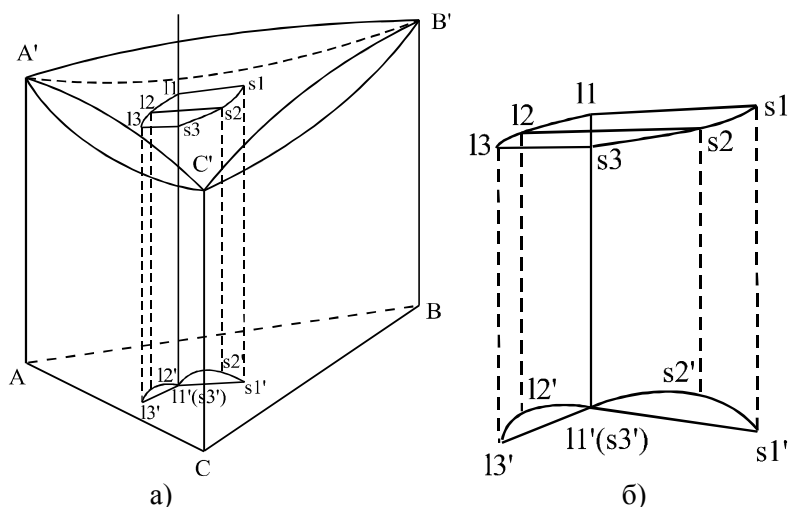


Рис.77. Кристалізація потрійного сплаву у системі з утворенням необмежених твердих розчинів

Таким чином, у процесі кристалізації α -твердий розчин змінює свій склад по кривій $l_1l_2l_3$, досягнувши складу вихідного сплаву в точці $l_1'(s_3')$, а зміна складу розплаву відбувається по кривій $s_1s_2s_3$. На рис. 72 а показана проекція ходу кристалізації даного сплаву на трикутник концентрацій, а на рис. 77 б – ці фігуративні криві фаз і їх проекції винесено для наочності із просторової діаграми. Як бачимо, просторові криві $l_1l_2l_3$ і $s_1s_2s_3$ на поверхні ліквідусу і солідусу не лежать в одній вертикальній площині, про що свідчать їх проекції $l_1'l_2'l_3'$ і $s_1's_2's_3'$.

При кристалізації сплаву, коноди, які з'єднують точки, що вказують склад рідини і α -твердого розчину, рухаються у бік більш низьких температур і, зберігаючи горизонтальне положення, обертаються навколо фігуративної прямої $l_1-l_1'(s_3')$. Знаючи розташування відповідної коноди, відносні кількості рідини і α -

твердого розчину можемо визначити за правилом важеля у будь-який момент кристалізації.

З метою більш детального вивчення фазових рівноваг у трикомпонентних системах користуються побудовою *політермічних* і *ізотермічних* перерізів.

Якщо перетнути просторову діаграму стану вертикальною площиною, що перпендикулярна до трикутника концентрацій, одержуємо *політермічний переріз*. Політермічні перерізи дають можливість прослідкувати зміни, які відбуваються у сплавах при різних температурах (від рідкого стану до повного затвердіння, а також зміни у твердому стані, якщо вони є). Якщо просторову діаграму стану розрізати горизонтальними площинами, паралельними до площини трикутника концентрацій, одержуємо *ізотермічні перерізи*. Ізотермічні перерізи дають можливість встановити зміну фазових рівноваг від зміни концентрації вихідних компонентів при сталій температурі (температурі ізотермічного розрізу).

Основні етапи побудови політермічних перерізів:

- нанесення на лінію розрізу (на площині концентраційного трикутника) характерних сплавів, які відповідають точкам перетину розрізу із проекціями різних прямих і кривих;
- побудова кривої ліквідусу (слідів від перетину вертикальною площиною розрізу поверхонь початку кристалізації);
- побудова кривої солідусу (слідів від перетину вертикальною площиною розрізу поверхонь кінця кристалізації);
- побудова кривих між ліквідусом і солідусом (кривих початку кристалізації евтектики або перитектики);
- побудова кривих обмеженої розчинності компонентів у твердому стані.

При побудові ізотермічних перерізів слід виділити наступні моменти:

- побудова ізотерм поверхні ліквідусу;
- побудова ізотерм солідусу;
- побудова ізотерм проміжних поверхонь;
- побудова ізотерм розчинності.

На рис. 78 а просторова діаграма стану трикомпонентної системи з утворенням необмежених рядів α -твердих розчинів перерізана площинами P_1 і P_2 . Політермічні перерізи, які при цьому

одержуються, показані на рис. 78 б. Криві $A'a''$ і $d''f''$, які утворюються при перетині площин з поверхнею ліквідусу просторової діаграми, називаються лініями ліквідусу. Ці криві показують температури початку кристалізації сплавів, які розташовані на полі термічних розрізах Aa і df . Криві $A'a'$ і $d'f'$, що одержуються при перетині площин із поверхнею солідусу, називаються лініями солідусу даних політермічних перерізів і вказують температури кінця кристалізації сплавів, розташованих на даних перерізах.

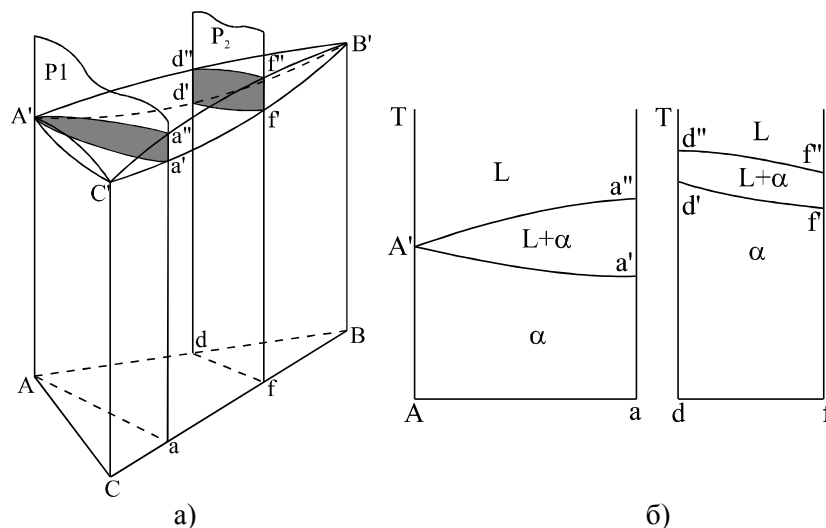


Рис.78. Перетин площинами P_1 і P_2 трикомпонентної системи (а) і відповідні їм політермічні перерізи (б)

Важливою особливістю політермічних перерізів потрібних систем є те, що криві ліквідусу і солідусу не є спряженими лініями, і не вказують склад рівноважних фаз при кристалізації, оскільки коноди рухаються в об'ємі діаграми, про що було сказано вище. Це суттєва відмінність трикомпонентних систем від двокомпонентних.

На рис. 79 а показано перетин трикомпонентної системи площиною при температурі T_1 . Проекцію даного ізотермічного перерізу наведено на рис. 79 б. Ця площина перетинає поверхню ліквідусу по кривій l_1l_2 , яка називається ізотермою ліквідусу, а поверхню солідусу по кривій s_1s_2 (ізотерма солідусу). Ізотермічний переріз проведений при температурі вищій за температуру плавлення

компонентів A і C , але нижче температури плавлення компонента B . Тому на ізотермічному перерізі присутні поля α -твердого розчину, двофазна область $L+\alpha$ (між ізотермами ліквідусу і солідусу), а також поле розплаву L .

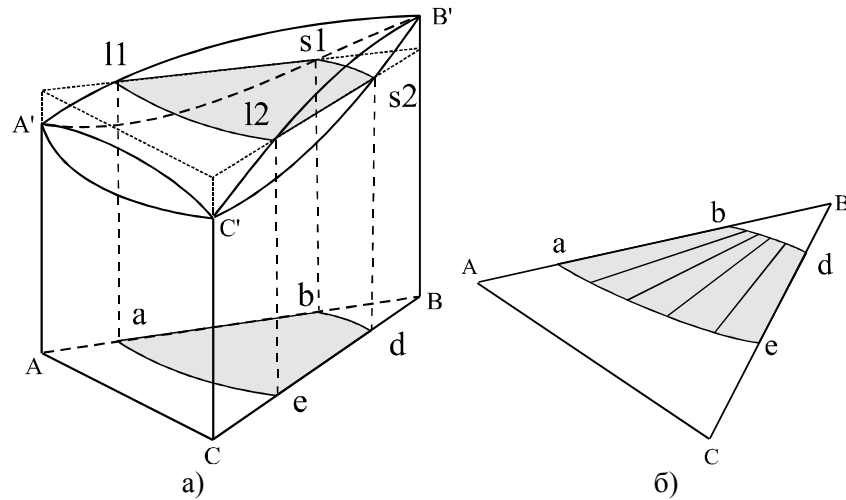


Рис.79. Ізотермічний переріз при температурі t_1 (а) і його ортогональна проекція на концентраційний трикутник трикомпонентної системи (б)

Усі сплави, які знаходяться на одній ізотермі ліквідусу починають кристалізацію при одній і тій же температурі, а сплави, розташовані на одній ізотермі солідусу, закінчують кристалізацію при однаковій температурі. Ізотерми ліквідусу і солідусу (ae і bd , рис.79б) показують склад рідини L і α -кристалів твердого розчину, які перебувають у рівновазі у сплавах двофазної області $L+\alpha$.

На рис. 80 наведено проекцію поверхні ліквідусу трикомпонентної системи $K_2TeCl_6-Rb_2TeCl_6-Cs_2TeCl_6$. Сторони даної потрійної системи утворюють три подвійні системи, які характеризуються необмеженою взаємною розчинністю компонентів у рідкому і твердому станах (системи $K_2TeCl_6-Rb_2(Cs_2)TeCl_6$ без екстремальних точок на діаграмах стану, система $Rb_2TeCl_6-Cs_2TeCl_6$ відноситься до III типу діаграм стану за Розебомом). У потрійній системі компоненти взаємодії утворюють неперервний ряд твердих розчинів, а на поверхні ліквідусу присутня сингулярна складка, що

характеризується пониженням температури кристалізації сплавів вздовж лінії, яка з'єднує точку мінімуму на діаграмі стану системи Rb_2TeCl_6 – Cs_2TeCl_6 з вершиною K_2TeCl_6 .

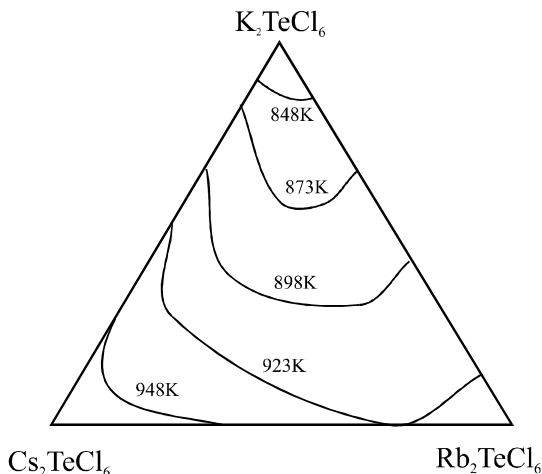


Рис.80. Проекція діаграми стану потрійної системи K_2TeCl_6 – Rb_2TeCl_6 – Cs_2TeCl_6 на концентраційний трикутник

Якщо в області неперервного ряду твердих розчинів виникає розрив розчинності в одній із бінарних систем (C – B), то потрійна діаграма стану набуває вигляду, наведеного на рис. 81 а. Оскільки компоненти A і B , а також A і C взаємно розчинні в твердому стані у всіх співвідношеннях, то розрив розчинності між компонентами C і B , який існує в бінарній системі C – B має замкнутись у потрійній системі, утворюючи бінодальну поверхню $ak_1k'bk_1$.

Крива $k'k_1$, яка з'єднує верхню критичну точку k' у подвійній системі C – B із критичною точкою k_1 (на площині трикутника концентрацій у потрійній системі), поділяє бінодальну поверхню на дві спряжені частини ak_1k' і k' . Кожна із цих поверхонь характеризує склад насичених один відносно іншого α' – і α'' –твердих розчинів при різних температурах; α' – і α'' –тверді розчини мають однакову кристалічну ґратку і відрізняються один від одного тільки за хімічним складом. У сплавах області ak_1k' при пониженні температури із α' –кристалів, збагачених компонентом C , виділяються α'' –кристали, збагачені компонентом B . В області бінодальної поверхні bk_1k' із

α'' –кристалів, збагачених компонентом B , відповідно, виділяються α' –кристали, збагачені компонентом C .

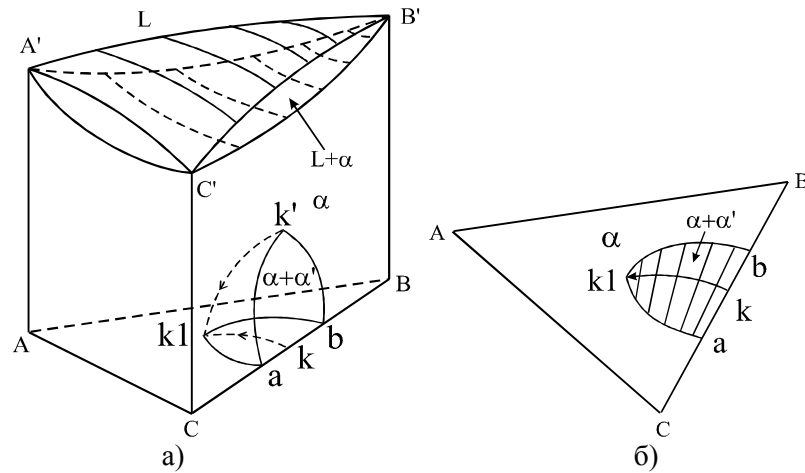


Рис.81. Діаграма стану потрійної системи з бінодальною поверхнею (а) та її ізотермічний переріз при кімнатній температурі (б)

Критична точка k_1 , в якій склад α' – і α'' –твердих розчинів ідентичний, як правило не співпадає з точкою максимальної розчинності третього компонента (A) у твердому розчині. Відповідно, коноди на ізотермічних розрізах не будуть паралельні стороні CB (рис. 81 б). Поверхня, що утворюється конодами у процесі охолодження сплавів, є лінійчатою (гвинтовою) поверхнею.

У потрійній системі з утворенням α –твердих розчинів при пониженні температури можливий розрив розчинності у твердому стані за рахунок упорядкування твердих розчинів з утворенням фаз Курнакова. Просторова діаграма стану потрійної системи із упорядкованими твердими розчинами та її ізотермічний переріз при кімнатній температурі наведені на рис. 82. Поверхні kab і kcd мають спільну точку максимуму k (критична точка Курнакова) і показують температуру початку і кінця упорядкування твердого розчину $\alpha \rightarrow \alpha'$. Максимальна упорядкованість характерна для сплаву стехіометричного складу C_nB_m , в якому процес $\alpha \rightarrow \alpha'$ відбувається при сталій температурі T_k . В інших сплавах, які розташовані між стороною

подвійної системи $C-B$ і поверхнею kab , упорядкування проходить в інтервалі температур.

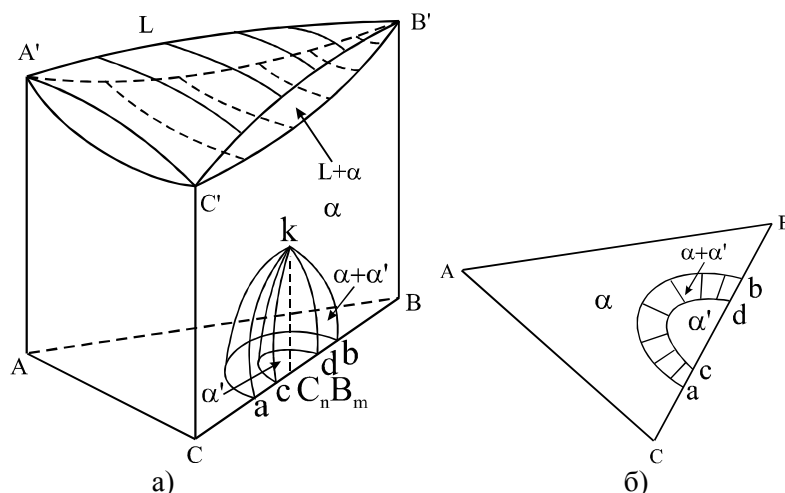


Рис.82. Діаграма стану потрійної системи з упорядкованими твердими розчинами (а) та її ізотермічний переріз при кімнатній температурі (б)

Потрійна система характеризується наявністю двох двофазних об'ємів $L+\alpha$ (обмежений поверхнями ліквідусу і солідусу) і $\alpha+\alpha'$ (обмежений поверхнями kab і kcd), а також трьох однофазних областей – рідини L , α неупорядкованого і α' упорядкованого твердих розчинів. У точці k , яка знаходиться на стороні $C-B$ трикутника, проходить нонваріантний процес $\alpha \rightarrow \alpha'$.

4.3. Утворення граничних твердих розчинів у трикомпонентних системах

Діаграма стану систем із моноваріантною евтектичною рівновагою. Просторова діаграма стану потрійної системи із моноваріантною евтектичною рівновагою $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ (рис. 83) обмежена двома бінарними системами $A-B$ і $C-B$ евтектичного типу і діаграмою стану $A-C$ з утворенням α -неперервного твердого розчину. У потрійній системі α -твердий розчин утворюється на основі компонентів A і C , а β -граничний твердий розчин – на основі компонента B . Первинній кристалізації твердих розчинів, що

утворюють ліквідус потрійної системи, відповідають поверхні $A'e_1e_2C'$ (α -твердий розчин) і $B'e_1e_2$ (β -твердий розчин), які перетинаються по евтектичній лінії e_1e_2 . Евтектичний процес $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ по лінії e_1e_2 проходить в інтервалі температур ($C=K-\Phi+I=3-3+1=1$), а тому є моноваріантним. Ортогональна проекція поверхні ліквідусу на площину трикутника концентрацій (рис. 84) представлена областями $ACe'_2e_1'A$ і $Be'_1e_2'B$.

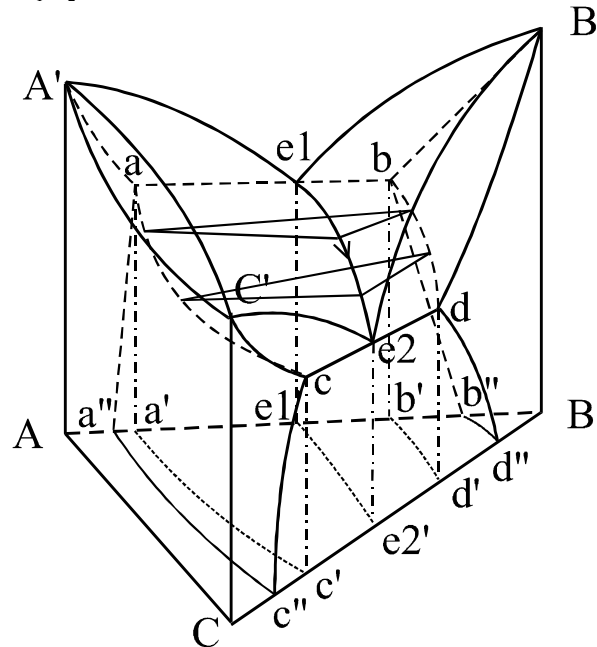


Рис.83. Діаграма стану системи із моноваріантною евтектичною рівновагою

Поверхня солідусу складається із трьох поверхонь. Дві із них, а саме: поверхня $A'acC'A'$ і $B'b'dB'$ (проектуються в області $Aa'c'CA$ і $Bb'd'B$) відповідають температурам кінця кристалізації α - і β -твердих розчинів. Третя поверхня солідусу $abdca$ (проекується в області $a'b'd'c'a'$) відповідає температурам кінця кристалізації евтектики $\alpha + \beta$. Ця поверхня є лінійчатою, оскільки утворена шляхом переміщення великої сторони конодних трикутників (трикутник ae_1b поступово переходить у трикутник ce_2d) від евтектичної горизонталі ab до cd .

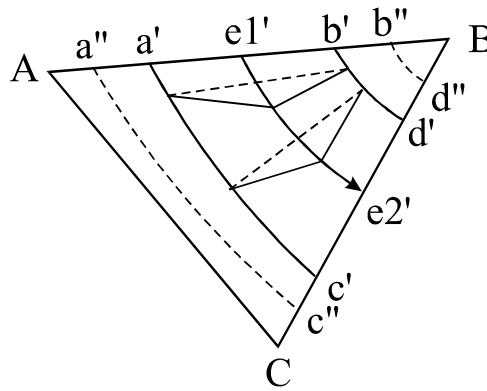


Рис.84. Проекція діаграми стану на площину концентраційного трикутника

Між поверхнею кінця кристалізації $\alpha+\beta$ твердих розчинів ($abdca$) і поверхнями початку кристалізації $\alpha-$ ($A'e_1e_2C'A'$) і $\beta-$ ($B'e_2e_1B'$) твердих розчинів є ще дві лінійчаті поверхні, які відповідають початку кристалізації евтектики $\alpha+\beta$ і утворені малими сторонами конодних трикутників (ae_1e_2ca і bde_2e_1b відповідно). Проекція трьох лінійчатих поверхонь початку (утворені малими сторонами конодного трикутника $a'e_1'e_2'c'a'$ та $b'd'e_2'e_1'b'$) і кінця кристалізації (утворена великою стороною конодного трикутника $a'b'd'c'a'$) евтектики $\alpha+\beta$ наведено на рис. 84. Однофазні області, які відповідають існуванню $\alpha-$ і $\beta-$ твердих розчинів, зверху обмежені поверхнями кінця кристалізації $A'acC'A'$ (α -твердий розчин) і $B'bdB'$ (β -твердий розчин), а з боків – поверхнями $acc''a''a$ і $bdd''b''b$ відповідно. Криві ac і bd (рис. 83) і відповідні їм проекції $a'c'$ і $b'd'$ (рис. 84) характеризують максимальну взаємну розчинність компонентів у твердому стані (політерми максимальної розчинності). Розчинність компонентів у твердому стані при кімнатній температурі зображується двома ізотермами мінімальної розчинності $a''c''$ і $b''d''$ на площині концентраційного трикутника.

На рис. 85 наведено політермічні перерізи трикомпонентної системи. Політермічний переріз P_1 при високих температурах проходить через поля первинної кристалізації $\alpha-$ ($L+\alpha$), $\beta-$ ($L+\beta$) твердих розчинів, евтектики ($L+\alpha+\beta$), а при низьких температурах –

поля існування α -, β - твердих розчинів і евтектичної суміші $\alpha+\beta$. Відповідно політермічний переріз P_2 при високих температурах проходить через поля первинної кристалізації α - ($L+\alpha$), β - ($L+\beta$) твердих розчинів, евтектики ($L+\alpha+\beta$), а при низьких температурах – поле існування лише евтектичної суміші $\alpha+\beta$.

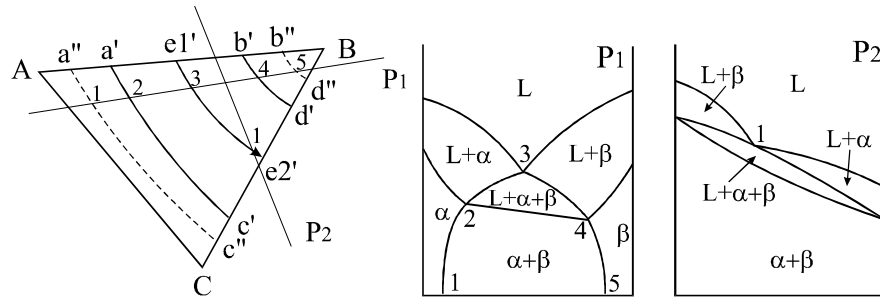


Рис.85. Політермічні перерізи P_1 і P_2 трикомпонентної системи

Ізотермічний переріз при температурі, що відповідає температурі евтектики e_1 наведено на рис. 86 а, при температурі між точками e_1 і e_2 – на рис. 86 б. На ізотермічному перерізі (рис. 86 б) з'являється трифазна область $L+\alpha+\beta$, яка обмежена сторонами конодного трикутника. Існує правило, згідно з яким будь-які трифазні області, незалежно від агрегатного стану і природи усіх трьох рівноважних фаз, на ізотермічних перерізах завжди обмежені прямими лініями, тобто сторонами відповідних конодних трикутників. Ізотермічний переріз при кімнатній температурі наведено на рис. 86 в.

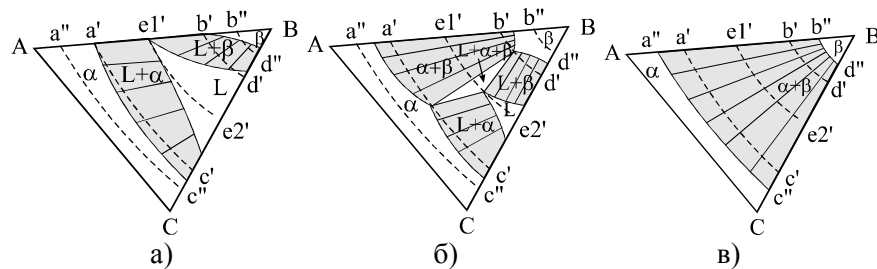


Рис.86. Ізотермічні перерізи трикомпонентної системи

Як приклад розглянемо характер взаємодії у потрійній системі $TlI-Tl_6SI_4-Tl_6SeI_4$. Дві сторони трикомпонентної системи утворюються подвійними системами евтектичного типу $TlI-Tl_6SI_4$ і $TlI-Tl_6SeI_4$. Сполуки Tl_6SI_4 і Tl_6SeI_4 , внаслідок ідентичності кристалічних структур (тетрагональна сингонія, просторова група $P4/mnc$) та близькості розмірів іонів сірки та селену, утворюють між собою необмежені ряди твердих розчинів без екстремумів на кривих ліквідусу та солідусу, що підтверджується лінійною зміною параметрів ґратки (закон Вегарда).

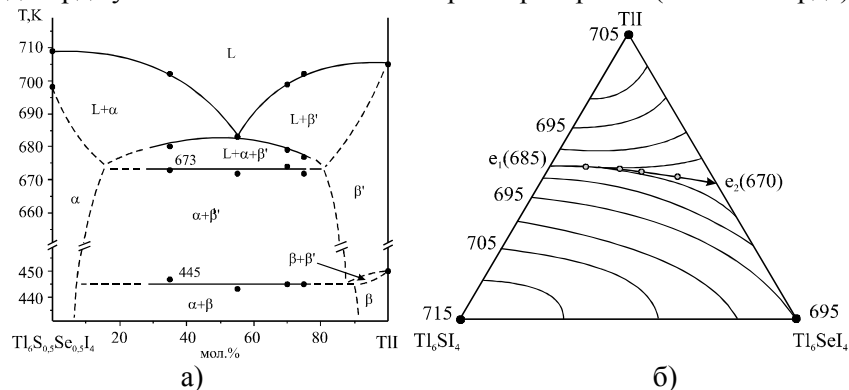
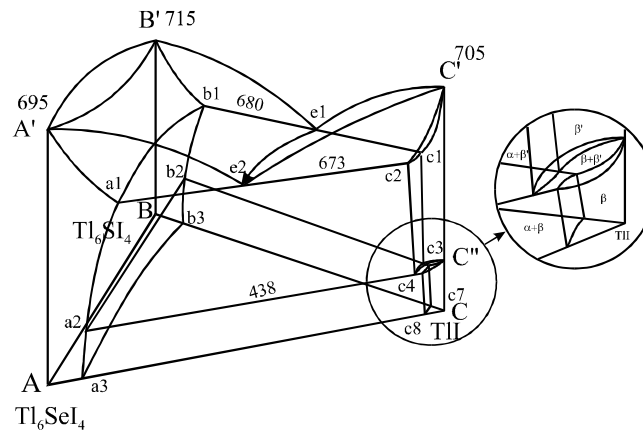


Рис.87. Політермічний переріз $TlI-Tl_6S_{0.5}Se_{0.5}I_4$ (а) і проекція поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник системи $TlI-Tl_6SI_4-Tl_6SeI_4$ (б)

Просторову діаграму побудовано на основі експериментальних результатів дослідження політермічного перерізу $TlI-Tl_6S_{0.5}Se_{0.5}I_4$ (рис. 87 а) та ряду потрійних сплавів.

Поверхня ліквідусу (рис. 87 б) складається з двох поверхонь первинної кристалізації: α -твердого розчину на основі тернарних халькогенідів талію (поверхня обмежена лініями $Tl_6SI_4-e1-e2-Tl_6SeI_4$) і граничного твердого розчину на основі високотемпературної модифікації йодиду талію (обмежена лініями $TlI-e2-e1-TlI$), які перетинаються по лінії моноваріантної рівноваги $e2-e1$ (процес $L \leftrightarrow \alpha + \beta'$ проходить в інтервалі температур 685–670 К). Область гомогенності α -твердого розчину на основі сполук Tl_6SI_4 і Tl_6SeI_4 не перевищує 15 мол.% вмісту складних халькогенідів, а β -граничного твердого розчину на основі низькотемпературної модифікації TlI – не більше 10 мол.%. Фазові об'єми, присутні у системі $TlI-Tl_6SI_4-Tl_6SeI_4$, наведено у таблиці 1 (додаток).

Рис.88. Просторова діаграма стану системи $TlI-Tl_6SI_4-Tl_6SeI_4$

Потрійна система $TlCl-TlBr-TlI$ також характеризується перебігом моноваріантного евтектичного процесу. Проте сторони даної системи утворюють дві подвійні системи з утворенням необмежених твердих розчинів і одна – з евтектичним типом. Просторову діаграму стану системи $TlCl-TlBr-TlI$ побудовано на основі дослідження двох політермічних перерізів $TlCl-B$, $TlI-A$ (склад точки A – 54 мол.% $TlCl$ і 46 мол.% $TlBr$, точки B – 62 мол.% TlI і 38 мол.% $TlBr$) та ряду потрійних сплавів всередині концентраційного трикутника.

Політермічний переріз $TlCl-B$ (рис. 89 а) перетинає поля первинної кристалізації кристалів твердих розчинів α' і α'' . Твердий розчин α' утворюється на основі хлориду і бромиду талію(I), а α'' – твердий розчин – на основі бромиду і високотемпературної модифікації йодиду талію(I). Лінії ліквідусу сходяться у точці з координатою 62,9 мол.% $TlCl$ (633 К). Температурні ефекти при 627 К відповідають повній кристалізації даних твердих розчинів. В інтервалі концентрацій 17–87 мол.% $TlCl$ при температурі 430–438 К система характеризується наявністю трифазної області, в якій окрім кристалів α' – і α'' –твердих розчинів присутні кристали γ -фази на основі низькотемпературної модифікації йодиду талію(I). Ширина областей однофазності у твердому стані при температурі гомогенізуючого

відпалу для α' -твердого розчину складає 10, а для α'' -твердого розчину – 5 мол.%.

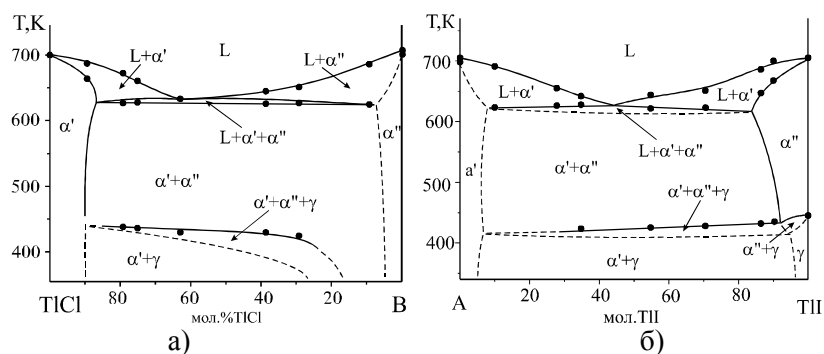


Рис.89. Політермічні перерізи $TlCl-B$ (а) і $TlI-A$ (б)

Переріз $TlI-A$ (рис. 89 б) характеризується наявністю 4-х однофазних (L , α' , α'' і γ), 5-ти двофазних ($L+\alpha'$, $L+\alpha''$, $\alpha'+\alpha''$, $\alpha''+\gamma$ і $\alpha'+\gamma$) та 2-х трифазних ($L+\alpha'+\alpha''$, $\alpha'+\alpha''+\gamma$) областей. Збільшення концентрації α' -твердого розчину (у бік точки A) призводить до пониження температури поліморфного перетворення йодиду талію(I) від 445 до 425 К.

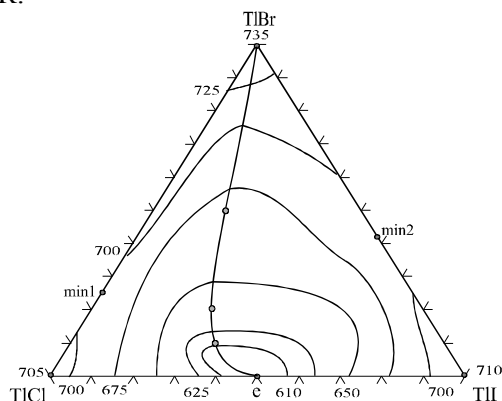


Рис.90. Проекція поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник системи $TlCl-TlBr-TlI$

На рис. 90 наведено проекцію поверхні ліквідусу системи $TlCl-TlBr-TlI$ на концентраційний трикутник. Вона складається з двох полів

первинної кристалізації: α' –твердого розчину на основі хлориду і бромиду талію(I), – яка обмежена лініями $TlCl-TlBr-e-TlCl$, і α'' –твердого розчину на основі бромиду та високотемпературної модифікації йодиду талію(I), що обмежена лініями $TlBr-TlI-e-TlBr$. Ці поверхні первинних кристалізацій перетинаються по лінії моноваріантної рівноваги $TlBr-e$, на якій в інтервалі температур 735–588 К проходить евтектичний процес $L \leftrightarrow \alpha' + \alpha''$.

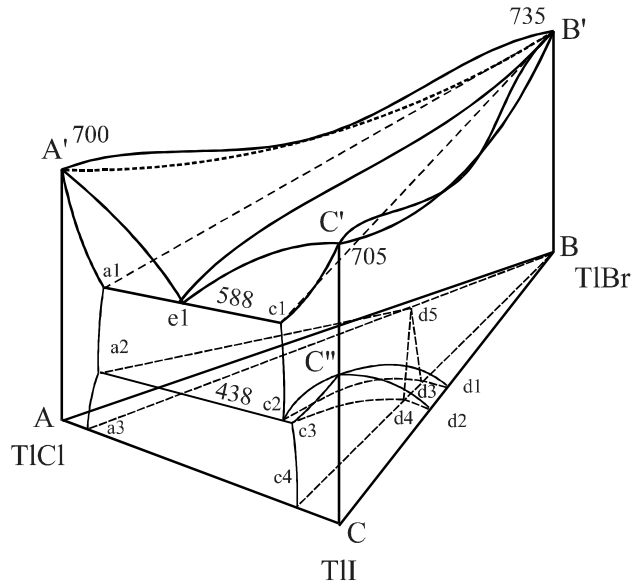


Рис.91. Просторова діаграма стану потрійної системи $TlCl-TlBr-TlI$

Ліквідус потрійної системи (рис. 91) складається з двох поверхонь первинної кристалізації: α' –фази ($A'-B'-eI-A'$) і α'' –фази ($B'-eI-C'-B'$). Солідус системи складається з трьох поверхонь: $A'-B'-aI-A'$ (відповідає повній кристалізації α' –фази), $C'-B'-cI-C'$ (відповідає повній кристалізації α'' –фази) і $aI-B'-cI-eI-aI$ (відповідає сумісній кристалізації α' і α''). Збільшення концентрації α' – і α'' –фаз приводить до зменшення температури поліморфного перетворення TlI (поверхня $a2-d5-d4-c3-c2-a2$). У системі описано десять об'ємів: три однофазні (α' , α'' , γ), п'ять двофазних ($\alpha' + \alpha''$,

$\alpha'+\gamma$, $\alpha''+\gamma$, $L+\alpha'$, $L+\alpha''$) і два трифазні об'єми, що відповідають кристалізації евтектичної суміші ($L+\alpha'+\alpha''$), а також співіснуванню трьох твердих розчинів ($\alpha'+\alpha''+\gamma$). При температурі ізотермічного перерізу при 423 К у системі встановлено три однофазні (α' , α'' , γ), три двофазні ($\alpha'+\alpha''$, $\alpha'+\gamma$, $\alpha''+\gamma$), а також одна трифазна ($\alpha'+\alpha''+\gamma$) області. Фазові об'єми, присутні у системі $TlCl-TlBr-TlI$, наведено у таблиці 2 (додаток).

Діаграма стану системи із моноваріантною перитектичною рівновагою. Просторову діаграму стану потрійної системи $A-B-C$ із моноваріантною перитектичною рівновагою $L+\beta\rightleftharpoons\alpha$ наведено на рис. 92. Вона утворена двома бінарними системами $A-B$ і $C-B$ перитектичного типу і діаграмою $A-C$, яка характеризується α -неперервним рядом твердих розчинів на основі компонентів A і C .

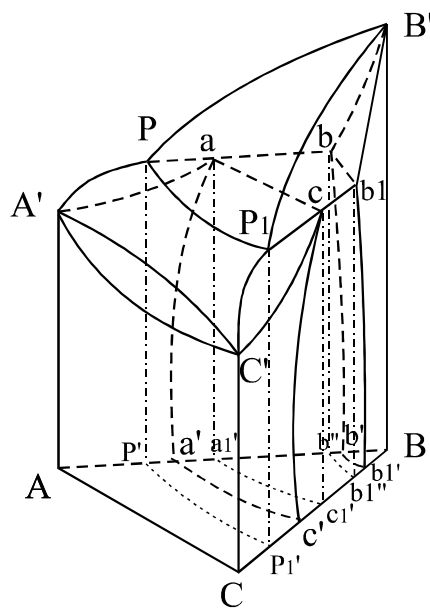


Рис.92. Діаграма стану потрійної системи із моноваріантною перитектичною рівновагою

Ліквідус системи складається із двох поверхонь, на яких проходить первинна кристалізація α - і β - (на основі компонента B) твердих розчинів ($A'PP_1C'A'$ і $B'PP_1B'$, відповідно). Ці поверхні

перетинаються по перитектичній кривій PP_1 . Закінченню кристалізації α - і β - твердих розчинів (солідус системи) відповідають поверхні $A'acC'A'$ і $B'bb_1B'$.

Між поверхнями початку кристалізації β - розчину і закінчення кристалізації α - розчину є три лінійчаті поверхні, які відповідають температурам початку (Pbb_1P_1P) і кінця (поверхні $PacP_1P$ і abb_1ca) перитектичної реакції $L+\beta\rightleftharpoons\alpha$. Ці поверхні утворені конодними трикутниками при їх переміщенні від перитектичної горизонталі Pb до P_1b_1 і русі конод по кривих PP_1 , ac і bb_1 .

У сплавах області $acbb_1a$ перитектична реакція закінчується зникненням рідкої фази (залишаються β - кристали, які були у надлишку). Таким чином, поверхня $acbb_1a$ є третьою поверхнею солідусу. У сплавах області $PacP_1P$ перитектична реакція закінчується зникненням β - кристалів, а з рідини, яка залишилась (надлишок L), продовжується виділення α - кристалів, яке остаточно закінчується на поверхні солідусу $A'acC'A'$.

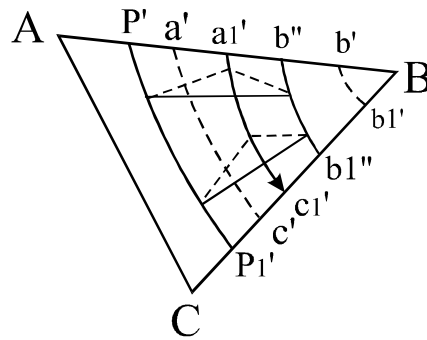


Рис.93. Проекція поверхні ліквідусу і кривих розчинності на концентраційний трикутник

На рис. 93 наведено проекцію поверхні ліквідусу і кривих розчинності із зображенням конодних трикутників. Кожний із цих трикутників характеризує перитектичну рівновагу рідини з α - і β - кристалами. Склад рідини L і β -кристалів, які вступають у взаємодію $L+\beta\rightleftharpoons\alpha$ зображається вершинами конодних трикутників, розташованих на кривих PP_1 і bb_1 (великі сторони трикутників), а

склад α - кристалів, які утворюються в результаті цієї взаємодії, – вершинами, що розташовані на кривій ac . Конода (мала сторона трикутника), яка рухається вздовж кривих PP_1 і ac , показує рівновагу рідини L і α -кристалів, а конода, кінці якої рухаються вздовж ліній ac і bb_1 , вказує на рівновагу між α - і β - кристалами.

Склад граничних α - і β -твердих розчинів, що беруть участь у перитектичній реакції $L+\beta\rightleftharpoons\alpha$, змінюється вздовж кривих ac і bb_1 , які зображають максимальну взаємну розчинність компонентів у твердому стані. Мінімум взаємної розчинності компонентів при кімнатній температурі зображається кривими $a'c'$ і $b'b_1'$.

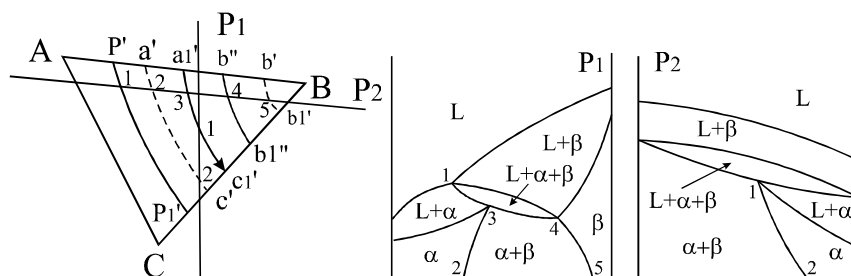


Рис.94. Політермічні перерізи трикомпонентної системи із моноваріантною перитектичною рівновагою

На рис. 94 показано проекцію діаграми зі слідами політермічних перерізів P_1 і P_2 . Ні один із перерізів не співпадає із конодами на лінійчатій поверхні початку і кінця перитектичної реакції, внаслідок чого сліди трифазних об'ємів $(L+\alpha+\beta)$ повинні бути кривими лініями.

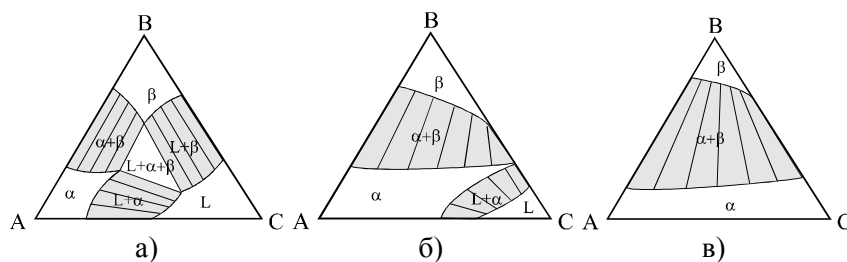


Рис.95. Ізотермічні перерізи трикомпонентної системи із моноваріантною перитектичною рівновагою

Ізотермічні перерізи діаграми наведено на рис. 95 а-в. Переріз (рис. 95 а) здійснений нижче температур плавлення компонентів A і B , але вище за температуру плавлення компонента C . На ньому спостерігається слід перетину ізотермічною площиною трифазного об'єму $L+\alpha+\beta$ (конодний трикутник). Ізотермічний переріз на рис. 95 б відповідає температурі перитектичної точки P_1 , яка є вищою за температуру плавлення компонента C . Рис. 95 в відповідає ізотермічному перерізу при кімнатній температурі.

Діаграма стану трикомпонентної системи із *нонваріантною евтектичною рівновагою* (рис. 96) утворена трьома подвійними системами евтектичного типу $A-B$, $B-C$, $A-C$, які характеризуються наявністю граничних твердих розчинів (α , β , γ) на основі вихідних компонентів і проходженням нонваріантних евтектичних процесів $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$, $L \rightleftharpoons \beta + \gamma$ і $L \rightleftharpoons \alpha + \gamma$ відповідно.

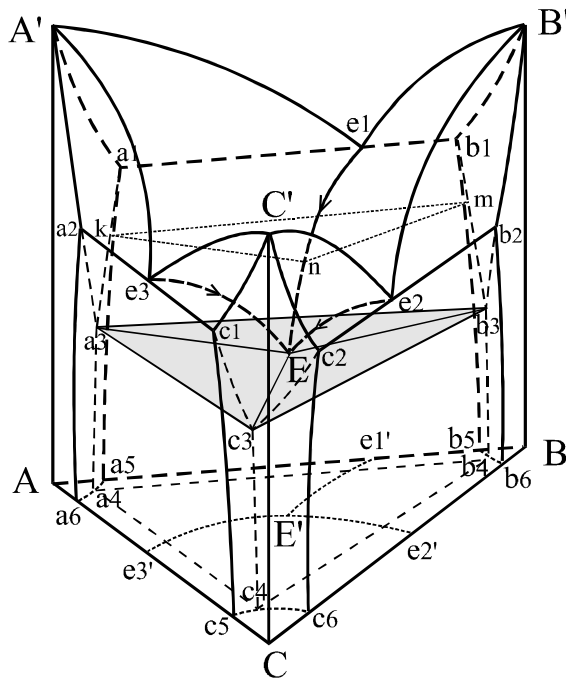


Рис.96. Діаграма стану трикомпонентної системи із нонваріантною евтектичною рівновагою

Поверхня ліквідусу системи складається із трьох поверхонь первинної кристалізації α - (на основі компонента A), β – (на основі компонента B) і γ -кристалів (на основі компонента C). Ці поверхні перетинаються вздовж ліній подвійних евтектик $e1E$, $e2E$, $e3E$, які сходяться у точці потрійної евтектики E на евтектичній площині $a3b3c3$ (є однією із поверхонь солідусу даної системи). Рівноважні процеси на даних лініях відбуваються в інтервалі температур, тому вони є лініями моноваріантних рівноваг.

Поверхнею первинної кристалізації α -кристалів буде поверхня $A'e1Ee3A'$ (відповідає проекція на концентраційному трикутнику $Ae1'E'e3'A$), поверхнею первинної кристалізації β -кристалів – поверхня $B'e1Ee2B'$ (відповідає проекція на концентраційному трикутнику $Be1'E'e2'B$), поверхнею первинної кристалізації γ -кристалів – поверхня $C'e2Ee3C'$ (відповідає проекція на концентраційному трикутнику $Ce2'E'e3'C$). Процес первинної кристалізації у потрійній системі є диваріантним ($C=K-\Phi+1=3-2+1=2$) і проходить в об'ємах, яких за кількістю компонентів є три. Об'єми зверху обмежені поверхнею ліквідусу, а знизу – лінійчатыми поверхнями початку вторинних виділень. Лінійчаті поверхні початку і кінця кристалізації подвійних евтектик утворюють три об'єми, в яких проходять процеси $L \Leftrightarrow \alpha + \beta$, $L \Leftrightarrow \beta + \gamma$ і $L \Leftrightarrow \alpha + \gamma$. Об'єми вторинних виділень утворені сторонами конодних трикутників, які рухаються від евтектичних горизонталей подвійних систем у напрямку потрійної евтектики. Один із таких трикутників показано на рис. 96 – kmp . Він утворився при переміщенні евтектичної горизонталі $alb1$ в об'єм діаграми (вершина конодного трикутника k рухається вздовж лінії $ala3$, вершина m – вздовж лінії $blb3$, вершина p – вздовж лінії $e1E$). Слід зауважити, що евтектична горизонталь у подвійних системах є виродженням конодним трикутником (для системи $A-B$ сторонами конодного трикутника є $alb1$, $ale1$, $elb1$). Велика сторона конодного трикутника ($alb1$) вказує на рівновагу між α - і β -кристалами, мала сторона $ale1$ – рівновагу рідини і α -кристалів, мала сторона $elb1$ – рівновагу рідини і β -кристалами. Об'єми, утворені конодними трикутниками, є трифазними (для системи $A-B$ фази $L + \alpha + \beta$). Трифазні об'єми обмежені знизу конодними трикутниками, які розташовані на евтектичній площині $a3b3c3$ (трикутники $a3Eb3$, $b3Ec3$, $a3Ec3$), і є кінцями вторинних виділень. Солідус системи – три

поверхні, які відповідають закінченню кристалізації α -кристалів ($A'a1a3a2A'$), β -кристалів ($B'b1b3b2B'$) і γ -кристалів ($C'c1c3c2C'$); три поверхні закінчення сумісної кристалізації $\alpha+\beta$ ($a1b1b3a3a1$), $\beta+\gamma$ ($b2b3c3c2b2$), $\alpha+\gamma$ ($a1c1c3a3a1$); поверхня закінчення сумісної кристалізації $\alpha+\beta+\gamma$ – евтектична площина ($a3b3c3$).

На евтектичній площині $a3b3c3$ відбувається нонваріантний евтектичний процес $L \Leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$ ($C = K - \Phi + 1 = 3 - 4 + 1 = 0$). Геометричним зображенням фігури при чотирифазній рівновазі є тетраедр, значить, евтектична площина (трикутник) $a3b3c3$ є виродженим тетраедром, гранями якого виступають $a3b3c3$, $a3Eb3$, $b3Ec3$, $a3Ec3$. При температурах нижчих температури потрійної евтектики всі сплави перебувають у твердому стані ($\alpha + \beta + \gamma$).

Потрійна система характеризується наступними рівноважними процесами:

- *нонваріантний евтектичний процес* – $L \Leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$ (нонваріантна точка E);
- *моноваріантні евтектичні процеси* – $L \Leftrightarrow \alpha + \beta$ (лінія моноваріантної рівноваги $e1E$), $L \Leftrightarrow \beta + \gamma$ (лінія моноваріантної рівноваги $e2E$), $L \Leftrightarrow \alpha + \gamma$ (лінія моноваріантної рівноваги $e3E$).

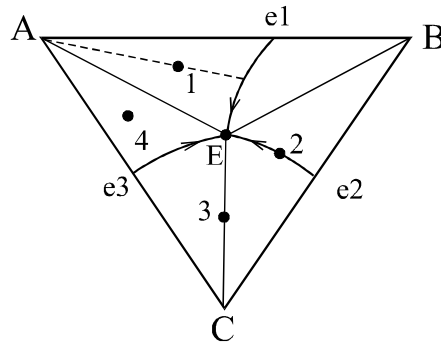


Рис.97. Ортогональна проекція діаграми стану трикомпонентної системи із нонваріантною евтектичною рівновагою на концентраційний трикутник

Кристалізацію сплавів потрійної системи із нонваріантною евтектичною рівновагою зручніше розглядати на ортогональній проекції (рис. 97), де, крім проекцій ліній моноваріантних евтектичних рівноваг $e1E$, $e2E$, $e3E$, нанесені допоміжні лінії від

кожного з компонентів до потрібної евтектики E . Лінії моноваріантних евтектичних рівноваг, разом з допоміжними лініями, ділять площину трикутника концентрацій на шість частин, які відрізняються між собою продуктами кристалізації.

Області первинної кристалізації α -, β - і γ -кристалів розділені між собою евтектичними кривими. Так, область первинної кристалізації α -кристалів знаходиться у площині $Ae1Ee3A$, β -кристалів – $Be1Ee2B$ і γ -кристалів – $Ce2Ee3C$. Вторинна кристалізація відбувається на лініях моноваріантних рівноваг (евтектичних кривих). На евтектичній лінії $e1E$ проходить процес $L \leftrightarrow \alpha + \beta$, на $e2E$ – $L \leftrightarrow \beta + \gamma$, на $e3E$ – $L \leftrightarrow \alpha + \gamma$.

Розглянемо кристалізацію деяких сплавів всередині трикомпонентної системи. У сплаві *точки 1* після первинної кристалізації α -кристалів ($L \leftrightarrow \alpha$) відбувається вторинна кристалізація $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ на евтектичній кривій $e1E$. Це можна визначити, провівши через цю точку промінь з вершини того компонента, в області первинної кристалізації якого він знаходиться. Даний промінь проходить через поле $Ae1Ee3A$ (визначає первинну кристалізацію) і потрапляє на лінію $e1E$ (визначає вторинну кристалізацію). У міру проходження вторинної кристалізації, фігуративна точка сплаву, рухаючись по лінії $e1E$, потрапляє в точку потрібної евтектики (E), де проходить третинна кристалізація: $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$.

Сплав *точки 2* лежить на евтектичній кривій $e2E$, тому у ньому відсутня первинна кристалізація, а з розплаву проходить виділення подвійної евтектики $L \leftrightarrow \beta + \gamma$, після чого, досягнувши температури потрібної евтектики, відбувається неваріантний процес ($L \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$), результатом якого є повне затвердіння сплаву.

Сплав складу *точки 3* лежить на допоміжній лінії, яка з'єднує компонент B і точку потрібної евтектики E . Тому після первинних виділень β -кристалів, у даному сплаві відразу проходить третинна кристалізація $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$ (відсутня вторинна кристалізація).

У сплаві *точки 4*, склад якого відповідає потрібній евтектиці (E), первинна і вторинна кристалізація відсутні, є тільки третинна кристалізація $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$.

Сплави *точок 1* і *4* знаходяться в області первинної кристалізації одного й того ж компонента (α -кристалів), але, оскільки вони розташовані з різних сторін допоміжної лінії AE , при їх

кристалізації відбуваються і різні вторинні виділення. Для складу *точки 1* вторинними виділеннями будуть $L \Leftrightarrow \alpha + \beta$, для складу *точки 4* – $L \Leftrightarrow \alpha + \gamma$.

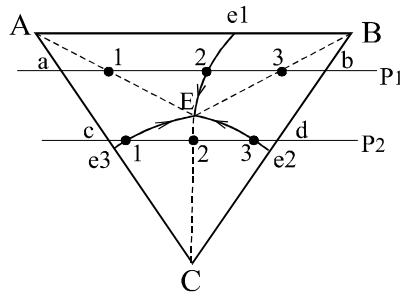


Рис.98. Отогональна проекція трикомпонентної системи із нанесеними на неї слідами перетину вертикальними площинами (розрізи P_1, P_2)

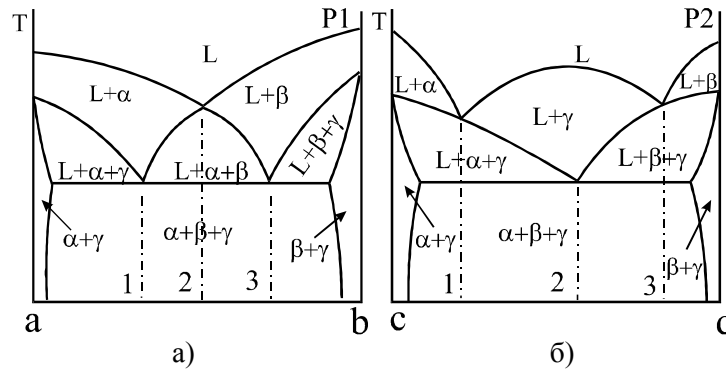


Рис.99. Політермічні перерізи P_1 (а) і P_2 (б) трикомпонентної системи із неваріантною евтектичною рівновагою

Знаючи етапи кристалізації сплавів, легко побудувати будь-який політермічний переріз даної потрібної системи. На рис. 98 приведено ортогональну проекцію системи із нанесеними на неї слідами перетину вертикальними площинами (перерізи P_1, P_2) даної діаграми. У точках перетину перерізів із кривими подвійних евтектик або допоміжними лініями маємо характерні сплави, кристалізація яких проходить відмінно від сплавів, що знаходяться поруч. На рис. 99 представлено політермічні перерізи P_1, P_2 і вказані характерні сплави.

Правильність побудови політермічних перерізів може бути перевірена за допомогою *правила просторів стану, що дотикаються*: якщо на діаграмі потрійної системи два простори (об'єми) стану відокремлені один від одного поверхнею, то відповідні їм стани відрізняються один від другого на одну фазу. Наприклад, розплав і первинні виділення компонентів розділені поверхнею ліквідусу і відрізняються між собою на одну фазу. Об'єми первинної кристалізації різних компонентів, маючи однакову кількість фаз (дві), не мають поверхні розділу. Вони дотикаються по лініях (криві подвійних виділень).

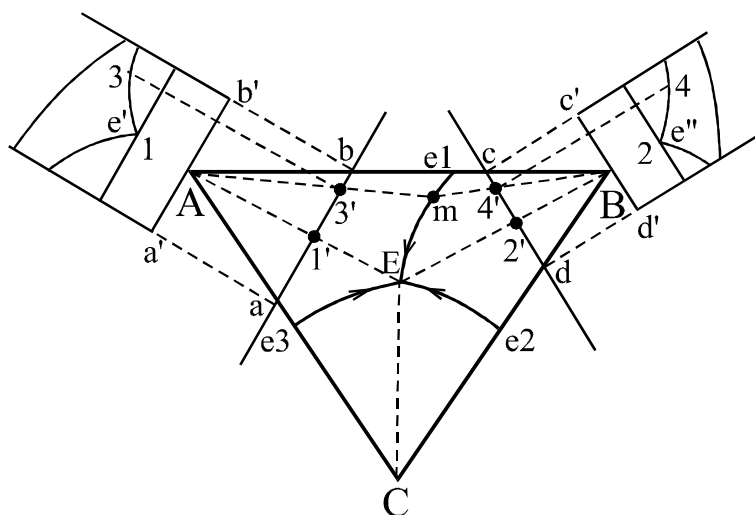


Рис.100. Знаходження складу потрійної евтектики і побудова ліній моноваріантних рівноваг

Існує спосіб, згідно з яким за мінімальним числом вертикальних перерізів можна знайти склад точки новаріантної потрійної евтектики і побудувати лінії моноваріантних рівноваг. Зміст цього методу (запропонований Д.Петровим) полягає в експериментальному дослідженні перерізів, які відтинають кути просторової діаграми (на рис.100, розрізи ab і cd). Визначивши із них температуру новаріантних процесів, склад *точок 1 і 2* (на діаграмах $a'b'$ і $c'd'$) наносять на відповідні перерізи ab і cd (*точки 1' і 2'*). Одержані точки

з'єднують із вершинами A і B , а перетин їх ліній всередині трикутника визначає положення потрібної евтектики (точка E).

Враховуючи, що частина сплавів перерізу ab (від точки $1'$ до точки b) і перерізу cd (від точки $2'$ до точки c) мають одну і ту ж криву вторинних виділень (eIE), можна визначити температуру і розташування цієї кривої. Для цього на обох розрізах $a'b'$ і $c'd'$ точки з однаковою температурою вторинних виділень (наприклад точки 3 і 4) наносять на ортогональну проекцію (точки $3'$ і $4'$ на розрізах ab і cd) і, провівши через них від компонентів A і B прямі до їх перетину, знаходять склад точки на кривій eIE (точка m). Проводячи аналогічні побудови, одержуємо інші точки на кривій вторинних виділень.

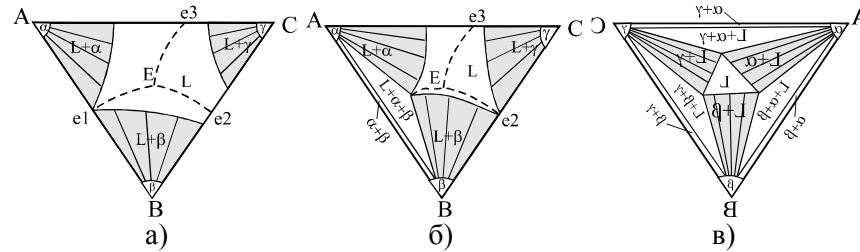


Рис.101. Ізотермічні перерізи трикомпонентної системи із нонваріантною евтектичною рівновагою

Ізотермічні перерізи діаграми стану з нонваріантною евтектичною рівновагою наведено на рис. 101. Два ізотермічних перерізи відповідають температурам евтектики $e1$ (рис. 101 а) і евтектики $e2$ (рис. 101 б). В останньому випадку ізотермічна площина перетинає один трифазний об'єм ($L + \alpha + \beta$), який прилягає до подвійної системи $A-B$. Третій ізотермічний переріз (рис. 101 в) здійснений при температурі дещо вищій, ніж температура потрібної евтектики E .

Як приклад розглянемо характер фізико-хімічної взаємодії у потрібній системі $CsF-CsCl-CsI$. Для аналізу можливих типів взаємодій у таблицях 2–3 представлено ряд фізико-хімічних і кристалографічних характеристик бінарних компонентів системи.

Аналіз таблиць 2–3 показує, що близькість термодинамічних характеристик, однаковий тип хімічного зв'язку (іонний) та ізоморфність кристалічних структур (однакова сингонія – кубічна, просторова група – $Pm-3m$) повинні би призводити до утворення у

подвійних системах на основі галогенідів цезію необмежених рядів твердих розчинів.

Таблиця 2. Фізико-хімічні властивості галогенідів цезію

Сполука	$T_{пл}$, К	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/мольК	Сингонія, прост.група	Параметри комірки, нм
CsF	984	-530,9	-505,4	79,0	кубічна Pm-3m	a=3,39
CsCl	913	-433,0	-404,2	90,0	кубічна Pm-3m	a=4,11
CsBr	909	-394,6	-383,3	121,0	кубічна Pm-3m	a=4,27
CsI	894 пп518	-351,3	-333,5	130,0	взм-кубічна Pm-3m нзм-тетрагон P-4b2	a=4,52 a=3,88 c=4,12

Примітка. пп – поліморфне перетворення, взм – високотемпературна модифікація, нзм – низькотемпературна модифікація.

Таблиця 3. Радіуси однозарядних негативних іонів галогенів та різниця між ними (γ %)

Іон Hal^-	r, нм	$\Delta r(F^-/Hal^-)$, %	$\Delta r(Cl^-/Hal^-)$, %	$\Delta r(Br^-/Hal^-)$, %
F^-	0,133	—	—	—
Cl^-	0,181	26,5	—	—
Br^-	0,196	32,1	7,7	—
I^-	0,220	39,6	17,7	10,9

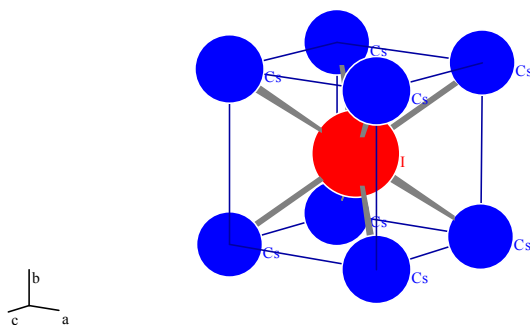


Рис.102. Кристалічна структура високотемпературної поліморфної модифікації CsI

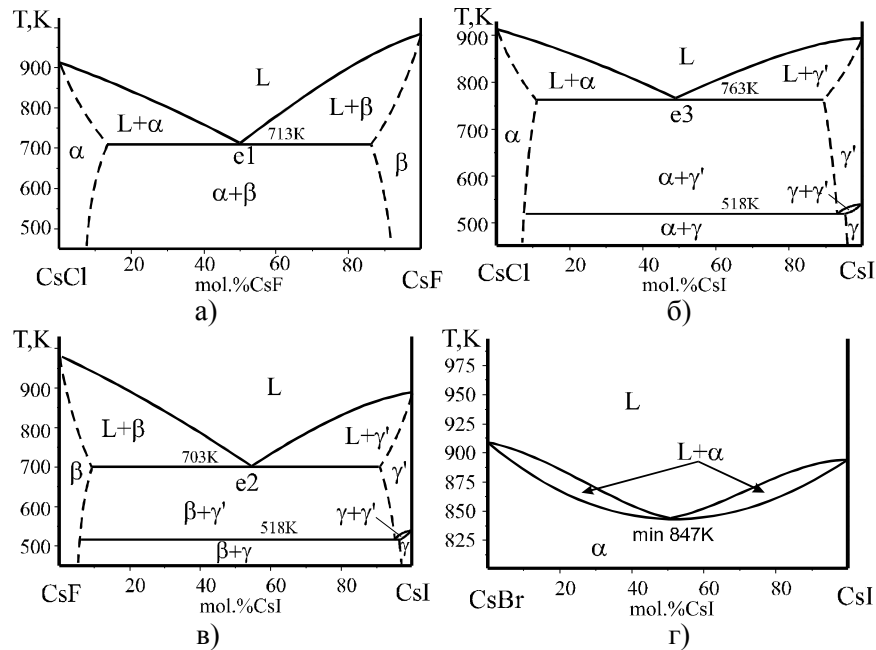


Рис.103. Діаграми стану подвійних систем CsF-CsCl (а), CsCl-CsI (б), CsF-CsI (в) і CsBr-CsI (г)

Проте, значна різниця у величинах іонних радіусів (більш ніж 15%), приводить до розриву розчинності у системах CsF-CsCl ($\Delta r \text{ F}^-/\text{Cl}^- = 26,5\%$, рис. 103 а), CsF-CsI ($\Delta r \text{ F}^-/\text{I}^- = 39,6\%$, рис. 103 б), CsCl-CsI ($\Delta r \text{ Cl}^-/\text{I}^- = 17,7\%$, рис. 103 в) і утворення на основі відповідних вихідних компонентів граничних твердих розчинів із різним ступенем розчинності. Із підвищенням різниці у значеннях іонних радіусів границі взаємної розчинності зменшуються. Система CsBr-CsI ($\Delta r \text{ Br}^-/\text{I}^- = 10,9\%$, рис. 103 г) характеризується утворенням α -неперервного ряду твердих розчинів (III тип діаграм стану за Розебомом) на основі бінарних броміду і високотемпературної модифікації йодиду цезію (рис.102).

На рис. 104 наведено проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник потрібної системи CsF-CsCl-CsI . У системі утворюються чотири граничні тверді розчини: α – на основі

$CsCl$, β – на основі CsF , γ' – на основі високотемпературної модифікації CsI і γ – на основі низькотемпературної модифікації CsI .

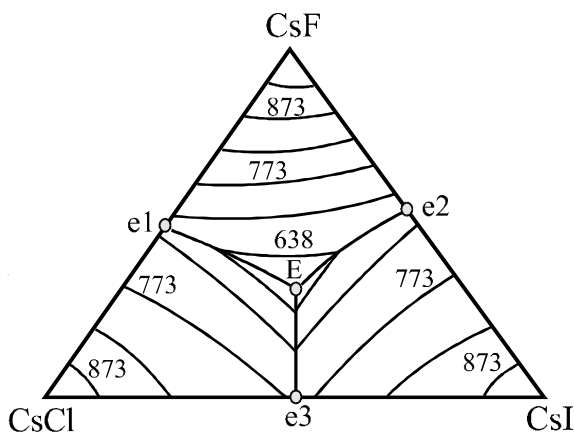
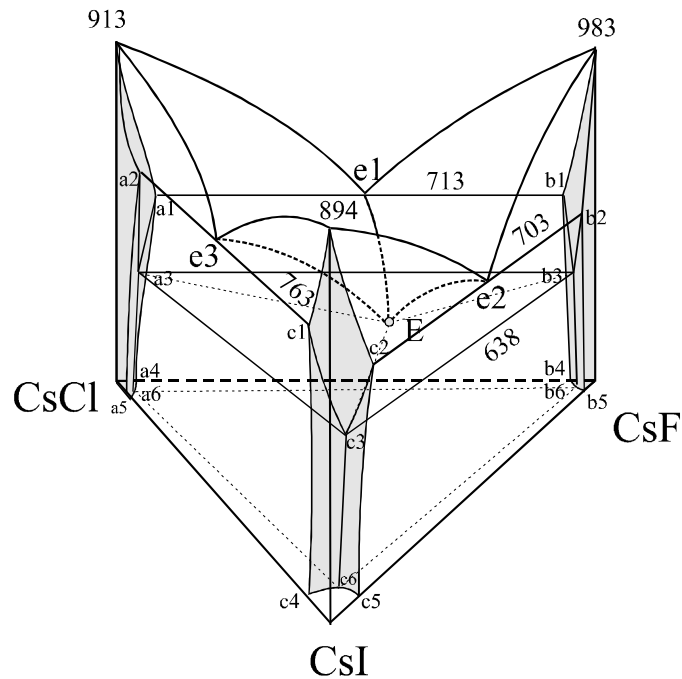


Рис.104. Проекція поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник потрійної системи $CsF-CsCl-CsI$

Поля первинної кристалізації кристалів твердих розчинів (α – $CsCl-e1-E-e3-CsCl$, β – $CsF-e2-E-e1-CsF$ і γ' – $CsI-e2-E-e3-CsI$) перетинаються вздовж ліній моноваріантних рівноваг ($e1-E$, $e2-E$, $e3-E$), які сходяться у точці потрійної евтектики E . Система $CsF-CsCl-CsI$ характеризується наступними рівноважними процесами:

- точка $e1$ – $L \Leftrightarrow \alpha + \beta$, неваріантна подвійна рівновага ($T=713K$, система $CsF-CsCl$);
- точка $e2$ – $L \Leftrightarrow \beta + \gamma'$, неваріантна подвійна рівновага ($T=703K$, система $CsF-CsI$);
- точка $e3$ – $L \Leftrightarrow \alpha + \gamma'$, неваріантна подвійна рівновага ($T=763K$, система $CsCl-CsI$);
- лінія $e1-E$ – $L \Leftrightarrow \alpha + \beta$, моноваріантна потрійна рівновага (інтервал температур $763-638K$);
- лінія $e2-E$ – $L \Leftrightarrow \beta + \gamma'$, моноваріантна потрійна рівновага (інтервал температур $763-638K$);
- лінія $e3-E$ – $L \Leftrightarrow \alpha + \gamma'$, моноваріантна потрійна рівновага (інтервал температур $763-638K$);
- точка E – $L \Leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma'$, неваріантна потрійна рівновага ($T=638K$, система $CsF-CsCl-CsI$).

Рис.105. Просторова діаграма стану потрійної системи $CsF-CsCl-CsI$

На просторовій діаграмі стану системи $CsF-CsCl-CsI$ (рис. 105) ліквідус утворюють три поверхні первинної кристалізації: α -кристалів ($a1-e1-E-e3-a$), β -кристалів ($b1-e1-E-e2-b$), γ' -кристалів ($c1-e2-E-e3-c$). Солідус системи утворюють три поверхні закінчення кристалізації α - ($a-a1-a3-a2-a$), β - ($b-b1-b3-b2-b$), γ' - ($c-c1-c3-c2-c$) кристалів, три поверхні закінчення сумісної кристалізації $\alpha+\beta$ ($a1-b1-b3-a3-a1$), $\beta+\gamma'$ ($b1-c2-c3-b3-b1$), $\alpha+\gamma'$ ($a2-c1-c3-a3-a2$) і евтектична поверхня ($a3-b3-c3$), нижче яких усі сплави перебувають у твердому стані.

Між поверхнями ліквідусу і солідусу знаходяться три двофазні об'єми (у рівновазі знаходяться рідина і первинні виділення кристалів) і три трифазні об'єми (рівновага між рідиною і двома твердими фазами). У підсолідусній частині з пониженням температури спостерігається зменшення взаємної розчинності компонентів у твердому стані. У таблиці 3 (додаток) наведено одно-, дво- і трифазні об'єми потрійної системи і вказані площини, що їх обмежують.

Необхідно зазначити, що діаграму стану системи наведено при температурах, вищих за температуру поліморфного перетворення йодиду цезію (518 К), тому на ній відсутні поля γ -кристалів граничних твердих розчинів на основі низькотемпературної модифікації CsI .

4.4. Триангуляція трикомпонентних систем

Розділення складних діаграм стану потрібних систем, в яких утворюються конгруентні проміжні фази, на більш прості діаграми стану за допомогою квазіподвійних перерізів називається *триангуляцією*.

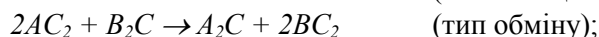
Розділення системи на більш прості дає можливість при мінімальній кількості експериментів представити будову системи в цілому, виявити окремі системи, які при необхідності можуть бути детально вивчені, визначити напрямки і характер реакцій, які проходять у системі, стабільні співіснуючі фази тощо.

Триангуляція, тобто розкладання первинної системи на вторинні, представляє загальний метод фізико-хімічного аналізу, усистематизований М.Курнаковим зі співробітниками.

М.Курнаков установив існування трьох топологічних типів розбиття трикомпонентних систем:

1) *розчинний тип* (рис. 106 а), який відповідає відсутності хімічної взаємодії між AB і C ;

2) *тип заміщення і обміну* (рис. 106 б,в):



3) *тип утворення тернарної сполуки* (рис. 106 г).

Усі інші випадки триангуляції потрібних систем можна розглядати як комбіновані або кратні за одним із названих типів.

М.Домбровська при триангуляції систем з використанням геометричного методу звернула увагу на два типи перетинаючих ліній (першого і другого порядку). *Перетинаючі лінії першого порядку* – це лінії, положення яких однозначно визначається вершинами первинного і вторинного трикутників ($C-AB$ рис. 106 а, $AC-BC$ рис. 106 б). *Перетинаючими лініями другого порядку* називаються лінії, розташування яких визначається напрямком реакцій заміщення, обміну і т.д. ($AC-B$, рис. 106 б).

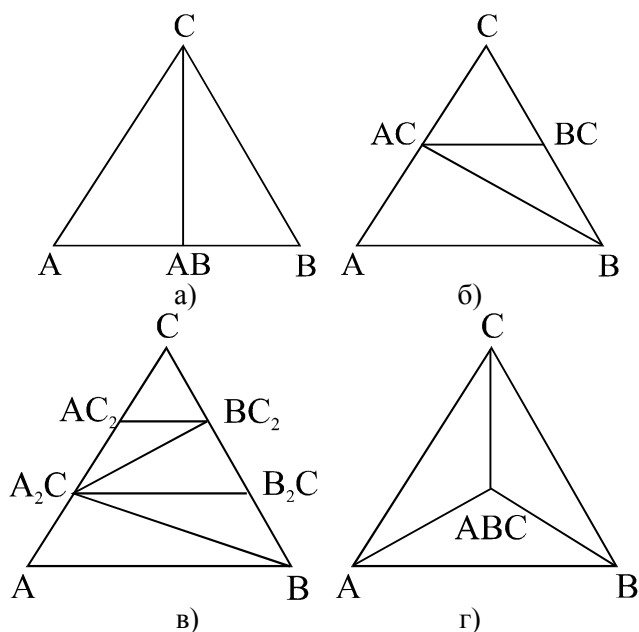


Рис.106. Розташування перерізів у потрійних системах при триангуляції

Відмінною особливістю перетинаючих ліній першого порядку є те, що їх проведення не потребує експериментального дослідження. Тому до перетинаючих ліній першого порядку відносяться лінії, положення яких однозначно визначається вершинами первинного і вторинного трикутників (симплексів). Положення перетинаючих ліній другого порядку залежить від напрямку реакцій у взаємних системах. Геометричним зображенням потрійних взаємних систем є чотирикутник. Якщо у системі $A-B-C$ (рис. 107 а) усі бінарні сполуки розташовані на одній стороні $A-B$, тоді усі її перетинаючі лінії відносяться до ліній першого порядку.

Випадки відсутності взаємних систем зустрічаються досить рідко. У потрійних системах для цього необхідно, щоб усі бінарні сполуки були розташовані на якій-небудь одній стороні трикутника. Якщо ж у системі є кілька сполук, розташованих на різних сторонах, то утворення взаємних систем обов'язкове. У цьому випадку проводиться послідовне вивчення перетинаючих ліній. Наприклад,

якщо в системі $A-B-C$ (рис. 107 б) встановлено з'єднувальну лінію $AB-C$, то всі інші перетинаючі лінії будуть лініями першого порядку. Або, якщо в системі $A-B-C$ (рис. 107 в) установлені з'єднувальні лінії A_2B-A_2C , $AB-AC_2$ і $AB-BC_2$, то перетинаючі $AB-BC$ і $AB-B_2C$ будуть перетинаючими лініями першого порядку, а чотирикутники $A_2B-A_2C-AC_2-AB$ і $AB-AC_2-C-B$ відповідно взаємними системами.

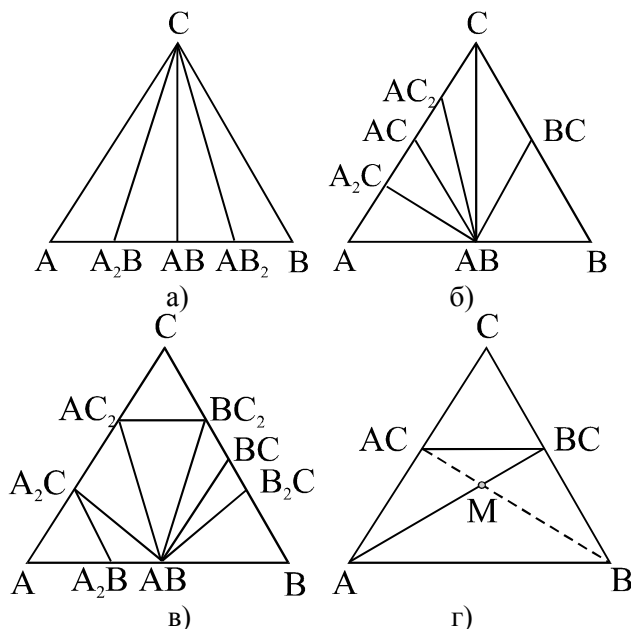


Рис.107. Триангуляція потрібних систем з утворенням проміжних бінарних сполук

Квазіподвійність перерізу у взаємних системах вирішується експериментально з використанням методу В.Гюртлера. Згідно з даним методом, досліджується фазовий склад сплаву M (рис. 107 г), що розташований у точці перетину можливих квазіподвійних перерізів $A-BC$ і $B-AC$. Якщо у цьому сплаві будуть виявлені кристали сполуки BC і компонента A , то квазіподвійним буде переріз $A-BC$, а переріз $B-AC$ буде звичайним політермічним.

Триангуляція систем на основі геометричних міркувань потребує експериментальної перевірки, оскільки в n -компонентній системі не виключена можливість утворення n -компонентної сполуки.

Для того, щоб переконатись у вірності триангуляції і встановити наявність або відсутність потрійної сполуки (рис. 107 а), досить вивчити фазовий склад у чотирьох точках системи, що розташовані всередині кожного із вторинних трикутників. Якщо фазовий склад буде відповідати вершинам цих трикутників, відповідно триангуляція проведена правильно. Якщо ж у якомусь із трикутників буде виявлена відмінна від них фаза, відповідно у цій системі утворюється потрійна сполука, для визначення складу якої і подальшої триангуляції потрібні додаткові дослідження.

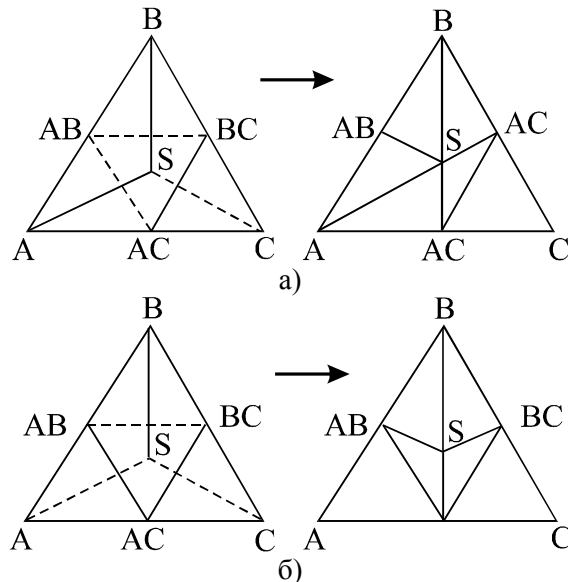


Рис.108. Триангуляція потрійних систем з утворенням проміжних бінарних сполук (AB , BC , AC) і тернарної фази складу ABC (S)

На рис. 108–109 наведено можливі випадки триангуляції систем, в яких утворюються бінарні (AB , BC , AC) та тернарна проміжна сполука (S). Така система характеризується наявністю потрійних взаємних систем, квазіподвійність перерізів яких визначаються за правилом Гюртлера, або, при наявності термодинамічних даних, відповідно до зміни значень ізобарно–ізотермічних потенціалів (ΔG) тієї чи іншої реакції. Для випадку, зображеному на рис. 108 а,б, можна записати наступні хімічні реакції у взаємних системах:

а) $AB+BC \rightarrow ABC+B$; $AB+AC \rightarrow ABC+A$; $AC+BC \leftarrow ABC+C$;

б) $AB+BC \rightarrow ABC+B$; $AB+AC \leftarrow ABC+A$; $AC+BC \leftarrow ABC+C$.

Стрілка у рівняннях реакцій вказує, яка з двох можливих взаємодій відбувається, тобто, яка пара компонентів утворює квазіподвійний переріз. Дані перерізи будуть перетинаючими другого порядку. На рис. 108 а,б показані також перетинаючі першого порядку, положення яких визначається реакціями обміну у взаємних системах. Потрійна сполука ABC на рис. 108 позначена S .

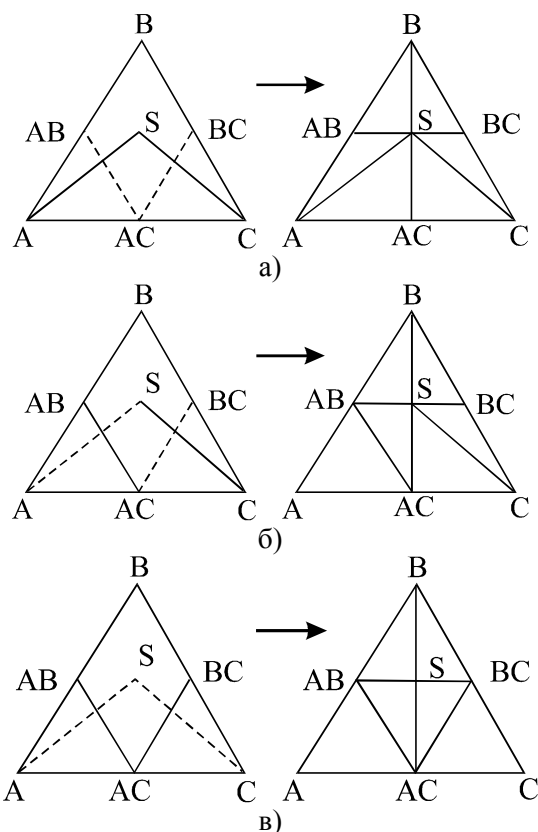
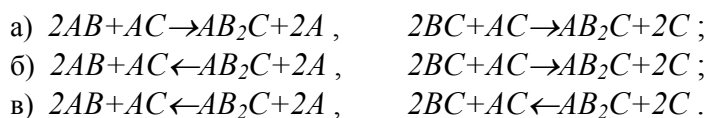


Рис.109. Триангуляція потрійних систем з утворенням проміжних бінарних сполук (AB , BC , AC) і тернарної фази складу AB_2C (S)

На рис. 109 наведено триангуляцію системи, в якій утворюється сполука складу AB_2C (S). Реакції, які проходять у взаємних системах, наступні:



Виходячи із сказаного вище, можна зробити наступні висновки:

1. У потрійній системі із конгруентними проміжними фазами квазіподвійні перерізи повинні виходити із фігуративних точок усіх подвійних і потрійних проміжних фаз та окремих компонентів.
2. Якщо у потрійній системі із конгруентними проміжними фазами квазіподвійні перерізи перетинаються, то у точці їх перетину знаходиться потрійна сполука. Якщо ж у точці перетину можливих квазіподвійних перерізів потрійна сполука відсутня, то один із цих перерізів не є квазіподвійним.
3. На кожному квазіподвійному перерізі є своя перевальна (сідловинна) точка Ван-Рейна, а у кожній потрійній системі – своя точка потрійної евтектики (рис.110). Евтектичні точки на квазіподвійних перерізах у вторинних системах можуть бути відсутні, якщо квазіподвійні перерізи утворені ізоморфними проміжними фазами, між якими існує неперервний ряд твердих розчинів.
4. Якщо проміжні фази знаходяться на одній зі сторін концентраційного трикутника, то із фігуративної точки кожної із фаз виходять по одному квазіподвійному перерізу.

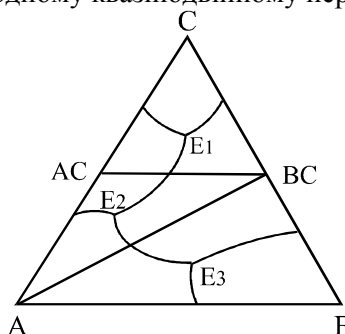


Рис.110. Поділ потрійної системи на три вторинні системи евтектичного типу

Число квазіподвійних перерізів, що виходять із фігуративної точки потрійної проміжної фази, повинно становити не менше трьох. Число квазіподвійних перерізів рівне трьом, якщо у системі відсутні подвійні проміжні фази (практично такий випадок не зустрічається) і більше трьох, якщо утворюється бінарні і тернарні фази.

Згідно з М.Курнаковим, для діаграм стану потрійних систем із квазіподвійними перерізами, на яких є перевальні точки Ван-Рейна, а у вторинних системах – точки потрійних евтектик, характерні наступні співвідношення між параметрами триангуляції:

$$R = S_2 + 3S_3, \quad N = E + I + S_2 + 2S_3, \quad (91)$$

де R – число квазіподвійних перерізів, N – число вторинних потрійних систем, E – число потрійних евтектик, S_2 і S_3 – число бінарних і тернарних сполук.

Співвідношення між параметрами триангуляції у випадку наявності ізоморфних проміжних фаз має вигляд:

$$R = S_{\text{ізом}} / 2, \quad N = I + S_{\text{ізом}} / 2, \quad (92)$$

де $S_{\text{ізом}}$ – ізоморфні фази, які утворюють між собою неперервний ряд твердих розчинів.

Число вторинних трикутників при цьому дорівнює одиниці, а число вторинних систем у вигляді трапеції – числу квазіподвійних перерізів, тобто зменшеному у два рази числу ізоморфних фаз.

Якщо ж у потрійній системі, крім ізоморфних бінарних фаз, присутні звичайні бінарні і тернарні проміжні фази, то параметри триангуляції будуть наступні:

$$R = (S_{\text{ізом}} / 2 + S_2) + 3S_3, \quad N = I + (S_{\text{ізом}} / 2 + S_2) + 2S_3. \quad (93)$$

Як приклад розглянемо триангуляцію потрійної системи Tl_2S – Tl_2Se – $TlBr$ (рис. 111 а), в якій утворюються дві проміжні фази Tl_5Se_2Br з конгруентним характером плавлення (745 К) і Tl_6SBr_4 , що утворюється за перитектичною реакцією. Дана потрійна система поділяється на дві вторинні потрійні системи Tl_2S – $TlBr$ – Tl_5Se_2Br і Tl_2S – Tl_2Se – Tl_5Se_2Br єдиним можливим квазіподвійним перерізом Tl_2S –

Tl_5Se_2Br (рис. 111 б), який характеризується евтектичним типом взаємодії, з утворенням широкої області граничних твердих розчинів на основі Tl_5Se_2Br (при температурі евтектичного перетворення 658 К вона досягає 40 моль.%).

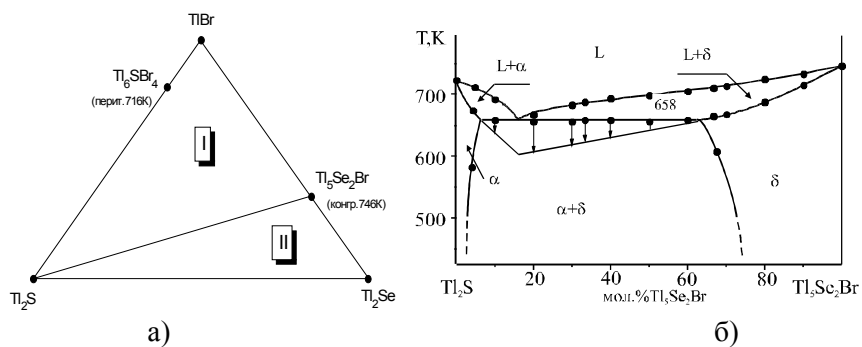


Рис.111. Триангуляція іпотрійної системи $Tl_2S-Tl_2Se-TlBr$ (а) та діаграма стану квазіподвійного перерізу $Tl_2S-Tl_5Se_2Br$ (б)

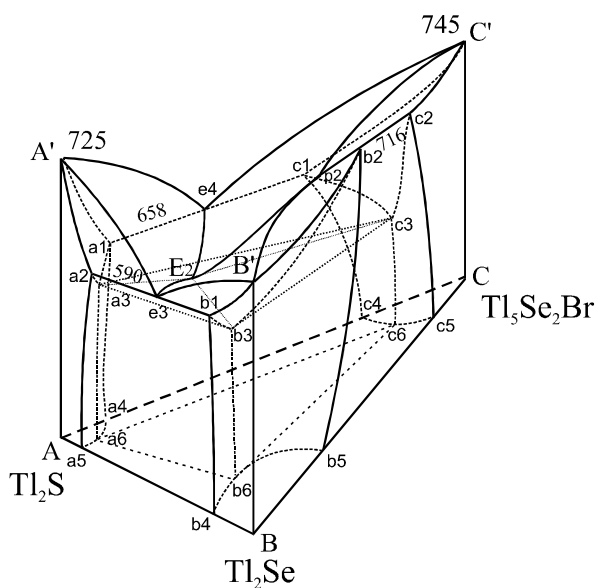


Рис.112. Просторова діаграма стану системи $Tl_5Se_2Br-Tl_2S-Tl_2Se$

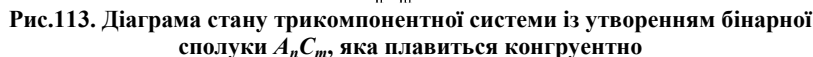
Вторинна потрійна система $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_5Se_2Br$ (рис.112) поділена лініями моноваріантних рівноваг $e3-E2$, $e4-E2$ і $p2-E2$ на три області первинної кристалізації: α -кристалів на основі Tl_2S (поле $A'-e3-E2-e4-A'$), δ -кристалів на основі тернарної сполуки Tl_5Se_2Br (поле $C'-p2-E2-e4-C'$), а також β -твердих розчинів на основі Tl_2Se (поле $B'-e3-E2-p2-B'$). Солідус системи складається з трьох поверхонь закінчення кристалізації: α - ($A'-a1-a3-a2-A'$), β - ($B'-b1-b3-b2-B'$), δ -кристалів ($C'-c1-c3-c2-C'$); трьох площин сумісної кристалізації двох компонентів: $\alpha+\delta$ ($a1-c1-c3-a3-a1$), $\alpha+\beta$ ($a2-b1-b3-a3-a2$), $\beta+\delta$ ($b2-b3-c3-c2-b2$) і площини сумісної кристалізації трьох кристалів $\alpha+\beta+\delta$ ($a3-b3-c3-a3$), яка є евтектичною площиною. Нижче евтектичної площини всі потрійні сплави перебувають у твердому стані. Між ліквідусом і солідусом системи знаходяться три двофазні (рівновага між рідинною і однією твердою фазою) і три трифазні об'єми (у рівновазі рідина з двома твердими фазами), опис яких представлено у таблиці 4 (додаток). Лінії моноваріантних рівноваг перетинаються у потрійній евтектичній точці $E2$, що характеризується рівноважним процесом $L \Leftrightarrow \alpha + \beta + \delta$.

4.5. Проміжні бінарні сполуки у трикомпонентних системах

Діаграма стану трикомпонентної системи із утворенням бінарної сполуки, яка плавиться конгруентно. Діаграма стану трикомпонентної системи складається із двох подвійних систем $A-B$ і $B-C$ евтектичного типу і системи $A-C$, в якій утворюється проміжна бінарна хімічна сполука A_nC_m , що плавиться конгруентно (рис. 113).

У системі утворюються чотири граничні тверді розчини: α – на основі компонента A , β – компонента B , γ – компонента C і δ – проміжної сполуки A_nC_m . Сполуку A_nC_m можна розглядати як окремих компонент, а систему $A-C$ як таку, що складається із двох простих систем евтектичного типу $A-A_nC_m$ і A_nC_m-C . Тоді потрійна система $A-B-C$ може бути розділена на дві вторинні прості потрійні системи евтектичного типу, кожна із яких характеризується своєю нонваріантною рівновагою: $L_{(E1)} \Leftrightarrow \alpha + \beta + \delta$ і $L_{(E2)} \Leftrightarrow \beta + \delta + \gamma$. Сполука A_nC_m із компонентом B утворює евтектику $e5$.

Політермічний переріз A_nC_m-B (рис. 114 а) у трикомпонентній системі особливий, оскільки на ньому проходить кристалізація тільки двох фаз: δ - і β -кристалів, а тому може розглядатися як подвійна



Якщо сполука $A_n C_m$ практично не дисоціює у рідкому стані, то на просторовій діаграмі потрійної системи у напрямку від $A_n C_m$ до B проходить так зване сингулярне ребро, тобто лінія по якій перетинаються два крила поверхні ліквідусу. Сингулярне ребро проходить не тільки через поле сполуки $A_n C_m$, але і продовжується у полі компонента B .

166

A_nC_m-B і лінії подвійних евтектик $E1$ і $E2$, що дає наочне уявлення про форму поверхні ліквідусу в області перевальної точки Ван-Рейна.

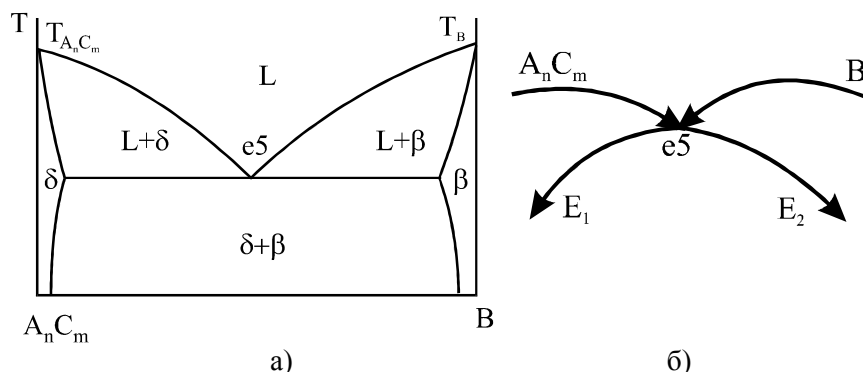


Рис.114. Квазіподвійний переріз A_nC_m-B трикомпонентної системи (а) та загальний вигляд перетину ліквідусу вертикальними поверхнями (б)

Побудова політермічних перерізів діаграми стану із утворенням бінарної сполуки, яка плавиться конгруентно, аналогічна такій для діаграми стану евтектичного типу. На рис. 115 наведено два перерізи $A-d$ і $a-c$ даної системи.

Переріз $A-d$ проходить через вершину компонента A , далі вздовж допоміжної лінії, яка з'єднує вершину трикутника A із нонваріантною евтектичною точкою $E1$ і перетинає квазіподвійний переріз A_nC_m-B . Даний переріз проходить крізь області первинної кристалізації α - і δ -кристалів. У сплавах, які знаходяться на відрітку $A-I$, відсутня вторинна кристалізація і після первинної кристалізації α -кристалів відбувається кристалізація евтектичної суміші $\alpha+\beta+\delta$ (промінь кристалізації співпадає із допоміжною з'єднувальною лінією).

Політермічний переріз $a-c$ проходить паралельно подвійній системі $A-C$ і перетинає три області первинної кристалізації фаз: α , δ (на основі сполуки A_nC_m) і γ . Вторинні виділення проходять на лініях моноваріантних рівноваг. Повне затвердіння сплавів відбувається при температурах потрібних евтектик.

Політермічні перерізи $A-d$ і $a-c$, які зображено на рис. 115, за своїм характером відрізняються від політермічного перерізу A_nC_m-B (рис. 114), який є квазіподвійним у даній системі. На квазіподвійному



На ізотермічному перерізі рис. 116 б, який відповідає температурі подвійної евтектики e_4 , видно конодні трикутники із фазами $L+\alpha+\delta$, $L+\gamma+\delta$, $L+\beta+\gamma$, у рівновазі із рідиною знаходяться всі первинні виділення кристалів і проміжна бінарна сполука. Біля потрійних евтектик – область рідини.

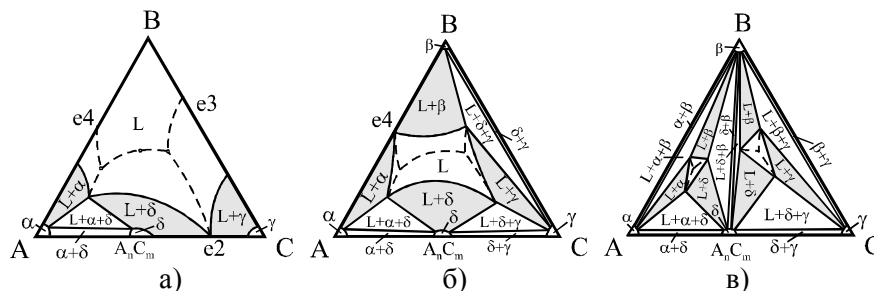


Рис.116. Ізотермічні перерізи трикомпонентної системи із утворенням бінарної сполуки A_nC_m , яка плавиться конгруентно

Третій ізотермічний переріз (рис. 116 в) відповідає температурі дещо вищій, ніж температури потрійних евтектик $E1$ і $E2$, тому рідина знаходиться тільки в області евтектик. Трифазні рівноваги представлені п'ятьма конодними трикутниками, двофазні рівноваги – шістьма лінійчатыми поверхнями.

При побудові ізотермічних перерізів слід пам'ятати, що границі між різними фазовими областями не можуть бути довільно окреслені. Межі між одно- і двофазними областями завжди зображають кривими лініями, а межі між дво- і трифазними областями – прямими лініями. Межі будь-якої трифазної області мають зображатися прямими лініями (конодами). Три сторони конодного трикутника завжди межують із різними областями двофазної рівноваги, а до вершин конодного трикутника підходять три однофазні області.

Діаграма стану трикомпонентної системи із бінарною проміжною фазою, яка плавиться інконгруентно. Діаграма стану трикомпонентної системи утворюється двома подвійними системами з евтектичним типом взаємодії і однією системою, в якій кристалізується проміжна бінарна сполука з інконгруентним характером плавлення (утворюється за перитектичною реакцією). У системі, завдяки взаємній розчинності компонентів, утворюються

граничні тверді розчини: α на основі компонента A , β на основі компонента B , γ на основі компонента C і δ на основі проміжної фази S .

На рис. 117 наведено розгорнуту діаграму стану трикомпонентної системи (для спрощення розгляду взаємодії, на схемі зображено випадок, коли розчинність компонентів у твердому стані дуже незначна або взагалі відсутня) з утворенням нестійкої бінарної сполуки S з інконгруентним характером плавлення у подвійній системі $B-C$.

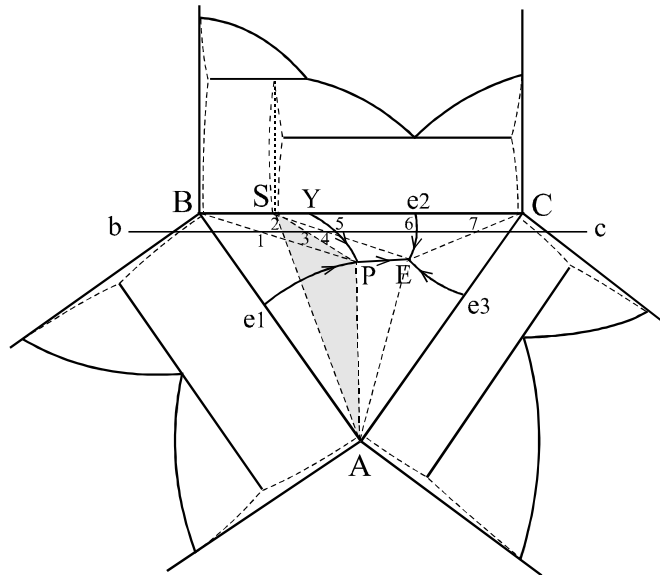


Рис.117. Розгорнута діаграма стану трикомпонентної системи з бінарною сполукою S , яка плавиться інконгруентно

Дана діаграма характеризується певними особливостями. Перша її особливість полягає у тому, що переріз $A-S$ є частково квазіподвійним (у підсолідусній частині). При температурі, яка нижче за поверхню ліквідусу, над сполукою знаходиться двофазна область $L+B$, рівноважні склади яких не попадають на переріз $A-S$. Тільки у твердому стані на цьому перерізі присутні кристали α і δ граничних твердих розчинів. Друга особливість пов'язана із тим, що у потрійній системі, як і у подвійній, яка включає сполуку S (система $B-C$),

присутні сплави, які характеризуються у процесі кристалізації проходженням двох нонваріантних процесів – перитектичного і евтектичного (сплави в інтервалі складів $S-Y$ у подвійній системі і сплави у трикутнику складів $S-P-A$ потрійної системи).

У подвійній системі нонваріантний перитектичний процес ($C=2-3+1=0$) різниться для сплавів, склади яких розташовані по різних сторонах сполуки S . Аналогічно у потрійній системі відбуваються різні нонваріантні реакції ($C=3-4+1=0$):

- $\beta + L_p \Leftrightarrow \alpha + \delta$ – для сплавів, які розташовані на лінії $A-S$;
- $\beta + L_p \Leftrightarrow \alpha + \beta_{\text{надл}}$ – для сплавів, які розташовані лівіше лінії $A-S$;
- $\beta + L_p \Leftrightarrow \alpha + \delta + L_{\text{надл}}$ – для сплавів, які розташовані правіше лінії $A-S$.

Останні порції надлишку рідини кристалізуються під час подальшого зниження температури за евтектичною нонваріантною реакцією.

Таким чином, усі сплави, склади яких потрапляють до заштрихованого трикутника SPA , піддаються під час кристалізації двом нонваріантним перетворенням, яким відповідають дві ізотермічні площини.

Відмітимо, що аналогічно до подвійних систем, фігуративна точка P рідкої фази, що знаходиться у нонваріантній перитектичній рівновазі з кристалами трьох фаз α , β , δ , розташована зовні трикутника, який утворюється фігуративними точками цих твердих фаз. На відміну від неї, фігуративна точка E рідкої фази, яка знаходиться у нонваріантній евтектичній рівновазі з твердими фазами α , γ , δ , розташована всередині трикутника, що утворюється точками твердих фаз.

Трикомпонентна система $A-B-C$ характеризується протіканням двох нонваріантних і п'яти моноваріантних процесів:

- P – нонваріантний перитектичний процес $L + \beta \Leftrightarrow \alpha + \delta$;
- E – нонваріантний евтектичний процес $L \Leftrightarrow \alpha + \delta + \gamma$;
- $e1P$ – моноваріантний евтектичний процес $L \Leftrightarrow \alpha + \beta$;
- YP – моноваріантний перитектичний процес $L + \beta \Leftrightarrow \delta$;
- $e2E$ – моноваріантний евтектичний процес $L \Leftrightarrow \delta + \gamma$;
- PE – моноваріантний евтектичний процес $L \Leftrightarrow \alpha + \delta$;
- $e3E$ – моноваріантний евтектичний процес $L \Leftrightarrow \alpha + \gamma$.

Під час цих перетворень склад рідкої фази змінюється вздовж вказаних ліній у напрямку точки P або E , відповідно. При досягненні

складу рідкої фази (L), який відповідає точці P , відбувається нонваріантне перитектичне перетворення, а у точці E – нонваріантне евтектичне перетворення.

Розглянемо будову політермічного перерізу $b-c$ (рис. 118), який проходить паралельно подвійній системі $B-C$. Переріз перетинає області первинної кристалізації трьох фаз: кристалів β , γ і δ (на основі бінарної сполуки S). На ньому можна відмітити сім характерних сплавів. У сплавах відрізка $b-1$ після первинної кристалізації β -кристалів відбувається моноваріантний евтектичний процес $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$, який закінчується перитектичною реакцією: $L_p + \beta \rightleftharpoons \delta + \alpha$. Причому, у всіх сплавах, що знаходяться на відрізку $b-2$, цей процес проходить із використанням рідини, а тому у твердому стані у сплавах присутні кристали β , α і сполуки δ . У сплавах відрізка $1-5$ відбувається моноваріантний перитектичний процес. Склад 3 останній, який потрапляє у перехідну точку P .

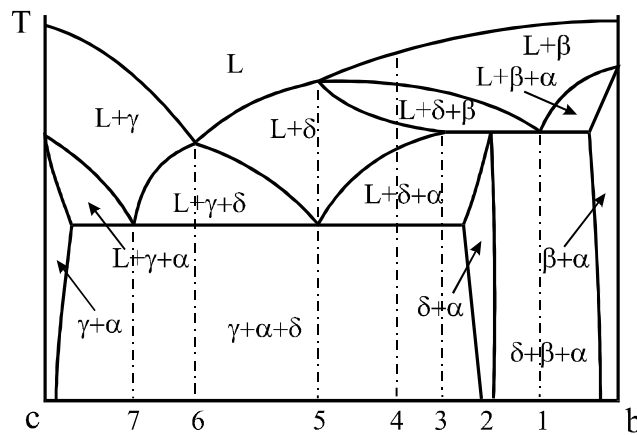


Рис.118. Політермічний переріз $c-b$ трикомпонентної системи

Для сплавів, розташованих лівіше точки 2, нонваріантний перитектичний процес $L_p + \beta \rightleftharpoons \delta + \alpha$ проходить із використанням усіх попередньо утворених кристалів β , а тому із рідини, яка ще присутня в сплавах після прохолодження відповідних моноваріантних процесів,

виділяється потрійна евтектика $L \Leftrightarrow \alpha + \gamma + \delta$. Тому всі сплави відрізка $c-2$ мають складові α , γ і δ .

На рис. 119 зображено два ізотермічні перерізи трикомпонентної системи з бінарної інконгруентною фазою.

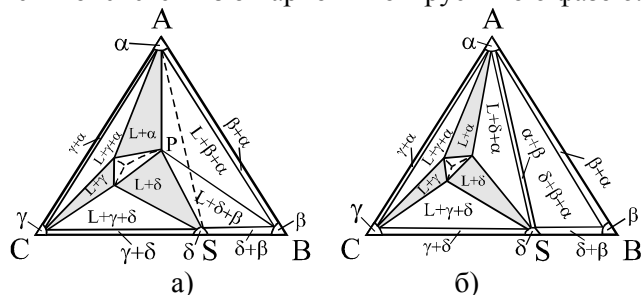


Рис.119. Ізотермічні перерізи при температурі потрійної евтектики (а) і між температурами потрійних перитектики і евтектики (б)

Ізотермічний переріз на рис. 119 а проведено при температурі потрійної перитектики (P). Крім трифазних рівноваг, маємо рівновагу рідини із кристалами β , γ і δ . На рис. 119 б ізотермічний переріз виконаний при температурі, яка лежить між температурами потрійних перитектики (P) і евтектики (E). На даному перерізі маємо три двофазні області $L+\gamma$, $L+\beta$ і $L+\delta$ і чотири трифазні: $L+\gamma+\beta$, $L+\gamma+\delta$, $L+\delta+\beta$ і $\alpha+\delta+\beta$. Сплави трикутника SAC при даній температурі знаходяться у твердому стані.

Характер процесів, які проходять у потрійних неваріантних точках. Вигляд поверхні ліквідусу в області потрійної евтектичної точки характеризується лініями моноваріантних рівноваг, які спускаються вниз до точки евтектики E (рис. 120 а). У точці потрійної евтектики E відбувається неваріантний процес $L \Leftrightarrow S_1 + S_2 + S_3$, при якому у рівновазі знаходяться одна рідка і три тверді фази.

Поверхня ліквідусу в області потрійної перитектичної точки визначається лініями моноваріантних рівноваг, схематичне зображення яких наведено на рис. 120 б,в.

Якщо дві лінії моноваріантних рівноваг піднімаються вище перитектичної точки, а одна спускається нижче неї, то неваріантну потрійну перитектичну точку P називають *точкою подвійного підняття*. Такому розташуванню моноваріантних ліній у перитектичній точці відповідає процес $L + S_1 \Leftrightarrow S_2 + S_3$. Цей процес

називається *однократно інконгруентним*, оскільки проходить розчинення тільки одної твердої фази S_1 .

Якщо одна лінія моноваріантної рівноваги від перитектичної точки іде з підвищенням температури, а дві інші – з пониженням, то нонваріантну потрійну перитектичну точку P називають *точкою подвійного спуску*. Процес, який при цьому проходить, відповідає рівновазі $L+S_1+S_2 \rightleftharpoons S_3$ (*двократно інконгруентний*) і супроводжується одночасним розчиненням двох твердих фаз.

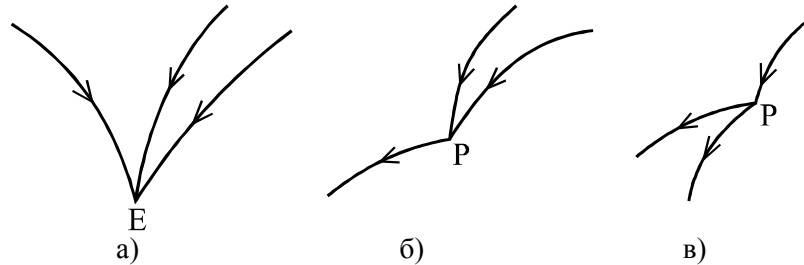


Рис.120. Схематичне зображення евтектичного (а) і перитектичних (б,в) процесів в області нонваріантних потрійних точок

Перехід конгруентного процесу в інконгруентний і навпаки. Розташування фаз, що знаходяться в рівновазі із рідиною, і форма лінії моноваріантної рівноваги визначає конгруентність або інконгруентність процесу. Зустрічаються випадки переходу одного процесу в інший.

Нехай розташування фаз V_1 і V_2 щодо моноваріантної лінії буде таке, як зображено на рис. 121 а. Згідно з розглянутими раніше діаграмами стану, цей випадок відповідає діаграмі стану із конгруентною бінарною сполукою. При цьому точка R на моноваріантній лінії показує максимальну температуру (перевальна точка Ван-Рейна), по обидві сторони від неї відбувається пониження температури (показане стрілками). Перший момент – у рівновазі V_1 , V_2 і L_1 . При пониженні температури фігуративна точка рідини переходить у положення L_2 . З'єднавши фази, які перебувають у рівновазі, бачимо, що L_1 знаходиться в середині трикутника $L_1V_1V_2$, що відповідає конгруентному процесу. Такий конгруентний процес відбувається на лінії моноваріантної рівноваги до точки d , одержаної проведенням дотичної із V_2 до моноваріантної лінії. При подальшому

пониженні температури, рідина L_3 не буде належати трикутнику $L_4V_1V_2$, що вказує на інконгруентність процесу.

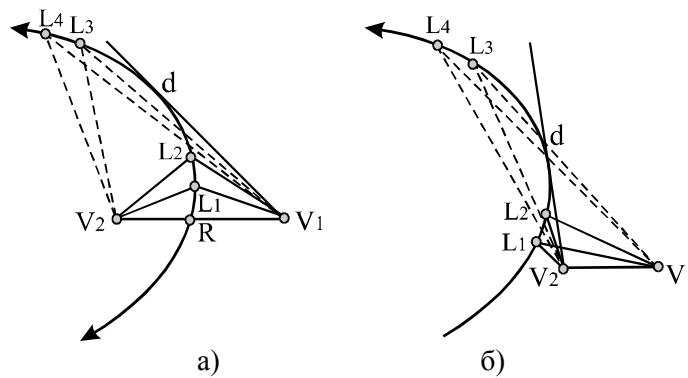


Рис.121. Схема зображення переходу конгруентного процесу в інконгруентний (а) і навпаки (б)

На рис. 121 б наведено зворотний процес. Розташування фаз V_1 , V_2 і лінії моноваріантної рівноваги відповідає перитектичному процесу. При цьому температура моноваріантної лінії знижується в одну сторону. Склад рідкої фази L_1 і L_2 з пониженням температури не знаходиться в середині трикутників, які утворені цими фазами. Інконгруентний процес продовжується до точки d на моноваріантній лінії, яка одержується проведенням дотичної від фази V_1 до моноваріантної лінії. При пониженні температури за точку d , рідка фаза складу L_3 , L_4 попадає в середину відповідних трифазних трикутників, що вказує на конгруентність процесу.

Конгруентність або інконгруентність процесу можна визначити наступним чином. Якщо дотична проведена до лінії моноваріантної рівноваги перетинає пряму V_1V_2 , то процес конгруентний. Якщо ж дотична буде знаходитись за відрізком прямої V_1V_2 , то процес інконгруентний.

На рис. 122 а зображено діаграму стану потрійної системи з бінарною сполукою, яка плавиться інконгруентно. Дана система відрізняється від наведеної на рис. 117 потрійної системи тим, що лінія моноваріантної рівноваги pE_1 закінчується у точці потрійної евтектики E_1 . До кривої pE_1 із фігуративної точки сполуки S можна провести дотичну (d – точка дотику). Тоді на відрізку pd

моноваріантної лінії буде проходити перитектичний процес $L_p + C \rightleftharpoons S$, а на відрітку dE_1 – евтектичний процес $L \rightleftharpoons S + C$.

На рис.122 б зображено аналогічну діаграму стану із тією різницею, що до моноваріантної лінії pE_2 із фігуративної точки сполуки S не можна провести дотичної. Це вказує на те, що на ній проходить перитектичний процес аж до точки E_2 .

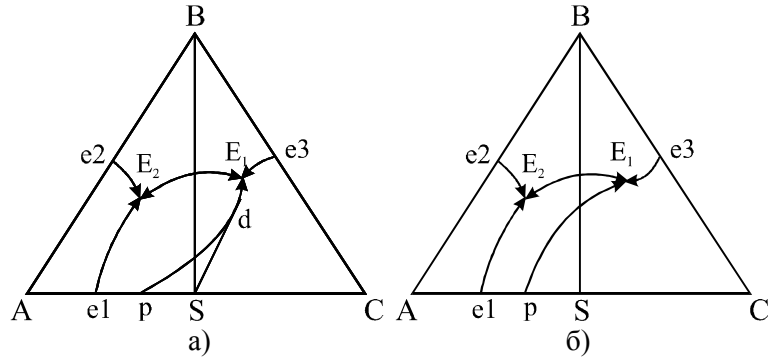


Рис.122. Потрійна система з інконгруентною бінарною сполукою:
а) перехід перитектичного процесу в евтектичний;
б) відсутність переходу перитектичного процесу в евтектичний

Як бачимо, характер процесу на кривих моноваріантної рівноваги залежить не тільки від їх розташування щодо фігуративних точок відповідних фаз, але і від їх форми.

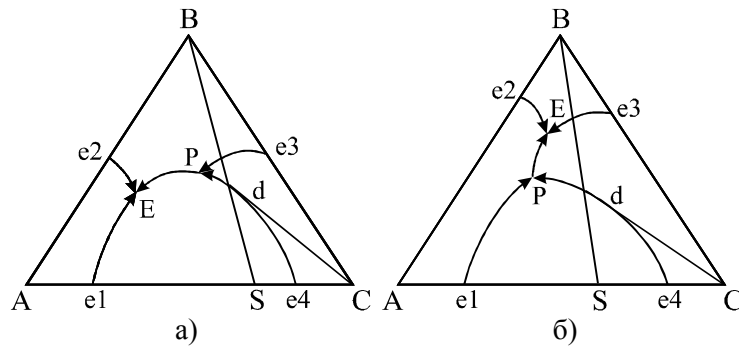


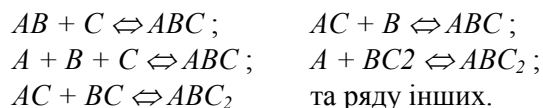
Рис.123. Потрійна система з конгруентною бінарною сполукою:
а) перехід евтектичного процесу в перитектичний;
б) перехід евтектичного процесу в розчинення утвореної сполуки S

На рис. 123 наведені діаграми стану із бінарними конгруентними сполуками S . У першому випадку (рис. 123 а) на лінії моноваріантної рівноваги евтектичний процес $L \rightleftharpoons S+C$ проходить тільки на відрізку $e4-d$, а далі (відрізок $d-P$) переходить у перитектичний $L+C \rightleftharpoons S$. Процес на моноваріантній лінії $e4-P$ закінчується у точці потрійної перитектики.

Якщо лінії моноваріантної рівноваги розташовані таким чином, як наведено на рис. 123 б, то це вказує на те, що проміжна фаза S викристалізовується із рідини за евтектичною реакцією $L \rightleftharpoons S+C$ до точки d . На відрізку $d-P$ відбувається процес розчинення утвореної перед цим сполуки ($L+S \rightleftharpoons C$). У перитектичній точці P продовжується розчинення сполуки згідно з нонваріантним перитектичним процесом $L+S \rightleftharpoons C$.

4.6. Трикомпонентні системи з утворенням проміжної тернарної сполуки

Утворення всередині трикомпонентної системи проміжної тернарної фази призводить до зростання числа реакцій у системі:



На рис. 106–109 наведено приклади трикомпонентних систем з утворенням проміжних тернарних сполук складу ABC і AB_2C . Кожній тернарній сполуці відповідають щонайменше три квазіподвійні перерізи, які з'єднують їх зі складами чистих компонентів і проміжних бінарних сполук. Склад центра сингулярної фігури, що відповідає тернарній сполуці, завжди залишається сталим, а кількісні співвідношення між компонентами системи у центрах евтектичних фігур змінюються під впливом зміни факторів рівноваги.

На рис. 124 наведено схему ізотерми розподілу фазових областей для рівноваги у твердому стані фази δ на основі проміжної тернарної сполуки ABC з трьома твердими розчинами α , β , γ на основі чистих компонентів A , B , C , і трьома твердими розчинами ε , ρ , σ на основі проміжних бінарних сполук AB , BC , AC , відповідно.

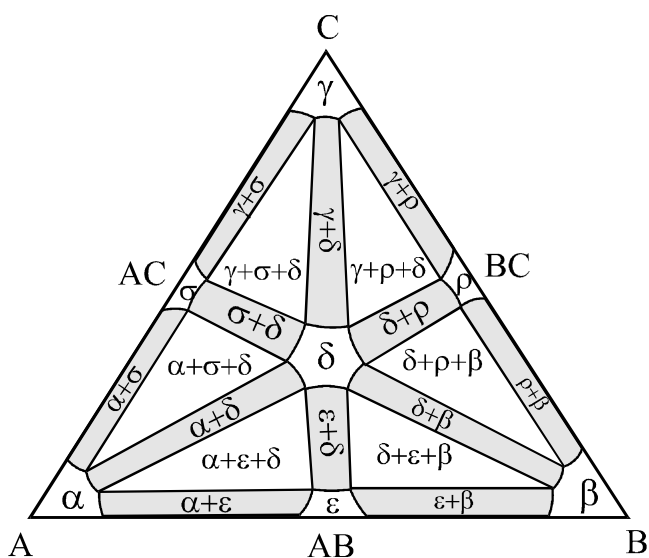


Рис.124. Схема ізотерми розподілу фазових областей трикомпонентної системи з утворенням проміжної тернарної сполуки ABC для рівноваги у твердому стані

Кожному квазіподвійному перерізу на основі тернарної сполуки відповідає замкнутий комплекс точок і ліній сумісної кристалізації двох фаз. Дані квазіподвійні перерізи поділяють загальну трикомпонентну систему $A-B-C$ на шість вторинних потрійних систем.