

## 3. ДВОКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ

### 3.1. Діаграми стану подвійних систем з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому та твердому станах

#### 3.1.1. Термодинамічний вивід діаграм стану

Принцип встановлення характеру фазової рівноваги на основі температурної та концентраційної залежностей ізобарно-ізотермічного потенціалу зводиться до встановлення фіксованого положення фігуративних точок з координатами рівноважно співіснуючих фаз на площині  $T$ - $x$ .

Крива ізобарно-ізотермічного потенціалу завжди вигнута до осі концентрації. Вона з наближенням до ординати прагне збігтися з нею, а в момент коли крива досягає ординати, дотикається до неї в точці, яка відповідає  $G$  для чистого компонента при даних значеннях тиску та температури.

Проведення спільної дотичної до кривих концентраційної залежності вільної енергії Гіббса є геометричною інтерпретацією умов фазової рівноваги і дозволяє однозначно фіксувати склади співіснуючих фаз. Доведемо це. Розглянемо двокомпонентну систему  $A$ - $B$ , в якій при певній температурі  $T_1$  у рівновазі перебувають рідка  $L$  і тверда  $S$  фази. Очевидно, що кожна з фаз характеризується своєю кривою залежності вільної енергії Гіббса від складу (рис. 3.1). Умовою проведення спільної дотичної до двох кривих є, по-перше, рівність кутових коефіцієнтів у точках дотику, а по-друге, належність точок дотику до однієї й тієї ж прямої. Враховуючи характер розглянутої фундаментальної залежності, перша умова може бути записана у вигляді:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)_{p,T}^L = \left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)_{p,T}^S. \quad (3.1)$$

Ця умова є необхідною, але не достатньою, бо дотичні до двох кривих можуть мати однаковий нахил на різних рівнях, тобто точки дотику можуть не належати одній прямій. Тому, окрім рівності кутових коефіцієнтів необхідно записати умову належності точок дотику до однієї й тієї ж прямої. Очевидно, такою умовою є (рис. 3.1):

$$G^L = G^S - (x_B^S - x_B^L) \left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)_{p,T}^S. \quad (3.2)$$

Після деяких перетворень з урахуванням виразу (3.1) одержимо:

$$G^L - x_B^L \left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)_{p,T}^L = G^S - x_B^S \left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)_{p,T}^S. \quad (3.3)$$

Звідси, беручи до уваги визначення хімічних потенціалів, одержимо:

$$\mu_A^L = \mu_A^S. \quad (3.4)$$

Обравши як незалежну змінну концентрацію компоненту  $A$  і повторюючи

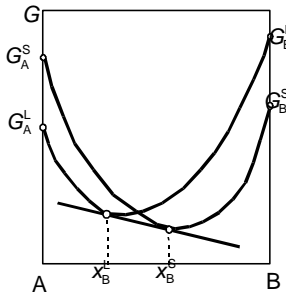
вищенаведені міркування, можемо записати:

$$G^L - x_A^L \left( \frac{\partial G}{\partial x_A} \right)_{p,T}^L = G^S - x_A^S \left( \frac{\partial G}{\partial x_A} \right)_{p,T}^S \quad (3.5)$$

або

$$\mu_B^L = \mu_B^S \quad (3.6)$$

У виразах (3.4) і (3.6) відбито виконання умов рівноваги твердої та рідкої фаз при даних температурі та тиску. Тому проведення спільної дотичної до кривих концентраційної залежності вільної енергії Гіббса є геометричною інтерпретацією умови фазової рівноваги.



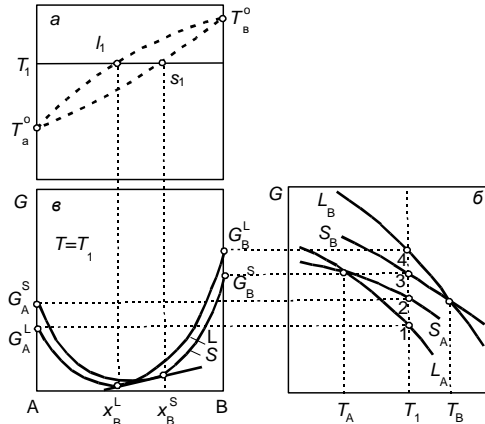
**Рис. 3.1. До обґрунтування двофазної рівноваги у двокомпонентній системі за допомогою кривих концентраційної залежності ізобарно-ізотермічних потенціалів твердої та рідкої фаз**

Відрізок спільної дотичної, який вміщується між концентраціями рівноважних фаз, є конодою, а її проекція на площину  $T$ - $x$  перетворюється у відрізок прямої, що з'єднує координати фігуративних точок, які відповідають співіснуючим при даних умовах фазам.

При розгляді двох кривих концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу в ізотермічному перерізі маємо картину, відображену на рис. 3.1. Значення вільної енергії Гіббса всередині інтервалу концентрацій між співіснуючими фазами всюди нижче ізобарно-ізотермічного потенціалу кожної з фаз. Звідси висновок, що у вказаному інтервалі при даних температурах і тисках стійкою є суміш рівноважних фаз, і ізобарний потенціал суміші визначається за правилом адитивності.

На рис. 3.2 представлено схему встановлення фіксованого положення координат фігуративних точок, які відповідають рівноважно співіснуючим фазам у двокомпонентній системі. На рис. 3.2, а показано площину  $T$ - $x$ . Відмітимо на цій площині те, що відомо наперед, а саме, температури плавлення компонентів  $T_A^\circ$  і  $T_B^\circ$ . Припустимо, що  $T_A^\circ < T_B^\circ$ . Визначимо склади рівноважних фаз при температурі  $T_1$ , яка займає деяке проміжне положення між температурами  $T_A^\circ$  і  $T_B^\circ$

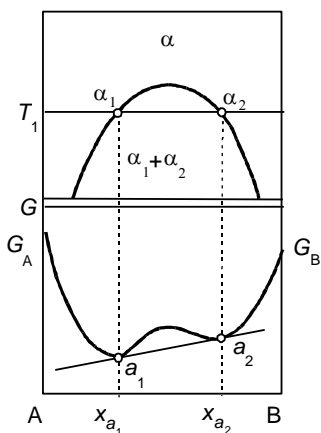
Позначимо вертикальною лінією положення цієї температури на графіку температурної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу твердої та рідкої фаз для компонентів  $A$  і  $B$  (рис. 3.2,б). При перетині кривих  $S_a, S_b, L_a, L_b$  з вертикаллю  $T_1$  фіксуються точки 1–4, які визначають значення ізобарно-ізотермічного потенціалу твердої та рідкої фаз для компонентів  $A$  і  $B$ . Переносячи ці значення на відповідні ординати графіка концентраційної залежності ізобарного потенціалу, визначаємо крайні точки  $G_A^L$  і  $G_A^S$ , а також  $G_B^S$  і  $G_B^L$  цієї залежності.



**Рис. 3.2. Схема встановлення положення фігуративних точок, що відповідають рівноважно співіснуючим фазам двокомпонентної системи**

Далі, враховуючи загальний характер концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу, з'єднуємо відповідними кривими попарно точки  $G_A^L$  і  $G_B^L$ , а також  $G_A^S$  і  $G_B^S$ . Тоді маємо дві криві для твердої й рідкої фаз, що перетинаються. Проводимо до них спільну дотичну і визначаємо склади  $x_B^L, x_B^S$  рідкої й твердої фаз, які перебувають у стані рівноваги при температурі  $T_1$ . Щоб одержати відповідні поєднані точки на діаграмі стану  $T-x$ , необхідно ці склади спроектувати на горизонталь  $T_1$ , позначену на рис. 3.2, а. Таким чином, фіксовані положення фігуративних точок  $l_1$  і  $s_1$  символізують стан поєднаних рідкої та твердої фаз, які перебувають у рівновазі при температурі  $T_1$ .

Аналогічно наведеному для будь-якої температури в інтервалі між  $T_A^o$  і  $T_B^o$  можна знайти відповідну пару поєднаних точок. Поєднуючи спільними кривими всі  $l_i$  та  $s_i$  та замикаючи їх в точках  $T_A^o$  і  $T_B^o$ , одержимо найпростіший варіант фазової діаграми, який характеризує рівновагу тільки двох фаз. Якщо рівноважними фазами є рідка ( $L$ ) і тверда ( $S$ ), то дана діаграма стану характеризує рівновагу системи, в якій утворюються неперервні ряди твердих і рідких розчинів. Аналогічна картина спостерігається й для системи рідина-пара.



**Рис. 3.3. Характер концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу у двокомпонентній системі при розпаді твердого розчину або розшаруванні розплаву**

Криву, що з'єднує всі точки  $l_i$  і відповідає виділенню твердої фази з рідкої (кристалізації) при охолодженні, прийнято називати кривою ліквідусу. Відповідно криву, що з'єднує всі точки  $s_i$  і відповідає температурам закінчення процесу перетворення рідкої фази у тверду при охолодженні, або початку виділення рідкої фази з даної твердої (плавленню) при нагріванні, називають кривою солідусу.

У конденсованих системах крім описаного типу рівноваги між рідкою та твердою фазами можливе існування рівноваги між двома рідкими, або двома твердими фазами у випадку розриву розчинності. На рис. 3.3 показано, як фіксуються координати рівноважних фаз  $\alpha_1$  та  $\alpha_2$ , які можуть бути відповідно рідкими або твердими. При цьому, у зв'язку з нестійкістю однорідного розчину в інтервалі концентрацій  $x_{\alpha_1} - x_{\alpha_2}$ , на кривій залежності вільної енергії Гіббса від складу з'являються максимум і одночасно два мінімуми. І в цьому випадку визначення складів рівноважних фаз при температурі  $T_1$  зводиться до проведення загальної дотичної до кривої концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу.

Розгляд наведеної на рис. 3.2 фазової діаграми показує, що додавання компонента B до компонента A приводить до збільшення температури плавлення останнього, тоді як додавання A до B, навпаки, знижує температуру плавлення.

Для термодинаміки гетерогенних систем, крім розглянутих, представляють інтерес два інших випадки взаємного впливу компонентів при додаванні одного до другого на температуру плавлення:

- а) температури плавлення знижуються;
- б) температури плавлення підвищуються.

Якщо виконуються умови а) або б), то криві ліквідусу і солідусу на відповідній діаграмі стану мають спільну точку: у першому випадку мінімуму, у другому – мак-

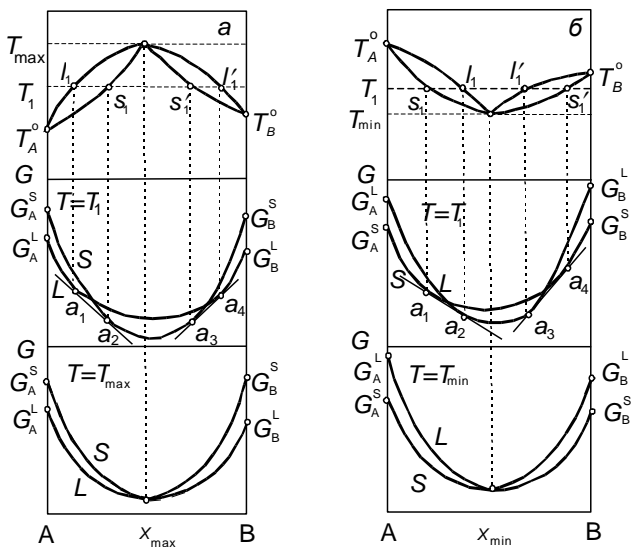
симуму. Вид фазових діаграм цього типу показано на рис. 3.4, а і б.

Термодинамічний вивід цих діаграм за допомогою кривих концентраційної залежності ізобарно-ізоермічного потенціалу аналогічний приведеному вище, однак в інтервалі температур між точками максимуму (мінімуму) і відповідно найближчою температурою плавлення одного з компонентів ізотерма  $T_1$  показує присутність двох різних двофазних рівноваг, що за концентрацією лівіше та правіше екстремуму. Кожна пара поєднаних фаз при даній температурі характеризується власною умовою фазової рівноваги і, отже, може бути інтерпретована графічно за допомогою відповідних кривих концентраційної залежності ізобарно-ізоермічного потенціалу, до яких проведена спільна дотична.

При цьому треба взяти до уваги, що у випадку діаграми з максимумом тверда фаза стійка в якомусь середньому діапазоні концентрацій, тоді як рідка фаза стійка в областях складів, що прилягають до компонентів  $A$  і  $B$ .

При  $T_{\max}$  криві залежності  $G^L = f(x_B)$  і  $G^S = f(x_B)$  дотикаються одна до одної в точці, концентрація якої відповідає загальному максимуму на кривих ліквідусу та солідусу. При цьому у всьому інтервалі концентрацій крива  $G^L = f(x_B)$  розташована неодмінно нижче за криву  $G^S = f(x_B)$ , що підкреслює стійкість при цій температурі рідкої фази і нестійкість твердої.

У випадку діаграми з мінімумом стійкою в середньому діапазоні концентрацій виявляється рідка фаза, а в областях, що прилягають до ординат компонентів стійким є твердий розчин.



**Рис. 3.4. Побудова діаграм стану двокомпонентної системи з неперервним рядом твердих та рідких розчинів при наявності спільної точки максимуму (а) або мінімуму (б) на кривих ліквідусу та солідусу**

При температурі мінімуму на кривих ліквідусу і солідусу криві  $G^L = f(x_B)$  і  $G^S = f(x_B)$  дотикаються одна до **одної** в точці, яка відповідає за концентрацією складу мінімуму, при обов'язково більш низькому положенні останньої кривої у всьому інтервалі концентрацій. У точках максимуму й мінімуму склади рідкої та твердої фаз однакові, тобто

$$x_B^L = x_B^S \quad (3.7)$$

Цей вираз є додатковою умовою, яка знижує варіантність системи в даній точці на одиницю. Тому в точці мінімуму або максимуму для ізобаричного перерізу системи рівновага має бути нонваріантною, а сплави, що відповідають складу екстремальних точок, **виявляють себе** як однокомпонентні системи.

### 3.1.2. Діаграми стану подвійних систем 3-d перехідних металів під атмосферним та високим тиском.

Для того, щоб описати залежність термодинамічного потенціалу Гіббса рідкої фази та  $\gamma$ -твердих розчинів заміщення від концентрації, використано модель регулярних розчинів, поширену на випадок високих тисків:

$$\begin{aligned} {}^oG_m^{L(\gamma)} = & x_{Me_1} {}^oG_{Me_1}^{L(\gamma)} + x_{Me_2} {}^oG_{Me_2}^{L(\gamma)} + RT[x_{Me_1} \ln x_{Me_1} + x_{Me_2} \ln x_{Me_2}] + \\ & + x_{Me_1} x_{Me_2} L_{Me_1, Me_2}^{L(\gamma)} + \int_0^p V_m^{L(\gamma)} dp. \end{aligned} \quad (3.8)$$

При цьому термодинамічні потенціали чистих компонентів  ${}^oG_{Me_1}^{L(\gamma)}$ ,  ${}^oG_{Me_2}^{L(\gamma)}$  і параметр взаємодії  $L_{Me_1, Me_2}^{L(\gamma)}$  є функціями температури, а об'єм фази залежить від її складу:

$$V_m^{L(\gamma)} = x_{Me_1} V_{Me_1}^{L(\gamma)} + x_{Me_2} V_{Me_2}^{L(\gamma)} + x_{Me_1} x_{Me_2} \text{mix} V_{Me_1, Me_2}^{L(\gamma)}. \quad (3.9)$$

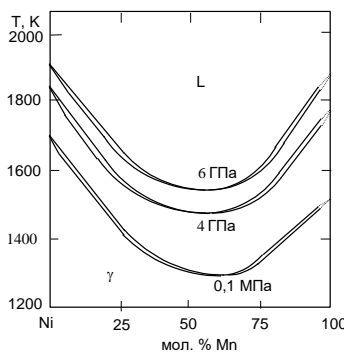
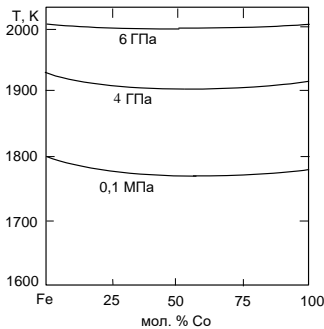


Рис. 3.5. Ізобаричні перерізи діаграми плавкості системи Mn-Ni

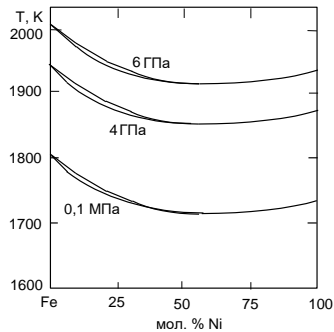
У широкому інтервалі концентрацій (0–94 ат. % Mn) діаграма плавкості системи Mn-Ni під атмосферним тиском є ізоморфною (діаграмою з необмеженою розчинністю) з мінімумом температури 1291 К при 38 ат. % Ni. У твердому

стані система Mn-Ni дуже складна й характеризується розпадом  $\gamma$ -твердого розчину при температурах нижчих за 1435 К з утворенням інтерметалічних сполук  $Mn_2Ni$ ,  $MnNi$  і  $MnNi_2$ . Під впливом тиску тип діаграми стану не змінюється, температури плавлення сплавів підвищуються (рис. 3.5).

На діаграмі плавкості системи Fe-Co є мінімум температур плавлення 1750 К, який визначений при складі 60 ат.% Co. Нижче за лінію солідус утворюється неперервний ряд твердих розчинів з ГЦК ґраткою на основі  $\gamma$ -Fe і  $\gamma$ -Co. Різниця в розчинностях кобальту (або заліза) у твердих та рідких розчинах системи Fe-Co дуже мала, тому на рис. 3.6 солідус і ліквідус зображені однією лінією. При вмісті кобальту меншому за 20 ат. % у системі утворюється твердий розчин на основі  $\delta$ -Fe (на рис. 3.6 не зображено). Високий тиск, як і в системі Mn-Ni, викликає збільшення температур плавлення сплавів усіх складів.



**Рис. 3.6.** Ізобаричні перерізи діаграми плавкості системи Fe-Co



**Рис. 3.7.** Ізобаричні перерізи діаграми плавкості системи Fe-Ni

У системі залізо–нікель на кривих ліквідус і солідус є точка мінімуму при 1710 К та 68 ваг. % Ni. Як і в системі Fe-Co при малих вмістах кобальту в системі Fe-Ni утворюються тверді розчини на основі  $\delta$ -Fe (на рис. 3.7 для спрощення не зображено). Під високим тиском температури плавлення сплавів усіх складів зростають. При цьому темп зростання температури плавлення майже не залежить від складу і становить 33 К/ГПа. Склад точки мінімуму під впливом тиску змінюється неістотно.

Таким чином, у всіх трьох розглянутих системах як під **атмосферним**, так і **під високим тиском** у широкому інтервалі концентрацій реалізується тип діаграми з необмеженою розчинністю в твердому та рідкому станах і мінімумом на кривих ліквідусу та солідусу.

## 3.2. ДІАГРАМИ СТАНУ ПОДВІЙНИХ СИСТЕМ З НЕОБМЕЖЕНОЮ РОЗЧИННІСТЮ КОМПОНЕНТІВ У РІДКОМУ СТАНІ Й ОБМЕЖЕНОЮ РОЗЧИННІСТЮ У ТВЕРДОМУ СТАНІ

### 3.2.1. Термодинамічний вивід діаграми стану з евтектичною та перитектичною рівновагами

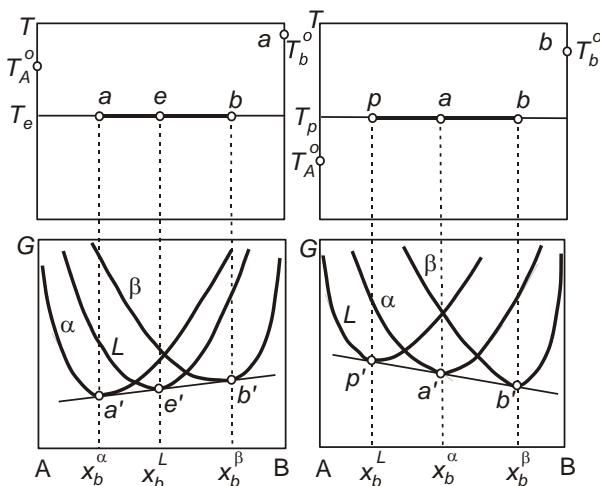
Застосовуючи правило фаз Гіббса до двокомпонентної системи при постійному тиску бачимо, що максимальна кількість фаз, які одночасно беруть участь у рівновазі, дорівнює трьом. Це обмежує кількість можливих трифазних рівноваг. У трифазній системі може бути максимум дві фази, що перетворюються, чому відповідає одна фаза, що утворюється. Тобто, фаз, що утворюються, може бути тільки дві, чому відповідає одна фаза, яка перетворюється. У двокомпонентній системі в найпростішому випадку можливими фазами є тверді розчини  $\alpha$  та  $\beta$ , які утворюються на основі компонентів А і В, а також рідкий розчин L. Тоді, очевидно, можна записати відповідно до кількості фаз і характеру можливих трифазних рівноваг у двокомпонентній системі:

$$L \square \alpha + \beta; \quad L + \beta \square \alpha. \quad (3.10)$$

Такі фазові рівноваги називають евтектичною і перитектичною. Відповідно до нонваріантного характеру трифазної рівноваги у двокомпонентній системі, евтектичну і перитектичну рівноваги спостерігають при постійній температурі, відповідно евтектичній  $T_e$  та перитектичній  $T_p$ .

Із загальних умов фазової рівноваги можна записати для евтектичної та перитектичної рівноваги в системі А-В:

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^L; \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^L. \quad (3.11)$$



**Рис. 3.8. До обґрунтування трифазної евтектичної (а) та перитектичної (б) рівноваги у двокомпонентній системі за допомогою кривих концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу**



Геометричною інтерпретацією умов трифазної рівноваги у двокомпонентній системі є спільна дотична до кривих  $G = f(x_B)$  для відповідних фаз.

При цьому абсолютно строго фіксуються склади рівноважних фаз  $x_B^\alpha, x_B^\beta, x_B^L$ , а проектування цих складів на  $T$ - $x$  діаграму до температур  $T_e$  або  $T_p$  дозволяє встановити фіксоване положення евтектичної (aeb рис. 3.8, а) або перитектичної (pab рис. 3.8, б) горизонталі.

Співвідношення температур плавлення компонентів і температур нонваріантних рівноваг визначається нерівностями:

$$T_A > T_e, \quad T_B > T_e \quad (3.12)$$

$$T_A < T_p < T_B. \quad (3.13)$$

У випадку коли всі три фази – тверді (що може бути реалізовано, якщо в одного із компонентів є хоча б одне поліморфне перетворення), можливі трифазні рівноваги, аналогічні евтектичному і перитектичному. Вони називаються відповідно евтектоїдне і перитектоїдне:

$$\gamma \square \alpha + \beta \quad (3.14)$$

$$\gamma + \alpha \square \beta. \quad (3.15)$$

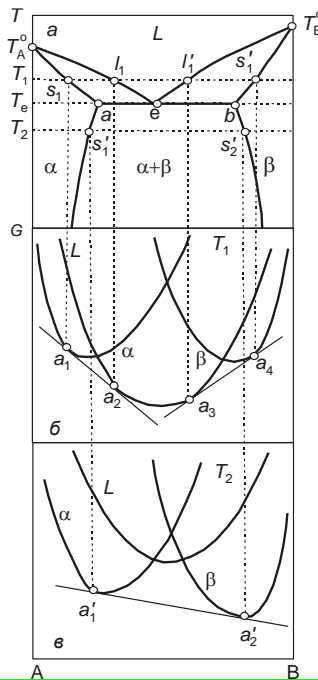
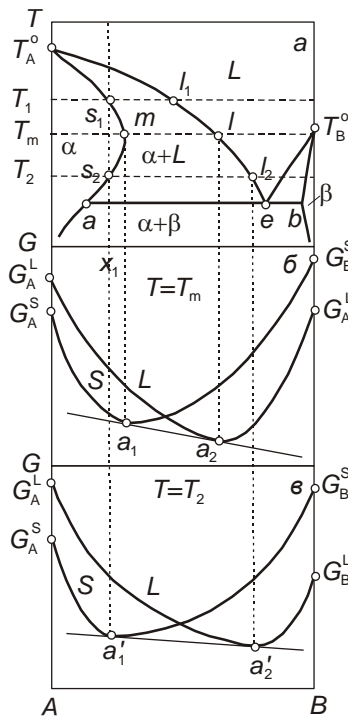


Рис. 3.9. Побудова діаграми стану евтектичного типу за допомогою кривих концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу

При наявності у визначеному температурно-концентраційному діапазоні двох рідких і одної твердої фаз можливі трифазні рівноваги, які називаються монотектична та синтетична. Їм відповідають такі фазові реакції:



Легко побачити, що за своєю природою монотектична рівновага аналогічна евтектичній або евтектоїдній, а синтетична аналогічна перитектичній або перитектоїдній. Очевидно, що агрегатний стан фаз не накладає ніяких додаткових обмежень на умови трифазної рівноваги і тому термодинамічне обґрунтування таких рівноваг нічим не відрізняється від наведеного вище обґрунтування евтектичної та перитектичної рівноваг.



**Рис. 3.10.** Ретроградний солідус у системі евтектичного типу та відносьне розташування кривих концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу твердої та рідкої фаз при різних температурах

Аналізуючи фізико-хімічну суть трифазної евтектичної рівноваги можна зробити висновок, що вона є поєднання трьох двофазних реакцій  $L \rightleftharpoons \alpha$ ,  $L \rightleftharpoons \beta$  і  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ . Цей висновок випливає з розгляду спільної дотичної до кривих концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу трьох фаз, що розгля-

даються при евтектичній температурі. Евтектичну горизонталь можна розглядати як сукупність трьох конод, які символізують присутність трьох вказаних двофазних рівноваг.

При підвищенні температури будуть стабілізуватися перші дві двофазні рівноваги, а при зниженні – третя. Криві при температурах нижче евтектичної, що обмежують положення областей твердого розчину на основі компонентів А і В, називаються кривими обмеженої розчинності або сольвуса. Механізм евтектичної кристалізації – складне явище формування з рідкої фази двох кристалічних фаз – описаний у класичній роботі Бочвара. Він трактується як послідовне виділення **провідної і ведений** фаз у відповідності із зміною складу розчину і пересиченням його на користь то однієї, то другої фаз, яке супроводжує кристалізацію.

Особливий інтерес представляють точки перетину сольвусу та солідусу. На рис. 3.9 показано, що цей перетин відбувається в точці максимальної протяжності твердих розчинів на основі компонентів А і В. У літературі такі точки названі точками граничного насичення.

Відмітимо, однак, що термодинаміка не накладає ніяких обмежень на напрямок ліній солідусу та сольвуса. Тому максимум розчинності може бути як вище, так і нижче евтектичної температури. Максимальна протяжність області гомогенності на основі одного із компонентів нижче лінії евтектичної (або будь-якої іншої трифазної рівноваги) зустрічається рідко. Значно поширеним є випадок максимальної розчинності вище температури трифазної рівноваги. Він одержав назву ретроградного солідусу і зображений на рис. 3.10.

Якщо в системі маємо перитектичне перетворення, то можна твердити про його розташування щодо температури відносно точок плавлення компонентів А і В, яке відповідає вищевказаній нерівності.

Аналіз фізико-хімічної суті трифазної перитектичної рівноваги (рис. 3.11) дає підстави вважати, що вона як і евтектична трифазна рівновага, являє собою поєднання тих же трьох двофазних рівноваг  $L \rightleftharpoons \alpha$ ,  $L \rightleftharpoons \beta$  і  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ , однак у даному випадку проміжне за складом положення займає  $\alpha$ -фаза, тоді як при евтектичній рівновазі таке положення займала рідина. Природно, що і роль  $\alpha$ -фази інша. При охолодженні нижче температури перитектичної рівноваги  $\alpha$ -фаза стабілізується, тоді як рідка фаза при охолодженні нижче температури евтектики зникає.

Із зростанням температури вище  $T_p$  буде стабілізуватися двофазна рівновага  $L \rightleftharpoons \beta$ , тоді як при зниженні температури нижче  $T_p$  у відповідних температурних діапазонах стабільними будуть дві інших двофазні рівноваги:  $L \rightleftharpoons \alpha$  і  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ .

Дуже часто при побудові діаграм стану серед сумішей, з якими виконано експеримент, не знаходиться евтектичний склад. У такому випадку для визначення складу евтектичної суміші можна екстраполювати криві кристалізації речовин А та В до їх перехрещення при температурі  $T_e$ . Однак результати, одержані за допомогою такої екстраполяції, ненадійні, бо криві охолодження сумішей, близьких за складом до евтектичної, можуть не мати чітких зламів унаслідок невеликої кількості компонента, який виникає в результаті первинної кристалізації.

Якщо маси та умови охолодження всіх сплавів однакові, то можна використати особливий спосіб, який базується на тому, що довжина горизонтальних відрізків кривих охолодження пропорційна кількості евтектики у складі зразка. Якщо відкласти по осі абсцис склад, а по осі ординат – довжини горизонтальних відрізків і з'єднати кінці цих відрізків, то одержимо лінії, за точкою перехрещення яких  $H$  можна визначити склад евтектики  $x_e$ . Трикутник  $HT_eF$  називається трикутником Таммана. Діаграма, зображена на рис. 3.12, являє найбільш простий випадок, коли система утворює тільки одну евтектику.

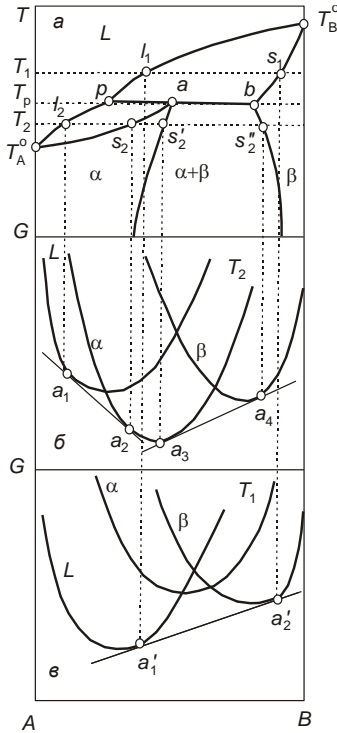


Рис. 3.11. Побудова діаграми стану перектиричного типу за допомогою кривих концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу

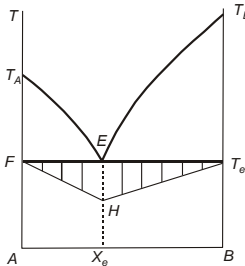


Рис. 3.12. Трикутник Таммана

### 3.2.2. Діаграми стану систем Fe-C, Mn-C, Co-C та Ni-C під атмосферним та високим тиском

При термодинамічних розрахунках діаграм стану систем Fe-C, Co-C та Ni-C карбіди Fe<sub>3</sub>C, Ni<sub>3</sub>C та Co<sub>3</sub>C розглядалися як фази постійного складу, тобто як строго стехіометричні фази, що не розчиняють ні металів, ні вуглецю.

Тверді розчини проникнення вуглецю були описані за допомогою моделі з двома підґратками: металевою і вуглецевою, в яких частина атомів вуглецю може заміщатися вакансіями:

$$\begin{aligned}
 {}^oG_m^{\gamma(\varepsilon)} = & y_{Me}^1 y_C^2 {}^oG_{Me_1C}^{\gamma(\varepsilon)} + y_{Me}^1 y_{Va}^2 {}^oG_{Me_1Va}^{\gamma(\varepsilon)} + RT[c y_{Va}^2 \ln y_{Va}^2 + c y_C^2 \ln y_C^2] + \\
 & + \Delta^E G_m^{\gamma(\varepsilon)} + \int_0^p V_m^{\gamma(\varepsilon)} dp,
 \end{aligned} \quad (3.18)$$

де змінна  $y_i^j$  – доля компонента  $i$  у ґратці  $j$ . Змінна  $y$  зв'язана з атомною концентрацією  $x$  співвідношенням:

$$\begin{aligned}
 y_C^2 = & x_C / [c(1-x_C)]; & y_{Va}^2 = & 1 - y_C^2. \\
 y_{Me}^1 = & x_{Me} / (1-x_C);
 \end{aligned} \quad (3.19)$$

Параметр  ${}^oG_{iVa}$  – термодинамічний потенціал компонента  $i$ , а  ${}^oG_{iC}$  – ТПГ фази з ГЦК (ГПУ) ґраткою, в якій всі міжвузлові порожнини зайняті атомами вуглецю. Константа  $c$  дорівнює 1 для  $\gamma$ -твердого розчину (ГЦК) і 0,5 для  $\varepsilon$ -карбіду Mn (ГПУ). Величина надлишкового термодинамічного потенціалу Гіббса визначалась у вигляді

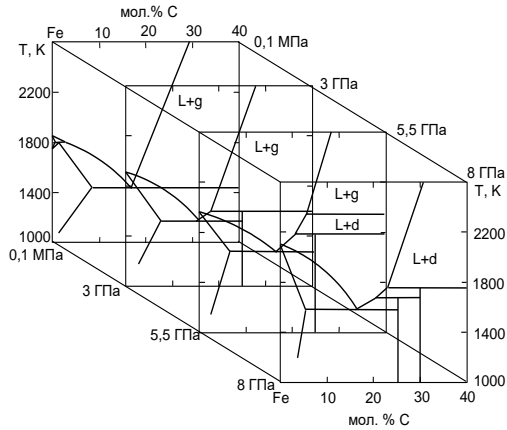
$${}^E G_m^{\gamma(\varepsilon)} = y_C^2 y_{Va}^2 (y_{Me}^1 L_{Me:C,Va}^{\gamma(\varepsilon)} + y_{Me}^1 L_{Me:C,Va}^{\gamma(\varepsilon)}), \quad (3.20)$$

де  $L_{l,n}^{\gamma(\varepsilon)}$  – параметри взаємодії. У вищенаведених виразах комою відокремлено індекси компонентів, що взаємодіють в одній підґратці, двома крапками – у різних підґратках.

Мольні об'єми компонентів описані з припущеннями, які були вказані у п. 2.3, а зміна ТПГ фаз з тиском описана рівнянням (2.7).

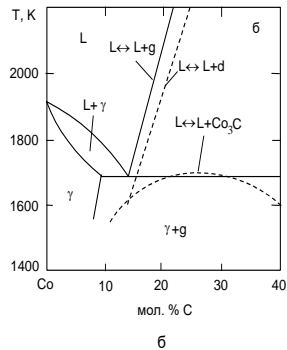
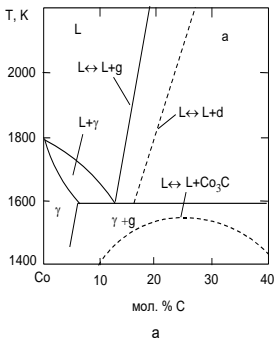
Діаграми всіх трьох систем: залізо–вуглець, нікель–вуглець і кобальт–вуглець під атмосферним тиском характеризуються наявністю евтектичної реакції  $L \rightleftharpoons \gamma + g$ , в якій беруть участь рідина,  $\gamma$ -твердий розчин на основі ГЦК металу і графіт. Всі три карбіди: Fe<sub>3</sub>C ( $\Delta_f^o G_{298}^{car} = -5000$  Дж/моль), Co<sub>3</sub>C ( $\Delta_f^o G_{298}^{car} = 3000$  Дж/моль), та Ni<sub>3</sub>C ( $\Delta_f^o G_{298}^{car} = 20000$  Дж/моль) є метастабільними. Однак з підвищенням тиску до 0,1 ГПа стабілізується цементит Fe<sub>3</sub>C і на діаграмі з'являється лінія, що відповідає перитектичній реакції  $L + g \rightleftharpoons Fe_3C$  (рис. 3.13). Збільшення тиску до 5,9 ГПа викликає стабілізацію ще одного кар-

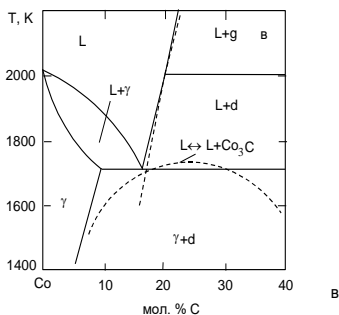
біду  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  ( $\Delta_f G_{298}^{car} = - 2520$  Дж/моль) і появу перитектичної реакції  $L + g \rightleftharpoons \text{Fe}_7\text{C}_3$ . Евтектична і перитектична реакції про які йшлося раніше набувають вигляд  $L \rightleftharpoons \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$  та  $L + \text{Fe}_7\text{C}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C}$  відповідно.



**Рис. 3.13. Вплив тиску на будову діаграми стану подвійної системи Fe-C**

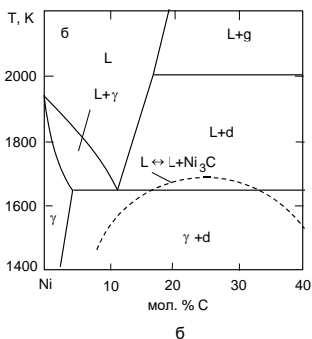
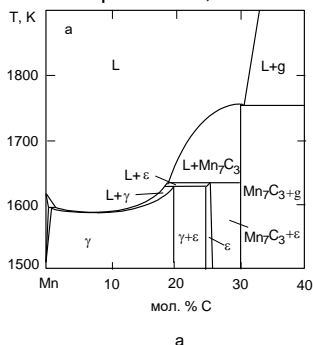
Тиск стабілізації карбиду  $\text{Co}_3\text{C}$  становить 7 ГПа. До досягнення вказаного тиску ізобаричні перерізи діаграми стану системи Co-C зберігають ту ж будову, яку вони мали під атмосферним тиском (рис. 3.14). З тиском швидко зростає температура плавлення чистого кобальту (40 К/ГПа), значно повільніше збільшується температура евтектики  $L \rightleftharpoons \gamma + g$  (16 К/ГПа), істотно зростає розчинність вуглецю в рідкій фазі, евтектична точка просувається в бік графіту.





**Рис. 3.14. Діаграма стану системи Co-C при тисках 0,1 МПа (а), 4,7 ГПа (б) та 6 ГПа (в).**

Тиск стабілізації карбиду  $Ni_3C$  становить 13 ГПа. Еволюція діаграми стану системи Ni-C з тиском аналогічна тій, що описана для системи Co-C вище. Діаграму плавкості системи нікель–вуглець під тиском 6 ГПа представлено на рис. 3.15, б.



**Рис. 3.15. Діаграми плавкості систем під високим тиском: а) Mn-C при 4,7 ГПа, б) Ni-C при 6 ГПа**

Топологія діаграми плавкості системи Mn-C також не змінюється під впливом тиску. Однак карбід  $Mn_7C_3$  ( $\Delta_f^\circ G_{298}^{car} = -94700$  Дж/моль) стабільний вже під атмосферним тиском. Як фаза з щільністю більшою за щільність інших фаз системи  $Mn_7C_3$  не тільки зберігає свою стабільність, а ще й поширює концентраційну область, в якій він **перебуває** в рівновазі з рідиною (рис. 3.15, а).

### 3.3. ДІАГРАМИ СТАНУ ПОДВІЙНИХ СИСТЕМ З ОБМЕЖЕНОЮ РОЗЧИННІСТЮ КОМПОНЕНТІВ У РІДКОМУ Й ТВЕРДОМУ СТАНАХ

#### 3.3.1. Термодинамічний вивід кривої розшарування Монотектична та синтектична рівноваги

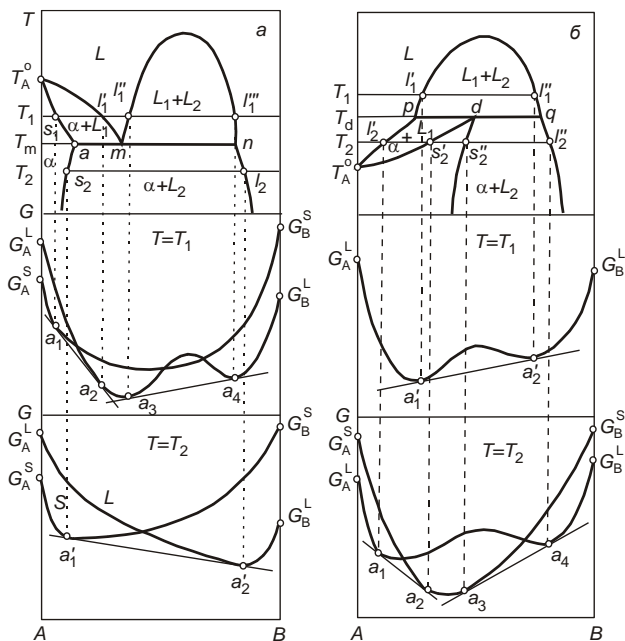
Якщо не враховувати агрегатного стану фаз, то евтектична і перитектична рівноваги майже повністю охоплюють можливі поєднання трифазної рівноваги з двофазною. Тому розгляд можливих варіантів рівноваги з урахуванням іншого агрегатного стану фаз у двокомпонентній системі з позицій геометричної термодинаміки не містить нічого принципово нового. Це положення може бути

проілюстровано на прикладі трифазних рівноваг за участю двох рідких фаз. Відповідно до співвідношень (3.16) і (3.17) одна або дві рідкі фази можуть відігравати роль фаз, що перетворюються. При цьому можуть утворюватися або рідка фаза в поєднанні з твердою, або одна тверда. У першому випадку трифазна рівновага – монотектична, у другому – синтетектична. Наявність двох рідких фаз у двокомпонентній системі пов'язано з розривом розчинності у визначеному концентраційному діапазоні та появою двофазної рівноваги  $L_1 \square L_2$ , яка характеризується на діаграмі фазової рівноваги  $T$ - $x$  куполом розшарування, який показано на рис. 3.16.

Поєднання цього купола з горизонталлю трифазної рівноваги можливе двома шляхами. У першому випадку, коли фаза, що перетворюється, є одна рідка фаза, а утворюються тверда та інша рідка фаза, формується монотектична трифазна рівновага (рис. 3.16, а). У другому випадку, коли фазами, що перетворюються, є дві рідини, а утворюється одна тверда фаза, формується трифазна синтетектична рівновага. У випадку монотектичної рівноваги рідка фаза  $L_1$  займає проміжне положення за складом між твердим розчином  $\alpha$  (або  $\beta$ ) і рідкою фазою  $L_2$ . При розгляді варіанта системи, коли температура плавлення компонента А вище, ніж компонента В, очевидно, що температура трифазної монотектичної рівноваги займає проміжне положення між  $T_A$  і  $T_B$ .

Розглядаючи горизонталь монотектичної трифазної рівноваги  $amn$  за аналогією з описаною вище евтектичною рівновагою як поєднанням трьох конод, одержимо картину відносного розташування кривих концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу трьох рівноважних фаз, аналогічну зображеній на рис. 3.16,а. Тобто, збільшення температури вище монотектичної має приводити до стабілізації двох двофазних рівноваг  $L \square \alpha$  і  $L_1 \square L_2$ . Зниження температури нижче монотектичної горизонталі має сприяти стабілізації рівноваги  $\alpha \square L_2$ . Зміна відносного положення кривих концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу трьох фаз, що розглядаються, будуть аналогічними зображеним на рис. 3.9 для системи евтектичного типу. Однак, беручи до уваги розшарування в рідині і враховуючи, що при визначеному перегріві дві рідкі фази можуть перейти в одну, замість двох кривих концентраційної залежності  $G$ , які були використані для евтектичної системи, у даному випадку достатньо однієї кривої для рідкої фази – з двома мінімумами. При цьому відносне пересування відповідних ділянок цієї кривої й кривої  $G^\alpha = f(x_B)$  при зміні температури повністю аналогічні тим, що спостерігаються в евтектичній системі.





**Рис. 3.16. Монотектична (а) і синтектична (б) трифазна рівновага з відповідним відносним розташуванням кривих концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу при температурах вище та нижче температури неваріантної рівноваги**

Таким чином, з позицій геометричної термодинаміки монотектична трифазна рівновага аналогічна евтектичній.

Розглянемо також синтектичну трифазну рівновагу, коли дві рідкі фази  $L_1$  і  $L_2$  є фазами, що перетворюються, а твердий розчин  $\alpha$  – утворюється. Приходимо до висновку, що по-перше, горизонталь трифазної синтектичної рівноваги  $pdq$  розташована вище температури плавлення найбільш тугоплавкого компонента (наприклад А), а, по-друге, нагрівання вище температури трифазної синтектичної рівноваги  $T_S$  приводить до стабілізації двофазної рівноваги  $L_1 \square L_2$ , а охолодження нижче  $T_S$  стабілізує двофазні рівноваги  $L_1 \square \alpha$  і  $L_2 \square \alpha$ .

При цьому відносне розташування кривої  $G^\alpha = f(x_B)$  при синтектичній температурі аналогічне і якісно відтворює картину для перитектичної системи. Тобто, синтектична трифазна рівновага з позицій геометричної термодинаміки є аналогом перитектичної. Різниця полягає лише в агрегатному стані однієї з трьох фаз, що беруть участь у рівновазі.

Загальна картина фазової рівноваги в областях синтектичної горизонталі  $pdq$  може бути представлена так, як зображено на рис. 3.16,б.

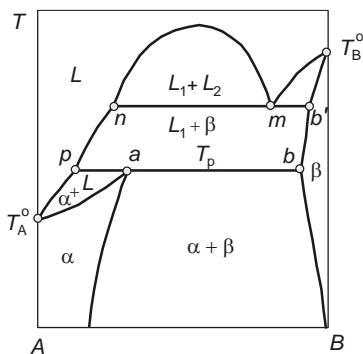
Зазначимо, що фіксоване положення ліній монотектичної рівноваги в системах, що представлені на рис. 3.16, встановлюється так, як і у випадку систем евтектичного й перитектичного типів, за допомогою кривих концентраційної залежності

ізобарно-ізотермічного потенціалу при різних температурах.

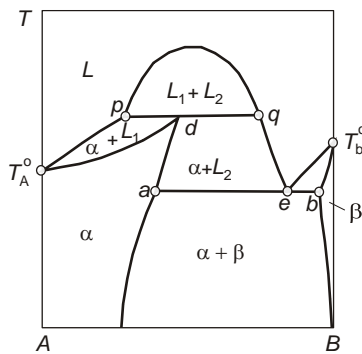
Загальну картину відносного розташування кривих  $G^{\alpha} = f(x_B)$  і  $G^L = f(x_B)$  при температурах вище й нижче монотектичної (синтектичної) горизонталі показано на рис. 3.16.

Можливі варіанти фазових діаграм при наявності в системі купола розшарування і трифазних монотектичної та синтектичної рівноваг зображені на рис. 3.17 і 3.18.

Рис. 3.17 ілюструє наявність у системі двох трифазних рівноваг – монотектичної і перитектичної. Можливий варіант, коли замість перитектичної рівноваги буде евтектична. Теж саме стосується й системи, представленій на рис. 3.18, тобто замість евтектичної рівноваги можлива перитектична.



**Рис. 3.17.** Діаграма фазових рівноваг двокомпонентної системи з монотектичною та перитектичною фазовими рівновагами



**Рис. 3.18.** Діаграма фазових рівноваг двокомпонентної системи при синтектичній та евтектичній трифазних рівновагах

### 3.3.2. Діаграми систем з повною відсутністю розчинності у твердому та рідкому станах

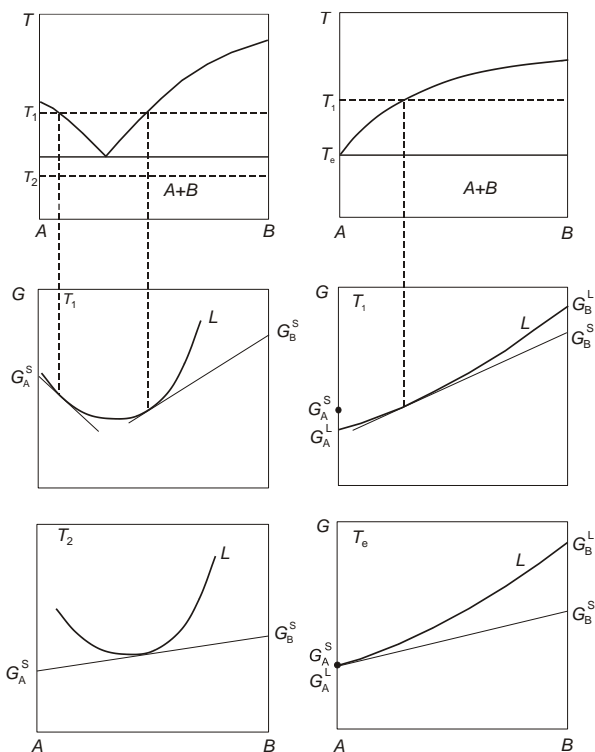
При розгляді основних типів діаграм стану двокомпонентних систем спирались на факт утворення твердих розчинів на основі компонентів і рідких розчинів. Між тим реальною і термодинамічно обґрунтованою є ситуація існування абсолютної нерозчинності. Розглянемо, як змінюється термодинамічний вивід евтектичної діаграми у випадку відсутності розчинності в твердій фазі (рис. 3.19, а).

Як і раніше, унаслідок необмеженої розчинності в рідкій фазі, залежність її термодинамічного потенціалу від концентрації зображується однією кривою без максимумів. Однак і компонент А, і компонент В не розчинюють один одного. Тому й залежності термодинамічних потенціалів твердих фаз від концентрації не існує. У випадку, який розглядаємо, геометричною умовою рівноваги буде дотична до кривої термодинамічного потенціалу рідкої фази, що проходить через значення вільної енергії Гіббса компонента А або В. Така геометрична інтерпретація рівноваги обумовлена рівністю хімічного й термо-

динамічного потенціалів чистої речовини. В аналітичному вигляді як умови рівноваги замість системи з двох рівнянь будемо мати одне рівняння, що стверджує рівність хімічного потенціалу чистого компонента та хімічного потенціалу цього ж компонента в розплаві. Для розв'язування задачі **знаходження** термодинамічних параметрів, які характеризують рівновагу, друге рівняння їй не потрібне, оскільки незалежна змінна тільки одна – концентрація одного із компонентів у рідкій фазі.

При температурі евтектики одержимо нонваріантну трифазну рівновагу, геометричною інтерпретацією якої в координатах  $G-x$  є пряма, що проходить через значення термодинамічних потенціалів компонентів А і В та дотикається до кривої концентраційної залежності вільної енергії Гіббса рідкої фази.

Якщо при температурі евтектики відсутня розчинність компонента В у рідкому компоненті А, то на відміну від звичайної евтектики утворюється вироджена евтектика, для якої взаємне розташування кривих ізобарно-ізотермічного потенціалу при евтектичній температурі показано на рис. 3.19, б. Температура такої евтектики практично збігається з температурою плавлення компонента А.



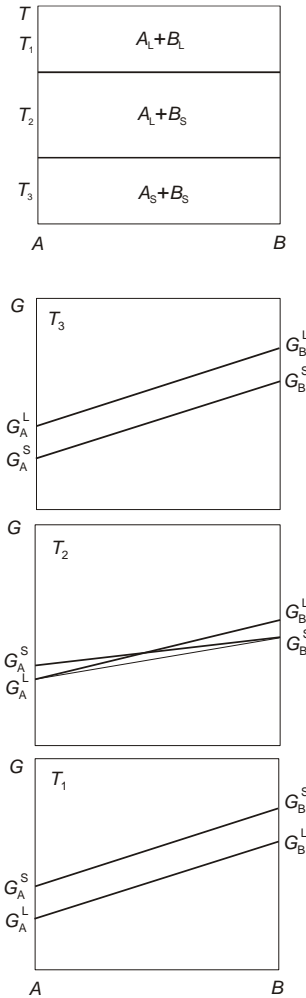
**Рис. 3.19** Діаграми стану і відносьне розташування кривих ізобарно-ізотермічного потенціалу для а) "звичайної" евтектики, б) виродженої евтектики

Для деяких систем спостерігається відсутність розчинності як у твердому, так і рідкому станах. Фазова діаграма такої системи і криві ізобарно-ізотермічного потенціалу, які їй відповідають, зображені на рис. 3.20.

Горизонтальними лініями, які відповідають температурам плавлення компонентів А і В, фазова діаграма поділена на три двофазні області:  $A_S + B_S$ ,  $A_L + B_S$ ,  $A_L + B_L$ . При температурі  $T_3$ , яка нижче за температуру плавлення компонента А, у всьому концентраційному діапазоні термодинамічний потенціал суміші  $A_S + B_S$  (йому відповідає пряма лінія, що проходить через значення вільних енергій Гіббса компонентів) розташований нижче потенціалу суміші рідких компонентів. Це й обумовлює стабільність суміші твердих фаз.

Аналогічна ситуація складається при температурі  $T_1$ , яка вище за температуру плавлення компонента В. Тільки тепер стабільною має бути вже суміш рідких фаз.

При температурі  $T_2$  ( $T_A < T_2 < T_B$ ) у всьому концентраційному діапазоні найменший термодинамічний потенціал має суміш рідкого компонента А і твердого В. Тому в температурному інтервалі  $T_A < T_2 < T_B$  розташована двофазна область.  $A_L + B_S$



**Рис. 3.20. Взаємне розташування кривих ізобарно-ізотермічного потенціалу та діаграма стану системи з повною відсутністю розчинності у твердому та рідкому станах**

### 3.4. ДІАГРАМИ СТАНУ ПОДВІЙНИХ СИСТЕМ З ХІМІЧНИМИ СПОЛУКАМИ ДАЛЬТОНІДНІ ТА БЕРТОЛІДНІ ФАЗИ

Якщо в системі утворюється стійка сполука  $A_mB_n$ , що не дисоціює, то розчини, які утворюються додаванням компонента А до  $A_mB_n$  та В до  $A_mB_n$  слід відносити до різних фаз незалежно від агрегатного стану системи. Унаслідок взаємодії між компонентами А та В утворюється хімічна сполука  $A_mB_n$ , яка відрізня-

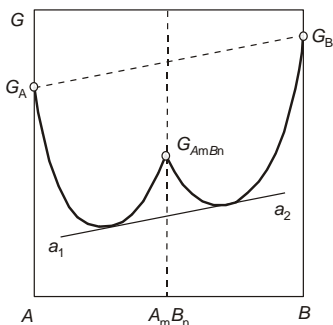
ється власною кристалічною структурою (як правило повністю відмінною від А і В), якщо йдеться про твердий стан, або зі своєю особливою структурою ближнього порядку, якщо йдеться про рідкий стан. На основі цього хімічну сполуку у двокомпонентній системі можна розглядати як самостійний компонент, що розділяє дану систему на самостійні підсистеми.

Розглянемо рідкий розчин, в якому утворюється певна сполука  $A_mB_n$ , яка не дисоціює. Оскільки розглядаємо цю сполуку як компонент, то при кожній температурі вона характеризується самостійним значенням ізобарно-ізотермічного потенціалу. Отже, розчини  $A+A_mB_n$  та  $A_mB_n+B$  є самостійними фазами. На цій підставі загальний характер зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу від складу рідкого розчину визначається кривою, що вказана на рис. 3.21. З рис 3.21 слідує, що кожна система, яка має свою рідку фазу, характеризується власною кривою залежності  $G = f(x)$ , повернутою випуклістю до осі складів. При цьому відпадає необхідність обговорення питання про можливість проведення спільної дотичної до вказаних кривих, оскільки вони належать до двох різних систем.

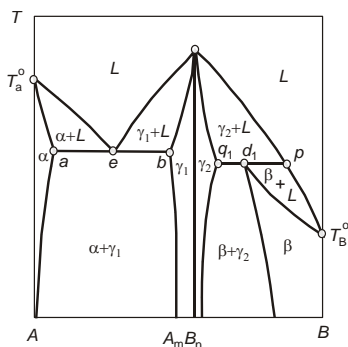
Навіть незначна дисоціація сполуки  $A_mB_n$  істотно змінює стан справ. Якісний молекулярний склад зліва від ординати сполуки перестає відрізнятися від складу справа від неї, тоді маємо одну рідку фазу.

Вказані міркування стосуються й систем у твердому стані, оскільки принципово різниці між рідкими та твердими розчинами немає. Розглянемо два принципово різних типи діаграм стану з хімічними сполуками: 1) сполуками, які є стійкими до температури плавлення й не змінюють свого складу при переході в рідкий стан, тобто сполуками, які плавлються конгруентно; 2) сполуками, які беруть участь у трифазній перитектичній реакції як проміжної фази, тобто теми, що плавлються інконгруентно.

Сполуки, що плавлються конгруентно при відсутності дисоціації в твердому і рідкому станах розділяють подвійну систему А-В на відповідну кількість підсистем, у межах яких фазова рівновага може бути описана одним із описаних раніше простих видів діаграм стану. При цьому фіксоване положення ліній фазової діаграми за допомогою кривих концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу в кожній окремій системі встановлюється так, як це описано у випадку систем евтектичного або перитектичного типів. На рис. 3.22 представлено діаграму стану системи з стійкою сполукою  $A_mB_n$ , яка конгруентно плавиться і при взаємодії з компонентами А та В утворює окремі системи евтектичного і перитектичного типів.



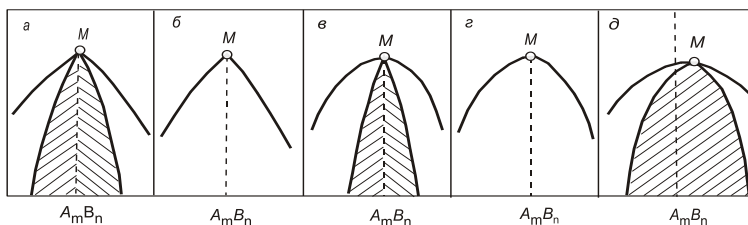
**Рис. 3.21.** Концентраційна залежність зобарно-ізотермічного потенціалу в системі з стійкою  $A_m B_n$ , яка не дисоціює, у рідкій фазі



**Рис. 3.22.** Діаграма стану системи із спокую, яка плавиться конгруентно і не дисоціює

Стійкість сполуки  $A_m B_n$  у твердому й рідкому станах підтверджується сингулярним максимумом у точці плавлення, яка відповідає стехіометричному складу, де перетинаються **гілки** кривих солідусу й ліквідусу граничних систем.

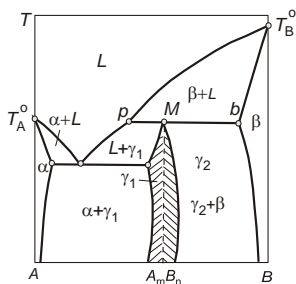
З рис. 3.22 можна зробити висновок, що тверді розчини компонентів A і B, які утворюються на основі сполуки  $A_m B_n$  є суть різні  $\gamma_1$  і  $\gamma_2$  фази, а не одна  $\gamma$ -фаза. Якщо сполука  $A_m B_n$  частково дисоціює в рідкій фазі, то крива ліквідусу в точці максимуму згладжена, при цьому ступінь дисоціації напряму пов'язаний з радіусом кривизни ліквідусу. При цьому сполука  $A_m B_n$  вже не ділить рідкий розчин на дві різні фази в межах єдиної гомогенної системи і в результаті в усій системі A-B є тільки одна рідка фаза. Якщо ж сполука  $A_m B_n$  дисоціює не тільки в рідкому, а й твердому станах, то згладжений максимум буде також і на кривій солідусу, причому як і у випадку рідкого стану, величина радіусу кривизни буде характеризувати ступінь дисоціації сполуки. Слід мати на увазі, що при дисоціації сполуки максимум на діаграмі стану може бути зсунутий відносно стехіометричного складу. Очевидно, що на основі частково дисоційованої сполуки у твердій фазі формується тільки одна, а не дві фази, як у випадку сполуки, що не дисоціює. На рис. 3.23, а–д показано види максимумів  $M$  на кривих ліквідусу і солідусу, вони характеризують різні варіанти з'єднань цих кривих у випадку наявності або відсутності дисоціації сполуки  $A_m B_n$  у твердому й рідкому станах. Однак незалежно від виду максимуму загальний характер фазової рівноваги в системі з проміжною фазою визначається характером її взаємодії з компонентами в твердому й рідкому станах, а отже, і видом трифазних рівноваг, які виникають.



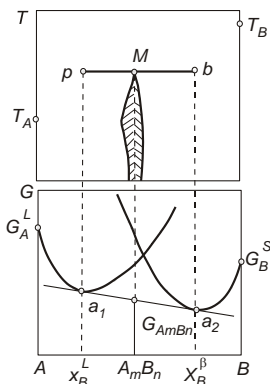
**Рис. 3.23. Види максимумів на кривих ліквідуса та солідуса при наявності в системі А-В сполуки  $A_mB_n$  залежно від її термічної стабільності у твердому та рідкому станах**

На рис. 3.24 показана одна із можливих діаграм стану з сполукою  $A_mB_n$ , що плавиться інконгруентно. Формування в процесі перитектичного перетворення стійкої сполуки  $A_mB_n$  стехіометричного складу дає підстави вважати, що нижче перитектичної горизонталі вона відіграє роль компонента. Так при температурі перитектичної горизонталі рівновагу фаз можна обґрунтувати, якщо провести спільну дотичну  $a_1a_2$  через точку  $G_{AmBn}$ , яка відповідає значенню ізобарно-ізотермічного потенціалу сполуки  $A_mB_n$ , до кривих концентраційної залежності його для рідкої фази  $L$  і твердої фази  $\beta$  так як показано на рис. 3.25. Далі, проєктуючи склади, які відповідають точкам дотику, до температур  $T-x$ , одержимо фіксовані положення фаз, що перебувають при цій температурі в рівновазі сумісно з сполукою  $A_mB_n$ .

Сполука  $A_mB_n$  може збігатися з будь-якою точкою перитектичної горизонталі й навіть з точкою  $p$ . У цьому випадку плавлення сполуки  $A_mB_n$  трактується як конгруентне в перехідній точці, а трифазна рівновага – як рівновага між рідкою й твердою сполуками  $A_mB_n$  і фазою  $\beta$ . Однак такий збіг малоймовірний і тому реальна сполука плавитиметься або конгруентно, або інконгруентно.



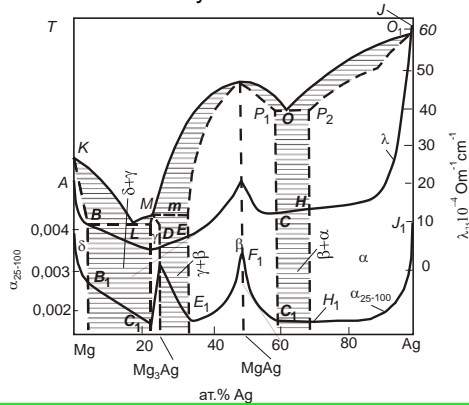
**Рис. 3.24. Діаграма стану системи з хімічною сполукою  $A_mB_n$ , яка плавиться інконгруентно**



**Рис. 3.25. Зображення методом геометричної термодинаміки трифазної перитектичної рівноваги у двокомпонентній системі зі сполукою  $A_mB_n$ , яка плавиться інконгруентно**



Розглянемо систему Mg-Ag (рис. 3.26). На кривій, що описує залежність склад – температурний коефіцієнт електроопору, є дві сингулярні точки, які відповідають кожній із хімічних сполук.

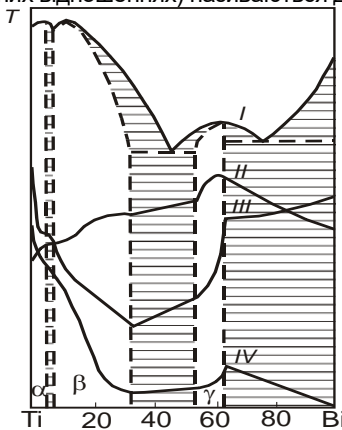


**Рис. 3.26.** Діаграма стану системи магній–срібло.

$\lambda$  – крива електропровідності,

$\alpha_{25-100}$  – крива температурного коефіцієнту електроопору

Сполуки, що утворюються в сплавах і підкоряються стехіометричному закону Дальтона (закону кратних співвідношень: різні вагові кількості одного й того ж елемента утворюють сполуки з незмінною кількістю другого елемента і перебувають між собою у простих кратних відношеннях) називаються дальтонідами.



**Рис. 3.27.** Діаграма стану системи талій–вісмут: I – крива плавкості,

II – крива течії, III – крива температурного коефіцієнту електричного опору, IV – крива електропровідності

Фізико-хімічний аналіз вказує, що у багатьох випадках максимуми на кривій плавкості не обов'язково відповідають сингулярні точки на кривих інших властивостей, так як, наприклад, на діаграмі стану системи талій–вісмут (рис. 3.27). Максимуми на кривій плавкості в таких випадках називають *ірраціональними*, тобто тими, що не відповідають простому стехіометричному співвідношенню

компонентів. Таким чином, неперервний ряд твердих розчинів, що утворюють  $\gamma$ -фазу, стоїть між хімічними сполуками і розчинами. З хімічними сполуками таку фазу споріднює те, що її кристали мають особливу структуру, відмінну від структури вихідних компонентів; з розчинами – невизначеність складу. М.С.Курнаков назвав такі речовини змінного складу бертолідами на честь Бертоле, який вказував, що хімічні сполуки не обов'язково мають прості стехіометричні співвідношення, і в загальному випадку є фазами змінного складу. Сполуки постійного складу – дальтоніди представляють собою частковий випадок, хоча і дуже поширений.

Курнаков пропонує таке пояснення утворення бертолідів. У випадку іраціонального максимуму на кривій плавкості фазу  $\beta$  можна розглядати як твердий розчин двох визначених хімічних сполук  $A_mB_n$  і  $A_pB_q$  з гіпотетичними точками плавлення  $N_1$  і  $N_2$ , але в чистому вигляді, кожна з цих сполук – нестійка. Ординати, які відповідають цим нестійким сполукам лежать в області більш стійких рівноважних систем з твердих розчинів  $\alpha + \beta$  і  $\gamma + \beta$ . У межах же концентрацій, що охоплюють області твердих розчинів  $\gamma$  хімічні сполуки  $A_mB_n$  і  $A_pB_q$  разом утворюють стійкі кристалічні ґратки. Максимуму на кривій плавлення відповідає тверда азеотропна суміш цих сполук. Слід підкреслити, що поява максимуму на кривій плавлення за типом рис. 3.28 не обов'язкова при утворенні систем типу бертолідів, бо не всі речовини здатні утворювати азеотропні суміші. Область  $\gamma$  на рис. 3.29 теж є областю бертолідів.

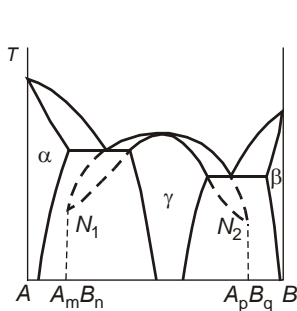


Рис. 3.28. Діаграма стану двокомпонентної системи з іраціональним максимумом на кривій плавкості: Максимум належить області утворення бертолідів

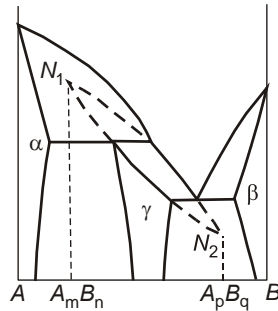


Рис. 3.29. Діаграма стану двокомпонентної системи, в якій утворення бертолідів не пов'язане з появою максимуму на кривій плавкості

### 3.5. ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ І ПОСЛІДОВНІСТЬ КРИСТАЛІЗАЦІЇ СПЛАВІВ

Описані вище діаграми можуть бути побудовані експериментально або розраховані з термодинамічних міркувань. В останньому випадку параметри взаємодії в моделях фаз найчастіше перебувають знову ж таки з експериментальних даних про фазові рівноваги.

Найбільш загальним сучасним способом визначення температур, при яких існує рівновага між твердими та рідкими фазами є метод термічного аналізу – динамічного методу дослідження фізико-хімічних перетворень, що проходять у речовинах в умовах програмованої зміни температури. Методом термічного аналізу фік-

сується власне факт проходження процесу, температурний інтервал, в якому він проходить і його ендо- або екзотермічний характер. Поряд з термічним аналізом можна виконувати вимірювання будь-яких фізичних або фізико-хімічних характеристик речовини з метою встановлення природи процесу, що спостерігається. Таке поєднання методів називається *комплексним термічним аналізом*. Існують дві основні методики термічного аналізу: 1) метод температурних кривих нагрівання або охолодження – метод реєстрації температури як функції часу або температури середовища при зміні останньої за заданою програмою; 2) диференціальний термічний аналіз (ДТА) – метод реєстрації різниці температур між **досліджуваною речовиною і речовиною порівняння** як функції часу або температури при зміні температури середовища за заданою програмою.

В одній із модифікацій методу кривих "час–температура" використовується той факт, що доки в охолоджуваному середовищі не відбувається ніяких перетворень, температура системи знижується з постійною швидкістю. Поява кристалів у розплаві, перехід однієї кристалічної модифікації в іншу супроводжується виділенням тепла, внаслідок чого зменшення температури сповільнюється (точки 1, 2, 3, 4 рис. 3.30 і 3.31). Тому будь-який **злам** на кривій охолодження вказує на початок певного перетворення. За кривими охолодження **деяких** складів різної концентрації будується діаграма стану вивченої системи, як це показано на рис. 3.30 і 3.31. Слід звернути увагу на те, що при кристалізації чистих компонентів і евтектичної суміші на кривих охолодження з'являються горизонтальні площини. Якщо ж при кристалізації склад розчину змінюється, то спостерігається лише сповільнення охолодження.

Розглянемо послідовність кристалізації, наприклад, сплаву складу  $x_2$  на рис. 3.31. Над кривою ліквідус маємо одну фазу – розплав, який складається з компонентів А і В. У точці 2 розплав насичується відносно речовини В і починається її кристалізація. На момент перетину перитектичної горизонталі маємо дві фази – розплав складу точки перитектики і кристали речовини В. Співвідношення їх кількостей визначається за правилом важеля:

$$\frac{\text{кількість кристалів В}}{\text{кількість розплаву складу } y} = \frac{cr}{rg}.$$

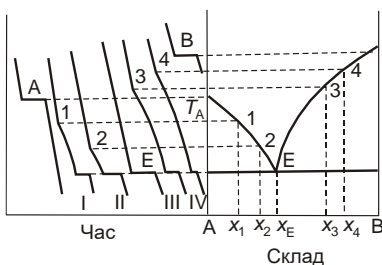


Рис. 3.30. Приклад побудови діаграми стану двокомпонентної системи за кривими охолодження: система, що утворює одну евтектику

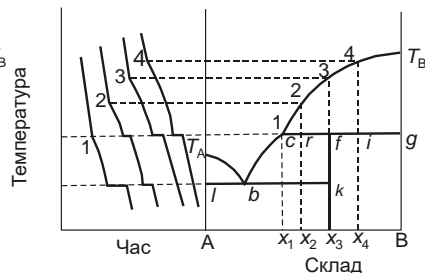


Рис. 3.31. Приклад побудови діаграми стану двокомпонентної системи за кривими охолодження: система, що утворює хімічну сполуку, яка плавиться інконгруентно

При подальшому відводі тепла починається реакція утворення хімічної сполуки  $A_nB_m$ . Реакція утворення  $A_nB_m$  закінчується, коли вичерпано всю речовину В як ту, що міститься в розчині, так і та, що виділилася у вигляді кристалів; надлишкова ж кількість речовини А залишається у вільному стані. У процесі утворення  $A_nB_m$  частина хімічної сполуки виділяється у вигляді кристалів і тому кількість фаз у системі дорівнюватиме трьом: розплав, кристали В і  $A_nB_m$ . Це означає, що кількість ступенів свободи дорівнює нулю. Тобто, виділення кристалів  $A_nB_m$  відбувається при постійній температурі (див. рис. 3.31). Про відносну кількість кристалів  $A_nB_m$  і розплаву можна твердити на основі правила важеля:

$$\frac{\text{кількість кристалів } A_nB_m}{\text{кількість розплаву складу } y} = \frac{cr}{rf}$$

Після досягнення евтектичної температури рідина, що залишалася, кристалізується з утворенням речовини А і сполуки  $A_nB_m$ . Унаслідок охолодження матимемо евтектичну суміш кристалів А і  $A_nB_m$ , в якій містяться кристали хімічної сполуки, що виділилися при проходженні перитектичної реакції.

При охолодженні розплаву складу  $x_3$  до перитектичної температури маємо систему з двох фаз, співвідношення кількостей яких визначається за правилом важеля:

$$\frac{\text{кількість кристалів В}}{\text{кількість розплаву складу } y} = \frac{cf}{fg}$$

Після закінчення нонваріантної реакції утворення сполуки  $A_nB_m$  система складається тільки з однієї фази – кристалів  $A_nB_m$ , а тому кількість компонентів дорівнює одиниці,  $i = 1 + 1 - 1 = 1$ , тобто можна змінити тільки температуру.

При охолодженні розплаву складу  $x_4$  маємо в точці і спочатку дві фази – розплав складу  $y$  і кристали В, причому:

$$\frac{\text{кількість кристалів В}}{\text{кількість розплаву складу } y} = \frac{ci}{ig}$$

При утворенні  $A_nB_m$  у системі три фази – кристали В, кристали  $A_nB_m$  і розплав складу  $y$ . По закінченні утворення  $A_nB_m$  у системі залишається частина кристалів В, бо вихідний розплав містить більше речовини В, ніж сполука. Маємо дві кристалічні фази у відношенні:

$$\frac{\text{кількість кристалів В}}{\text{кількість кристалів } A_nB_m} = \frac{fi}{ig}$$

Кількість ступенів свободи в точці і дорівнює: 1) при досягненні точки зверху  $f = 2 + 1 - 2 = 1$ , 2) у процесі утворення  $A_nB_m$   $f = 2 + 1 - 3 = 0$  – нонваріантна реакція, 3) по закінченні утворення  $A_nB_m$   $f = 2 + 1 - 2 = 1$ , тобто маємо двофазну область.